PROTON GEÇİREN MEMBRANLI BİR YAKIT HÜCRESİNİN KATOT TARAFININ 1-B MODELİNİN ANALİTİK ÇÖZÜMÜ

Yusuf ERKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EYLÜL 2006
ANKARA

Yusuf ERKAN tarafından hazırlanan PROTON GEÇİREN MEMBRANLI BİR YAKIT HÜCRESİNİN KATOT TARAFININ 1-B MODELİNİN ANALİTİK ÇÖZÜMÜ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Atilla Bıyıkoğlu
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Mecit SİVRİOĞLU

Üye : Prof. Dr. Şenol BAŞKAYA

Üye : Doç. Dr. İrfan AR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Timur AYDEMİR

Tarih : 22/09/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

YUSUF ERKAN

PROTON GEÇİREN MEMBRANLI BİR YAKIT HÜCRESİNİN KATOT TARAFININ 1-B MODELİNİN ANALİTİK ÇÖZÜMÜ

(Yüksek Lisans Tezi)

Yusuf ERKAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2006

ÖZET

Bu tezin konusu, proton geçirgen membranlı bir yakıt hücresi içerisinde gerçekleşen transport olayları için matematiksel bir model geliştirilmesini ve bu modelin çözümünden elde edilen sonuçların parametrik analizini içermektedir. Bu model sadece katot tarafı; gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar, katalizör tabakası ve membrandan ibarettir. Gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar ve katalizör tabakası içerisindeki oksijen kütle kesri; katalizör tabaka ve membran içerisindeki akım yoğunluğu ve membran faz potansiyeli için analitik ifadeler türetildikten sonra analitik olarak çözülmüşlerdir. Kutuplaşma eğrisi, yüzey aşırı-potansiyelinin fonksiyonu olarak ifade edilmiş ve parametrik olarak analiz edilmiştir.

Bilim Kodu : **914.1.038**
Anahtar Kelimeler : **Yakıt hücresi, PEM yakıt hücreleri, analitik çözüm**
Sayfa Adedi : **114**
Tez Yöneticisi : **Yrd. Doç. Dr. Atilla Bıyıkoğlu**

AN ANALYTICAL SOLUTION OF A 1-D MODEL OF CATHODE SIDE FOR A PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL

(M.Sc. Thesis)

Yusuf ERKAN

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

September 2006

ABSTRACT

The subject of this thesis covers the development of a mathematical model for the transport phenomena inside a proton exchange membrane fuel cell and parametric analysis of the results obtained from the solution of this model. The model consists of only cathode side; gas channel, gas diffuser layers, catalyst layer and the membrane. Analytic expressions for the oxygen mass fraction in the gas channel, gas diffuser layers, and catalyst layer; current density and membrane phase potential in the catalyst layer and membrane are derived first and then solved analytically. Polarization curve is expressed as a function of the surface overpotential and analyzed parametrically.

Science Code : **914.1.038**
Key Words : **Fuel cell, PEMFCs, analytical solution**
Page number : **114**
Adviser : **Yrd. Doç. Dr. Atilla Bıyıkoğlu**

TEŞEKKÜR

Temiz enerji elde etme yöntemlerinden biri olan yakıt hücreleri üzerinde çalışmama vesile olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU'na ve TEMENAR Merkezine, son derece değerli önerileri ve teşvik edici sorularından dolayı sayın jüri başkanı Prof. Dr. Mecit SİVRİOĞLU ve jüri üyeleri; Prof. Dr. Şenol BAŞKAYA, Doç. Dr. İrfan AR ve Yrd. Doç. Dr. Timur AYDEMİR'e, ayrıca maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili aileme ve yardımcı olan bütün dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT ……v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER ……..vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ ……x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ ……....xi

RESİMLERİN LİSTESİ ……...xiii

SİMGELER VE KISALTMALAR ……...……...xiv

1. GİRİŞ 1

2. YAKIT HÜCRELERİ 8

2.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri ……8

2.1.1. Fosforik asit yakıt hücreleri 9

2.1.2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri ……10

2.1.3. Katı oksit yakıt hücreleri ……..10

2.1.4. Alkali yakıt hücreleri 11

2.1.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri ……...11

2.2. Yakıt Hücresi Sistemlerinin Performanslarını Etkileyen Faktörler ……...17

2.2.1. Üniform reaktif akışı ……..……..17

2.2.2. Su yönetimi ……..17

2.2.3. Katalizör tabakasının transport özellikleri ve kullanım oranı ……..19

2.2.4. Hava yönetimi ……..20

2.2.5. Isı yönetimi ……..20

Sayfa

2.3. Elektrik Üretimi …….20

2.3.1. Aktivasyon kutuplaşması ……..22

2.3.2. Ohm kutuplaşması ……24

2.3.3. Derişim kutuplaşması ……....24

2.4. Gözeneklik ve Bükümlülük Faktörlerinin Tanımları …….……24

2.4.1. Gözeneklik faktörü ……24

2.4.2. Bükümlülük faktörü ……..……25

3. MODEL TANIMI VE KABULLER …….26

3.1. Model Tanımı …….26

3.2. Yapılan Kabuller ……27

4. YARIM HÜCRE MODELİNİN ANALİTİK ÇÖZÜMÜ ……..29

4.1. Oksijen Kütle Kesri İçin Çözüm ……29

4.1.1. Sınır şartları …….....30

4.1.2. Gaz kanalı 35

4.1.3. Gaz yayıcı tabakalar ……..37

4.1.4. Katalizör tabakası ……..43

4.2. Membran Faz Potansiyeli İçin Çözüm ……..…….61

4.2.1. Sınır şartları ……...61

4.2.2. Membran……...…….65

4.2.3. Katalizör tabakası ……..66

4.3. Akım Yoğunluğu İçin Çözüm ……76

4.3.1. Sınır şartları ……..76

Sayfa

4.3.2. Katalizör tabakası ……..77

4.3.3. Membran...…….78

5. SONUÇ VE ÖNERİLER …….……..81

KAYNAKLAR 94

EKLER 97
EK-1 MATHCAD programında, Şekil 4.7'nin çiziminde girilen veriler……...98
EK-2 MATHCAD programında, Şekil 4.8'in çiziminde girilen veriler……...100
EK-3. MATHCAD programında, Şekil 4.12'nin çiziminde girilen veriler……..102
EK-4. MATHCAD programında, Şekil 4.13'ün çiziminde girilen veriler……...104
EK-5. MATHCAD programında, Şekil 5.1'in çiziminde girilen veriler……..106
EK-6. MATHCAD programında, Şekil 5.2'nin çiziminde girilen veriler……....107
EK-7. MATHCAD programında, Şekil 5.3'ün çiziminde girilen veriler…….109
EK-8. MATHCAD programında, Şekil 5.4'ün çiziminde girilen veriler…….112

ÖZGEÇMİŞ……..114

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Temel yakıt hücresi çeşitleri ve işletim sıcaklıkları…….9

Çizelge 4.1. Oksijen kütle kesri dağılımının çözümünde kullanılan yönetici denklemler ve sınır şartları……..34

Çizelge 4.2. Temel durum şartlarında parametre değerleri ….……..…...59

Çizelge 4.3. Membran su miktarı (λ) için özel çözümler…...……..……..63

Çizelge 4.4. Membran faz potansiyelinin çözümünde kullanılan genel eşitlikler ve sınır şartları……...……...….64

Çizelge 4.5. Akım yoğunluğu çözümünde kullanılan genel denklemler ve sınır şartları…….77

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Nafion'un kimyasal bileşimi ……...14

Şekil 2.2. Suyla doyurulmuş polimer elektrolit membran ……..…….... 15

Şekil 2.3. Hidrojen moleküllerinin, plaka kanallarından anot üzerine gelerek atomlarına bölünmesi …….…….15

Şekil 2.4. Katalizör yardımı ile hidrojen atomlarının proton ve elektronlarına ayrılması …….15

Şekil 2.5. Hidrojenin pozitif yüklü protonlarının membranı geçerek katotta toplanması ……..…….16

Şekil 2.6. Katoda verilmiş olan oksijen ile katalizör yardımıyla polimer membranı geçen pozitif yüklü protonların ve dış cepheden gelen negatif yüklü elektronların buluşması sonucu gerçekleşen reaksiyonda suyun oluşması……...…….16

Şekil 2.7. Teorik ve gerçek yakıt hücresi performans eğrileri…….……21

Şekil 2.8. Bükümlülük faktörünü tanımlayan parametreler……...…..25

Şekil 3.1. Tam hücre modeli…….……...26

Şekil 3.2. Yarım hücre modeli…….……27

Şekil 4.1. $x = 0$ 'daki birinci sınır şartının uygulandığı model alanı …….…….35

Şekil 4.2. $x = l_0$ 'daki ikinci sınır şartının uygulandığı model alanı…….…...36

Şekil 4.3. $x = l_1$ 'deki sınır şartının uygulandığı model alanı ……..……39

Şekil 4.4. $x = l_2$ 'deki sınır şartının uygulandığı model alanı …….……41

Şekil 4.5. $x = l_3$ 'deki sınır şartının uygulandığı model alanı……..44

Şekil 4.6. $x = l_{cl}$ 'deki sınır şartının uygulandığı model alanı ……...…..48

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.7. Model alanı boyunca oksijen kütle kesri dağılımı …….....57

Şekil 4.8. Özel fonksiyonlar …….....58

Şekil 4.9. $x = l_m$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı 65

Şekil 4.10. $x = l_n \left(x = l_3 \right)$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı 68

Şekil 4.11. $x = l_{cl}$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı 69

Şekil 4.12. Membran ve katalizör tabakasındaki, membran faz potansiyeli profilleri …….....75

Şekil 4.13. Membran ve katalizör tabakasındaki, akım yoğunluğu profilleri ……..80

Şekil 5.1. Katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri profilleri …….....81

Şekil 5.2. Katalizör tabakasındaki boyutsuz akım yoğunluğu profilleri …….....82

Şekil 5.3. Katalizör tabakasının farklı gözeneklik değerleri için kutuplaşma eğrileri.….....90

Şekil 5.4. Farklı eşdeğer reaktif yolları için kutuplaşma eğrileri ….....91

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 1.1. Polimer elektrolit membranın görünümü ……...…….13

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A,B	Tafel eşitliğinde kullanılan sabitler
a,b	İkili difüzyon katsayıları sabitleri
D	Difüzyon katsayısı, m^2/s
F	Faraday sabiti, 96,487,000 $C/kmol$
ΔG	Gibbs free enerji değişimi, $\frac{kcal}{mol}$
i	Akım yoğunluğu, A/m^2
i_0	Değişim akım yoğunluğu, A/m^2
i_{lim}	Sınır akım yoğunluğu, A/m^2
j	Transfer akım yoğunluğu, A/m^3
k	Reaksiyon hızı sabiti, $kmol/m^3 s$
l	Uzunluk, m
l_{act}	Katalizör tabakasının aktif bölümü uzunluğu, m
l_{eq}	Eşdeğer reaktif yolu uzunluğu, m
$(l_{eq})_{MEA}$	Eşdeğer MEA kalınlığı, m
L_p	Akışkan molekülün katettiği etkin uzunluk, m
m	Thiele modülünün tanımındaki parametre, m^{-1}
M	Molekül ağırlığı, $kg/kmol$
n	Gaz yayıcı tabaka sayısı
n_e	Reaksiyona giren elektron sayısı
p	Basınç, Pa

Simgeler	Açıklama
R	Evrensel gaz sabiti, 8314 $J/kmolK$
$\mathbf{R_{mem}}$	Membran direnci, Ω
$\mathbf{R_{cl}}$	Katalizör tabakası direnci, Ω
$\mathbf{t_m}$	Membran kalınlığı, m
T	Sıcaklık, K
$\mathbf{V_{gözenek}}$	Membrandaki toplam gözenek hacmi, m^3
$\mathbf{V_{kuru}}$	Kuru membran hacmi, m^3
$\mathbf{V_{ıslak}}$	Islak membran hacmi, m^3
V	Hücre voltajı, V
$\mathbf{V_0}$	Açık-devre voltajı, V
x	Koordinat, m
Y	Oksijen kütle kesri
α	Transfer katsayısı
ε	İyon tutucunun hacim kesri
ε_i	i'inci gaz yayıcı tabakanın gözenekliliği
η	Yüzey aşırı-potansiyeli, V
λ	İyon tutucudaki su miktarı, $kmolH_2O/kmol_{SO_3^{-1}}$
ρ	Yoğunluk, kg/m^3
σ	İyon tutucunun iyonik iletkenliği, Ω/m
τ_i	i'inci gaz yayıcı tabakanın bükümlülüğü
τ_{ion}	İyon tutucunun bükümlülüğü
Φ	Membran faz potansiyeli, V
Θ	İç verim faktörü
Ω	Toplam verim faktörü
Ψ	Katalizör tabakası direnç fonksiyonu

Kısaltmalar	**Açıklama**
PEM	Polimer elektrolit membran
MEA	Membran elektrot birlikteliği
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Hücreleri
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri
SOFC	Katı Oksit Yakıt Hücreleri
AFC	Alkali Yakıt Hücreleri
ORR	Oksijen indirgeme reaksiyonu
DC	Doğru akım
AC	Alternatif akım

Üst simgeler	**Açıklama**
$(\ )^{gc}$	Gaz kanalı
$(\ )^{gdl}$	Gaz yayıcı tabakalar
$(\ )^{cl}$	Katalizör tabakası
$(\ )^{m}$	Membran
$(\ )^{sat}$	Doymuş su buharı
$(\ )^{-}$	Ortalama

Alt simgeler	**Açıklama**
$(\ )_{a}$	Anot
$(\ )_{c}$	Katot
$(\ )_{act}$	Aktivasyon
$(\ )_{ohm}$	Ohm
$(\ )_{conc}$	Derişim

Alt simgeler	**Açıklama**
$( )_{O_2}$	Oksijen
$( )_{N_2}$	Azot
$( )_W$	Su
$( )_0$	Plaka ile gaz kanalı ara yüzeyindeki değer
$( )_-$	Ara yüzeyin sağındaki değerler
$( )_+$	Ara yüzeyin solundaki değerler
$( )_{cr}$	Kritik

1. GİRİŞ

Elektrik, ısı ve mekanik enerji üretiminde kullanılan hidrokarbon bileşiklerinin (petrol, doğalgaz vb.) yanması sırasında ortaya çıkan sera gazlarının etkisi, dünyanın en büyük sorunları arasındadır. CO_2 emisyonlarının azaltılması, enerji dönüştürücülerinin daha verimli hale getirilmesiyle veya fosil yakıtların kullanımdan kaldırılmasıyla yapılabilir. Enerji dönüştürücülerinin daha verimli hale getirilmesi kısa vadeli bir çözüm olup, fosil yakıtlara en önemli alternatif olarak görülen hidrojenin kullanılması yönünde genel bir kamuoyu görüşü hakimdir.

Doğadaki en basit atom yapısına sahip ve en hafif gaz olan hidrojen, yanıcı özelliğe sahiptir. Evrende % 90'dan fazla hidrojen bulunmasından dolayı temel enerji taşıyıcı niteliğinde olup, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel adresidir. Hidrojen yanarken, diğer yakıtların yanarken çıkarttığı zararlı gazları çıkarmaz. Emisyonu sadece su ve bir miktar ısı olan hidrojen, fosil yakıtlardan, yenilenebilir ve nükleer enerjiyle elde edilebilir. Hidrojenin üretimi, taşınması, depolanması ve kullanımı konusunda çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir.

Hidrojene geçişte en önemli sorunlardan biri olarak hidrojenin patlama özelliğine işaret edilmektedir. Bu enerji kaynağının kullanımının verimli hale gelmesi için patlayıcılık riskinin bir şekilde azaltılması gerekmektedir. Sodyum bor hidrür; belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartabilen bir özelliğe sahiptir. Bu noktada Türkiye'de bol miktarda bulunan bor, hidrojenin patlayıcı özelliğinin kontrol altına alınmasında önemli bir rol üstlenmektedir.

Geleceğin enerji taşıyıcısı hidrojeni elektriğe mükemmel dönüştürme kapasitesi ile yakıt hücreleri, hidrojen teknolojisinde çok önemli bir yer edinmiştir. Başlangıçta maliyetin ikinci planda olduğu sınırlı uygulamaları olan bu tip hücreler artık ısı ve elektrik üretiminde kullanılan düzenekler olmaya başlamışlardır. Günümüz toplumu bir çok potansiyel yakıt hücresi pazarı vadetmektedir. Bu uygulamalar; taşınabilir cihazlar, sabit cihazlar ve taşımacılık olmak üzere üç kategoride incelenebilir.

Uzayda, evler için bireysel güç üretiminde, askeriye için taşınabilir güç kaynaklarında, bilgisayarlarda, tıbbi cihazlarda, cep telefonlarında, televizyonlarda vb. güç eksikliği hissedilen durumlarda, bunların da ötesinde otomotiv sanayisinde güç sağlamada parlak bir gelecek sunmaktadırlar. Dünya çapında hala gösterim testleri devam etmekte olan yakıt hücresiyle çalışan otobüs, tren, otomobil ve denizaltı gibi taşıt uygulamaları mevcuttur.

Yakıt hücrelerinin ilk uygulamalarını meydana getiren uzay aracı çalışmaları halen devam etmektedir. Bu tür uygulamalar oldukça ilginçtir. Uzay aracı, güneş görebildiği sürece enerjisini güneş pilleri ile sağlamakta ve artan enerjinin bir kısmı ile araçta bulunan su elektroliz yolu ile bileşenleri olan hidrojen ve oksijene ayrıştırmakta, güneş görülemeyen vakitlerde ise üretilen hidrojen ve oksijen yakıt hücrelerinde bir araya getirilerek su ve elektrik akımı sağlamaktadır.

Tek bir yakıt hücresinin gerilimi 1 volttan daha az olması nedeniyle, gerekli elektrik enerjisini üretmek için seri veya paralel bağlanmak üzere birden fazla yakıt hücresi kullanılmalıdır. Literatürde bu yakıt hücresi grubu, yığın olarak adlandırılır. Genellikle yakıt hücresi güç üretim sistemleri; yakıt hücresi grubu, metanol, doğalgaz vb. fosil yakıtlardan hidrojence zengin gaz üretilen bir yakıt işleme ünitesi, hücrede üretilen DC akımı ticari kullanım için AC akıma çeviren güç dönüştürücü ve sistemin tüm işleyişini denetleyen bir kontrol ünitesinden meydana gelmektedir.

Yakıt hücresi güç üretim sistemleri, konvansiyonel sistemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir:

- Enerji üretim verimleri oldukça yüksektir.
- Çevresel kirlilik oranları düşüktür: Sera gazı emisyonları düşük, sessiz çalışır ve katı atık içermezler.
- Farklı yakıtlarla çalışabilirler. (LPG, doğalgaz, Metanol ve Nafta)
- Atık ısı yeniden kazanılabilir.
- Modüler yapıdadırlar.
- Montaj süreleri kısadır.

- Çok yüksek miktarda soğutma suyu gerektirmezler.
- Güvenilir sistemlerdir.
- İşletim karakteristikleri uygulamada kolaylık sağlar.
- Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelleri oldukça yüksektir.

Literatür Araştırması

Literatürde bulunan polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücrelerinin analitik modelleri üzerine yapılan çalışmaların hemen hepsinde, analitik çözümler sadece katalizör tabakaları gibi özel elemanlar için türetilmiş ve yakıt hücresini oluşturan geri kalan kısımlarıyla etkileşimi ihmal edilmiştir.

S.H. Chan, S.K. Goh ve S.P. Jiang [1] çalışmalarında, anot CO kinetiğini de dikkate alarak, katı polimer elektrolit bir yakıt hücresinin Bernardi ve Verbrugge'nin [2] çalışmalarıyla, Springer, Rockward, Zawodzinski ve Gottesfeld'in [3] çalışmalarını birleştiren çok önemli bir matematiksel modelini geliştirmişlerdir. Çalışmada iki durum incelenmiştir. İlk olarak, yakıt hücresinin çalışmasının sudan bağımsızlığını, farklı akım yoğunluğu, sıcaklık, membran-elektrot birlikteliği (MEA) boyunca basıncın integrali, hidrolik geçirgenliği ve elektro-kinetik geçirgenliği koşulları altında araştırmışlardır. PEM içindeki yüzeysel su hızlarının, farklı akım yoğunluğu etkisi altında Bernardi ve Verbrugge'nin çalışmalarından elde edilen hızlarla karşılaştırmasını vermişlerdir. Bernardi ve Verbrugge çalışmalarında, katalizör tabakalarını, alan yerine ara yüzey olarak ele alarak yaptıkları basitleştirmenin sonucu PEM'deki su hızlarının önemli ölçüde küçüleceğini ve özellikle yüksek akım yoğunluğunda çalışma sırasında hatanın büyük olacağını göstermişlerdir. İkinci durumda hücre kutuplaşması koşulunda yakıt hücresinin CO zehirlenmesinin etkisi verilmiştir. Tahminler hidrojen kaynağındaki 0, 25, 50, 100 ve 250 ppm CO yoğunluklarını içermekle beraber sonuçlar Springer'den elde edilen deneysel verilerle tasdik edilmiştir. CO zehirlenmesi sonucunda oluşan anot kutuplaşma eğrisinin eğilimi açıklanmıştır.

A. Rowe ve X. Li [4] çalışmalarında, değişik dizayn ve çalışma koşullarının hücre performansı üzerindeki etkisini araştırmak, su yönetimini ve mekanizmanın temelini anlamak için bir boyutlu izotermal olmayan bir PEM yakıt hücresi modeli geliştirmişlerdir. Model; değişken membran nemlilik oranını, her iki reaktif buhar için üçlü gaz karışımını, elektrotlardaki doymamış gaz buharıyla su faz değişimini ve hücre boyunca sıcaklık değişimi için enerji eşitliklerini içermektedir. PEM yakıt hücresindeki sıcaklık dağılımının, özellikle doymamış reaktif buharlar için elektrotlardaki su faz değişimiyle etkilendiği anlaşılmıştır. Düşük hücre çalışma sıcaklıklarında ve kısmen nemlendirilmiş reaktifler için azalmış membran nemlendirilmesinden ortaya çıkan membran direncinin yükselmesinin bir sonucu olarak maksimum sıcaklıklar meydana gelmiştir. Üniform olmayan sıcaklık yükselişi yakıt hücresi kümeleri için önemli olabilir. İşlenmiş yakıtlar üzerindeki çalışma, azalmış membran nemliliği nedeniyle hücre performansında büyük miktarda bir azalmayla sonuçlanmıştır. İşlenmiş yakıtlar üzerindeki bu çalışma, hücrenin yüksek çalışma basınçları için yüksek akım yoğunluklarında performansının azalmasından da sorumludur. Model tahminleri deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

F. Standaert, K. Hemmes ve N. Woudstra [5] çalışmalarında, izotermal olmayan eş yönlü akış tipindeki yakıt hücrelerinin davranışlarını tanımlamak için literatürde mevcut bir izotermal yakıt hücresi modelini genelleştirmişlerdir. Sabit durumdaki bir yakıt hücresinin içindeki sıcaklık dağılımını analitik olarak incelemişlerdir. Yerel sıcaklık ve yakıt kullanımı arasında basitleştirilmiş bir ilişki türetmiş ve pratik önemini izah etmişlerdir. Ayrıca izotermal olmayan modelin çözümüne, yarı izotermal bir yaklaşımdan elde edilmiş analitik eşitliklerle doğru bir şekilde yaklaşıldığını göstermişlerdir. Bu yeni yaklaşım izotermal modelden türetilirken, hücre voltajı için benzer bir eşitlik elde edilmiştir. Yarı-izotermal yaklaşımı, izotermal ve izotermal olmayan yakıt hücresi modelleri arasında açık bir karşılaştırma yapmak için kullanmışlardır.

S.H. Chan ve W.A. Tun [6] çalışmalarında, besleyici olarak hidrojen gazını kullanan PEM yakıt hücresi için makro-homojen model ve yığın model olmak üzere iki basit katalizör tabakası modeli ele almışlardır. Makro-homojen modeli analitik olarak,

yığın modeli ise numerik olarak çözmüşlerdir. Bu çalışmanın önemi, yakıt hücresi performansını etkileyen faktörleri, katalizör tabakası modellemesine ayrıntılı bir biçimde girmeden basit bir yaklaşımla ifade etmesidir.

K. Scott ve P. Argyropoulos [7] çalışmalarında gözenekli bir elektrottaki akım ve gerilim dağılımının bir boyutlu modelini ele almışlardır. Bu modelde kütle transferinin iç sınırlamalarını açıklamışlardır. Reaksiyon elektrot kinetiğini tafel yaklaşımıyla modellemişler ve kütle transferi sınırlamalarını kütle transfer katsayısıyla dikkate almışlardır. İletkenlik, kalınlık ve elektrot kutuplaşması üzerindeki özel yüzey alanı gibi elektrot parametrelerinin etkisini tahmin etmek ve uygun bir cebirsel eşitlik vermek için modeli analitik olarak çözmüşlerdir. Model, reaktif derişiminin etkisini ve elektrot kutuplaşma davranışı üzerindeki iç kütle taşınımını da içermektedir.

V. Gurau, F. Barbir, H. Liu [8] çalışmalarında, PEM yakıt hücresi için matematiksel bir yarım hücre modeli geliştirmişlerdir ve modelin kesin analitik çözümlerini elde etmişlerdir. Model alanı olarak; katot gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar, katalizör tabakası ve membran ele alınmıştır. Gaz yayıcı, karmaşık yapısını ve yapının sıvı su içinde bulunan gradyanını hesaplamak için farklı gözeneklilik ve bükümlülük değerlerinde seri halde bulunan paralel tabakalar olarak modellenmiştir. Çözümler yakıt hücrelerinin fiziksel ve termodinamik parametreleri açısından verilmiştir. Ayrıca katot iç verim faktörü ve toplam verim faktörü, katalizör tabakasının aktif kısmı, katalizör tabakası direnci, sınır akım yoğunluğu ve kutuplaşma eğrisinin eğimi için ifadeler verilmiştir.

PEM yakıt hücresi katot tarafı için yayınlanmış analitik çözümlerin çoğu, yalnızca katalizör tabakasındaki akım yoğunluğu, oksijen derişimi ve gerilim için geçerli ifadeler vermişlerdir [9,10]. Verilen modeller oksijen, nitrojen ve su buharının ara yayınımını, proton iletkenliğini ve katalizör tabakasındaki elektrokimyasal reaksiyon kinetiği gibi karakteristikleri açıklamışlardır. Katalizör tabakası boyunca, elektrot yüzey aşırı-potansiyeli ve membran faz potansiyeli aynı bağımlı değişken olarak düşünülmüş ve analitik çözümler açık-devre potansiyeli ve Tafel kinetiği olmak

üzere iki farklı durum için elde edilmiştir. PEM yakıt hücresi katotları ve sıvı elektrolit katotları için yayınlanmış bir modelde [11] katalizör tabakası, küresel katalitik tanecik veya böyle taneciklerden oluşan bir grup olarak açıklanmış ve akım yoğunluğu için asimptotik çözümler elde edilmiştir. Bu çözümlerin, yakıt hücresi katotlarının karakterize edilmesi ve iyileştirilmesinde faydalı bir araç oldukları ortaya çıkmıştır.

Komşu elemanlardaki (gaz yayıcılar, gaz kanalları ve membran) modellerle eşleştirilmesi yapılmadan bulunan bu analitik çözümler, örneğin kütle-transport sınırlamaları veya membran direnci gibi PEM yakıt hücrelerinin performansında önemli rol oynayan diğer sınırlamaları açıklamakta başarılı olamamıştır. Örneğin Springer ve Gottesfeld'in [9] analitik çözümleriyle tanımlanan kutuplaşma eğrileri, keskin bir sınır akımı eğimi yerine aşamalı değişim üzerinde durmuştur. Bu yaklaşım, gaz yayıcı tabakalarda ve gaz kanallarındaki kütle-aktarım sınırlamalarının eksik değerlendirilmelerine neden olmuştur.

H. Chu, C. Yeh, F. Chen [12] çalışmalarında gaz yayıcı tabakaların gözeneklilik değerlerindeki değişiminin PEM yakıt hücrelerin performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yakıt hücresi performansını analiz ederlerken, gaz yayıcı tabakalarda bulunan sıvı sudan dolayı üniform olmayan gaz yayıcı tabaka gözenekliliğini dikkate almışlardır. Bu performans analizini yapmak için gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar ve katalizör tabakasında oksijen kütle kesri dağılımlarını; katalizör tabakası ve membrandaki akım yoğunluğu ve membran faz potansiyelini dikkate alan bir yarım hücre modeli geliştirmişlerdir. Gözenekliliği tanımlayan dört farklı sürekli fonksiyon ele alınmış ve diferansiyel eşitlikler oksijen geçişine, proton aktarımı ise Ohm kanununa bağlı olarak türetilmiş, ardından numerik olarak çözülmüştür. Sonuçlar; daha büyük bir ortalama gözeneklilik değerindeki bir gaz yayıcı tabakasına sahip yakıt hücresinin daha fazla miktarda oksijen tüketeceğini ve daha yüksek bir akım yoğunluğu meydana gelmesi nedeniyle de daha iyi bir yakıt hücresi performansı elde edileceğini göstermiştir. Bu sonuç, sudan dolayı katot tarafında taşma meydana geldiğinde (yani gaz yayıcı tabakalar, daha düşük bir efektif gözenekliğe sahip olduğunda), yakıt hücresi performansında önemli bir

şekilde kötüleşme meydana gelme nedenini kısmen de olsa açıklamaktadır. Sistem performansı açısından, akım yoğunluğunun ortalama ve düşük değerlerinde, gaz yayıcı tabakanın gözeneklilik değerindeki bir değişimin gerçekte kutuplaşma seviyesi üzerinde hiçbir etkisi olmadığı ancak akım yoğunluğunun yüksek değerlerinde önemli bir şekilde etkilediği anlaşılmıştır. Ayrıca gaz yayıcı tabakalardaki aynı gözeneklilik değerleri için yüzey aşırı-potansiyelinin değeri ne kadar yüksek olursa, gaz kanalındaki oksijen kütle kesri değerinin de o kadar düşük olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni ise yüksek yüzey aşırı-potansiyeli değerlerinde daha aktif elektro-kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi ve bunun sonucunda gaz kanalındaki oksijen tüketiminde artış meydana gelmesidir.

Bu çalışmanın amacı; katot tarafında bulunan katalizör tabakası, gaz yayıcı, gaz kanalı ve membran içinde gerçekleşen transport olaylarının matematiksel modellerini geliştirmek ve analitik çözümlerini elde etmektir. Genellikle PEM yakıt hücreleri için yapılan analitik modeller, bir-boyutlu basit durumlarla sınırlanmalarına rağmen, daha karmaşık sayısal modellere göre en azından bir avantaja sahiptirler. Bu avantaj, sayısal modellerdeki gibi bir takım sayılarla fonksiyonları açıklamak yerine, analitik çözümlerin özel durumlardaki eğilimleri saptamak için fonksiyonel analizlerin kullanımına izin vermesiyle açıklanabilir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri verimli, ekonomik, sessiz ve çevreyle uyumlu bir enerji üretim teknolojisi olarak günümüzde giderek daha geniş uygulama ve kullanım alanı bulmaktadır. Yakıt hücrelerinin çalışma mekanizması; hidrojen ile oksijenin kontrollü bir şekilde, elektrokimyasal olarak yanmasının sonucunda aynı anda elektrik, su ve ısı üretiminin gerçekleştiği olayları içermektedir. Kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çevirme bakımından, yakıt hücresi denilince akla akümülatör veya pil gelmektedir. Aralarındaki en önemli fark ise; akümülatörde, kimyasal enerji kullanımdan önce depolanmış durumda olması, yakıt hücresinde ise dış kaynaklardan enerji sağlandığı sürece elektrik üretilebilmesidir.

2.1. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücreleri, en önemli bileşeni olan elektrolit ile tanımlanırlar. Elektrolit ; elektrotlara uygulanacak katalizörü, işletim sıcaklığını ve aynı zamanda işletim gaz gereksinimini belirler. Elektrolit olarak kullanılan malzemeye göre yakıt hücreleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılır;

1. Fosforik Asit Yakıt Hücreleri (PAFC)
2. Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri (MCFC)
3. Katı Oksit Yakıt Hücreleri (SOFC)
4. Alkali Yakıt Hücreleri (AFC)
5. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücreleri (PEMFC)

Çizelge 2.1'de hücre tiplerine göre elektrolit olarak kullanılan malzemeler sıralanmıştır. Tabloda ikisi katı elektrolit, üçü sıvı elektrolit ile çalışan yakıt hücreleri gösterilmektedir. Güvenilirlik ve toptan üretimdeki zorunluluklar nedeniyle katı elektrolite sahip yakıt hücreleri daha cazip görünmektedir. Yakıt hücresinde gerçekleşen temel reaksiyonlar için farklı sıcaklıklarda, değişik malzemeler katalizör olarak kullanılabildikleri için yakıt hücreleri oda sıcaklığından, 1000 ℃ sıcaklığa

kadar değişebilen işletim sıcaklıkları için tasarlanabilirler. Bu yüzden, yakıt hücresinin tipi seçilmesi istenen uygulama tarafından belirlenir.

Çizelge 2.1. Temel yakıt hücresi çeşitleri ve işletim sıcaklıkları

Pil türü	Elektrolit	Sıcaklık (° C)	Kullanım alanı ve güç aralığı
Alkali (AFC)	Potasyum (sıvı)	50-90	Uzay, taşımacılık 1 – 100 kW
Polimer Elektrolit Membran (PEMFC)	Polimer (katı)	50-125	Taşınabilir cihazlar, taşımacılık, yerleşim 1 W – 10 MW
Fosforik Asit (PAFC)	Fosforik asit (sıvı)	180-210	Yerleşim , taşımacılık 200 kW – 10 MW
Erimiş Karbonat (MCFC)	Erimiş tuzlar (sıvı)	630-650	Yerleşim 500 kW- 10 MW
Katı Oksit (SOFC)	Seramik (katı)	900-1000	Yerleşim, taşımacılık 100 kW – 10 MW

Bu yakıt hücre tiplerinin özellikleri şu şeklide özetlenebilir:

2.1.1. Fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC)

Yakıt hücresi çeşitleri arasında en büyük gelişme gösteren tiplerden biridir. İkinci kuşak olarak da bilinen diğer tip yakıt hücrelerine göre daha eski bir geçmişe sahip olan PAFC ticari kullanım aşamasına gelmiştir. PAFC konvansiyonel güç üretim sistemlerinden daha uygun özelliklere sahip olduğundan, taşıt uygulamaları ve elektrik şebekelerindeki uygulama alanları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Elektrik enerjisi; anoda karbondioksit içeren hidrojence zengin gaz, katoda ise hava beslenerek üretilir. Bu tip hücrelerin güç üretim verimleri % 35 ile % 45 arasındadır.

PAFC, elektroliti asit olduğundan karbondioksit nedeniyle elektrolitte bir bozulma meydana gelmez. Böylece karbondioksitin hücre yapısına ters bir etkisi olmamaktadır.

2.1.2. Erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC)

Bu tip hücrelerde pratik uygulamaya yakın gözükmektedir. Büyük çapta güç santralleri için geliştirilmeye çalışılmaktadır. $LiKCO_3$ ve $LiNaCO_3$ gibi karbonatlar eridikleri zaman iyonik iletim gösterdiklerinden, bu tip yakıt hücresinde elektrolit olarak kullanılırlar. MCFC'de yakıt olarak doğal gaz kullanıldığı gibi kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da kullanılmaktadır.

MCFC teknolojisinde; performans, dayanıklılık ve hücrelerin mekanik aksamlarının gelişimi sağlanmaya çalışılırken, pazarlama olanaklarını artırmak için ekonomik yönden çalışmalar da sürdürülmektedir. Şimdiki şartlarda PAFC sistemlerinin düzeyinin gerisinde gözükse de, MCFC'ne dayalı prototip santrallerin yapımı için fizibilite çalışmaları yapılmaktadır.

2.1.3. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

Yapısı ve kullanılan malzemeler açısından geliştirilme aşamasındadır. Bu tip yakıt hücrelerin çalışma sıcaklığı yaklaşık $1000^{\circ}C$ olduğu için, hücre elektrodu yüksek sıcaklığa dayanıklı olan seramikten yapılır. Elektrolit olarak katı elementler kullanıldığından elektrolit buharlaşması veya azalması meydana gelmez ve elektrolit besleme mekanizmasına ihtiyaç göstermez. SOFC'ni pratik şebeke güç istasyonu uygulamalarında kullanabilmek için hücre ölçüleri arttırılmalı ve üretim metodları geliştirilmelidir.

2.1.4. Alkali yakıt hücreleri (AFC)

Alkali yakıt hücreleri üzerine çalışma ve uygulamalar henüz diğer tip hücrelerin gerisindedir. AFC işletim sıcaklığı 80 ° C civarında olduğundan atık ısı kullanımı olmaz. Yakıt kaynağı olarak saf hidrojen kullanılmakta olup % 42-73 arasında verim elde edilebilmektedir.

2.1.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC)

PEM teknolojisi, 1960'lı yılların başlarında, General Elektrik'te Thomas Grubb ve Leonard Niedrach'ın çalışmaları sonucunda keşfedilmiştir. "US Navy's Bureau of Ships" ve "The US Army Signal Corporation" şirketleri, birlikte yürüttükleri bir program için küçük bir yakıt hücresi geliştirdikleri sırada, General Elektrik 1960 ortalarında ilk başarılarını duyurmuşlardır. Ünite, su ve lityum hidrat karışımının ürettiği hidrojen ile çalışmaktaydı. Bu yakıt karışımı, kullanıldıktan sonra atılabilen ve çalışan personele kolaylıkla ulaştırılabilen metal kap içerisinde tutuluyordu. Hücre küçük ve taşınabilirdi, fakat platin katalizörü pahalıydı.

PEM teknolojisi , US pilotlu uzay programının ilk günlerinde NASA'nın 'Gemini' projesinin bir kısmı olarak hizmet etmiştir. Başlangıçta bataryalar, 'Mercury' projesinde uzay gemisinin gücünü sağlamıştır ancak daha uzun süre güç kaynağı gerektiren 'Apollo' projesi için güneş uçuşları tasarlanmıştır. 'Gemini' projesinin ana amacı 'Apollo' için gerekli ekipman ve prosedürü ve yakıt hücresinin işletim testleri içeren, 14 gün kadar sürecek görevleri test etmekti. General Elektrik yapımı PEM hücreler seçilmişti, fakat düşünülen PB2 hücre modeli membranından oksijen sızıntısı ve hücre içi kirlenmesi gibi teknik zorluklarla karşılaşılmıştır. "Gemini 1" den "Gemini 4" e kadar olan seferlerde PEM hücre yerine bataryalarla uçulmuştur.

General Elektrik, PEM yakıt hücresini yeniden tasarlamıştır ve yeni model P3 "Gemini 5" deki arızalar ve zayıf performansına rağmen geriye kalan "Gemini" uçuşlarında yeterli derecede hizmet etmiştir.

General Elektrik, PEM yakıt hücresi üzerine çalışmalarına devam etmiş ve 1970'li yılların ortalarında, denizaltı yaşam desteği için PEM su elektroliz teknolojisini geliştirerek Birleşik Devletler Donanma Oksijen Üretim Santralını kurmuştur. İngiliz Kraliyet Donanması kendi denizaltı filosu için 1980'li yılların başında bu teknolojiyi uyarlamıştır. Diğer gruplar da PEM yakıt hücrelerini araştırmaya başlamıştır. 1980'li yılların sonlarında ve 1990'lı yılların başlarında, Los Alamos Ulusal laboratuvarı ve Texas A&M üniversitesi PEM yakıt hücreleri için gerekli platin miktarını azaltmanın yollarını deneysel olarak araştırmışlardır. Son zamanlarda PEM geliştiricileri, elektroliti güçlendirmek için hücrelerine hava geçirmez malzeme olan "Gore-Tex" i ilave etmişlerdir.

Yakıt hücrelerindeki en son gelişme PEM yakıt hücreleriyle birlikte gerçekleşmiştir. PEM yakıt hücrelerinde elektrolit olarak proton geçirgen polimerik membran kullanılmaktadır ve avantajları şunlardır:

1) Korozyon problemleri yoktur.
2) Üretimleri basittir.
3) CO_2 gazına toleranslıdır.
4) Hidrojen ve işlenmiş yakıtlarla çalışabilir.
5) Yüksek güç yoğunlukları elde etmek mümkündür.

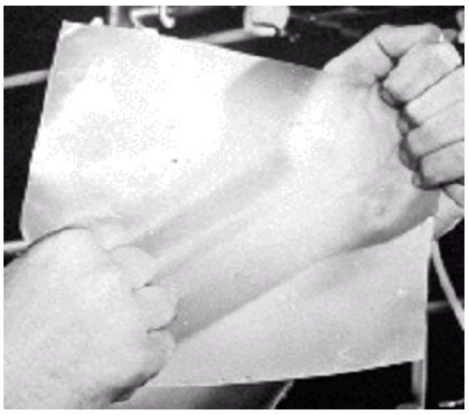
Yakıt hücresi verimlerinin ulaşım sektöründe kullanılan mevcut sistemlerinkinden 2,5-3 kat daha fazla olması ve ürün olarak kirletici içermemeleri yakıt hücrelerini ulaşım sektöründe cazip hale getirmiştir. PEMFC ulaşım sektöründe kullanılan küçük birimler için en uygun yakıt hücresidir. Uzay teknolojisinde başarılı olarak kullanılmaktadır. Uygulama sınırlamaları şunlardır:

i. Katalizör olarak platin veya platin içeren bileşikler gibi pahalı malzemeler kullanılması,
ii. İşlenmiş yakıtlarda bulunan karbonmonoksitin katalizörleri zehirleyici etkileri nedeniyle gaz ayrıştırma ve saflaştırma gibi ek masraflar,

iii. Su yönetimi problemleri ve
iv. Maliyet

Araştırma geliştirme çalışmalarının sonucunda; platin kullanımı azaltılmış, karbon-monoksitin zehirleyici etkileri seçici katalitik oksidasyon seçilerek aşılmış, maliyetlerde düşüş sağlanmış ve güç artışı gerçekleştirilmiştir. Amerikan Enerji Bakanlığı'nın çalışmaları seri üretimde gerçekleştirilebilecek maliyetin 50 $/kW olduğunu ortaya koymuştur. PEM yakıt hücresinin diğer bir cazip tarafı da metanol ile doğrudan çalıştırılabilmesidir. Büyük araba üreticilerinin çoğu, yakıt hücresi geliştirme programlarına yoğun bir şekilde devam etmektedir. Prototipler üretilmiş, hatta küçük otobüs filoları şehir trafiğine çıkarılmıştır. Bir kaç sene içerisinde ticarileşmesi beklenmektedir.

Resim 2.1'de görüldüğü gibi PEM yakıt hücresi çok ince ve geçirgen yaprak şeklinde polimer elektrolit membran ile çalışır. Bu membran küçük ve hafiftir. Aynı zamanda, düşük sıcaklıklarda yaklaşık olarak 80˚C de çalışır. Diğer elektrotlar yaklaşık 1000˚C yüksek sıcaklıklar gerektirirler.



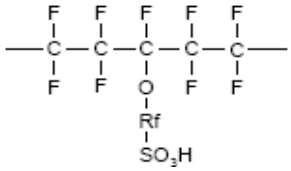
Resim 2.1. Polimer elektrolit membranın görünümü

Membranın her iki tarafında reaksiyonu hızlandırmak için platin katalizör kullanılmaktadır. Hidrojen atomlarının elektronları anotta çekilerek iyonize edilir ve pozitif yüklü protonlar gözenekli membranın bir ucundan yayılarak katoda

yönelirler. Elektronlar harici bir elektrik devresi vasıtasıyla anottan katoda geçerler ve elektrik gücü temin edilir. Katotta; elektronlar, hidrojen protonları ve havadan gelen oksijen gazı, katalizörün yardımıyla su oluşturmak üzere birleşirler. Yakıt hücresinin çalışması için polimer elektrolit membranın, hidrojen protonlarının geçmesine izin verirken elektronların ve ağır gazların geçişine engel olması gerekmektedir.

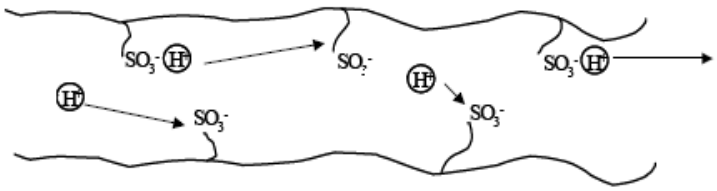
PEM yakıt hücresinin verimi yaklaşık % 40-50 arasındadır. Metanol veya benzin gibi yakıtların hidrojene dönüşümü, dış bir dönüştürücü ile sağlanır.

PEM yakıt hücreleri için en fazla tercih edilen membran tiplerinden biri de DuPont tarafından üretilen Nafion polimerik membranlardır. Nafion; karbon, flor ve sülfonik asit gruplarının bağlı olduğu oksijen atomlarının oluşturduğu zincirlerden meydana gelir. Nafion'un kimyasal bileşimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



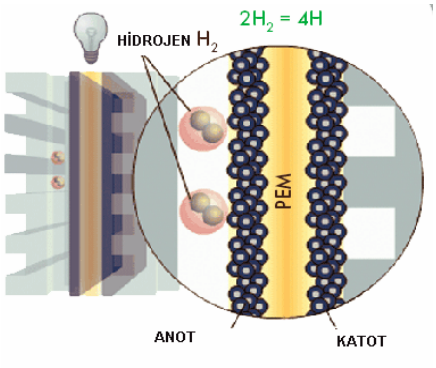
Şekil 2.1. Nafion'un kimyasal bileşimi

Polimer elektrolit membranın iyon seçiciliği, membranın kendine özgü yapısında bulunan SO_3^-H gruplarından kaynaklanır. Membran tamamen suyla doyurulduğunda, negatif olarak yüklenmiş olan SO_3^- grupları, pozitif hidrojen iyonlarını çeken sabit şarj alanları olarak hizmet ederler (Şekil 2.2). Protonların, membran gözeneklerinde gerçekleştirdikleri hareketleri boyunca bir negatif taraftan diğerine sıçradıklarına inanılır.

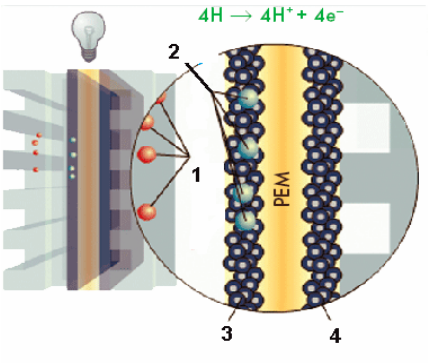


Şekil 2.2. Suyla doyurulmuş polimer elektrolit membran

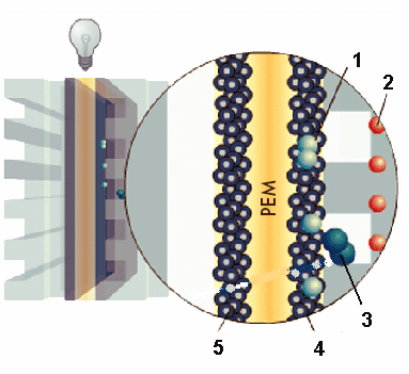
PEM yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi su-hidroliz reaksiyonunun ters çevrilmesinden ibarettir (Şekil 2.3-6).



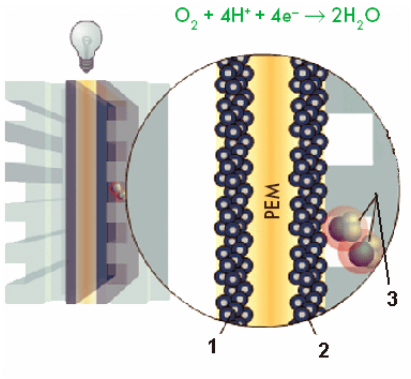
Şekil 2.3. Hidrojen moleküllerinin, plaka kanallarından anot üzerine gelerek atomlarına bölünmesi



Şekil 2.4. Katalizör yardımı ile hidrojen atomlarının proton ve elektronlarına ayrılması
1. Elektron 2. Proton 3. Katalizörle kaplanmış anot 4. Katalizörle kaplanmış katot



Şekil 2.5. Hidrojenin pozitif yüklü protonlarının membranı geçerek katotta toplanması
1. Proton 2. Elektron 3. oksijen 4. Katalizörle kaplanmış katot 5. Katalizörle kaplanmış anot



Şekil 2.6. Katoda verilmiş olan oksijen ile katalizör yardımıyla polimer membranı geçen pozitif yüklü protonların ve dış cepheden gelen negatif yüklü elektronların buluşması sonucu gerçekleşen reaksiyonda suyun oluşması
1. Katalizörle kaplanmış anot 2. Katalizörle kaplanmış katot 3. Su

Anottaki hidrojenin katalitik oksidasyonu ve katottaki oksijenin indirgenmesi elektrotlar arasında potansiyel fark yaratır. Eğer elektrotlar arasında yalıtım sağlayan membran, iyonik kütle ve şarj aktarımına izin verirse bu potansiyel fark bir dış devrede kullanılabilir ve ürün olarak su elde edilir. Bu reaksiyonun kimyasal enerjisi kutuplaşma ve direnç kayıpları dolayısıyla elektrik ve ısı olarak serbest bırakılır.

Protonları anottan katoda ileten katı polimer, suyla doyurulduğunda elektrolit olarak kullanılır. 80-100˚C sıcaklık aralığında çalışır. Hem PEMFC hem de AFC

elektrotlarda katalizör olarak platin kullanımını gerektiren sıcaklık seviyesinde çalışır. Bu sıcaklıklarda platin CO tarafından zehirlenmeye çok hassastır.

2.2. Yakıt Hücresi Sistemlerinin Performanslarını Etkileyen Faktörler

Bir yakıt hücresi sisteminin performansı birçok faktöre bağlıdır. Verimli bir yakıt hücresi çalışması elde edebilmek için aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

2.2.1. Üniform reaktif akışı

Üniform akım yoğunluğu elde edebilmek için üniform reaktif akışı gereklidir. Yakıt hücrelerinin, daha fazla güç yoğunluğu ve yüksek verim elde edebilmeleri için aktif hücre alanı boyunca, üniform olarak dağılmış bir akım yoğunluğu değerini korumaları gerekir. Üniform olmayan akım dağılımı, kayıplara neden olur ve hücre içerisinde ölü bölgeler meydana gelebilir.

2.2.2. Su yönetimi

Yüksek akım yoğunluklarında, aşırı miktarda su üretilir ve elektrot gözeneklerinin sıvı suyla dolmasının sonucunda reaktif gazların aktif katalizör tabakasına transportu sınırlanır. Taşma olarak bilinen bu olay PEM yakıt hücrelerinin performansını sınırlayan önemli bir faktördür. Yakıt hücresi performansını iki nedenden ötürü azaltmaktadır:

i. Gaz kanalından, reaksiyonun gerçekleştiği katalizör bölgesine olan oksijen transportuna engel olarak.
ii. Elektrokimyasal olarak aktif olan kısımları sıvı suyla kaplayarak.

Genellikle mevcut polimer elektrolitlerin büyük bir çoğunluğu, daha yüksek proton iletkenliği sağlamak için suya ihtiyaç duymaktadırlar. Gaz fazı, su buharı ile doymuş hale getirildiğinde su yoğunlaşması meydana gelir. Bunun sonucunda sıvı su, gaz yayıcı tabakalardaki açık olan gözenekleri doldurmaya başlar, katalizör taneciklerini

kaplar ve onların elektrokimyasal olarak çalışmasını engeller. Birbiriyle bağdaşmayan bu membranın su gereksinimi ve elektrot taşmasından kaçınma olayları, daha yüksek performans elde edebilmek için eş zamanlı olarak ele alınmalıdır.

Su transportunu sağlayan temel itici kuvvetler aşağıdaki gibi gruplandırılabilirler:

i. Basınç gradyanından oluşan konvektif kuvvet.
ii. Derişim gradyanından oluşan ozmotik kuvvet (difüzyon).
iii. Protonların anottan katoda doğru göçleri sırasında, su molekülleri üzerindeki etkilerinden (sürüklenme) oluşan kuvvet.

Anotta su, yalnızca gaz halinde bulunur. Gelen reaktif akışı gaz fazındaki su ile karışarak nemlenir. Bu akış aracılığıyla MEA içerisine bir miktar su girer. Suyun üretildiği yer olan katot tarafında ise su, sıvı ve gaz hallerinde bulunur. Anoda giren reaktif akışı gibi, katot reaktif akışı da MEA nemlendirilmesini sağlamak amacıyla su ile karıştırılarak nemlenir. Katotta üretilen su, membran nemliliğini sağlayan başka bir etkendir. Bununla birlikte eğer aşırı miktarda su mevcutsa, taşmaya engel olmak amacıyla su, katot gözeneklerinden uzaklaştırılmalıdır. Çoğu uygulamalarda katot tarafındaki su derişimi, anot tarafına göre daha fazladır ve taşma (eğer gerçekleşirse) katot tarafında meydana gelmektedir. Su, kılcal itici kuvvetler vasıtasıyla katot tarafından anot gaz kanalına doğru uzaklaştırılır.

Gerçekte gaz fazının tam zıttı olan bir sıvı faz basınç gradyanı oluşur ve bu basınç sıvının gaz kanalına doğru tahliyesine olanak verir. Eğer su katot gözeneklerinden gerektiği gibi uzaklaştırılamazsa taşma meydana gelir ve katot içerisindeki reaktif akışı kısmen ya da tamamen engellenir. Bunun sonucunda katottaki reaksiyonun oksijen kıtlığı çekmesiyle birlikte, yakıt hücresi performansı olumsuz bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte yüksek akım yoğunluğu değerlerinde katalizör tabakaları, yüksek reaktif derişimleri nedeniyle akım sınırlayıcı olurlar. Katalizör tabakası gözeneklerinde bulunan su, katalizör tabakasının gerçekte olan gözeneklilik değerini daha fazla düşürerek bu etkiyi büyütmektedir.

2.2.3. Katalizör tabakasının transport özellikleri ve kullanım oranı

Katalizör tabakaları, bileşenleri elektrokimyasal reaksiyona girmeden önce suda çözer. Tüm elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmeleri için öncelikle reaktiflerin özel bir enerji seviyesine yükseltilmeleri gerektiği için normalde hidrojen ve oksijen oda sıcaklığında karıştırıldıklarında kendiliğinden tepkimeye girmezler. Bu enerji seviyesi reaksiyon aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır. Aktivasyon enerjisi, tepkimeye giren bileşenlerin (moleküller, atomlar, iyonlar) ürün oluşturmak üzere reaksiyonun gerçekleşebilmesi için önceden sahip olmaları gereken enerjidir. Aktivasyon enerjisindeki değişim, Gibbs free enerji değişimi $\Delta G\left[\frac{kcal}{mole}\right]$ olarak tanımlanır. ΔG, sabit sıcaklık (T) ve basınçta (p) gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyondan, iş olarak elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisini tanımlar. Katalizör kullanımı sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerji seviyesi azalır ve bu koşul altında elektrokimyasal reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilir ve daha fazla verim elde edilir.

Katalizör tabakaları genellikle karbon, platin ve iyon tutucu (Örneğin Nafion) karışımından oluşurlar. Üniform olarak dağılmış bir katalizör tabakasının en etkili kullanımı, reaktifler aynı hızlarda taşındıklarında gerçekleşir. Reaktif türleri katalizör tabakasında mikro-gözeneklerden taşınırlar. Eğer reaktifler mikro-gözeneklerden gerektiği gibi yayılamazlarsa, yüksek akımlarda katalizör tabakası akım sınırlayıcı haline gelir. Daha önceden belirtildiği gibi, eğer gözeneklerde su bulunuyorsa, bu problem taşma nedeniyle daha fazla önem kazanır. Katalizör tabakasının etkin kullanımını belirleyen ikinci bir faktör de elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği aktif katalizör tabakası kalınlığıdır. Katalizör tabakaları bu kalınlığa göre geliştirilmelidir.

2.2.4. Hava yönetimi

Kimyasal reaksiyonun istenilen hızda gerçekleşebilmesinde, hücre içerisine uygulanan basınç değeri önemli rol almaktadır. Basıncın düşük uygulanması halinde tepkime yavaşlatmakta, yüksek basınçta ise hidrojenin oksijen tutma kapasitesi azalmaktadır. Bu nedenle hücre içerisine verilen basınç optimum değerde olmalıdır.

Yakıt hücrelerinde dışarıya suyun yanında bir miktar ısıda açığa çıkar. Bu açığa çıkan ısı, su ile birlikte buhar basıncı yaratır ki bu basınç hücre içine verilerek hava yönetimine katkıda bulunabilir. Ayrıca açığa çıkan bu ısıyı başka günlük ihtiyaçlar için de kullanmak yakıt hücresinden elde edilen verimi arttıracaktır.

2.2.5. Isı yönetimi

Yakıt hücresi performansını etkileyen malzeme özelliklerinin birçoğu sıcaklıkla bağlantılıdır. Eğer hücre içerisinde yerel sıcaklık artışları meydana geliyorsa bunlar hücre performansı üzerinde olumsuz yönde etkiye neden olacaklardır. Hücre içerisinde ısı; kısmi faz değişimleriyle, elektriksel aşırı potansiyellerle ve elektrokimyasal reaksiyonlarla açığa çıkar. Membranın zarar görmesine engel olabilmek için bu ısının bir kısmı hücre içerisinden atılmalıdır. Sıcak bölgeler membranda kalıcı bir hasara neden olabilirler. Kullanılan yakıt ve membran malzemesi, yakıt hücresinin çalışması gereken sıcaklık aralığına uygun olmak zorundadır. Gaz fazında yakıtların kullanıldığı Nafion için bu sıcaklık aralığı 80-100˚C'dir.

2.3. Elektrik Üretimi

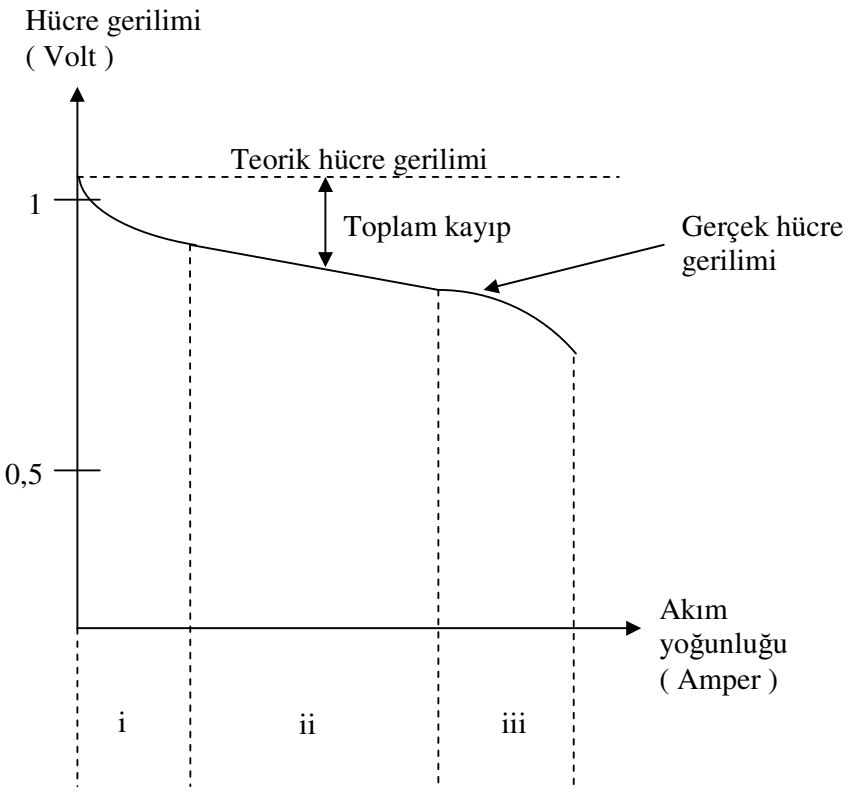
Bir yakıt hücresinde gerçekleşen tersinmez kayıplar nedeniyle gerçek hücre gerilimi, teorik gerilimden daha düşük olur. Gerçek bir yakıt hücresinde gerçekleşen birçok olay bu tersinmez kayıplara katkıda bulunur. Bu kayıplar; kutuplaşma, aşırı potansiyel ya da aşırı voltaj olarak da adlandırılmaktadır ve başlıca üç kaynaktan meydana gelmektedir:

i. Aktivasyon kutuplaşması (η_{act})

ii. Ohm kutuplaşması (η_{ohm})

iii. Derişim kutuplaşması (η_{conc})

Her bir kutuplaşma tipi, yakıt hücresinin çalışması esnasında kullanılan yakıta, oksitleyiciye, yakıt hücresinin yapısında kullanılan malzemelere ve yakıt hücresinin çalıştırılma biçimine bağlı olarak etkilenmektedir. Şekil 2.7'de, tipik bir yakıt hücresi performans eğrisi ve bu üç kutuplaşmanın etkin olduğu bölgeler gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Teorik ve gerçek yakıt hücresi performans eğrileri
i. Aktivasyon kutuplaşması bölgesi
ii. Ohm kutuplaşma bölgesi
iii. Derişim kutuplaşması bölgesi

Şekil 2.7'de düşük akım yoğunluğu değerlerinde, aktivasyon kutuplaşma kayıplarının baskın olduğu görülmektedir. Bu bölgede, akım ve iyon akışından önce elektronik engellerin üstesinden gelinmelidir. Aktivasyon kutuplaşması, elektrot yüzeyindeki reaksiyonun ağır elektrot kinetiğiyle kontrol edilmesi halinde gerçekleşir ve akım yoğunluğunun artışıyla birlikte artar. Ohm kayıpları direkt olarak akım yoğunluğu ile orantılıdır. Elektrottan geçen elektronların akışına ve elektrolit içindeki iyonların akışına olan direnç nedeniyle ohm kutuplaşması meydana gelir. Derişim kayıpları tüm çalışma boyunca gerçekleşir fakat yüksek akım yoğunlukları değerlerinde kütle transport sınırlamaları nedeniyle belirgin hale gelir.

Teorik gerilim (E_T); yakıtın gibbs enerjisindeki değişim (ΔG), tüm proses boyunca işleme giren elektron sayısı (n) ve Faraday sabiti (F)'nin fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$E_T = -\frac{\Delta G}{nF} \tag{2.1}$$

H_2 ve O_2 ile çalışan bir yakıt hücresinde teorik gerilim; suyun gaz olarak elde edilmesi halinde 1,18, sıvı olarak elde edilmesi halinde 1,229, değerine eşittir [13].

2.3.1. Aktivasyon kutuplaşması

Aktivasyon kutuplaşması, anot ve katottaki kimyasal bağların oluşumu ve koparılması için gereken bir enerji ihtiyacından kaynaklanır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında moleküller arasındaki bağları oluşturmak veya koparmak için enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu enerji, yakıt hücresinde kullanılan yakıt ile sağlanır. Sonuç olarak elektrik gücü üretmek için mevcut olan enerjinin bir miktarı kullanılır. Aktivasyon kutuplaşmasının azaltılması, katalizör kullanımını artırmak için (elektrokatalizörlerin daha fazla yüzey alanının kullanımıyla)

elektrokatalizörün etkinliğinin ve çalışma sıcaklığının yükseltilmesiyle gerçekleştirilir.

Elektrokimyasal sistemlerini, akım-gerilim karakteristiklerinin deneysel olarak incelenmesi sonucunda akım ve gerilim arasında eksponansiyel bir ilişki olduğu görülmüştür. Bu ilişkiyi tanımlayan bir genelleştirme yapılması sonucunda Tafel eşitliği olarak adlandırılan yarı deneysel bir eşitlik elde edilmiştir [13].

$$\eta_{act} = A + B\log i \tag{2.2}$$

A, B : Sabitler

i : Akım yoğunluğu

Tafel eşitliği, aşırı-potansiyelin yüksek değerlerindeki elektrokimyasal sistemler için geçerlidir. Bununla birlikte, düşük aşırı-potansiyel değerlerinde (<50-100mV) η_{act} ve $\log i$ arasındaki lineer ilişki bozulur ve Tafel eşitliği, aktivasyon kutuplaşmasının sağlanmasında başarısız olur. Bu nedenle, çalışma süresinin tamamında, aktivasyon kutuplaşmasını doğru olarak elde edebilmek için Butler-Volmer kinetiği olarak adlandırılan daha genel bir kinetik eşitlik kullanılır [14].

$$i = i_0\left[\exp\left(\alpha_a.\frac{F}{RT}.\eta_{act}\right) - \exp\left(-\alpha_c.\frac{F}{RT}.\eta_{act}\right)\right] \tag{2.3}$$

i_0 : Değişim akım yoğunluğu, A/m^2

η_{act} : Aktivasyon aşırı-potansiyeli, V

α : Transfer katsayısı

2.3.2. Ohm kutuplaşması

Ohm kutuplaşması, hücre içindeki elektronik ve iyonik direnç kayıpları nedeniyle gerçekleşir. Elektronik direnç, elektrotlar, çift yönlü levhalar ve elektrot ve çift yönlü levhalar arasındaki temaslardan kaynaklanır. İyonik direnç ise protonların membran içinden transportları sırasında meydana gelir. Ohm kutuplaşması, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bileşenlerin kullanımıyla ve membran kalınlığının azaltılmasıyla düşürülebilir.

2.3.3. Derişim kutuplaşması

Derişim kutuplaşması, gazların reaksiyonun gerçekleştiği yerlere doğru kütle aktarımına karşı olan direnç sonucunda meydana gelir. Reaksiyon yerlerindeki ideal miktarlardan daha düşük olan reaktif gazları, elektrotlardaki kimyasal reaksiyon sayısını düşürür ve sonuç olarak MEA potansiyelinde bir kayıp meydana gelir. Aynı şekilde üretilen su, reaktif gazları sulandırarak reaksiyon yerlerinin verimliliğini azaltırlar. Derişim kutuplaşması; yüzey alanı fazla olan elektrotların kullanıldığı sistemde çalışma basıncının arttırılmasıyla ve elektrotların kalınlığının azaltılmasının sonucu olarak gazlar için elektrotların içinden yayılacağı daha kısa bir yolun sağlanmasıyla düşürülebilir.

2.4. Gözeneklilik ve Bükümlülük Faktörü

2.4.1. Gözeneklilik

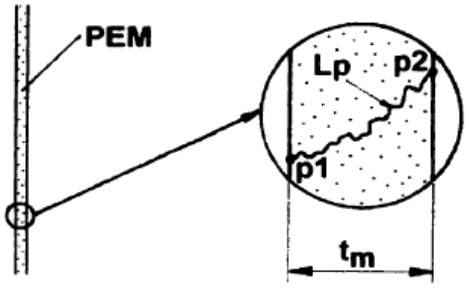
Gözeneklilik membrandaki toplam gözenek hacminin, membranın (en büyük kısmının) toplam hacmine oranı olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\varepsilon = \frac{V_{gözenek}}{V_{ıslak}} = \frac{V_{ıslak} - V_{kuru}}{V_{ıslak}} = 1 - \frac{V_{kuru}}{V_{ıslak}} \tag{2.4}$$

2.4.2. Bükümlülük faktörü

Bükümlülük faktörü, elektrokimyasal reaksiyonlara katılan mevcut elektrokatalizör yüzeyin uzunluğunu belirlemek açısından çok önemli bir parametredir. Bir akışkan molekülünün gözenekli bir yapı içerisinde katettiği yolun (L_p), akışkan molekülünün aynı gözenekli yapıda düz bir silindir şeklinde gerçekleştireceği yol uzunluğuna (t_m) oranı olarak ifade edilir. Şekil 2.8'de bu parametreler gösterilmiştir.

$$\tau = \frac{L_p}{t_m} \tag{2.5}$$

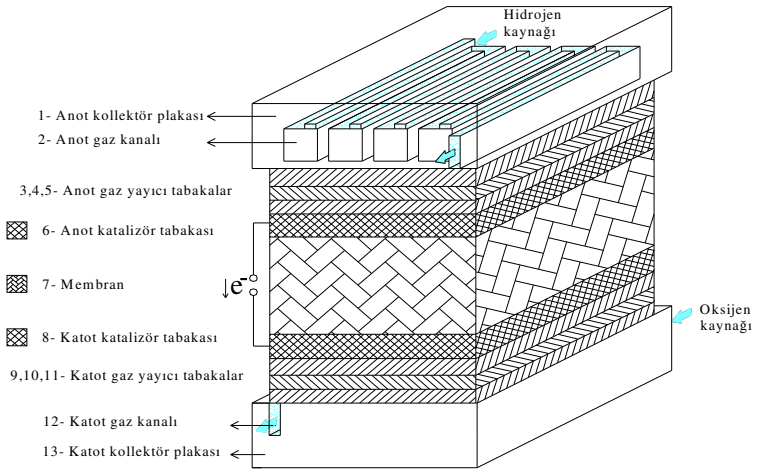


Şekil 2.8. Bükümlülük faktörünü tanımlayan parametreler

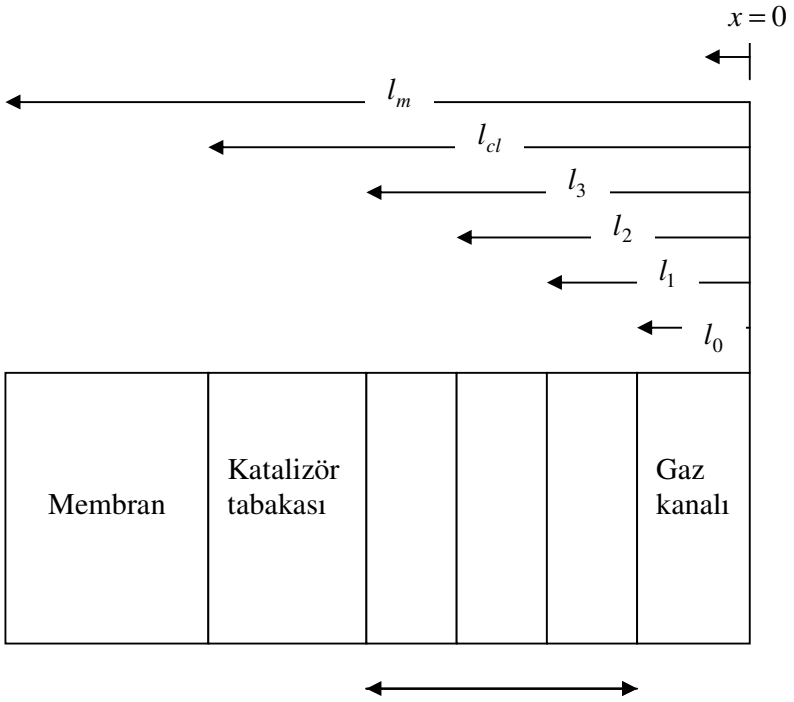
3. MODEL TANIMI VE KABULLER

3.1. Model Tanımı

Şekil 3.1'de, gerçek katman boyutlarını yansıtmamakla birlikte, analitik olarak çalışacağımız yarım hücre modelinin işleyişini kavramak açısından PEM yakıt hücresi için üç-boyutlu bir tam hücre modeli verilmiştir. Yarım hücre model alanı; oksijenin beslendiği katot gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar, katalizör tabakası ve membrandan oluşmaktadır (Şekil 3.2). Gaz yayıcı ve katalizör tabakasında bulunan sıvı su, gözenekler termodinamik ve hidrodinamik dengede olan sıvı suyla kısmen dolduğunda, bu alanı tanımlayan efektif gözeneklilik yardımıyla hesaba katılmıştır. Farklı gözenekliliğe sahip tabakalarla muhafaza edilen sıvı su miktarları, farklı efektif gözenekliliklere katkıda bulunurlar ve bu sıvı su miktarları tabakanın suyu iticiliğinin ve suyu emiciliğinin bir fonksiyonudur. Modelimizdeki gaz yayıcı, sıvı su derişim gradyanını hesaplamak ve gaz yayıcı tabakaların çoğunu karakterize eden kompozit yapı için, farklı gözeneklilik-bükümlülük katsayılarıyla tanımlanan, birbirine paralel katmanlardan oluşan bir seriyle ifade edilmiştir [15].



Şekil 3.1. Tam hücre modeli



Şekil 3.2. Yarım hücre modeli

3.2. Yapılan Kabuller

Bu çalışmada, PEM bir yakıt hücresi için yarım hücre modeli geliştirilirken aşağıdaki kabuller göz önünde tutulmuştur:

1. Hava, yakıt hücresine girmeden önce su buharı ile tamamen doymuş haldedir.
2. Sistem izotermaldir. Katot tarafında, x yönündeki pozitif sıcaklık gradyanı, bu alan boyunca gaz bileşenlerinin yoğunluklarını ve difüzyon katsayılarını etkiler. Bununla birlikte eğer gaz kanalına giren hava tamamen doymuşsa, PEM yakıt hücrelerindeki çalışma sıcaklıkları için oksijen transportunu karakterize eden yoğunluk-difüzyon katsayısı çarpımı (ρD) % 4'den daha az değişir [8].
3. Gaz kanalı, gaz yayıcı ve katalizör tabakaları boyunca gaz, yalnızca difüzyon yoluyla taşınır. Bu kabul, 'kanal boyunca' akış-alanı düzenlemeleri için geçerlidir.

4. Membran, katalizör tabakası ve her bir gaz yayıcı alt tabaka için makro-homojen model düşünülmüştür. Makroskopik modeller; makro-homojen modeller ve yığın modeller olmak üzere iki ana başlıkta toplanırlar. İki modelde de kütle aktarımı, bir difüzyon-reaksiyon eşitliği ile açıklanırken, proton geçişi ohm kanunu ile açıklanır. İki model yalnızca kütle aktarım eşitliğinde farklılık göstermektedir. Butler-Volmer eşitliği veya basitleştirilmiş hali, reaksiyon hızını tanımlamak için kullanılır. Makro-homojen modelde gözenekli alan, homojen bir faz alanı olarak ele alınır.

5. Membranda ve katalizör tabakasında, temel hacimlerin ifade edilmesinde, elektronötrlük kavramı önem kazanır. İyon tutucudaki proton derişimi, temel sülfonik maddesinin derişimine eşit ve sabit kabul edilir.

6. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) tersinmez ve birinci derecedendir.

7. Oksijen katalizör tarafına sadece gaz bileşeni olarak aktarılır. Farklı araştırmacılar tarafından (Weisbrod [16], Springer ve Gottesfeld [9]) farklı yaklaşımlar kabul edilmiş olmasına rağmen, bu çalışmada sıvı suyun oksijen aktarımına sürekli bir engel teşkil etmediği kabul edilmiştir. Eikerling ve Kornyshev [10]'in son çalışmalarında bu sonuca varılmıştır.

8. Termodinamik şartlar ve çalışma şartları göz önüne alındığında; dış yük, yakıt hücresi voltajı, yakıt hücresinin çalışma akım yoğunluğu ve katot katalizör tabakası boyunca ortalama yüzey aşırı-potansiyeli parametrelerinin her ikisi arasında bire bir ilişki vardır. Bu yaklaşım, dış yük yerine, ortalama yüzey aşırı-potansiyelini bağımsız değişken olarak kullanma ve kutuplaşma eğrisini parametrik olarak ortalama yüzey aşırı-potansiyelinin fonksiyonu şeklinde tanımlama izni verir. Aslında, katalizör tabakası boyunca ortalama yüzey aşırı-potansiyelinin bir parametre olarak modelde kullanılması, sistem eşitliklerini birbirlerinden ayrıştırır.

4. YARIM HÜCRE MODELİNİN ANALİTİK ÇÖZÜMÜ

4.1. Oksijen Kütle Kesri İçin Çözüm

Gaz kanalı, gaz yayıcı tabakalar ve katalizör tabakası boyunca (x yönünde) bileşenler sadece difüzyon yoluyla aktarılırlar. Gaz kanalında, oksijen kütle kesri için transport eşitliği:

$$\frac{d}{dx}\left(\rho D_{O_2}\frac{dY}{dx}\right)=0 \qquad 0\le x\le l_0 \tag{4.1}$$

olurken, gaz yayıcı tabakalarında bu eşitlik aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{d}{dx}\left(\varepsilon_i{}^{\tau_i}\rho D_{O_2}\frac{dY}{dx}\right)=0 \qquad l_{i-1}\le x\le l_i \qquad i=\overline{1,n} \tag{4.2}$$

Y : Oksijen kütle kesri

Eş. 4.2'de bulunan ε_i ve τ_i ifadeleri, sırasıyla i' inci tabakanın gözenekliliği ve bükümlülük faktörüdür. Gaz yayıcı tabakalar gözenekli malzeme olduğu için efektif difüzyon katsayısını açıklamak için bir Bruggeman tipi düzeltme kullanılabilir. Bu türev alma işlemi, ε_i ve τ_i terimleri her tabakada sabit olarak düşünüldüğü sürece etkilenmez. Katalizör tabakasında, oksijen tüketildiği için transport eşitliği aşağıdaki gibi olur [8].

$$\frac{d}{dx}\left(\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}\rho D_{O_2}\frac{dY}{dx}\right)-\frac{j}{2n_eF}M_{O_2}=0 \qquad l_n\le x\le l_{cl} \tag{4.3}$$

j : Transfer akım yoğunluğu, A/m^3

n_e : Reaksiyona giren elektron sayısı

F : Faraday sabiti, 96,487,000 $C/kmol$

4.1.1. Sınır şartları

1. Gaz kanalı girişinde $(x=0)$, oksijen kütle kesrinin bilindiği kabul edilerek

$$Y = Y_0 \tag{4.4}$$

2. Gaz kanalı-gaz yayıcı arasında $(x=l_0)$, oksijen sakınımı;

$$Y_- = Y_+ \tag{4.5}$$

Oksijen akısı için sakınım eşitliği;

$$D_{O_2}\frac{dY}{dx}\bigg|_- = \varepsilon_1^{\tau_1} D_{O_2}\frac{dY}{dx}\bigg|_+ \tag{4.6}$$

3. Komşu iki gaz yayıcı tabaka arasında $(x=l_i)$, oksijen sakınımı;

$$Y_- = Y_+ \tag{4.7}$$

Oksijen akısı sakınımı;

$$\varepsilon_i^{\tau_i} D_{O_2}\frac{dY}{dx}\bigg|_- = \varepsilon_{i+1}^{\tau_{i+1}} D_{O_2}\frac{dY}{dx}\bigg|_+ \qquad i=\overline{1,n-2} \tag{4.8}$$

4. Gaz yayıcı-katalizör tabakası arasında $(x=l_n)$, oksijen sakınımı;

$$Y_- = Y_+ \tag{4.9}$$

Oksijen akısı sakınımı;

$$\varepsilon_n^{\tau_n} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right|_{-} = \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right|_{+} \tag{4.10}$$

5.Katalizör tabakası-membran arasında $\left(x = l_{cl}\right)$;

$$\frac{dY}{dx} = 0 \tag{4.11}$$

Kapalı sistemde aşağıdaki bağlantılara da ihtiyaç duyulur. Yoğunluk ideal gaz kanunundan hesaplanır:

$$\rho = \frac{pM}{RT} \tag{4.12}$$

p : Basınç, Pa

M : Molekül ağırlığı, $kg/kmol$

Gaz karışımının molekül ağırlığı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [8]:

$$M = \frac{1}{\frac{Y}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y}{M_{N_2}}} \tag{4.13}$$

Doymuş su buharının kütle kesri eşitliği ise aşağıdaki gibidir [8]:

$$Y_W = \frac{p_W^{sat}}{p} . \frac{M_W}{M} \tag{4.14}$$

Eş. 4.14'de bulunan p_W^{sat} terimi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [17]:

$$\ln\left(p_W^{sat}\right) = -5800{,}2206/T + 1{,}3914993 - 0{,}048640239\left(T + 0{,}41764768\times10^{-4}\right)T^2 - 0{,}14452093\times10^{-7}\left(T^3 + 6{,}5459673\right)\ln(T) \quad (4.15)$$

Oksijen difüzyon katsayısı ikili difüzyon katsayılarının bir fonksiyonu olarak hesaplanır [8]:

$$D_{O_2} = \frac{1-Y}{\frac{1}{D_{O_2-W}}\cdot\frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{O_2-N_2}}\cdot\frac{1-Y_W-Y}{M_{N_2}}}\cdot\frac{1}{M} \quad (4.16)$$

İkili difüzyon katsayıları D_{O_2-W} ve $D_{O_2-N_2}$ ise Slattery ve Bird yaklaşımlarından hesaplanır [18]:

$$D_{k,m} = \frac{a\left(\frac{T}{\sqrt{T_{cr,k}T_{cr,m}}}\right)^b \left(p_{cr,k}\,p_{cr,m}\right)^{\frac{1}{3}}\left(T_{cr,k}T_{cr,m}\right)^{\frac{5}{12}}\left(\frac{1}{M_K}+\frac{1}{M_m}\right)^{\frac{1}{2}}}{p}\times10.13 \quad (4.17)$$

Oksijen indirgeme reaksiyonunun oksijene göre birinci dereceden tersinmez olması ve elektronötrlüğün tüm temel hacimlerin ifade edilmesinde geçerli olması koşulları altında, katot transfer akım yoğunluğu aşağıdaki gibi açıklanabilir[8]:

$$j = n_e FkYe^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta} \quad (4.18)$$

Eş. 4.18'de bulunan katot transfer akım yoğunluğunun, proton derişimi ile ilişkisi, birim hacim ve zamanda tüketilen kmol reaktif sayısı olarak tanımlanan reaksiyon hız sabiti ile hesaba katılır. Yüzey aşırı-potansiyeli, elektronik olarak iletken karbon potansiyeli ile membran faz potansiyeli arasındaki farktır. Elektronik olarak iletken karbon eş-potansiyel düşünülebilineceği için, katalizör tabakasında yüzey aşırı-potansiyeli değişimi membran faz potansiyeli ile belirlenir.

Çözüm bölgesi boyunca yüzey aşırı-potansiyelinin ve diğer özelliklerin sabit olmaları halinde, Eş. 4.3 bir analitik çözüme sahiptir. Sabit özellikler iyi tahmindir, çünkü normal bir yakıt hücresinin çalışma koşulları altında, kütle kesri katalizör tabakasındaki değeri olan sıfırdan, kanalda elde edilen doymuş nemli havadaki mümkün olabilecek maksimum değerine eriştiğinde, kütle kesri (Y) ile yoğunluk-difüzyon katsayısı çarpımındaki değişim (ρD_{O_2}) ihmal edilebilir. Katalizör tabakası ve gaz kanalı arasındaki hava sıcaklıkları farkı $20^{\circ}C$ olduğunda, yoğunluk-difüzyon katsayısı çarpımı % 4, doymuş nemli havanın moleküler ağırlığı % 6' dan daha az değişir [8].

Eş. 4.18 hesaplanırken, yüzey aşırı-potansiyeli sabit ve katalizör tabakasındaki ortalama değerine eşit düşünülmüştür. Bu durumda, yüzey aşırı-potansiyeli belirli bir parametre olur. Modelin bir sınırlaması olan bu basitleştirme, literatürde bulunan PEM yakıt hücreleri için sayısal metotlar kullanılarak yapılan çalışmalarda [19,20] olduğu kadar daha önce yapılan diğer analitik modellerde de [15] kullanılmıştır. Bununla birlikte katalizör tabakasında yüzey aşırı-potansiyelinin ortalama değerinin kullanılmasıyla, membran faz potansiyelinin pozisyonla değişimi hesaplanmıştır.

Eş. 4.3'deki sabitler türev dışına çıkarılıp, Eş. 4.18 yerine koyulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} - \frac{n_e F k Y e^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta}}{2 n_e F} \cdot \frac{M_{O_2}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} \rho D_{O_2}} = 0 \tag{4.19}$$

Eş. 4.19'da sadeleştirmeler yapılır ve Y değişkenin katsayıları parantez içine alınır:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} - \left[\frac{k M_{O_2}}{2 \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} \rho D_{O_2}} e^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta} \right] Y = 0 \tag{4.20}$$

Eş. 4.20'de Y değişkeninin katsayısı için m^2 tanımı yapılır ve ml çarpımı, Thiele modülü olarak adlandırılır.

$$ml = \left(\sqrt{\frac{kM_{O_2}}{2\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} \rho D_{O_2}} e^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta}} \right) l \tag{4.21}$$

Yapılan bu tanımlama ile Eş. 4.20 yeniden düzenlenirse, aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{d^2Y}{dx^2} - m^2 Y = 0 \qquad l_n \le x \le l_{cl} \tag{4.22}$$

Thiele modülünün değeri gaz kanalında ve gaz yayıcı tabakalarda sıfıra eşittir. Bu tanıma göre Eş. 4.22 aşağıdaki hale dönüşür.

$$\frac{d^2Y}{dx^2} = 0 \qquad 0 \le x \le l_n \tag{4.23}$$

Eş. 4.23'ün iki defa integrali alınarak bulunan genel çözüm aşağıdaki gibidir:

$$Y = C_1 x + C_2 \qquad 0 \le x \le l_n \tag{4.24}$$

Çizelge 4.1. Oksijen kütle kesri dağılımının çözümünde kullanılan yönetici denklemler ve sınır şartları

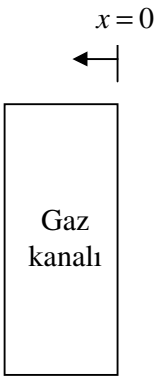
	Katalizör	Gaz Yayıcı Tabakalar	Gaz Kanalı
Genel Denklemler	$\frac{d}{dx}\left(\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} \rho D_{O_2} \frac{dY}{dx}\right) - \frac{j}{2n_e F} M_{O_2} = 0$	$\frac{d}{dx}\left(\varepsilon_i^{\tau_i} \rho D_{O_2} \frac{dY}{dx}\right) = 0$	$\frac{d}{dx}\left(\rho D_{O_2} \frac{dY}{dx}\right) = 0$
Sınır Şartları	$x = l_n;$ $Y_- = Y_+$ $\varepsilon_n^{\tau_n} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_- = \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_+$ $x = l_{cl};$ $\frac{dY}{dx} = 0$	$x = l_i; \quad i = \overline{1, n-1}$ $Y_- = Y_+$ $\varepsilon_I^{\tau_I} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_- = \varepsilon_{I+1}^{\tau_{I+1}} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_+$	$x = 0;$ $Y = Y_0$ $x = l_0;$ $Y_- = Y_+$ $D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_- = \varepsilon_1^{\tau_1} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right\|_+$

4.1.2. Gaz kanalı (gc)

Eş. 4.24, gaz kanalına göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$Y^{gc} = C_1{}^{gc} x + C_2{}^{gc} \tag{4.25}$$

1. sınır şartı; $x = 0 \rightarrow Y = Y_0$



Şekil 4.1. $x = 0$ 'daki birinci sınır şartının uygulandığı model alanı

Sınır şartı Eş. 4.25'de yerine konulur:

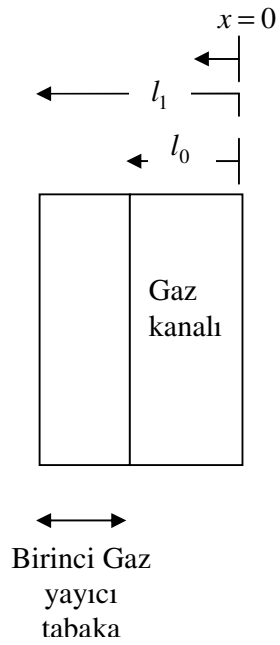
$$Y_0 = C_1{}^{gc} 0 + C_2{}^{gc} \tag{4.26}$$

ve $C_2{}^{gc}$ katsayısı belirlenir:

$$C_2{}^{gc} = Y_0 \tag{4.27}$$

2. sınır şartı;

i) $x = l_0 \rightarrow Y_- = Y_+$



Şekil 4.2. $x = l_0$'daki ikinci sınır şartının uygulandığı model alanı

Şekil 4.2'de verilen model alanına göre yukarıdaki sınır şartındaki (-) alt indisi, ara yüzeyin sağ tarafında kalan gaz kanalını, (+) alt indisi ise ara yüzeyin sol tarafında kalan birinci gaz yayıcı tabakayı ifade etmektedir. Gaz kanalı ve gaz yayıcı tabakalarının her biri için geçerli olan Eş. 4.24 kullanılarak, sınır şartı aşağıdaki gibi yazılır:

$$C_1{}^{gc} l_0 + Y_0 = C_1{}^{gdl_1} l_0 + C_2{}^{gdl_1} \tag{4.28}$$

ii) $x = l_0 \rightarrow D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right|_- = \varepsilon_1^{\tau_1} D_{O_2} \left.\frac{dY}{dx}\right|_+$

Aynı şekilde yukarıdaki sınır şartındaki (-) alt indisi gaz kanalını, (+) alt indisi ise birinci gaz yayıcı tabakayı ifade eder. Eş. 4.24'ün türevi sınır şartında yerine konulur:

$$D_{O_2} C_1{}^{gc} = \varepsilon_1^{\tau_1} D_{O_2} C_1{}^{gdl_1} \tag{4.29}$$

Eş. 4.29'daki sadeleştirme yapılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_1^{\,gc} = \varepsilon_1^{\tau_1} C_1^{\,gdl_1} \tag{4.30}$$

Eş. 4.27 ve Eş. 4.30, Eş. 4.25'de yerine konulur:

$$Y^{gc} = \varepsilon_1^{\tau_1} C_1^{\,gdl_1} x + Y_0 \tag{4.31}$$

Eş. 4.30, Eş. 4.28'de yerine konulur:

$$\varepsilon_1^{\tau_1} C_1^{\,gdl_1} l_0 + Y_0 = C_1^{\,gdl_1} l_0 + C_2^{\,gdl_1} \tag{4.32}$$

Eş. 4.32'de ortak çarpanlar paranteze alınır ve $C_2^{\,gdl_1}$ terimi yalnız bırakılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_2^{\,gdl_1} = \left(\varepsilon_1^{\tau_1} - 1\right) C_1^{\,gdl_1} l_0 + Y_0 \tag{4.33}$$

4.1.3. Gaz yayıcı tabakalar (gdl)

Modelimizde 3 tane gaz yayıcı tabaka göz önünde bulundurulmuştur. $(n = 3)$

Birinci tabaka (gdl_1)

Eş. 4.24, birinci gaz yayıcı tabakaya göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$Y^{gdl_1} = C_1^{\,gdl_1} x + C_2^{\,gdl_1} \tag{4.34}$$

Eş. 4.33, Eş. 4.34'de yerine konulur:

$$Y^{gdl_1} = C_1{}^{gdl_1} x + l_0 \left(\varepsilon_1{}^{\tau_1} - 1\right) C_1{}^{gdl_1} + Y_0 \tag{4.35}$$

Eş. 4.35'de $C_1{}^{gdl_1}$ ortak parantezine alınır:

$$Y^{gdl_1} = C_1{}^{gdl_1} \left[\left(x - l_0\right) + l_0 \varepsilon_1{}^{\tau_1} \right] + Y_0 \tag{4.36}$$

Eş. 4.36'daki köşeli parantez içindeki ifade, $\varepsilon_1{}^{\tau_1}$ terimi ile çarpılıp bölünürse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$Y^{gdl_1} = C_1{}^{gdl_1} \varepsilon_1{}^{\tau_1} \left[\frac{\left(x - l_0\right)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + l_0 \right] + Y_0 \tag{4.37}$$

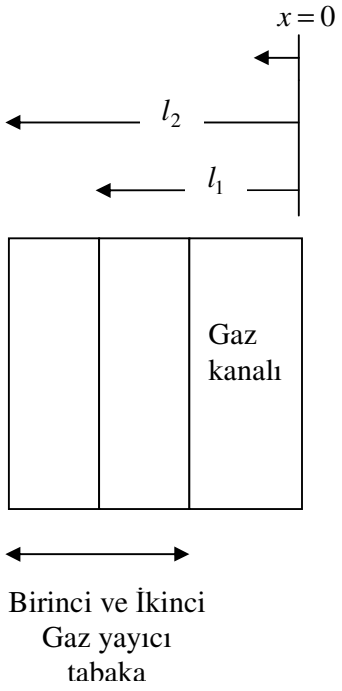
<u>İkinci tabaka (gdl_2)</u>

Eş. 4.24, ikinci gaz yayıcı tabakaya göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$Y^{gdl_2} = C_1{}^{gdl_2} x + C_2{}^{gdl_2} \tag{4.38}$$

1. sınır şartı;

$$x = l_1 \rightarrow Y^{gdl_1} = Y^{gdl_2}$$



Şekil 4.3. $x = l_1$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Eş. 4.36 ve Eş. 4.38, sınır şartında yerlerine yazılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_1^{gdl_1}\left[(l_1 - l_0) + l_0 \varepsilon_1^{\tau_1}\right] + Y_0 = C_1^{gdl_2} l_1 + C_2^{gdl_2} \tag{4.39}$$

2. sınır şartı;

$$x = l_1 \rightarrow \varepsilon_1^{\tau_1} D_{O_2} \frac{dY^{gdl_1}}{dx} = \varepsilon_2^{\tau_2} D_{O_2} \frac{dY^{gdl_2}}{dx}$$

Eş. 4.34 ve Eş. 4.38'in türevleri alınır ve sınır şartında kullanılır:

$$\varepsilon_1^{\tau_1} C_1^{gdl_1} = \varepsilon_2^{\tau_2} C_1^{gdl_2} \tag{4.40}$$

Eş. 4.40'da $C_1^{gdl_2}$ terimi yalnız bırakılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_1^{\,gdl_2} = \frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}} C_1^{\,gdl_1} \tag{4.41}$$

Eş. 4.41, Eş. 4.39'da yerine konulur:

$$C_1^{\,gdl_1}\left[(l_1 - l_0) + l_0\varepsilon_1^{\,\tau_1}\right] + Y_0 = \frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}} C_1^{\,gdl_1} l_1 + C_2^{\,gdl_2} \tag{4.42}$$

Eş. 4.42'de $C_2^{\,gdl_2}$ terimi yalnız bırakılır ve $C_1^{\,gdl_1}$ parantezine alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_2^{\,gdl_2} = \left[\left(1 - \frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}}\right) l_1 - l_0\left(1 - \varepsilon_1^{\,\tau_1}\right)\right] C_1^{\,gdl_1} + Y_0 \tag{4.43}$$

Eş. 4.41 ve Eş. 4.43, Eş. 4.38'de yerlerine konulur:

$$Y^{\,gdl_2} = \frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}} C_1^{\,gdl_1} x + \left[\left(1 - \frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}}\right) l_1 - l_0\left(1 - \varepsilon_1^{\,\tau_1}\right)\right] C_1^{\,gdl_1} + Y_0 \tag{4.44}$$

Eş. 4.44'de $C_1^{\,gdl_1}$ parantezine alınır:

$$Y^{\,gdl_2} = \left[\frac{\varepsilon_1^{\,\tau_1}}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}}(x - l_1) + (l_1 - l_0) + \varepsilon_1^{\,\tau_1} l_0\right] C_1^{\,gdl_1} + Y_0 \tag{4.45}$$

Eş. 4.45'de köşeli parantez içindeki ifade $\varepsilon_1^{\,\tau_1}$ terimi ile çarpılıp bölünürse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$Y^{\,gdl_2} = \left[\frac{(x - l_1)}{\varepsilon_2^{\,\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1^{\,\tau_1}} + l_0\right] \varepsilon_1^{\,\tau_1} C_1^{\,gdl_1} + Y_0 \tag{4.46}$$

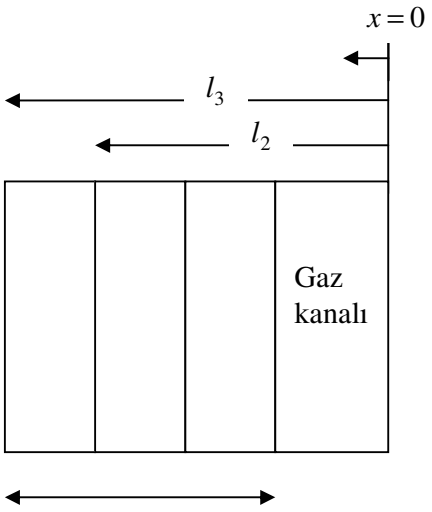
Üçüncü tabaka (gdl_3)

Eş. 4.24, üçüncü gaz yayıcı tabakaya göre aşağıdaki gibi yazılır:

$$Y^{gdl_3} = C_1{}^{gdl_3} x + C_2{}^{gdl_3} \tag{4.47}$$

1. sınır şartı;

$$x = l_2 \rightarrow Y^{gdl_2} = Y^{gdl_3}$$



Şekil 4.4. $x = l_2$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Eş. 4.45 ve Eş.4.47 sınır şartında yerlerine yazılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\left[\frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}(l_2 - l_1) + (l_1 - l_0) + \varepsilon_1{}^{\tau_1} l_0\right] C_1{}^{gdl_1} + Y_0 = C_1{}^{gdl_3} l_2 + C_2{}^{gdl_3} \tag{4.48}$$

2. sınır şartı;

$$x = l_2 \rightarrow {\varepsilon_2}^{\tau_2} D_{O_2} \frac{d{Y}^{gdl_2}}{dx} = {\varepsilon_3}^{\tau_3} D_{O_2} \frac{d{Y}^{gdl_3}}{dx}$$

Sadeleştirme yapıldıktan sonra Eş. 4.38 ve Eş. 4.47'nin türevleri alınır, sınır şartında yerlerine yazılır:

$${\varepsilon_2}^{\tau_2} {C_1}^{gdl_2} = {\varepsilon_3}^{\tau_3} {C_1}^{gdl_3} \tag{4.49}$$

Eş. 4.41, Eş. 4.49'da yerine konulur:

$${\varepsilon_2}^{\tau_2} \frac{{\varepsilon_1}^{\tau_1}}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} {C_1}^{gdl_1} = {\varepsilon_3}^{\tau_3} {C_1}^{gdl_3} \tag{4.50}$$

Eş. 4.50'de sadeleştirme yapılır ve ${C_1}^{gdl_3}$ terimi yalnız bırakılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$${C_1}^{gdl_3} = \frac{{\varepsilon_1}^{\tau_1}}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} {C_1}^{gdl_1} \tag{4.51}$$

Eş. 4.51, Eş. 4.48'de yerine konulur:

$$\left[\frac{{\varepsilon_1}^{\tau_1}}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} (l_2 - l_1) + (l_1 - l_0) + {\varepsilon_1}^{\tau_1} l_0 \right] {C_1}^{gdl_1} + Y_0 = \frac{{\varepsilon_1}^{\tau_1}}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} {C_1}^{gdl_1} l_2 + {C_2}^{gdl_3} \tag{4.52}$$

Eş. 4.52'de ${C_2}^{gdl_3}$ terimi yalnız bırakılır ve ${C_1}^{gdl_1}$ parantezine alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_2{}^{gdl_3} = \left[\frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}(l_2 - l_1) - \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} l_2 + (l_1 - l_0) + \varepsilon_1{}^{\tau_1} l_0 \right] C_1{}^{gdl_1} + Y_0 \tag{4.53}$$

Eş. 4.51 ve Eş. 4.53, Eş. 4.47'de yerlerine konulur:

$$Y^{gdl_3} = \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} C_1{}^{gdl_1} x + \left[\frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}(l_2 - l_1) - \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} l_2 + (l_1 - l_0) + \varepsilon_1{}^{\tau_1} l_0 \right] C_1{}^{gdl_1} + Y_0 \tag{4.54}$$

Eş. 4.54'de $C_1{}^{gdl_1}$ parantezine alınır:

$$Y^{gdl_3} = \left[\frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + \varepsilon_1{}^{\tau_1} l_0 \right] C_1{}^{gdl_1} + Y_0 \tag{4.55}$$

Eş. 4.55'de köşeli parantez içindeki ifade $\varepsilon_1{}^{\tau_1}$ terimi ile çarpılıp bölünürse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$Y^{gdl_3} = \left[\frac{(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + l_0 \right] \varepsilon_1{}^{\tau_1} C_1{}^{gdl_1} + Y_0 \tag{4.56}$$

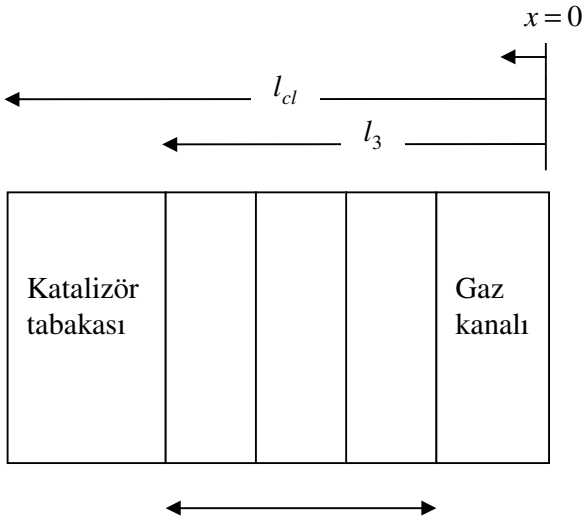
4.1.4. Katalizör tabakası (cl)

Eş. 4.22 lineer, homojen ve sabit katsayılı ikinci mertebeden bir adi diferansiyel eşitliktir. Genel çözümü aşağıdaki gibidir:

$$Y^{cl} = C_1{}^{cl} e^{mx} + C_2{}^{cl} e^{-mx} \tag{4.57}$$

1. sınır şartı;

i) $x = l_3 \rightarrow Y^{gdl_3} = Y^{cl}$



Şekil 4.5. $x = l_3$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Eş. 4.56 ve Eş. 4.57 sınır şartında yerlerine yazılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\left[\frac{(l_3 - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + l_0\right]\varepsilon_1{}^{\tau_1} C_1{}^{gdl_1} + Y_0 = C_1{}^{cl} e^{ml_3} + C_2{}^{cl} e^{-ml_3} \tag{4.58}$$

Eş. 4.58'deki köşeli parantez içindeki ifade eşdeğer reaktif yolu olarak tanımlanır. Oksijenin gaz kanalından $(x = 0)$, katalizör tabakası-gaz yayıcı tabaka ara yüzeyine $(x = l_3)$ hareketi için gerekli olan eşdeğer yol uzunluğudur. Aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$l_{eq} = l_0 + \sum_{i=1}^{n=3} \frac{(l_i - l_{i-1})}{\varepsilon_i{}^{\tau_i}} \tag{4.59}$$

Eş. 4.59, Eş. 4.58'de yerine konulur:

$$l_{eq}\varepsilon_1{}^{\tau_1} C_1{}^{gdl_1} + Y_0 = C_1{}^{cl} e^{ml_3} + C_2{}^{cl} e^{-ml_3} \tag{4.60}$$

Eş. 4.59'daki $\sum_{i=1}^{n=3} \frac{(l_i - l_{i-1})}{\varepsilon_i^{\tau_i}}$ terimi eşdeğer gaz yayıcı kalınlığı olarak tanımlanır ve gaz yayıcı tabakada bulunan sıvı su miktarı ile ters orantılıdır. Eğer herhangi bir gaz yayıcı tabakanın gözenekliliği sıfır ise (tabakadaki gözenekler tamamen suyla dolu), eşdeğer gaz yayıcı kalınlığı sonsuz olur ve oksijen katalizör tabakasına asla ulaşamaz. Eşdeğer gaz yayıcı kalınlığı, daha ince gaz yayıcı tabakaların genel olarak beklenildiği gibi daha iyi performansları gerektiği biçimde sağlayamama nedenlerini açıklayarak, gerçek gaz yayıcı kalınlığına göre daha iyi bir gaz yayıcı tabaka tanımı sağlar [22].

ii) $x = l_3 \rightarrow \varepsilon_3^{\tau_3} D_{O_2} \frac{dY^{gdl_3}}{dx} = \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} D_{O_2} \frac{dY^{cl}}{dx}$

Eş. 4.47 ve Eş. 4.57'nin türevleri alınır ve yukarıdaki sınır şartına yerleştirilir:

$$\varepsilon_3^{\tau_3} C_1^{gdl_3} = \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} \left(m C_1^{cl} e^{ml_3} - m C_2^{cl} e^{-ml_3} \right) \tag{4.61}$$

Eş. 4.51, Eş. 4.61'de yerine konulur:

$$\varepsilon_3^{\tau_3} \frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_3^{\tau_3}} C_1^{gdl_1} = \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \left(C_1^{cl} e^{ml_3} - C_2^{cl} e^{-ml_3} \right) \tag{4.62}$$

Eş. 4.62'de sadeleştirme yapılır ve parantez içindeki ifade yalnız bırakılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}} \cdot \frac{C_1^{gdl_1}}{m} = \left(C_1^{cl} e^{ml_3} - C_2^{cl} e^{-ml_3} \right) \tag{4.63}$$

Eş. 4.60 ve Eş. 4.63 taraf tarafa toplanır:

$$\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{C_1^{gdl_1}}{m}+l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}C_1^{gdl_1}+Y_0=2C_1^{cl}e^{ml_3} \tag{4.64}$$

Eş. 4.64'de $C_1^{gdl_1}$ parantezine alınır ve C_1^{cl} yalnız bırakılır:

$$C_1^{cl}=\frac{C_1^{gdl_1}}{2e^{ml_3}}\left(l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}+\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{1}{m}\right)+\frac{Y_0}{2e^{ml_3}} \tag{4.65}$$

Eş. 4.65, Eş. 4.60'da yerine konulur:

$$l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}C_1^{gdl_1}+Y_0=\left[\frac{C_1^{gdl_1}}{2e^{ml_3}}\left(l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}+\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{1}{m}\right)+\frac{Y_0}{2e^{ml_3}}\right]e^{ml_3}+C_2^{cl}e^{-ml_3} \tag{4.66}$$

Eş. 4.66'da ortak çarpanlar paranteze alınır ve C_2^{cl} terimi yalnız bırakılır:

$$C_2^{cl}=\frac{1}{e^{-ml_3}}\left\{l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}C_1^{gdl_1}+Y_0-\frac{1}{2}\left[C_1^{gdl_1}\left(l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}+\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{1}{m}\right)+Y_0\right]\right\} \tag{4.67}$$

Eş. 4.67'de köşeli parantez açılır ve işlemler yapılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_2^{cl}=\frac{1}{2e^{-ml_3}}\left\{l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}C_1^{gdl_1}+Y_0-\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{C_1^{gdl_1}}{m}\right\} \tag{4.68}$$

Eş. 4.65 ve Eş. 4.68, Eş. 4.57'de yerine konulur.

$$Y^{cl}=\left[\frac{C_1^{gdl_1}}{2e^{ml_3}}\left(l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}+\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{1}{m}\right)+\frac{Y_0}{2e^{ml_3}}\right]e^{mx}+$$
$$+\frac{1}{2e^{-ml_3}}\left\{l_{eq}\varepsilon_1^{\tau_1}C_1^{gdl_1}+Y_0-\frac{\varepsilon_1^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}}.\frac{C_1^{gdl_1}}{m}\right\}e^{-mx} \tag{4.69}$$

Eş. 4.69'da parantezler açılırsa eşitlik aşağıdaki hale dönüşür:

$$Y^{cl} = \left[\frac{C_1{}^{gdl_1} l_{eq} \varepsilon_1{}^{\tau_1}}{2e^{ml_3}} + \frac{C_1{}^{gdl_1} \varepsilon_1{}^{\tau_1}}{2e^{ml_3} \varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m} + \frac{Y_0}{2e^{ml_3}} \right] e^{mx} + \\ + \left[\frac{l_{eq} \varepsilon_1{}^{\tau_1} C_1{}^{gdl_1}}{2e^{-ml_3}} + \frac{Y_0}{2e^{-ml_3}} - \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1} C_1{}^{gdl_1}}{2e^{-ml_3} m \varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}} \right] e^{-mx} \qquad (4.70)$$

Eş. 4.70'de ortak çarpanlar paranteze alınır ve eşitlik düzenlenir:

$$Y^{cl} = C_1{}^{gdl_1} l_{eq} \varepsilon_1{}^{\tau_1} \left(\frac{e^{mx}}{2e^{ml_3}} + \frac{e^{-mx}}{2e^{-ml_3}} \right) + Y_0 \left(\frac{e^{mx}}{2e^{ml_3}} + \frac{e^{-mx}}{2e^{-ml_3}} \right) + \frac{C_1{}^{gdl_1} \varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m} \left(\frac{e^{mx}}{2e^{ml_3}} - \frac{e^{-mx}}{2e^{-ml_3}} \right) \qquad (4.71)$$

Eş. 4.71'de parantez içindeki ifadelerde paydalar, paylara önlerine eksi işareti alarak alınır ve paydalardaki 2 çarpanı parantez dışına alınır:

$$Y^{cl} = \frac{1}{2} \left[e^{m(x-l_3)} + e^{-m(x-l_3)} \right] C_1{}^{gdl_1} l_{eq} \varepsilon_1{}^{\tau_1} + \frac{1}{2} \left[e^{m(x-l_3)} + e^{-m(x-l_3)} \right] Y_0 + \\ + \frac{1}{2} \left[e^{m(x-l_3)} - e^{-m(x-l_3)} \right] \frac{C_1{}^{gdl_1} \varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m} \qquad (4.72)$$

Eş. 4.72'de köşeli parantez içindeki ifadeler sinüs ve cosinüs açılımı tanımlarına göre yazılır ve $C_1{}^{gdl_1}$ ortak parantezine alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

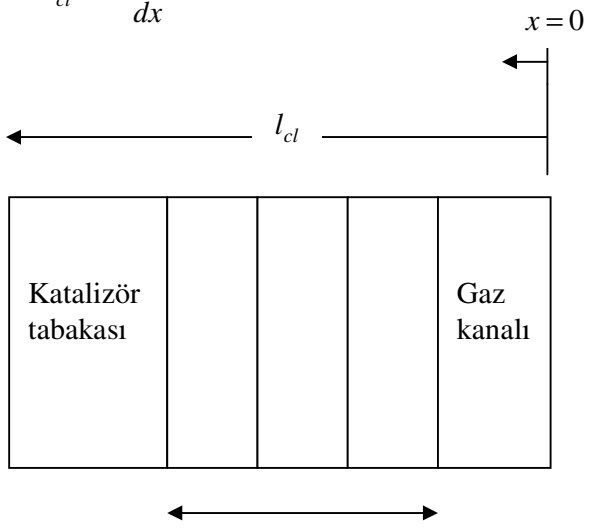
$$Y^{cl} = C_1{}^{gdl_1} \left\{ l_{eq} \varepsilon_1{}^{\tau_1} \cosh\left[m(x-l_3)\right] + \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m} \sinh\left[m(x-l_3)\right] \right\} + Y_0 \cosh\left[m(x-l_3)\right] \qquad (4.73)$$

Eş. 4.73, üç gaz yayıcı tabaka kabulüne göre elde edilmiştir. Gaz yayıcı tabaka sayısı " n " olarak tanımlanırsa, katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri dağılımını ifade eden genel eşitlik elde edilir:

$$Y^{cl} = C_1{}^{gdl_1}\left\{ l_{eq}\varepsilon_1{}^{\tau_1}\cosh[m(x-l_n)] + \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m}\sinh[m(x-l_n)]\right\} + Y_0\cosh[m(x-l_n)] \qquad (4.74)$$

2. sınır şartı;

$$x = l_{cl} \rightarrow \frac{dY^{cl}}{dx} = 0$$



Şekil 4.6. $x = l_{cl}$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Eş. 4.74'ün türevi alınır ve yukarıdaki sınır şartında yerine konulur:

$$C_1{}^{gdl_1} l_{eq}\varepsilon_1{}^{\tau_1} m\sinh[m(l_{cl}-l_n)] + Y_0 m\sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \frac{C_1{}^{gdl_1}\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}}\cosh[m(l_{cl}-l_n)] = 0 \qquad (4.75)$$

Eş. 4.75'de $C_1{}^{gdl_1}$ parantezine alınır ve Y_0 bulunan kısım diğer tarafa atılır:

$$C_1{}^{gdl_1}\left\{ l_{eq}\varepsilon_1{}^{\tau_1} m\sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \frac{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}{\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}}\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\} = -Y_0 m\sinh[m(l_{cl}-l_n)] \qquad (4.76)$$

Eş. 4.76'da büyük parantez içindeki terimlerin paydaları eşitlenir ve ortak çarpanlar paranteze alınır. Daha sonra $C_1^{gdl_1}$ terimi yalnız bırakılır:

$$C_1^{gdl_1} = \frac{-Y_0 \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\varepsilon_1^{\tau_1}\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}} \tag{4.77}$$

Eş. 4.77, Eş. 4.31'de yerine yazılır:

$$Y^{gc} = \varepsilon_1^{\tau_1}\left\{\frac{-Y_0 \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\varepsilon_1^{\tau_1}\left\langle l_{eq}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\rangle}\right\} x + Y_0 \tag{4.78}$$

Eş. 4.78'de sadeleştirme yapılır ve paydalar eşitlenir:

$$Y^{gc} = \frac{Y_0\left\langle l_{eq}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\rangle - xY_0\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + l_{eq}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \tag{4.79}$$

Eş. 4.79'da Y_0 ve sinüslü ifadeler paranteze alınır ve gaz kanalındaki oksijen kütle kesri dağılımının x'e bağlı değişimini ifade eden bağıntı elde edilir:

$$Y^{gc}(x) = Y_0 \frac{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m(l_{eq}-x) Y_0 \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \qquad 0 \le x \le l_0 \tag{4.80}$$

Eş. 4.77, Eş. 4.37'de yerine yazılır:

$$Y^{gdl_1} = \left\langle \frac{-Y_0 \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\varepsilon_1^{\tau_1}\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}} \right\rangle \varepsilon_1^{\tau_1}\left[\frac{(x-l_0)}{\varepsilon_1^{\tau_1}} + l_0\right] + Y_0 \tag{4.81}$$

Eş. 4.81'de $\varepsilon_1^{\tau_1}$ terimi sadeleştirilir ve paydalar eşitlenir:

$$Y^{gdl_1} = \frac{Y_0 \left\langle l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)] \right\rangle}{l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]} + \\ + \frac{-Y_0 {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \left[\frac{(x-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} + l_0 \right] \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]} \qquad (4.82)$$

Eş. 4.82'de paydaki sinüslü ifadeler ortak paranteze alınır:

$$Y^{gdl_1} = Y_0 \frac{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \left[l_{eq} - \left(\frac{(x-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} + l_0 \right) \right] \sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \qquad (4.83)$$

Eş. 4.83'deki $\left[l_{eq} - \left(\frac{(x-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} + l_0 \right) \right]$ terimi için A_1 tanımı yapılır ve l_{eq} terimi için Eş. 4.59 kullanılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_1 = l_0 + \sum_{i=1}^{n=3} \frac{(l_i - l_{i-1})}{{\varepsilon_i}^{\tau_i}} - \frac{(x-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} - l_0 \qquad (4.84)$$

Eş. 4.84'de l_0'lı terimler birbirini götürür. Toplam sembolü olan terim açılır:

$$A_1 = \left[\frac{(l_3-l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2-l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} + \frac{(l_1-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} \right] - \frac{(x-l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} \qquad (4.85)$$

Eş. 4.85'de paydasında ${\varepsilon_1}^{\tau_1}$ olan terimler birbirinden çıkarılır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_1 = \left[\frac{(l_3-l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2-l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} + \frac{(l_1-x)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} \right] \qquad (4.86)$$

Eş. 4.77, Eş. 4.46'da yerine yazılır:

$$Y^{gdl_2}=\left[\frac{(x-l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}+\frac{(l_1-l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}+l_0\right]\varepsilon_1{}^{\tau_1}\frac{-Y_0\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]+\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}}+Y_0 \tag{4.87}$$

Eş. 4.87'de $\varepsilon_1{}^{\tau_1}$ terimi sadeleştirilir ve paydalar eşitlenir:

$$Y^{gdl_2}=\frac{Y_0\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]+\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}}{\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]+\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}}+$$
$$+\frac{-Y_0\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\left[\frac{(x-l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}+\frac{(l_1-l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}+l_0\right]}{\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]+\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}} \tag{4.88}$$

Eş. 4.88'de paydaki sinüslü ifadeler ortak paranteze alınır:

$$Y^{gdl_2}=Y_0\frac{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]+\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\left\{l_{eq}-\left[\frac{(x-l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}+\frac{(l_1-l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}+l_0\right]\right\}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}}m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]+\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\right\}} \tag{4.89}$$

Eş. 4.89'da bulunan $\left\{l_{eq}-\left[\frac{(x-l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}+\frac{(l_1-l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}+l_0\right]\right\}$ terimi için A_2 tanımı yapılır ve l_{eq} terimi için Eş. 4.59 kullanılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_2=l_0+\sum_{i=1}^{n=3}\frac{(l_i-l_{i-1})}{\varepsilon_i{}^{\tau_i}}-\frac{(x-l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}-\frac{(l_1-l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}-l_0 \tag{4.90}$$

Eş. 4.90'da l_0'lı terimler birbirini götürür. Toplam sembolü olan terim açılır:

$$A_2 = \left[\frac{(l_3 - l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} \right] - \frac{(x - l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} - \frac{(l_1 - l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} \tag{4.91}$$

Eş. 4.91'de toplama işleminde $\frac{(l_1 - l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}}$ terimi yok olur. Paydasında ${\varepsilon_2}^{\tau_2}$ olan terimler ortak paranteze alınır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_2 = \left[\frac{(l_3 - l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - x)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} \right] \tag{4.92}$$

Eş. 4.77, Eş. 4.56'da yerine yazılır:

$$Y^{gdl_3} = \left[\frac{(x - l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} + l_0 \right] {\varepsilon_1}^{\tau_1} \cdot \left\langle \frac{-Y_0 {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)]}{{\varepsilon_1}^{\tau_1} \left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}} \right\rangle + Y_0 \tag{4.93}$$

Eş. 4.93'de ${\varepsilon_1}^{\tau_1}$ terimi sadeleştirilir ve paydalar eşitlenir:

$$Y^{gdl_3} = \frac{Y_0 \left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}}{\left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}} + + \frac{-Y_0 {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] \left[\frac{(x - l_2)}{{\varepsilon_3}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{{\varepsilon_2}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{{\varepsilon_1}^{\tau_1}} + l_0 \right]}{\left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}} \tag{4.94}$$

Eş. 4.94'de paydaki sinüslü ifadeler ortak paranteze alınır:

$$Y^{gdl_3} = \frac{Y_0 \cosh[m(l_{cl} - l_n)]}{\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)]\right\}} + \\ + \frac{Y_0 \varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \left[l_{eq} - \left(\frac{(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + l_0 \right) \right] \sinh[m(l_{cl} - l_n)]}{\left\{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)]\right\}} \qquad (4.95)$$

Eş. 4.95'deki $\left[l_{eş} - \left(\frac{(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} + l_0 \right) \right]$ için A_3 tanımı yapılır ve l_{eq} terimi için Eş. 4.59 kullanılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_3 = l_0 + \sum_{i=1}^{n=3} \frac{(l_i - l_{i-1})}{\varepsilon_i{}^{\tau_i}} - \frac{(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} - \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} - \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} - l_0 \qquad (4.96)$$

Eş. 4.96'da l_0 'lı terimler birbirini götürür. Toplam sembolü olan terim açılır:

$$A_3 = \left[\frac{(l_3 - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} + \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} + \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} \right] - \frac{(x - l_2)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} - \frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}} - \frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}} \qquad (4.97)$$

Eş. 4.97'de toplama ve çıkarma işlemleri sonucunda $\frac{(l_1 - l_0)}{\varepsilon_1{}^{\tau_1}}$ ve $\frac{(l_2 - l_1)}{\varepsilon_2{}^{\tau_2}}$ terimleri yok olur. Paydasında $\varepsilon_3{}^{\tau_3}$ olan terimler ortak paranteze alınır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$A_3 = \frac{(l_3 - x)}{\varepsilon_3{}^{\tau_3}} \qquad (4.98)$$

A_1 , A_2 ,ve A_3 terimleri dikkate alınarak aşağıdaki genelleme yapılır:

$$A_i = \left(\sum_{j=i+1}^{n} \frac{l_j - l_{j-1}}{{\varepsilon_j}^{\tau_j}} + \frac{l_i - x}{{\varepsilon_i}^{\tau_i}} \right) \qquad i = \overline{1,n} \tag{4.99}$$

Eş. 4.99'daki genelleştirme kullanılarak gaz yayıcı tabakalardaki oksijen kütle kesri dağılımının x'e bağlı değişimini ifade eden bağıntı elde edilir:

$$Y^{gdl_i}(x) = Y_0 \frac{\cosh[m(l_{cl} - l_n)] + {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \left(\sum_{j=i+1}^{n} \frac{l_j - l_{j-1}}{{\varepsilon_j}^{\tau_j}} + \frac{l_i - x}{{\varepsilon_i}^{\tau_i}} \right) \sinh[m(l_{cl} - l_n)]}{\cosh[m(l_{cl} - l_n)] + {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl} - l_n)]}$$

$$l_{i-1} \le x \le l_i \qquad i = \overline{1,n} \tag{4.100}$$

Eş. 4.77, Eş. 4.74'de yerine yazılarak, katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri dağılımının x'e bağlı değişimini ifade eden bağıntı elde edilir:

$$Y^{cl} = \frac{-Y_0 {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)]}{{\varepsilon_1}^{\tau_1} \left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}} \cdot$$
$$\cdot \left\{ {\varepsilon_1}^{\tau_1} \left(\frac{{\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \cosh[m(x - l_n)] + \sinh[m(x - l_n)]}{{\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m} \right) \right\} + Y_0 \cosh[m(x - l_n)] \tag{4.101}$$

Eş. 4.101'de ${\varepsilon_1}^{\tau_1}$, ${\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}}$ ve m terimleri sadeleşir:

$$Y^{cl} = \frac{-Y_0 \sinh[m(l_{cl} - l_n)] \left\{ {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \cosh[m(x - l_n)] + \sinh[m(x - l_n)] \right\}}{\left\{ l_{eq} {\varepsilon_{cl}}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl} - l_n)] + \cosh[m(l_{cl} - l_n)] \right\}} + Y_0 \cosh[m(x - l_n)] \tag{4.102}$$

Eş. 4.102'de paydalar eşitlenir:

$$Y^{cl} = \frac{-Y_0 \sinh[m(l_{cl}-l_n)]\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \cosh[m(x-l_n)] - Y_0 \sinh[m(l_{cl}-l_n)]\sinh[m(x-l_n)]}{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]} +$$

$$+ \frac{Y_0 \cosh[m(x-l_n)] l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + Y_0 \cosh[m(x-l_n)]\cosh[m(l_{cl}-l_n)]}{l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)] + \cosh[m(l_{cl}-l_n)]} \tag{4.103}$$

Eş. 4.103'de toplama çıkarma işlemi sonucu paydaki iki terim birbirini götürür. Y_0 ortak çarpan olarak eşitliğin başına alınır ve eşitlik aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$Y^{cl} = Y_0 \frac{\cosh[m(x-l_n)]\cosh[m(l_{cl}-l_n)] - \sinh[m(l_{cl}-l_n)]\sinh[m(x-l_n)]}{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + l_{eq}\varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m \sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \tag{4.104}$$

Eş. 4.104'de cosinüs fark formülünden yararlanılır ve katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri dağılımının x'e bağlı değişimini ifade eden bağıntı elde edilir:

$$Y^{cl}(x) = Y_0 \frac{\cosh[m(l_{cl}-x)]}{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + \varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \qquad l_n \le x \le l_{cl} \tag{4.105}$$

İç verim faktörü (Θ), gerçek reaksiyon hızının, yaygın olarak katalizör tabakası-gaz yayıcı ara yüzeyinde $[Y = Y(l_n)]$ olmak üzere, tüm katalizör tabakasının oksijen derişimine maruz kalmasının sonucu olarak oluşabilecek reaksiyon hızına oranı olarak tanımlanır. İç verim faktörü katalizör tabakası içindeki reaksiyon ve difüzyon sınırlamalarının izafi önemini gösterir. Özellikle birinci dereceden reaksiyonlar için iç verim faktörü, katalizör tabakasındaki reaktif kütle kesri ortalama değerinin, katalizör tabakası-gaz yayıcı ara yüzeyindeki değerine oranına eşittir.

$$\Theta = \frac{\overline{Y}\Big|_{l_n}^{l_{cl}}}{Y(l_n)} = \frac{\tanh[m(l_{cl}-l_n)]}{m(l_{cl}-l_n)} \tag{4.106}$$

İç verim faktörünün katalizör tabakasının aktif kısmının kalınlığı için de bir tahmin belirttiği daha sonra gösterilecektir.

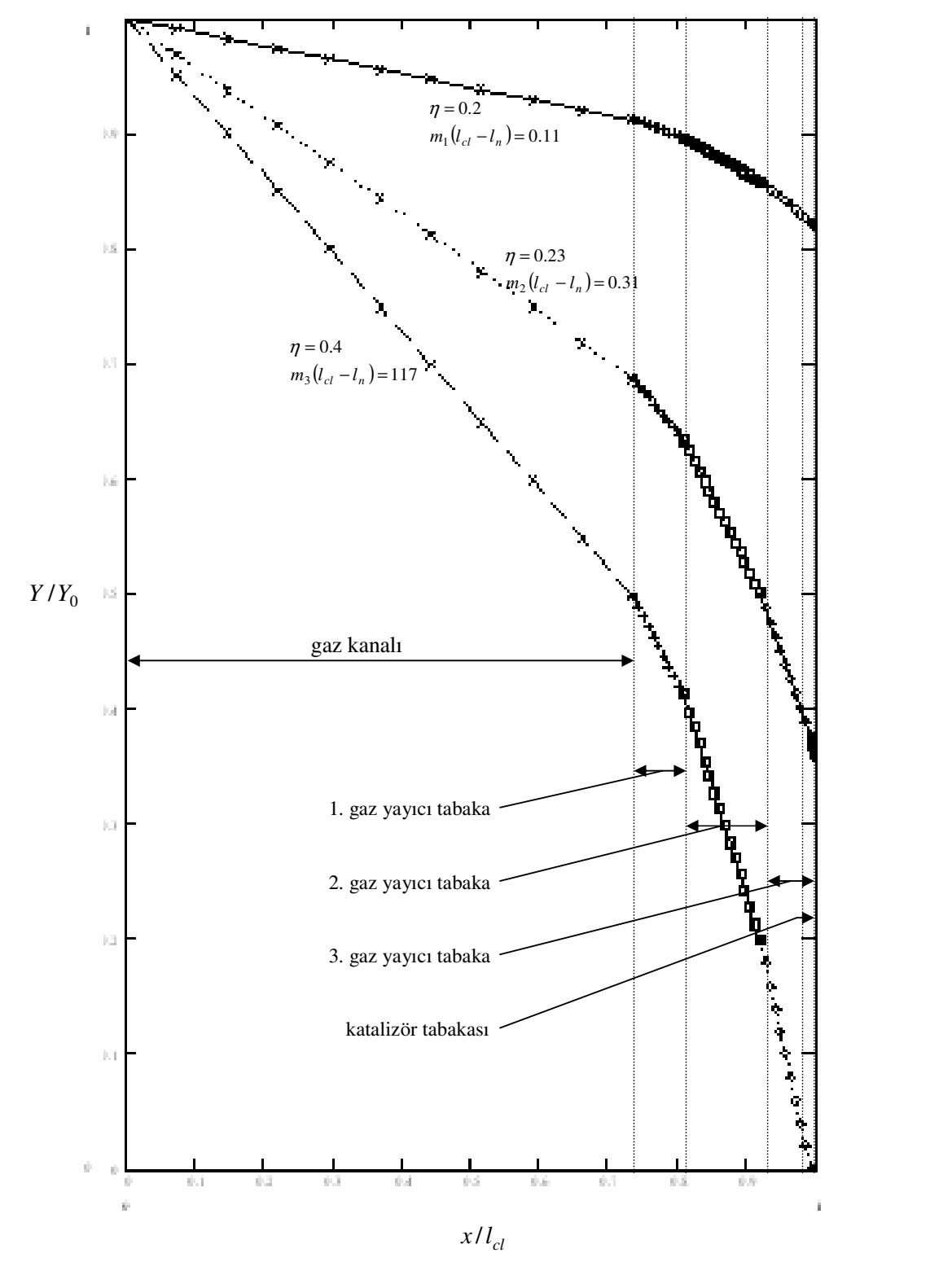
Toplam verim faktörü (Ω), toplam difüzyon sınırlamasının (gaz kanalı, gaz yayıcı ve katalizör tabakasındaki) ve katalizör tabakasındaki reaksiyon sınırlamasının izafi önemini gösterir. Gerçek reaksiyon hızının, yaygın olarak sınırda $(Y = Y_0)$ olmak üzere tüm katalizör tabakasının oksijen derişimine maruz kalmasının sonucu olarak oluşabilecek reaksiyon hızına oranı olarak tanımlanır.

$$\Omega = \frac{\overline{Y}\Big|_{l_n}^{l_{cl}}}{Y_0} = \frac{\dfrac{\sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]}{m\left(l_{cl} - l_n\right)}}{\cosh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]} = \frac{\Theta}{1 + \Theta m^2 \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}\left(l_{cl} - l_n\right)} \tag{4.107}$$

Eş. 4.106 ve Eş. 4.107 tanımlamalarıyla birlikte katalizör tabakası-gaz yayıcı ara yüzeyindeki oksijen kütle kesri için ifade aşağıdaki gibi olur:

$$Y\left(l_n\right) = Y_0 \frac{\Omega}{\Theta} \tag{4.108}$$

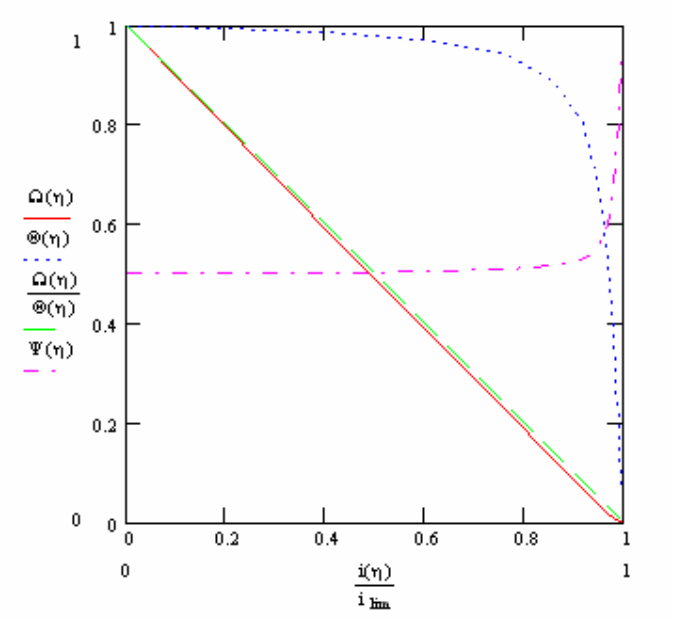
Bu yüzden verim faktörlerinin oranı, iç difüzyon sınırlamalarının bir ölçüsüdür.



Şekil 4.7. Model alanı boyunca oksijen kütle kesri dağılımı

Şekil 4.7, katot boyunca Çizelge 4.2'de bulunan temel durum şartları ve farklı yüzey aşırı-potansiyeli değerleri kullanılarak Eş. 4.80, Eş. 4.100 ve Eş. 4.105'den elde edilmiş olan oksijen kütle kesri profillerini göstermektedir. Gerçek bir yakıt hücresinde, Y_0'ın değeri sabit bir sınır değeri olmasından ziyade hem gaz kanalı boyunca pozisyonla, hem de elektrokimyasal reaksiyon şiddetiyle değişir. Fakat bir boyutlu modelde, Y_0 değerini etkileyen bu faktörler dikkate alınmayabilir. Şekil 4.7 Thiele modülünün küçük değerlerinde tüm reaksiyonun katalizör tabakasındaki yüzey kinetiğiyle kontrol edildiğini gösterirken, yüksek değerlerinde ise difüzyonla kontrol edildiğini gösterir.

Şekil 4.8, temel durum şartları için Ω, Θ ve Ω/Θ oranının, $\left(1-\frac{\Omega}{\Theta}\right)$'e göre değişimini göstermektedir. $\left(1-\frac{\Omega}{\Theta}\right)$ teriminin, i/i_{lim} oranını temsil ettiği daha sonradan gösterilecektir.



Şekil 4.8. Özel fonksiyonlar

Çizelge 4.2. Temel durum şartlarında parametre değerleri [8]

Parametre	Sembol	Değeri
Sıcaklık, K	T	333
Basınç, Pa	p	303975
Reaksiyon hızı sabiti, $\frac{kmol}{m^3 s}$	k	$1{,}5*10^{-5}$
Oksijen kütle kesri, $(x=0)$	Y_0	0,17
Gaz kanalı uzunluğu, m	l_0	$1{,}0*10^{-3}$
Gaz yayıcı tabaka sayısı	n	3
Birinci gaz yayıcı tabaka kalınlığı, m	$l_1 - l_0$	$1{,}0*10^{-4}$
İkinci gaz yayıcı tabaka kalınlığı, m	$l_2 - l_1$	$1{,}5*10^{-4}$
Üçüncü gaz yayıcı tabaka kalınlığı, m	$l_3 - l_2$	$1{,}0*10^{-4}$
Birinci gaz yayıcı tabakanın efektif gözenekliliği	ε_1	0,7
Birinci gaz yayıcı tabakanın bükümlülük faktörü	τ_1	1,5
İkinci gaz yayıcı tabakanın efektif gözenekliliği	ε_2	0,5
İkinci gaz yayıcı tabakanın bükümlülük faktörü	τ_2	1,5
Üçüncü gaz yayıcı tabakanın efektif gözenekliliği	ε_3	0,4
Üçüncü gaz yayıcı tabakanın bükümlülük faktörü	τ_3	1,5
Katalizör tabakası kalınlığı, m	$l_{cl} - l_3$	$1{,}0*10^{-5}$
Katalizör tabakasının efektif gözenekliliği	ε_{cl}	0,2
Katalizör tabakasının bükümlülüğü	τ_{cl}	1,5

Çizelge 4.2. (Devam) Temel durum şartlarında parametre değerleri [8]

Katalizör tabakasındaki iyon tutucu bölümünün hacmi	ε	0,136
Katalizör tabakasındaki iyon tutucunun bükümlülük faktörü	τ_{ion}	1,5
Membran kalınlığı, m	$l_m - l_{cl}$	$5{,}0*10^{-5}$
Katot katalizör tabakasındaki iyon tutucu su miktarı	λ_c	14
Anot-membran ara yüzeyindeki iyon tutucu su miktarı	λ_a	10
İkili difüzyon katsayıları sabitleri	a	
Su-oksijen		$3{,}640*10^{-4}$
Su-nitrojen		$3{,}640*10^{-4}$
Oksijen-nitrojen		$2{,}745*10^{-4}$
Su-hidrojen		$3{,}640*10^{-4}$
İkili difüzyon katsayıları üsleri	b	
Su-oksijen		2,334
Su-nitrojen		2,334
Oksijen-nitrojen		1,823
Su-hidrojen		2,334
Kritik sıcaklık, K	T_{cr}	
Su		647,3
Oksijen		154,4
Nitrojen		126,2
Kritik basınç, atm	p_{cr}	
Su		221,2
Oksijen		49,7
Nitrojen		33,5

4.2. Membran Faz Potansiyeli İçin Çözüm

Membran faz potansiyeli, yüzey aşırı potansiyeli ile elektronik olarak iletken karbon potansiyeli arasındaki farkı tanımlar. Membran faz potansiyeli için membranda kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d}{dx}\left(\sigma\frac{d\Phi}{dx}\right)=0 \tag{4.109}$$

Φ : Membran faz potansiyeli, V

σ : İyon tutucunun iyonik iletkenliği, Ω/m

Membran faz potansiyeli için katalizör tabakasında kullanılan eşitlik ise aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d}{dx}\left(\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma\frac{d\Phi}{dx}\right)=j \tag{4.110}$$

Eş. 4.110'da bulunan ε ve τ_{ion} terimleri sırasıyla, katalizör tabakasındaki iyon tutucunun hacim kesri ve bükümlük faktörüdür.

4.2.1. Sınır şartları

1. Gaz yayıcı ve katalizör tabakası arasındaki ara yüzeyde $\left(x=l_n\right)$ protonlar katalizör tabakasından ayrılmazlar.

$$\frac{d\Phi}{dx}=0 \tag{4.111}$$

2. Katalizör tabakası ve membran arasındaki ara yüzeyde $\left(x=l_{cl}\right)$ potansiyel ve proton akısının her ikiside korunur.

$$\Phi_{-} = \Phi_{+} \tag{4.112}$$

$$\varepsilon^{\tau_{ion}} \left.\frac{d\Phi}{dx}\right|_{-} = \left.\frac{d\Phi}{dx}\right|_{+} \tag{4.113}$$

3. Membran ve anot arasındaki ara yüzeyde $(x = l_m)$ potansiyel sıfırdır.

$$\Phi = 0 \tag{4.114}$$

Membran iyonik iletkenliği (σ) deneysel olarak elde edilmiş ifadeden hesaplanabilir[23].

$$\sigma = (0{,}5139\lambda - 0{,}326)\exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{4.115}$$

Ara yüzeydeki membran su miktarı (λ), su buharı aktivitesinin bir fonksiyonudur ve Nafion117 için ölçülmüştür [23].

$$\lambda = 0{,}043 + 17{,}81\left(\frac{M}{M_W}.\frac{p}{p_W^{sat}}Y_W\right) - 39{,}85\left(\frac{M}{M_W}.\frac{p}{p_W^{sat}}Y_W\right)^2 + 36\left(\frac{M}{M_W}.\frac{p}{p_W^{sat}}Y_W\right)^3 \tag{4.116}$$

Ayrıca λ değerinin, membranın kaynama sıcaklığındaki sıvı suyla temasa geçmesi halinde 16.8, $80^{\circ}C$'deki suyla teması halinde ise 22'ye kadar çıkabildiği görülmüştür [23].

Eğer katot girişinden önce hava tamamen doymuşsa, su buharı aktivitesi her yerde bire eşit olur. Bu koşullar altında, katot katalizör tabakasında üretilen su sadece sıvı fazda olacaktır ve membranın katot tarafında su kaybetmesi olanaksızdır. Suyu emmeyen Teflon [poly(tetrafluoroethylene),PTFE] miktarı, su molekülleri ve gözenek duvarları arasındaki maksimum temas açısını belirleyerek su moleküllerinin

yüzey gerilimini artırır ve sürekli bir sıvı tabakasının oluşumunu engeller (taşma). Katalizör tabakası içinde iyon tutucudaki su derişimi, iyon tutucuyla temas halinde olan sıvı su miktarının sürekli olması gerektiği halde aralıklı olması nedeniyle üniform olmayabilir. Bununla birlikte makro-homojen modelde, katalizör tabakasının bileşenlerinin tamamının yanı sıra sıvı suyun da düzgün olarak yayıldığı kabul edilebilir. Bu durumda, katalizör tabakası içerisinde iyon tutucudaki su miktarı sabit kabul edilebilir. Bu değer iyon tutucunun sıvı suyla temasa geçtiği anda ölçülen değere tekabül eder veya bu değerle iyon tutucunun doymuş su buharıyla temasa geçtiği anda ölçülen değerin ortalamasını alınabilir. Bu yüzden Eş. 4.110 linerize edilebilir. Anottaki membran su miktarı, katottakinden belirgin biçimde farklıdır ve membran boyunca sabit iyonik iletkenlik kabulü artık uygun değildir.

Literatürde PEM yakıt hücrelerindeki su miktarı ile ilgili birkaç deneysel model mevcuttur [23-25]. Fakat bu modeller, anottan katoda, gerektiği gibi aynı su derişimi profillerine ulaşamazlar. Membran iyonik iletkenliği profili için bu modellerden birini seçmektense Eş. 4.109 ve Eş. 4.110 için çözümler en genel biçimde türetilir. Çizelge 4.3'de ise özel çözümler gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Membran su miktarı (λ) için özel çözümler [8],

$$A = 0{,}5139\exp\left[1268\left(1/303 - 1/T\right)\right]$$

Model	λ	l_{eqMEA}
Sabit	$\lambda = \lambda_a = \lambda_c$	$\left(l_m - l_{cl}\right) + \dfrac{l_{cl} - l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}}$
Lineer	$\lambda = \dfrac{\lambda_a - \lambda_c}{\left(l_m - l_{cl}\right)}\left(x - l_{cl}\right) + \lambda_c$	$\sigma_c \dfrac{\log\left(\dfrac{\sigma_a}{\sigma_c}\right)}{A\left(\lambda_a - \lambda_c\right)}\left(l_m - l_{cl}\right) + \dfrac{l_{cl} - l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}}$

Bu kabuller ışığında, membran faz potansiyelini tanımlayan Eş. 4.109 ve Eş. 4.110 aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{d}{dx}\left[\sigma(x)\frac{d\Phi}{dx}\right]=0 \qquad l_{cl}\le x\le l_m \tag{4.117}$$

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2}=\frac{j}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \qquad l_n\le x\le l_{cl} \tag{4.118}$$

Anot ve katotta membran iyonik iletkenliğinin bilindiği kabul edilir:

$$\sigma=\sigma_a \qquad x=l_m \tag{4.119}$$

$$\sigma=\sigma_c \qquad l_n\le x\le l_{cl} \tag{4.120}$$

Eş. 4.117 ve Eş. 4.118 için çözümler, sınır şartlarının (Eş. 4.111-4.114) ve Eş. 4.105 ile ifade edilen katalizör tabakasındaki oksijen dağılımının hesaba katılmasıyla elde edilir.

Çizelge 4.4. Membran faz potansiyelinin çözümünde kullanılan genel eşitlikler ve sınır şartları.

	Membran	Katalizör Tabakası	Gaz Yayıcı Tabakalar	Gaz Kanalı
Genel denklemler	$\frac{d}{dx}\left[\sigma(x)\frac{d\Phi}{dx}\right]=0$	$\frac{d^2\Phi}{dx^2}=\frac{j}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}$	–	–
Sınır şartları	$x=l_m;$ $\Phi=0$	$x=l_n;$ $\frac{d\Phi}{dx}=0$ $x=l_{cl};$ $\Phi_-=\Phi_+$ $\varepsilon^{\tau_{ion}}\left.\frac{d\Phi}{dx}\right\|_-=\left.\frac{d\Phi}{dx}\right\|_+$	–	–

4.2.2. Membran $(l_{cl} \le x \le l_m)$

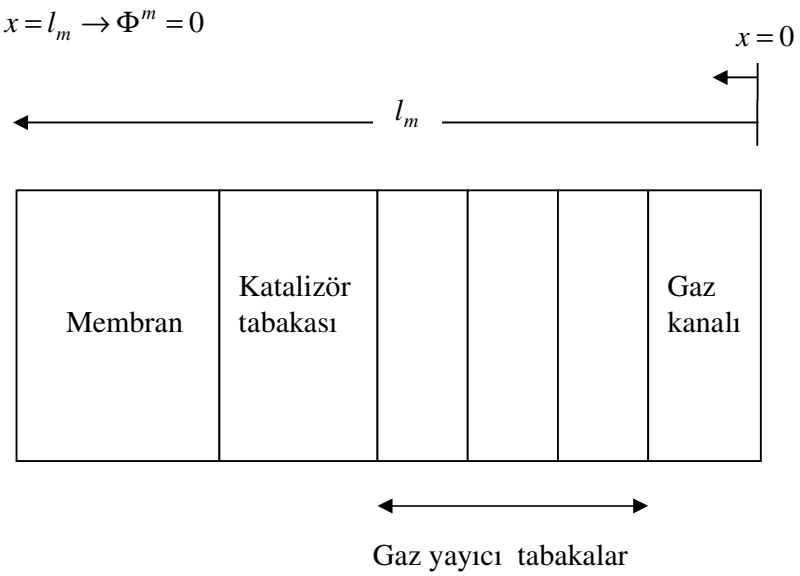
Eş. 4.117'nin integrali alınır:

$$\sigma(x)\frac{d\Phi^m}{dx} = C_1^m \tag{4.121}$$

Eş. 4.121'in de integrali alınarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Phi^m = C_1^m \int_x^{l_m} \frac{dx}{\sigma(x)} + C_2^m \tag{4.122}$$

Sınır şartı;



Şekil 4.9. $x = l_m$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Eş. 4.122'de yukarıdaki sınır şartı uygulanır:

$$0 = C_1^m \int_{l_m}^{l_m} \frac{dx}{\sigma_a} + C_2^m \tag{4.123}$$

Eş. 4.123'de integral ifadesi, sınırları aynı değer olduğundan dolayı sıfıra eşittir:

$$C_2^m = 0 \tag{4.124}$$

Eş. 4.124, Eş. 4.123'de yerine konulur:

$$\Phi^m = C_1^m \int_{x}^{l_m} \frac{dx}{\sigma(x)} \tag{4.125}$$

4.2.3. Katalizör tabakası $(l_n \le x \le l_{cl})$

Eş. 4.18'de kullanılmak üzere aşağıdaki tanım yapılır:

$$C_1^{cl} = n_e F k e^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta} \tag{4.126}$$

Eş. 4.126, Eş. 4.18'de yerine konursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$j(x) = C_1^{cl} Y^{cl}(x) \tag{4.127}$$

Eş. 4.105'de kullanılmak üzere C_2^{cl} için aşağıdaki tanım yapılır:

$$C_2^{cl} = \cosh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] + \varepsilon_{cl}{}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \tag{4.128}$$

Eş. 4.128, Eş. 4.105'de yerine konulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$Y^{cl}(x) = \frac{Y_0 \cosh[m(l_{cl} - x)]}{C_2^{cl}} \tag{4.129}$$

Eş. 4.127 ve Eş. 4.129, Eş. 4.118'de yerine konulur:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{C_1^{cl} Y_0 \cosh[m(l_{cl} - x)]}{C_2^{cl} \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c} \tag{4.130}$$

Eş. 4.130'da kullanılmak üzere aşağıdaki tanım yapılır:

$$C_3^{cl} = \frac{C_1^{cl} Y_0}{C_2^{cl} \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c} \tag{4.131}$$

Eş. 4.131, Eş 4.130'da yerine konulur:

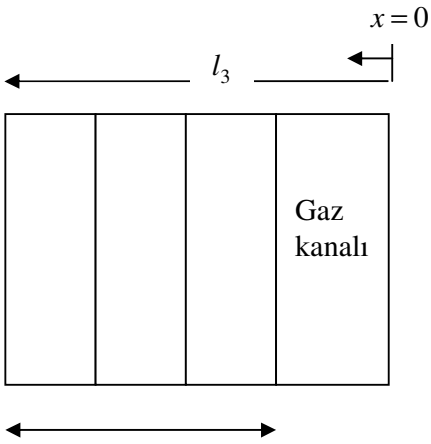
$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = C_3^{cl} \cosh[m(l_{cl} - x)] \tag{4.132}$$

Eş. 4.132'nin integrali alınır:

$$\frac{d\Phi^{cl}}{dx} = -\frac{C_3^{cl}}{m} \sinh[m(l_{cl} - x)] + C_4^{cl} \tag{4.133}$$

1. sınır şartı;

$$\left.\frac{d\Phi^{cl}}{dx}\right|_{x=l_n} = 0$$



Şekil 4.10. $x = l_n (x = l_3)$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Yukarıdaki sınır şartı Eş. 4.133'de uygulanır:

$$-\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]+C_4^{cl}=0 \tag{4.134}$$

Eş. 4.134'de C_4^{cl} terimi yalnız bırakılır:

$$C_4^{cl}=\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] \tag{4.135}$$

Eş. 4.135, Eş. 4.133'de yerine konulur:

$$\frac{d\Phi^{cl}}{dx}=-\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh\left[m\left(l_{cl}-x\right)\right]+\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] \tag{4.136}$$

Eş. 4.136, $\frac{C_3^{cl}}{m}$ parantezine alınır:

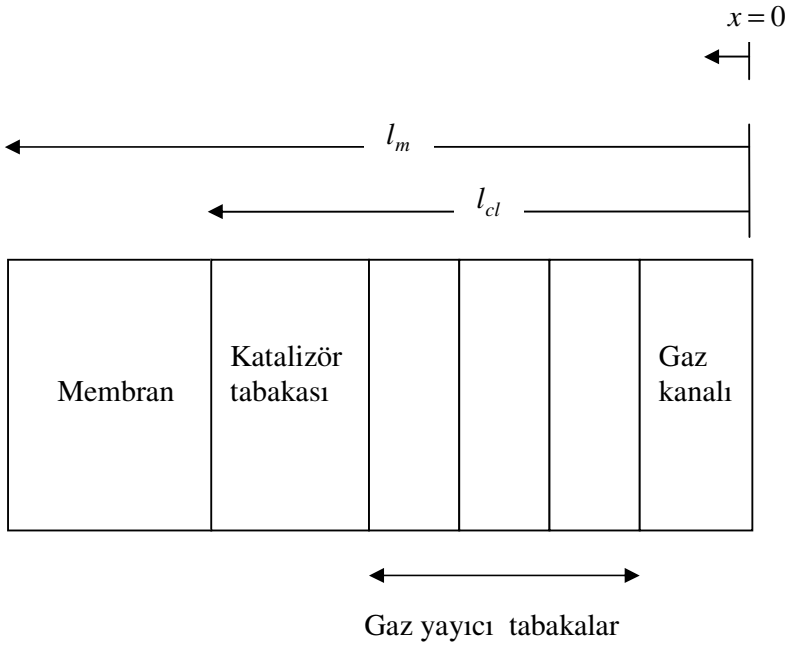
$$\frac{d\Phi^{cl}}{dx} = \frac{C_3^{cl}}{m}\{\sinh[m(l_{cl} - l_n)] - \sinh[m(l_{cl} - x)]\} \tag{4.137}$$

Eş. 4.137'nin integrali alınır ve aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Phi^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\sinh[m(l_{cl} - l_n)]x + \frac{\cosh[m(l_{cl} - x)]}{m}\right\} + C_5^{cl} \tag{4.138}$$

2. sınır şartı;

i) $x = l_{cl} \rightarrow \varepsilon^{\tau_{ion}} \dfrac{d\Phi^{cl}}{dx} = \dfrac{d\Phi^{m}}{dx}$



Şekil 4.11. $x = l_{cl}$'deki sınır şartının uygulandığı model alanı

Yukarıdaki sınır şartında, Eş. 4.125'in integrali ve Eş. 4.137 kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\varepsilon^{\tau_{ion}} \frac{C_3^{cl}}{m}\{\sinh[m(l_{cl}-l_n)]-\sinh[m(l_{cl}-l_{cl})]\}=\frac{C_1^m}{\sigma_c} \tag{4.139}$$

Eş. 4.139'da C_1^m terimi yalnız bırakılır:

$$C_1^m=\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c \frac{C_3^{cl}}{m}\sinh[m(l_{cl}-l_n)] \tag{4.140}$$

ii) $x=l_{cl} \rightarrow \Phi^{cl}=\Phi^m$

Yukarıdaki sınır şartında, Eş. 4.125 ve Eş. 4.138 kullanılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\sinh[m(l_{cl}-l_n)]l_{cl}+\frac{\cosh[m(l_{cl}-l_{cl})]}{m}\right\}+C_5^{cl}=\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\int_{l_{cl}}^{l_m}\frac{dx}{\sigma_c} \tag{4.141}$$

Eş. 4.141'de integral terimi açılır ve C_5^{cl} yalnız bırakılır:

$$C_5^{cl}=\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c\frac{C_3^{cl}}{m}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\frac{(l_m-l_{cl})}{\sigma_c}-\frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\sinh[m(l_{cl}-l_n)]l_{cl}+\frac{1}{m}\right\} \tag{4.142}$$

Eş. 4.142'de σ_c terimi sadeleştirilir, (l_m-l_{cl}) parantezi açılır ve eşitlik $\frac{C_3^{cl}}{m}$ parantezine alınır:

$$C_5^{cl}=\frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]l_m-\varepsilon^{\tau_{ion}}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]l_{cl}-\sinh[m(l_{cl}-l_n)]l_{cl}-\frac{1}{m}\right\} \tag{4.143}$$

Eş. 4.143, $l_{cl}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]$ parantezine alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$C_5^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\varepsilon^{\tau_{ion}} l_m \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - l_{cl}\left(\varepsilon^{\tau_{ion}}+1\right)\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - \frac{1}{m}\right\} \quad (4.144)$$

Eş. 4.144, Eş. 4.138'de yerine konulur:

$$\Phi^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]x + \frac{\cosh\left[m\left(l_{cl}-x\right)\right]}{m}\right\} +$$

$$+\frac{C_3^{cl}}{m}\left\{\varepsilon^{\tau_{ion}} l_m \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - l_{cl}\left(\varepsilon^{\tau_{ion}}+1\right)\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - \frac{1}{m}\right\} \quad (4.145)$$

Eş. 4.145'de pay ile payda m ile çarpılır ve $\frac{C_3^{cl}}{m^2}$ parantezine alınır:

$$\Phi^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m^2}\{m\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]x + \cosh\left[m\left(l_{cl}-x\right)\right] +$$
$$+ m\varepsilon^{\tau_{ion}} l_m \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - m\varepsilon^{\tau_{ion}} l_{cl} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - m l_{cl} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] - 1\} \quad (4.146)$$

Eş. 4.146 $\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]$ parantezine alınır:

$$\Phi^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m^2}\left\{\left[m\left(x-l_{cl}\right)+m\varepsilon^{\tau_{ion}}\left(l_m-l_{cl}\right)\right]\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right] + \cosh\left[m\left(l_{cl}-x\right)\right] - 1\right\} \quad (4.147)$$

Eş. 4.147'de köşeli parantez içindeki ifade $m\varepsilon^{\tau_{ion}}$ terimi ile çarpılıp bölünür ve düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Phi^{cl} = \frac{C_3^{cl}}{m^2}\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl}-x\right)\right] - 1 - m\varepsilon^{\tau_{ion}}\left[\frac{\left(l_{cl}-x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right)\right]\sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]\right\} \quad (4.148)$$

Eş. 4.131'de C_1^{cl} ve C_2^{cl} için yapılan tanımlar (Eş. 4.126, Eş. 4.128) yerlerine konulur:

$$C_3^{cl} = \frac{Y_0 n_e F k \exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta\right)}{\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]\right\}\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \tag{4.149}$$

Eş. 4.149'da her iki taraf m^2 ile bölünür:

$$\frac{C_3^{cl}}{m^2} = \frac{Y_0 n_e F k \exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta\right)}{m^2\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]\right\}\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \tag{4.150}$$

Eş. 4.21'de her iki tarafın karesi alınır ve m^2 yalnız bırakılır:

$$m^2 = \frac{kM_{O_2}}{2\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}\rho D_{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta\right) \tag{4.151}$$

Eş. 4.151, Eş. 4.150'de yerine konulur:

$$\frac{C_3^{cl}}{m^2} = \frac{Y_0 n_e F k \exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta\right)}{\frac{kM_{O_2}}{2\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}\rho D_{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta\right)\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]\right\}\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \tag{4.152}$$

Eş. 4.152'de sadeleştirmeler yapılır ve denklem aşağıdaki gibi düzenlenir:

$$\frac{C_3^{cl}}{m^2} = \frac{2\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} \frac{n_e F Y_0}{l_{eq}} . \frac{\rho D_{O_2}}{M_{O_2}}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl}-l_n\right)\right]\right\}} \tag{4.153}$$

Daha sonra gösterilecek olan sınır akım yoğunluğu ($i_{\lim}$) için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$i_{\lim} = \frac{n_e F Y_0}{l_{eq}} . \frac{\rho D_{O_2}}{M_{O_2}} \tag{4.154}$$

Eş. 4.154, Eş. 4.153'de yerine konulur:

$$\frac{C_3^{cl}}{m^2} = \frac{2 i_{\lim} \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c} . \frac{1}{\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]\right\}} \tag{4.155}$$

Eş. 4.148'deki $\left[\frac{\left(l_{cl} - x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right)\right]$ terimi için öncelikle $\frac{\left(l_{cl} - x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}}$ teriminin payı l_n ile toplanıp çıkarılır:

$$\left[\frac{\left(l_{cl} - x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right)\right] = \frac{l_{cl} - x - l_n + l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right) \tag{4.156}$$

Eş. 4.156'da payda aşağıdaki gibi dağıtılır:

$$\left[\frac{\left(l_{cl} - x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right)\right] = \frac{-x + l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} + \frac{l_{cl} - l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} + \left(l_m - l_{cl}\right) \tag{4.157}$$

Eşdeğer membran elektrot birlikteliği (MEA) kalınlığı $\left(l_{eq}\right)_{MEA}$, MEA'da verildiği gibi aynı toplam iyonik dirence ve σ_c değerinde sabit bir iyonik iletkenliğe sahip tek cinsten varsayımlı iyon tutucu tabakası kalınlığını ifade eder. $\left(l_{eq}\right)_{MEA}$ terimi, türev alma sonucudur ve basitleştirme maksadıyla verilmemiştir.

$$\left(l_{eq}\right)_{MEA} = \sigma_c \int_{l_{cl}}^{l_m} \frac{dx}{\sigma(x)} + \frac{l_{cl} - l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} \tag{4.158}$$

Katalizör tabakasında; $\sigma(x) = \sigma_c$ şartı, Eş. 4.158'da uygulanır:

$$\left(l_{eq}\right)_{MEA} = \left(l_m - l_{cl}\right) + \frac{l_{cl} - l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} \tag{4.159}$$

Eş. 4.159, Eş. 4.157'de yerine yazılır:

$$\left[\frac{\left(l_{cl} - x\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} - \left(l_m - l_{cl}\right)\right] = \left(l_{eq}\right)_{MEA} - \frac{\left(x - l_n\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} \tag{4.160}$$

Eş. 4.155 ve Eş. 4.160, Eş. 4.148'de yerlerine konulursa katalizör tabakasındaki membran faz potansiyeli dağılımının genel eşitliği elde edilir:

$$\Phi^{cl}\left(x\right) = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \cdot \frac{\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl} - x\right)\right] - 1 - m\varepsilon^{\tau_{ion}}\left[\left(l_{eq}\right)_{MEA} - \frac{\left(x - l_n\right)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}}\right]\sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]\right\}}{\left\{\cosh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]\right\}}$$

$$l_n \le x \le l_{cl} \tag{4.161}$$

Membranda geçerli olan membran faz potansiyeli eşitliğini elde etmek için Eş. 4.140, Eş. 4.125'de yerine yazılır:

$$\Phi^{m} = -\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c \frac{C_3^{cl}}{m}\sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]\int_x^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)} \tag{4.162}$$

Eş. 4.162'de pay ile payda m ile çarpılır:

$$\Phi^{m} = -\frac{C_3^{cl}}{m^2} m\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c \sinh\left[m\left(l_{cl} - l_n\right)\right]\int_x^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)} \tag{4.163}$$

Eş. 4.155, Eş. 4.163'de yerine konulursa membran tabakasındaki membran faz potansiyeli dağılımının genel eşitliği elde edilir:

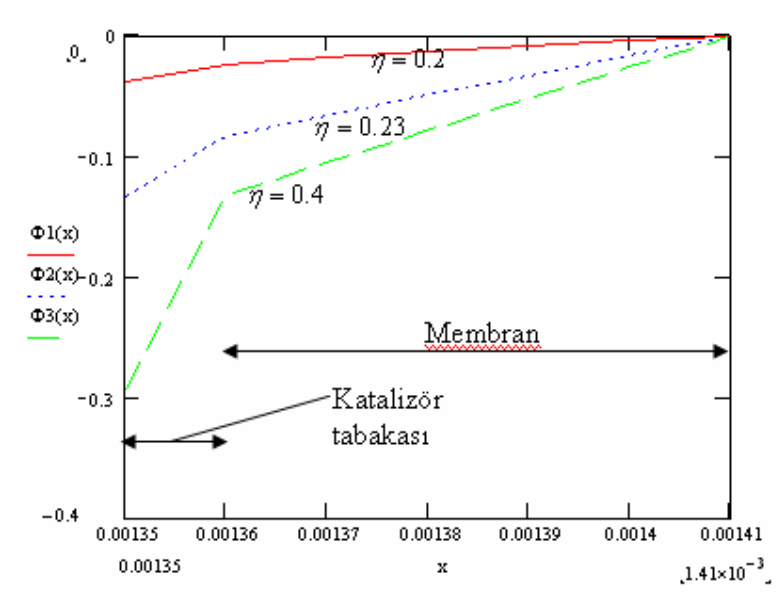
$$\Phi^{m}(x)=\frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\cdot\frac{-\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]m\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c\int_{x}^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}ml_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}$$

$$l_{cl}\le x\le l_m \qquad (4.164)$$

Anot ve katot arasındaki membran faz potansiyelleri farkı ($\Delta\Phi$), katalizör tabakası için geçerli olan membran faz potansiyeli eşitliğinde $x=l_n$ sınır şartı kullanılarak elde edilir ($\Delta\Phi=\Phi^{cl}(l_n)$) ve kutuplaşma eğrisini açık ve kesin bir şekilde ifade etmek için gereklidir.

$$\Delta\Phi=\frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\cdot\frac{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]-1-m\varepsilon^{\tau_{ion}}l_{eqMEA}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}}ml_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \qquad (4.165)$$

Farklı yüzey aşırı-potansiyel değerlerinde ve temel durum şartlarında, Eş. 4.161 ve Eş. 4.164 kullanılarak elde edilmiş olan, membran ve katalizör tabakasındaki membran faz potansiyeli profilleri Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Membran ve katalizör tabakasındaki, membran faz potansiyeli profilleri

4.3. Akım Yoğunluğu İçin Çözüm

Katalizör tabakasındaki ve membrandaki akım yoğunluğu, proton aktarımı için kullanılan Ohm kanunuyla ifade edilir.

$$i = \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c \frac{d\Phi}{dx} \qquad l_n \le x \le l_{cl} \tag{4.166}$$

$$i = \sigma \frac{d\Phi}{dx} \qquad l_{cl} \le x \le l_m \tag{4.167}$$

4.3.1. Sınır şartları

1. Gaz yayıcı ve katalizör tabakası arasındaki ara yüzeyde $(x = l_n)$ protonlar katalizör tabakasından ayrılmazlar.

$$i = 0 \tag{4.168}$$

2. Katalizör tabakası ve membran arasındaki ara yüzeyde $(x = l_{cl})$ akım korunur.

$$i_- = i_+ \tag{4.169}$$

3. Anot ile membran arasındaki ara yüzeyde $(x = l_m)$:

$$\frac{di}{dx} = 0 \tag{4.170}$$

Eş. 4.166 ve Eş. 4.167 için çözümler, sınır şartlarının (Eş. 4.168-4.170) ve katalizör tabakasındaki oksijen dağılımının hesaba katılmasıyla elde edilir.

Çizelge 4.5. Akım yoğunluğu çözümünde kullanılan genel denklemler ve sınır şartları.

	Membran	Katalizör Tabakası	Gaz Yayıcı Tabakalar	Gaz Kanalı
Genel denklemler	$i = \sigma \frac{d\Phi}{dx}$	$i = \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c \frac{d\Phi}{dx}$	–	–
Sınır şartları	$x = l_{cl}$; $i_- = i_+$ $x = l_m$; $di/dx = 0$	$x = l_n$; $i = 0$	–	–

4.3.2. Katalizör tabakası $(l_n \le x \le l_{cl})$

Katalizör tabakasındaki akım yoğunluğunun x ile değişimini ifade eden eşitlik, sınır şartları kullanılmadan bu tabakadaki membran faz potansiyelinin türevinin alınmasıyla elde edilebilir. Bu açıklamaya göre Eş. 4.161'in türevi alınır:

$$\frac{d\Phi^{cl}(x)}{dx} = \frac{2 i_{\lim} \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c} \cdot \frac{\left\{ -m \sinh\left[m(l_{cl} - x)\right] + \frac{m \varepsilon^{\tau_{ion}}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}} \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \right\}}{\left\{ \cosh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \right\}} \tag{4.171}$$

Eş. 4.171, Eş. 4.166'da yerine konulur:

$$i(x) = \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c \frac{2 i_{\lim} \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c} \cdot \frac{\left\{ -m \sinh\left[m(l_{cl} - x)\right] + \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \right\}}{\left\{ \cosh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \right\}} \tag{4.172}$$

Eş. 4.172'de sadeleştirmeler yapılır ve eşitlik düzenlenirse, katalizör tabakasındaki akım yoğunluğu için aşağıdaki genel eşitlik elde edilir:

$$i^{cl}(x) = 2 i_{\lim} \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{\left\{ \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] - \sinh\left[m(l_{cl} - x)\right] \right\}}{\left\{ \cosh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl} - l_n)\right] \right\}} \tag{4.173}$$

4.3.3. Membran $(l_{cl} \le x \le l_m)$

Aynı şekilde membrandaki akım yoğunluğunun x ile değişimini ifade eden eşitlik, sınır şartları kullanılmadan bu tabakadaki membran faz potansiyelinin türevinin alınmasıyla elde edilebilir. Bu açıklamaya göre Eş. 4.164'ün türevi alınır:

$$\frac{d\Phi^m(x)}{dx} = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c} \cdot \frac{-\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right] m\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c \dfrac{d}{dx}\left(\displaystyle\int_x^{l_m} \frac{dx}{\sigma(x)}\right)}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \tag{4.174}$$

Eş. 4.174'de sadeleştirmeler yapılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{d\Phi^m(x)}{dx} = 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{-\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\dfrac{1}{\sigma}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \tag{4.175}$$

Eş. 4.175, Eş. 4.167'de yerine konulur:

$$i = \sigma\left\langle 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{-\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\dfrac{1}{\sigma}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}\right\rangle \tag{4.176}$$

Eş. 4.176'da sadeleştirme yapılır ve eşitlik düzenlenirse, membrandaki akım yoğunluğu için aşağıdaki genel eşitlik elde edilir:

$$i^m = 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{-\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \tag{4.177}$$

Membrandaki akım yoğunluğu, Eş. 4.106 ve Eş. 4.107 kullanılarak, aşağıdaki şekillerde de ifade edilebilir:

$$i = i_{\lim}\left(1 - \frac{\Omega}{\Theta}\right) \tag{4.178}$$

veya

$$i = \left[n_e F k Y_0 e^{\frac{\alpha n_e F}{RT}\eta} \left(l_{cl} - l_n\right) \right] \Omega \tag{4.179}$$

Eş. 4.179'daki köşeli parantez içindeki terimin, çalışma gazının saf oksijen olması ve katotta üretilen su buharının ihmal edilmesi hallerinde membrandaki akım yoğunluğunu (yani kütle transferi sınırlamalarının sıfır olması durumundaki akım yoğunluğunu) temsil ettiği kolaylıkla gösterilebilir.

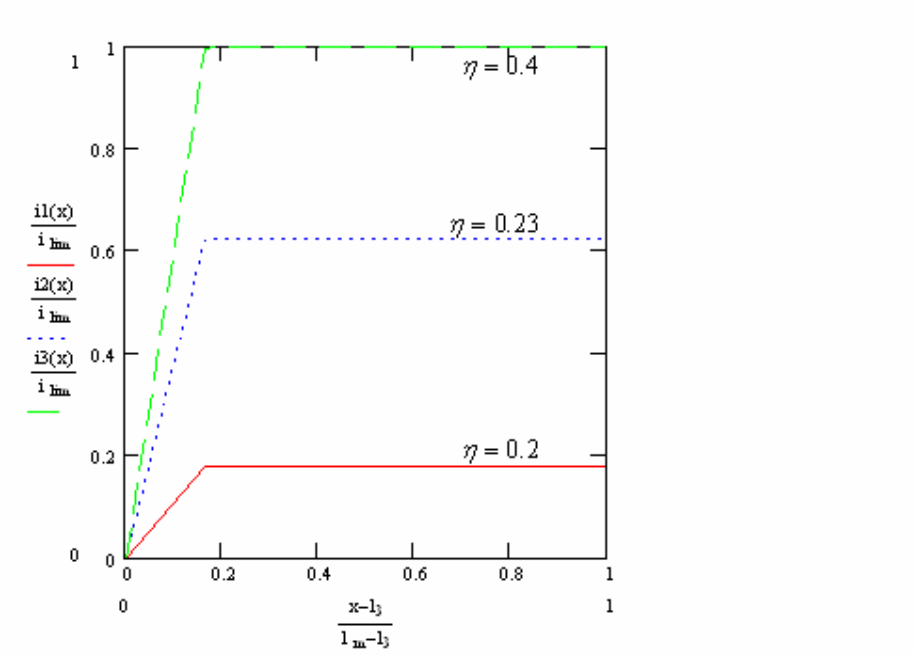
Derişim aşırı-potansiyeli $\left(\eta_{conc}\right)$ için aşağıdaki eşitlik kullanılır [26]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n_e F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{\lim}}\right) \tag{4.180}$$

Eş. 4.178 ve Eş. 4.180 karşılaştırılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{n_e F} \ln \frac{\Omega}{\Theta} \tag{4.181}$$

Farklı yüzey aşırı-potansiyel değerlerinde ve temel durum şartlarında, Eş. 4.173 ve Eş. 4.177 kullanılarak elde edilmiş olan, membran ve katalizör tabakasındaki boyutsuz akım yoğunluğu $\left(i / i_{\lim}\right)$ profilleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Yüzey aşırı potansiyelinin değeri artarken, membrandaki akım yoğunluğu değeri de sınır değerine yaklaşır.



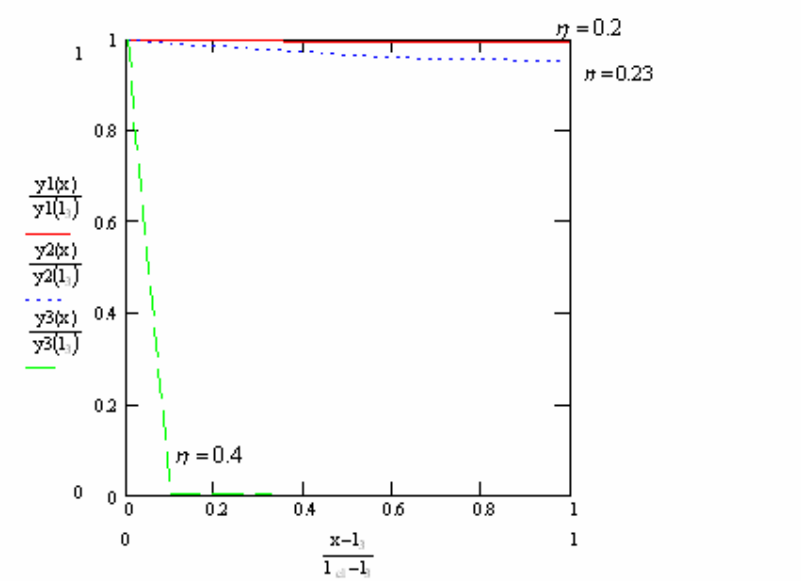
Şekil 4.13. Membran ve katalizör tabakasındaki, akım yoğunluğu profilleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

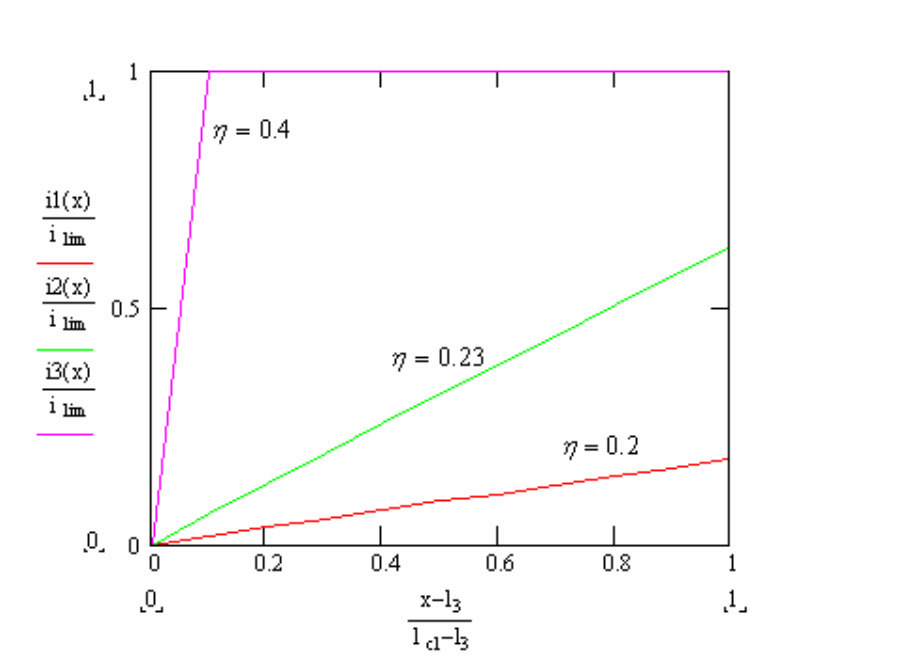
Eş. 4.105 ve Eş. 4.173'den elde edilmiş olan katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri ve akım yoğunluğu profilleri Şekil 5.1 ve Şekil 5.2'de verilmiştir. Yüzey aşırı-potansiyelinin yüksek değerlerinde, oksijenin neredeyse tamamı aktif katalizör tabakası kısmı (l_{act}) olarak adlandırılan bir tabakada tüketilir. Bu tabaka gaz yayıcıya bitişiktir. Yüzey aşırı-potansiyeli ne kadar yüksek olursa, aktif katalizör tabakası kısmı da o kadar ince olur ve katalizör kullanımı azalır. Aktif katalizör tabakası kalınlığı aşağıdaki gibi hesaplanabilir [8]:

$$l_{act} = (l_{cl} - l_n)\Theta = \frac{\tanh[m(l_{cl} - l_n)]}{m} \tag{5.1}$$

Eş. 5.1 dikkate alındığında, belirtilmiş termodinamik ve çalışma koşulları için, Thiele modülünün tanımında (Eş. 4.21) bulunan reaksiyon hızı sabiti (k) yükseldiğinde (yani katalizör yükü arttırıldığında ve/veya katalizör tanecikleri ve iyon tutucu arasındaki ara yüzey iyileştirildiğinde) katalizör kullanımının azaldığı görülür.



Şekil 5.1. Katalizör tabakasındaki oksijen kütle kesri profilleri



Şekil 5.2. Katalizör tabakasındaki boyutsuz akım yoğunluğu profilleri

Membrandan gelen protonların hepsi, tüketilmeleri için aktif katalizör bölümüne doğru yönde gitmek zorunda kalırlar. Bu yüzden katalizör tabakasının aktif olmayan kısmı, ohm direncine katkıda bulunur. Yüzey aşırı-potansiyelinin artmasıyla birlikte katalizör tabakasının aktif kısmı, gaz yayıcıyla olan ara yüzeyine doğru hareket ettiği için ohm direnci yüzey aşırı-potansiyelinin bazı değerlerine kadar artar ve membran direnci ile tüm katalizör tabakasına tekabül eden direncin toplamına eşit olur. Eğer Eş. 4.165, Eş. 4.177'de ifade edilen membran akım yoğunluğu cinsinden yeniden yazılırsa bu olay için daha iyi bir nicel yaklaşım elde edilebilir.

Eş. 4.165'de pay iki ayrı terim şeklinde paydayla yazılır:

$$\Delta\Phi = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{l\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\cdot\frac{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]-1\}}{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}}+$$
$$+\frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{l\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\cdot\frac{\{-m\varepsilon^{\tau_{ion}} l_{eqMEA}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}}{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}} \qquad (5.2)$$

Eş. 5.2'de $\varepsilon^{\tau_{ion}}$ sadeleşir ve Eş. 4.177'den elde edilen $i(l_{cl})$ kullanılır:

$$\Delta\Phi = \frac{-i(l_{cl})}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}.\frac{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]-1\}}{m\sinh[m(l_{cl}-l_n)]}+\frac{l_{eqMEA}}{\sigma_c}i(l_{cl}) \tag{5.3}$$

Şekil 4.8'de verilmiş olan katalizör tabakası direnç fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir [8]:

$$\Psi = 1-\frac{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]-1\}}{m(l_{cl}-l_n)\sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \tag{5.4}$$

Eş. 5.4, Eş. 5.3'de yerine koyulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Delta\Phi = \frac{l_{eqMEA}}{\sigma_c}i(l_{cl})-\frac{(l_{cl}-l_n)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}(1-\Psi)i(l_{cl}) \tag{5.5}$$

Eş. 4.158, Eş. 5.5'de yerine koyulur:

$$\Delta\Phi = \left(\sigma_c\int_{l_{cl}}^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)}+\frac{l_{cl}-l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}}\right)\frac{i(l_{cl})}{\sigma_c}-\frac{(l_{cl}-l_n)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}(1-\Psi)i(l_{cl}) \tag{5.6}$$

Eş. 5.6'da parantezler açılır:

$$\Delta\Phi = \int_{l_{cl}}^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)}i(l_{cl})+\frac{l_{cl}-l_n}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}i(l_{cl})-\frac{(l_{cl}-l_n)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}i(l_{cl})+\frac{(l_{cl}-l_n)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\Psi i(l_{cl}) \tag{5.7}$$

Eş. 5.7'de toplama çıkarma işlemi sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\Delta\Phi = \int_{l_{cl}}^{l_m}\frac{dx}{\sigma(x)}i(l_{cl})+\frac{(l_{cl}-l_n)}{\varepsilon^{\tau_{ion}}\sigma_c}\Psi i(l_{cl}) = (R_{mem}+R_{cl})i(l_{cl}) \tag{5.8}$$

Eş. 5.8, $x = l_m$ ve $x = l_n$ arasındaki membran faz potansiyelleri farkının, membrandaki ve katalizör tabakasındaki ohm kayıplarının toplamıyla verildiğini gösterir. Şekil 4.8 incelendiğinde, katalizör tabakası direncinin 0,5'e eşit bir alt sınır değerine sahip olduğu görülür. Sonrasında ise akım yoğunluğu, sınır akımı yoğunluğu değerine yaklaşırken katalizör tabakası direnci 1,0 değerine yükselir. Akım yoğunluğunun ve katalizör tabakası direncinin artışının sonucu olarak yüzey aşırı-potansiyelinin artışıyla birlikte membran faz potansiyeli farkı da yükselir.

Katalizör tabakası direncinin 0,5 olan alt sınır değeri, katottaki ohm kanunu ile (Eş. 4.166), membran faz potansiyeli farkı (Eş. 5.8) eşitliğinin çözümünün karşılaştırılmasıyla açıklanabilir. Bu karşılaştırma katottaki ohm kaybının, akım yoğunluğunun $x = l_n$ ve $x = l_{cl}$ arasındaki integraliyle orantılı olduğunu (yani ohm kaybının, katottaki ortalama akım yoğunluğuyla orantılı olduğunu) gösterir.

$$\Psi = \frac{\bar{i}\Big|_{l_n}^{l_{cl}}}{i(l_{cl})} \tag{5.9}$$

Eş. 5.9'un ispatı için öncelikle, payda bulunan terimin (katalizör tabakasındaki ortalama akım yoğunluğu) eşiti olan, Eş. 4.173'ün l_{cl} ile l_n arasındaki integrali bulunur:

$$\bar{i}\Big|_{l_n}^{l_{cl}} = \int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx = \int_{l_n}^{l_{cl}} 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{\{\sinh[m(l_{cl}-l_n)]-\sinh[m(l_{cl}-x)]\}}{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}}.dx \tag{5.10}$$

Eş. 5.10'da sabitler dışarı çıkarılır ve integral işlemi yapılır:

$$\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}.\left(\frac{1}{l_{cl}-l_n}\right).$$
$$.\left\{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]x-\left(-\frac{1}{m}\right)\cosh\left[m(l_{cl}-x)\right]\right\}\Big|_{l_n}^{l_{cl}} \qquad (5.11)$$

Eş. 5.11'de sınırlar kullanılarak integral işlemine devam edilir:

$$\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}.\left(\frac{1}{l_{cl}-l_n}\right).$$
$$.\left\langle\left\{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]l_{cl}-\left(-\frac{1}{m}\right)\right\}-\left\{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]l_n-\left(-\frac{1}{m}\right)\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}\right\rangle \qquad (5.12)$$

Eş. 5.12 düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx = \frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m}{(l_{cl}-l_n)}.\left\{\frac{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right](l_{cl}-l_n)+\frac{1}{m}\left\{1-\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}}\right\} \qquad (5.13)$$

Eş. 4.173'de x yerine l_{cl} yazılır:

$$i^{cl}(l_{cl}) = 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{\left\{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]-\sinh\left[m(l_{cl}-l_{cl})\right]\right\}}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \qquad (5.14)$$

Eş. 5.14 düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i^{cl}(l_{cl}) = 2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]}{\left\{\cosh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]+\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq}\sinh\left[m(l_{cl}-l_n)\right]\right\}} \qquad (5.15)$$

Eş. 5.13 ile Eş. 5.15 taraf tarafa bölünür:

$$\frac{\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx}{i^{cl}(l_{cl})} = \frac{\frac{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m}{(l_{cl}-l_n)} \cdot \left\{ \frac{\sinh[m(l_{cl}-l_n)](l_{cl}-l_n) + \frac{1}{m}\{1-\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\}}{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}} \right\}}{2i_{\lim}\varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq} m \frac{\sinh[m(l_{cl}-l_n)]}{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)] + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} m l_{eq} \sinh[m(l_{cl}-l_n)]\}}} \quad (5.16)$$

Eş. 5.16'da sadeleştirme işlemi yapılır ve eşitlik düzenlenir:

$$\frac{\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx}{i^{cl}(l_{cl})} = \frac{\sinh[m(l_{cl}-l_n)](l_{cl}-l_n) + \frac{1}{m}\{1-\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\}}{(l_{cl}-l_n)\sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \quad (5.17)$$

Eş. 5.17'de payda dağıtılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx}{i^{cl}(l_{cl})} = 1 + \frac{\{1-\cosh[m(l_{cl}-l_n)]\}}{m(l_{cl}-l_n)\sinh[m(l_{cl}-l_n)]} \quad (5.18)$$

Eş. 5.18'de pay, eksi parantezine alınırsa, Eş. 5.4'de bulunan katalizör tabakası direnç fonksiyonu elde edilmiş olur.

$$\frac{\int_{l_n}^{l_{cl}} i^{cl}(x)dx}{i^{cl}(l_{cl})} = 1 - \frac{\{\cosh[m(l_{cl}-l_n)]-1\}}{m(l_{cl}-l_n)\sinh[m(l_{cl}-l_n)]} = \Psi \quad (5.19)$$

Katot akım yoğunluğu doğrusaldır (Şekil 5.2). Ortalama akım yoğunluğu değeri, membran akım yoğunluğunun düşük değerlerinden dolayı katalizör tabakası-membran ara yüzeyindeki akım yoğunluğu değerinin (katalizör tabakasının diğer ara yüzeyinde akım yoğunluğu sıfırdır) yarısı kadar olacaktır.

$\Psi(l_{cl} - l_n)$ çarpım terimi, protonların elektrokimyasal reaksiyonlarda tüketilmeleri için hareket ettiği, ohm kaybını oluşturan katalizör tabakası bölümü olarak açıklanabilir. Düşük yüzey aşırı-potansiyeli değerlerinde (düşük akım yoğunluğu değerlerinde) katalizör tabakasının tamamı aktif olduğunda, protonlar genel olarak katalizör tabakasının yarısında hareket etmelidirler. Bu nedenle en yüksek akım yoğunluğu değerindeki katalizör tabakası direnci, en düşük akım yoğunluğu değerinde gözlemlenen katalizör tabakası direncinin sadece iki katıdır.

Sınır akım yoğunluğu eşitliği, Eş. 4.177'nin yüzey aşırı-potansiyeli $a < 1$ değerine giderken (m üssel olarak çok yüksek değerlere yükselir) limitinin alınmasıyla elde edilebilir.

$$\text{Sınır akım yoğunluğu} = \lim_{n \to a<1} i(l_{cl})$$

$$\lim_{n \to a<1} i(l_{cl}) \cong \lim_{m \to \infty} \frac{i_{\lim} \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}}{\frac{\coth\left[m(l_{cl} - l_n)\right]}{m} + \varepsilon_{cl}^{\tau_{cl}} l_{eq}} \tag{5.20}$$

Eş. 5.20'de $m \to \infty$ giderken $\left\{\frac{\coth[m(l_{cl} - l_n)]}{m}\right\}$ terimi sıfıra gider. Sadeleştirmeler yapılır ve Eş. 4.154 yerine koyulursa sınır akım yoğunluğunu ifade eden eşitlik elde edilir:

$$\lim_{n \to a<1} i(l_{cl}) \cong i_{\lim} = \frac{n_e F Y_0}{l_{eq}} . \frac{\rho D_{O_2}}{M_{O_2}} \tag{5.21}$$

Sınır akım yoğunluğunun, katalizör tabakasını tanımlayan her özellikten bağımsız olup, gaz karışımının termodinamik parametresinin (ρ), oksijen özelliklerinin (D_{O_2}, M_{O_2}), $x = 0$'da kanaldaki oksijen kütle kesrinin (Y_0) ve eşdeğer reaktif yolunun (l_{eq},eşdeğer reaktif yolu gaz yayıcı ve gaz kanalını tanımlar) bir fonksiyonu

olmasından söz etmek ilginçtir. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir: Sınır akım yoğunluğu, çok ince olan aktif katalizör tabakası bölümüyle gaz yayıcı ara yüzeyinde bulunan oksijen tamamen tükendiğinde, yüzey aşırı-potansiyelinin yüksek değerlerinde meydana gelir. Bu durumda katalizör tabakası, bu ince aktif tabaka haricinde etkin olmaz. Bu yüzden, örneğin katalizör tabakası kalınlığı $(l_{cl} - l_n)$, katalizör tabakası gözenekliği (ε_{cl}) ve bükümlülüğü (τ_{cl}) gibi katalizör tabakasını tanımlayan makroskopik parametreler önemsiz olur. Sonuç olarak gaz yayıcı taştığında sınır akım yoğunluğu değeri düşecektir fakat katalizör tabakasında bulunan aşırı sıvı suyun bu olayda direk bir rolü yoktur. Böyle bir sonuca sadece, gaz kanalı ve gaz yayıcıdaki transportu içeren, yarım hücreyi tanımlayan, tüm elementler için hesaplanan bir modelde varılabilir. Katalizör tabakasında bulunan sıvı su miktarı, sınır akım yoğunluğunu dolaylı olarak etkiler çünkü sıvı su gaz yayıcıya aktarılacağı için bu tabakanın gözenekliğini azaltır. Diğer taraftan katalizör tabakasındaki sıvı su miktarı iyon tutucunun iletkenliği için faydalı olacaktır. Bütün bunlara ilave olarak aşağıdakiler dikkate alınmalıdır.

1) Sınır akım yoğunluğu için yukarıda verilen ifade; sadece, gaz yayıcıya komşu olan katalizör tabakasının aktif bölümünün tamamen taşmadığı durumda, yani Eş. 5.21'in belirsiz olmayacağı durumda geçerlidir. Eşitliklerin, oksijenin katalizör tarafına sadece bir gaz bileşeni olarak transfer edildiği kabulü altında türetilmiş olduğu hatırlanmalıdır. Bu varsayım, oksijenin her zaman su damlacıkları etrafında yayılabileceği bir alana sahip olmasına bağlıdır. Eş. 4.173 ve Eş. 4.177'nin incelenmesinin ardından, katalizör tabakasının tamamen taşması durumunda, akım yoğunluğunun hemen hemen sıfır olduğu anlaşılır.

2) Katalizör tabakasının aktif bölümü, gaz yayıcıyla olan ara yüzeyinde azaltılmadığında, yüzey aşırı-potansiyelinin düşük değerleri için (düşük akım yoğunluklarında) katalizör tabakasındaki sıvı su miktarının (katalizör tabakası gözenekliğine ilişkin) kutuplaşma eğrisine etkisi ihmal edilemez. Katalizör tabakasının aktif bölümünün membranla olan ara yüzeyine doğru genişlemesi nedeniyle katalizör tabakası gözenekliği, efektif oksijen difüzyon katsayısını

etkileyecektir. Katalizör tabakası gözenekliğinin hücre performansı üzerindeki etkisi özellikle difüzyon, kararlı-hız evresindeyken önemlidir.

Önceden belirtildiği gibi, dış yük (veya hücre voltajı) ile yüzey aşırı-potansiyeli arasında bire-bir ilişki vardır. Eğer yüzey aşırı-potansiyeli Eş. 4.165 ve Eş. 4.177'de bağımsız değişken olarak düşünülürse, kutuplaşma eğrisi, yüzey aşırı-potansiyeli cinsinden aşağıdaki eşitliklerle parametrik olarak tanımlanabilir.

$$\text{Kutuplaşma eğrisi} = [V(\eta), i(\eta)] \tag{5.22}$$

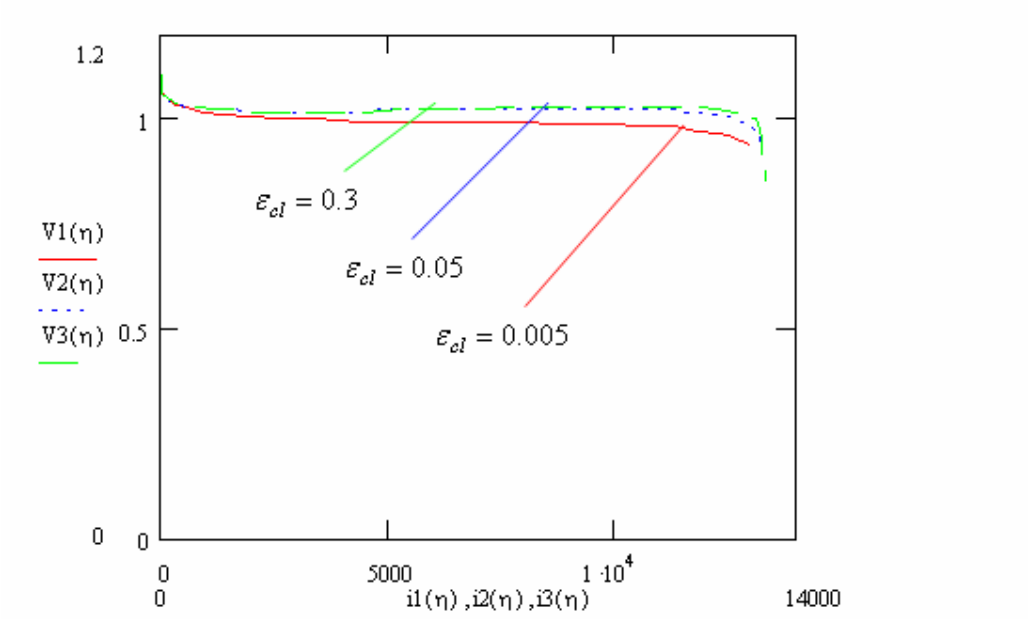
Eş. 5.22'de bulunan $V(\eta)$ terimi için aşağıdaki eşitlik kullanılır:

$$V(\eta) = V_0 - \Delta\Phi(\eta) - \eta \tag{5.23}$$

$\Delta\Phi(\eta)$ ve $i(\eta)$ terimleri, Eş. 4.165 ve Eş. 4.177 eşitlikleri kullanılarak belirlenir.

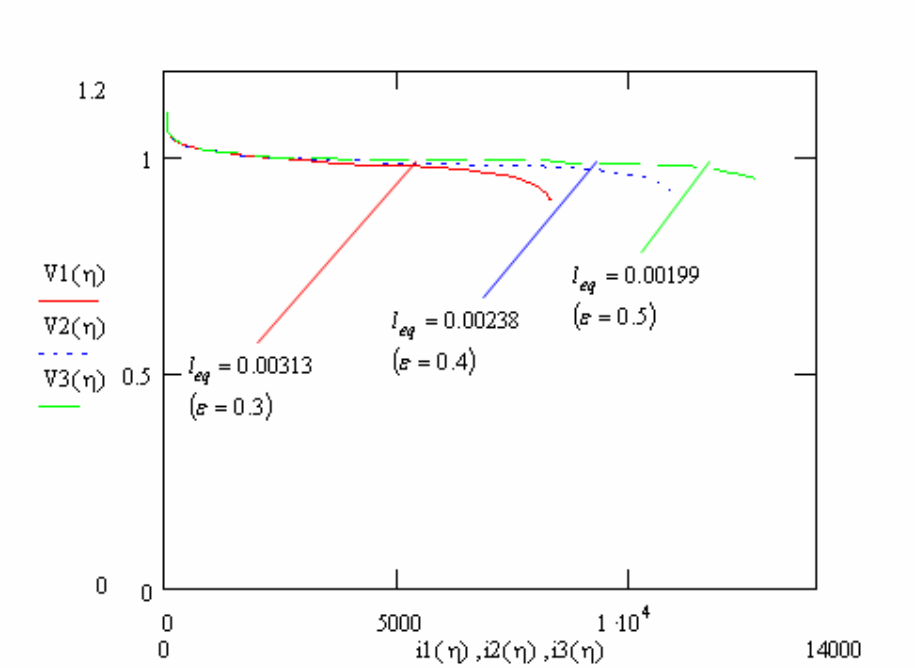
Açık-devre voltajı (V_0), reaktiflerin termodinamik özelliklerinin bir fonksiyonudur fakat yüzey aşırı-potansiyelinden bağımsızdır.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de, Eş. 5.22 kullanılarak elde edilmiş olan kutuplaşma eğrileri gösterilmiştir. Bu grafikler, bir kutuplaşma eğrisi boyunca tipik olarak incelenmiş olan; düşük yüzey aşırı-potansiyeli değerlerinde kinetik sınırlamaların baskın olduğu bölge, makul yüzey aşırı-potansiyeli değerlerinde ohm kayıplarının baskın olduğu bölge, yüksek yüzey aşırı-potansiyeli değerlerinde ise kütle transferi sınırlamalarının baskın olduğu bölge olmak üzere tüm bölgeleri göstermektedir.



Şekil 5.3. Katalizör tabakasının farklı gözeneklik değerleri için kutuplaşma eğrileri

Şekil 5.3, temel durum şartları ve katot gözenekliğinin farklı değerleri (daha düşük gözeneklilik değerleri daha fazla sıvı su bulunduğunu gösterir) için kutuplaşma eğrilerini göstermektedir. 10^{-3} büyüklüğündeki gözeneklilik değerleri için (kuru bir katot gözenekliliği yaklaşık % 30'dur) tahmin edilen sınır akım yoğunluğu bile, diğer durumdakilerle aynıdır. Daha önce gösterildiği gibi katalizör tabakasının gözenekliği (sıvı su miktarı) sınır akım yoğunluğu değerini etkilemez. Bununla birlikte, katalizör tabakasının aktif bölümünün gaz yayıcıyla olan ara yüzeyinde azaltılmadığı kutuplaşma eğrisinin diğer bölümlerinde ise, katalizör tabakasının gözenekliğinin etkisi önemlidir. Bu etki, difüzyonun sınır-hız evresinde olduğu yerlerde (daha yüksek akım yoğunluklarında) daha yüksektir ve yüzey kinetiği reaksiyonu kontrol ettiğinde (daha düşük akım yoğunluklarında) görülmez.



Şekil 5.4. Farklı eşdeğer reaktif yolları için kutuplaşma eğrileri

Şekil 5.4'de temel durum şartları ve eşdeğer reaktif yolları için (tüm gaz yayıcı tabakaların aynı gözenekliğe sahip olduğu düşünülerek) kutuplaşma eğrileri verilmiştir. Eşdeğer reaktif uzunluğu ne kadar uzun olursa, kütle transport sınırlamaları o kadar önemli olur ve bu nedenle sınır akım yoğunluğu değeri de o kadar düşük olur. Tüm reaksiyonun yüzey kinetiğiyle kontrol edildiği düşük akım değerlerinde, kutuplaşma eğrileri üst üste gelir. Difüzyon sınır-hız evresi olduğu daha yüksek akımlarda ise kutuplaşma eğrileri birbirinden ayrılır ki bu olay kutuplaşma eğrisinin çift Tafel eğimi olarak bilinir.

Analitik çözümler birleştirilmiş sistem eşitlikleri için türetilmiştir. Bu eşitlikler, oksijen kütle transport eşitliği ve ayrı cinsten kısımların birleştirilmesiyle oluşan bir alanın içinde proton geçişi için kullanılan Ohm kanunu eşitliğinden oluşur. Bu alan katot gaz kanalı, gaz yayıcı, katalizör tabakası ve bir PEM yakıt hücresi membranını içermektedir. Gaz yayıcının kompozit yapısı ve sıvı su içeriğindeki gradyanı, farklı gözeneklilik ve bükümlülük değerlerine sahip gaz yayıcı tabakaların oluşturduğu bir seri olarak hesaba katılmıştır.

Eşdeğer reaktif uzunluğu ve eşdeğer membran elektrot birlikteliği (MEA) kalınlığı türev alma çözümünden elde edilmiş makroskopik özelliklerdir. Bu özellikler yakıt hücresi elemanlarına, genel bir tanımlama verir.

Katalizör tabakasının aktif kısmı, düşük akım yoğunluğu değerlerinde katalizör tabakasının kalınlığının tümü kadar iken, akım yoğunluğunun değeri sınır değere yaklaştıkça sıfıra doğru azalır. Katalizör tabakasının aktif kısmı, gaz yayıcı tabaka ile olan ara yüzeyinde yerleşmiştir ki bu kısmın kalınlığı iç verim faktörünün (Θ) değişimi sonucu ortaya çıkar.

Katalizör tabakasının proton direnci, katalizör tabakası direnç fonksiyonu (Ψ) ile belirlenir. Bu çalışmada göz önünde tutulan varsayımlar altında (katalizör tabakasındaki iyon tutucunun su miktarının üniform olması ve alanın fonksiyonu olmaması) düşük akım yoğunluklarındaki katalizör tabakası direnci, sınır akım yoğunluğunun karşılığı olan katalizör tabakası direnci değerinin yarısına eşittir.

Sınır akım yoğunluğu değeri, katalizör tabakasını tanımlayan özelliklerden bağımsızdır. Bu, alanların sınır akım yoğunluğunun karşılığı olan katalizör tabakasının aktif kısmının, gaz yayıcı tabaka ile ara yüzeyinde yerleşmiş çok ince bir tabakaya küçülmesiyle açıklanmıştır. Gaz yayıcı taştığında, sınır akım yoğunluğu değeri azalır fakat katalizör tabakasındaki aşırı sıvı su, sınır akım yoğunluğu değerini etkilemez. Katalizör tabakasındaki sıvı su miktarı, kutuplaşma eğrisini, akım yoğunluğu değerlerinin sınır akımdan daha düşük olduğu değerlerde, özellikle difüzyonun sınır-hız evresi olduğu alanlarda etkiler.

Gaz yayıcı tabakaların gözeneklilik değerlerindeki artış sonucunda, daha yüksek akım yoğunluğu değerleri elde edilir. Bunun sonucunda membran faz potansiyelinde kayıplar artar ve bu da daha yüksek aşırı-potansiyel değerlerine ve daha iyi bir yakıt hücresi performansına tekabül eder.

Yüksek yüzey aşırı-potansiyeli değerlerine sahip yakıt hücrelerinde, elektro-kimyasal olarak aktif reaksiyonlar sağlanması için daha fazla miktarda oksijen gerektiğinden dolayı daha büyük gözenekliliğe sahip gaz yayıcı tabakalara ihtiyaç duyulur. Bununla birlikte yüksek yüzey aşırı-potansiyeli değerleri, katalizör tabakasında daha fazla miktarda bir ohm direnci yaratır ki ohm direncinin yakıt hücresi performansı üzerinde olumsuz etkisi olmasından dolayı, akım yoğunluğunun orta büyüklüğündeki değerlerinde yakıt hücresinin voltajı düşer. Yani yakıt hücresinin maksimum performansını sağlayan, gaz yayıcının sahip olduğu bir optimum gözeneklilik değeri vardır. Ancak bu optimizasyon, tüm yakıt hücresi sistemi göz önüne alındığında ve daha bütün bir matematiksel model analiz edildiğinde yapılabilir.

Yakıt hücrelerinin ticari hayata geçirilmesinde en büyük engel olarak maliyet ve yakıt kaynağı olan hidrojenin taşınması, depolanması ve güvenli bir şekilde kullanımı görülmektedir. Ülkemizde bol miktarda mevcut olan bor madeni, hidrojenle kolayca birleşik oluşturma ve aynı şeklide hidrojenden kolaylıkla ayrılabilmektedir. Hidrojenin yukarıda bahsedilen risklerini ortadan kaldıran bir taşıyıcı niteliğinde olan bor madeninin, dünya çapındaki rezervlerinin büyük bir bölümüne sahip olması nedeniyle Türkiye, gelecekte enerji konusunda söz sahibi bir ülke olabilme potansiyeline sahiptir. Bu açıdan ülkedeki bor rezervlerini çok değerli kılacak olan, hidrojenin güvenli depolanması ve taşınması üzerine deneyler, projeler yapılmalı ve başarıya ulaştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Chan, S. H., Goh, S. K., Jiang, S. P., "A mathematical model of polymer elecrolyte fuel cell with anode CO" , ***Electrochimica Acta***, 48 : 1905-1919 (2003).

2. Bernardi, D. M., Verbrugge, M. W., "Mathematical model of the solid-polymer electrolyte fuel cell" , ***J. Electrochem. Soc***., 139 (9) : 2477-2491 (1992).

3. Springer, T. E., Rockward, T., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S., "Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformate feed: effects of CO(sub 2), H(sub 2) dilution, and high fuel utilization" , ***J. Electrochem. Soc***., 148 (1) : A11-A23 (2001).

4. Andrew, R., Xianguo, L., " Mathematical modeling of proton Exchange membrane fuel cells" , ***Journal of Power Sources***, 102 : 82-96 (2001).

5. Standaert, F., Hemmes, K., Woudstra, N., "Analytical fuel cell modelling; non-isothermal fuel cells" , ***Journal of Power Sources***, 70 : 181-199 (1998).

6. Chan, S. H., Tun, W. A., "Catalyst layer models for proton exchange memrane fuel cells" , ***Chem. Eng. Technol.***, 24 : 51-57 (2001).

7. Scott, K., Argyropoulos, P., "A current distribution model of a porous fuel cell electrode" , ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, 567 : 103-109 (2004).

8. Gurau, V., Barbir, F., Liu, H., "An analytical solution of a half-cell model for PEM fuel cells" , ***Journal of The Electrochemical Society***, 147 (7): 2468-2477 (2000).

9. Springer, T. E., Gottesfeld, S., "Modelling of batteries and fuel cells" , White, R. E., Verbrugge, M. W., Stockel, J. F., ***The Electrochemical Society Proceedings Series***, Pennington, NJ, 197 (1991).

10. Eikerling, M., Kornyshev, A. A., "Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells", ***J. Electroanal. Chem***., 453 : 89-106 (1998).

11. Perry, M. L., Newman, J., Cairns, E. J., "Mass transport in gas-diffusion electrodes: a diagnostic tool for fuel-cell cathodes" , ***J. Electrochem. Soc***., 145 : 5 (1998).

12. Chu, H., Yeh, C., Chen, F., "Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell" , ***Journal of Power Sources***, 123 : 1-9 (2003).

13. Guvelioglu, G. H., "Transport limitations and water management in polymer electrolyte membrane fuel cells", the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, ***Lehigh University***, Candidacy, 19-23 (2005).

14. Bard. A. J., Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods" , ***Wiley***, New York, 86-116 (1980).

15. Mueller, B., Zawodzinski, T., Bauman, J., Uribe, F., Gottesfeld, S., Castro, E. D., Marinis, E. D., "Proton conducting membrane fuel cells 2" , Gottesfeld, S., Fuller, T. F., ***The Electrochemical Society Proceedings Series***, Pennington, NJ, 1 (1998).

16. Weisbrod, K. R., Grot, S. A., Vanderborgh, N. E, "Proton conducting membrane fuel cells 1" , Gottesfeld, S., Halpert, G., Landgrebe, G., ***The Electrochemical Society Proceedings Series***, Pennington, NJ, 152 (1998).

17. ASHRAE Handbook, Fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, (1981).

18. Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N., "Transport Phenomena" , ***Wiley***, Sons, J., New York, (1960).

19. Yi, J. S., Nguyen, T. V., "Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange memrane fuel cells using the interdigitated gas distributors" , ***J. Electrochem. Soc***. , 146 (1) : 38-45 (1999).

20. Gurau, V., Liu, H. T., Kakaç, S., "Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells" , ***AICHE Journal***, 44 (11) : 2410-2422 (1998).

21. Springer, T., Zawodzinski, T., Gottesfeld, S., "Electrode materials and processes for energy conversion and storage 4" , ***The Electrochemical Society Proceedings Series***, Pennington, NJ, 15 (1997).

22. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S., Gottesfeld, S., "Characterization polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy" , ***J. Electrochem. Soc.***, 143 (2) : 587-599 (1996).

23. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S., "Polymer electrolyte fuel cell model" , ***J. Electrochem. Soc.***, 138 (8) : 2334-2342 (1991).

24. Divisek, J., Eikerling, M., Mazin, V., Schmitz, H., Stimming, U., Volfkovich, Yu. M., "A study of capillary porous structure and sorption properties of nafion proton Exchange membranes swollen in water" , ***J. Electrochem. Soc.***, 145 (8) : 2677-2683 (1998).

25. Eikerling, M., Kharkats, Yu. I., Kornyshev, A. A., Volfkovich, Yu. M., "Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes" , ***J. Electrochem. Soc.***, 145 : 2684-2699 (1998).

26. "Fuel Cells A Handbook 3rd ed." , Hrschenhofer, J. F., Stauffer, D. B., Engleman, R. R., ***U. S. Department of Energy***, Office of Fossil Energy (1981).

27. Pasaogulları, U., Wang, C. Y., "Liquid water transport in gas diffuser layer of polymer electrolyte fuel cells" , ***J. Electrochem. Soc.***, 151 (3) : A399-A406 (2004).

28. Costamagna, P., "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells" , ***Chemical Engineering Science***, 56 : 323-332 (2001).

29. Eaton, B. M., "One dimensional, transient model of heat, mass and charge transfer in a proton Exchange membrane" , the degree of Master of Science in Mechanical Engineering, ***Virginia Polytechnic and State University***, Virginia, (2001).

30. Lee, J. H., "A methodology for the development of mathematical models for simulation and design of fuel cell stacks" , the degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering , ***Texas A&M University***, Texas, 20-24 (1996).

31. Garcia, S. L., "A contribution to the understanding of a PEM fuel cell transient model" , the degree of Master of Science in Electrical and Computer Engineering, ***University of Toronto***, Toronto, 24-25 (2001).

EKLER

EK-1. MATHCAD programında, Şekil 4.7'nin çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $Y_0 := 0.17$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$x := 0, 0.0001 .. 0.00136$

$$y_1(x) := \begin{cases} \dfrac{Y_0 \cdot \left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot (l_{eq} - x) \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]} & \text{if } 0 \le x \le 0.001 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot \left[\left[\dfrac{l_2 - l_1}{(exp_2)^{\tau_2}} \right] + \left[\dfrac{l_3 - l_2}{(exp_3)^{\tau_3}} \right] + \dfrac{l_1 - x}{(exp_1)^{\tau_1}} \right] \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]} & \text{if } 0.001 \le x \le 0.0011 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot \left[\left[\dfrac{l_3 - l_2}{(exp_3)^{\tau_3}} \right] + \dfrac{l_2 - x}{(exp_2)^{\tau_2}} \right] \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]} & \text{if } 0.0011 \le x \le 0.00125 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot \left[\dfrac{l_3 - x}{(exp_3)^{\tau_3}} \right] \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]} & \text{if } 0.00125 \le x \le 0.00135 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - x) \right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3) \right] \right]} & \text{otherwise} \end{cases}$$

EK-1. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 4.7'nin çiziminde girilen veriler

$$y_2(x) := \begin{cases} \dfrac{Y_0 \cdot \left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot (l_{eq} - x) \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} & \text{if } 0 \le x \le 0.001 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot \left[\left[\dfrac{l_2 - l_1}{(\exp_2)^{\tau_2}}\right] + \left[\dfrac{l_3 - l_2}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] + \dfrac{l_1 - x}{(\exp_1)^{\tau_1}}\right] \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.001 \le x \le 0.0011 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot \left[\left[\dfrac{l_3 - l_2}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] + \dfrac{l_2 - x}{(\exp_2)^{\tau_2}}\right] \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.0011 \le x \le 0.00125 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot \left[\dfrac{l_3 - x}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.00125 \le x \le 0.00135 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - x)\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.00135 \le x \le 0.00136 \end{cases}$$

$$y_3(x) := \begin{cases} \dfrac{Y_0 \cdot \left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot (l_{eq} - x) \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} & \text{if } 0 \le x \le 0.001 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot \left[\left[\dfrac{l_2 - l_1}{(\exp_2)^{\tau_2}}\right] + \left[\dfrac{l_3 - l_2}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] + \dfrac{l_1 - x}{(\exp_1)^{\tau_1}}\right] \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.001 \le x \le 0.0011 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot \left[\left[\dfrac{l_3 - l_2}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] + \dfrac{l_2 - x}{(\exp_2)^{\tau_2}}\right] \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.0011 \le x \le 0.00125 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot \left[\dfrac{l_3 - x}{(\exp_3)^{\tau_3}}\right] \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.00125 \le x \le 0.00135 \\ Y_0 \cdot \dfrac{\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - x)\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]} & \text{if } 0.00135 \le x \le 0.00136 \end{cases}$$

EK-2. MATHCAD programında, Şekil 4.8'in çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$x1 := 0, 0.0001 .. 0.001$ $Y_0 := 0.17$

$x2 := 0.001, 0.00101 .. 0.0011$ $V_0 := 1.2$

$x3 := 0.0011, 0.00111 .. 0.00125$ $\alpha := 1$

$R := 8314$
$p := 303975$
$T := 333$
$F := 96487000$
$k := 0.000015$

$M_{O_2} := 32$ $Y_{O_2} := 0.20885$
$M_W := 18$ $Y_W := 0.10344$
$M_{N_2} := 28$

$x4 := 0.00125, 0.00126 .. 0.00135$ $\sigma_c := 10$

$x5 := 0.00135, 0.001351 .. 0.00136$ $n_e := 2$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$

$T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}}$$

$$p_{Wsat} := 10^{\left[2.95 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \left(1.44 \cdot 10^{-7} \cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M}$$

$$\rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

EK-2. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 4.8'in çiziminde girilen veriler

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4}\cdot\left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2}\cdot T_{crW}}}\right)^{2.334}\cdot\left(p_{crO_2}\cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot\left(T_{crO_2}\cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}}\cdot\left(\frac{1}{M_{O_2}}+\frac{1}{M_W}\right)^{\frac{1}{2}}}{p}\cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4}\cdot\left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2}\cdot T_{crN_2}}}\right)^{1.823}\cdot\left(p_{crO_2}\cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}}\cdot\left(T_{crO_2}\cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}}\cdot\left(\frac{1}{M_{O_2}}+\frac{1}{M_{N_2}}\right)^{\frac{1}{2}}}{p}\cdot 10.13$$

$$D_{O_2} := \frac{1-Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}}\cdot\frac{Y_W}{M_W}+\frac{1}{D_{NO}}\cdot\frac{\left(1-Y_W-Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}}\cdot\frac{1}{M} \qquad \eta := 0.10, 0.11 .. 0.5$$

$$m(\eta) := \sqrt{\frac{k\cdot M_{O_2}\cdot e^{\frac{\alpha\cdot n_e\cdot F}{R\cdot T}\cdot\eta}}{2\cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot\left(\rho\cdot D_{O_2}\right)}} \qquad i_{lim} := n_e\cdot F\cdot\frac{Y_0}{l_{eq}}\cdot\frac{\rho\cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$\Omega(\eta) := \frac{\frac{\sinh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)}}{\left[\left[\cosh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]\right]+\left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m(\eta)\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]\right]}$$

$$\Theta(\eta) := \frac{\tanh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)}$$

$$i(\eta) := i_{lim}\cdot\exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}\cdot m(\eta)\cdot\left[\frac{\sinh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{\cosh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m(\eta)\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right]$$

$$\Psi(\eta) := 1-\frac{\cosh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]-1}{m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\cdot\sinh\left[m(\eta)\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}$$

EK-3. MATHCAD programında, Şekil 4.12'nin çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$R := 8314$
$p := 303975$
$T := 333$
$F := 96487000$
$k := 0.000015$

$M_{O_2} := 32$ $Y_{O_2} := 0.20885$
$M_W := 18$ $Y_W := 0.10344$
$M_{N_2} := 28$ $exp := 0.3$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$Y_0 := 0.17$
$V_0 := 1.2$
$\sigma_c := 10$
$n_e := 2$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$

$T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}}$$

$$p_{Wsat} := 10^{\left[2.95 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \left(1.44 \cdot 10^{-7} \cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$l_{eqMEA} := \left(l_m - l_{cl}\right) + \frac{l_{cl} - l_3}{exp^{\tau_{ion}}}$$

$$\rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \qquad Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M}$$

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crW}}}\right)^{2.334} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_W}\right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}}}\right)^{1.823} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}}\right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{O_2} := \frac{1 - Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}} \cdot \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{NO}} \cdot \frac{\left(1 - Y_W - Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{M}$$

$$i_{lim} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

EK-3. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 4.12'nin çiziminde girilen veriler

$$\lambda := 0.043 + 17.81\cdot\left(\frac{M}{M_W}\cdot\frac{p}{p_{Wsat}}\cdot Y_W\right) - 39.85\left(\frac{M}{M_W}\cdot\frac{p}{p_{Wsat}}\cdot Y_W\right)^2 + 36\cdot\left(\frac{M}{M_W}\cdot\frac{p}{p_{Wsat}}\cdot Y_W\right)^3$$

$$\sigma := \left(0.5139\lambda - 0.326\right)\cdot e^{\left[1268\cdot\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right]} \qquad x := 0.001350, 0.001360.. 0.001410$$

$$\Phi 1(x) := \begin{cases} \dfrac{2i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}}{exp^{\tau_{ion}}\cdot\sigma_c}\cdot\left[\dfrac{-1+\cosh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-x\right)\right]-exp^{\tau_{ion}}\cdot m_1\cdot\left[l_{eqMEA}-\dfrac{\left(x-l_3\right)}{exp^{\tau_{ion}}}\right]\cdot\sinh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_1\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{if } 0.001350\le x\le 0.001360 \\ 2i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}\cdot\left[\dfrac{-\sinh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]\cdot m_1\cdot\displaystyle\int_x^{l_m}\frac{1}{\sigma}\,dx}{\cosh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_1\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_1\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\Phi 2(x) := \begin{cases} \dfrac{2i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}}{exp^{\tau_{ion}}\cdot\sigma_c}\cdot\left[\dfrac{-1+\cosh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-x\right)\right]-exp^{\tau_{ion}}\cdot m_2\cdot\left[l_{eqMEA}-\dfrac{\left(x-l_3\right)}{exp^{\tau_{ion}}}\right]\cdot\sinh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_2\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{if } 0.001350\le x\le 0.001360 \\ 2i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}\cdot\left[\dfrac{-\sinh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]\cdot m_2\cdot\displaystyle\int_x^{l_m}\frac{1}{\sigma}\,dx}{\cosh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_2\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_2\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\Phi 3(x) := \begin{cases} \dfrac{2\cdot i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}}{exp^{\tau_{ion}}\cdot\sigma_c}\cdot\left[\dfrac{-1+\cosh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-x\right)\right]-exp^{\tau_{ion}}\cdot m_3\cdot\left[l_{eqMEA}-\dfrac{\left(x-l_3\right)}{exp^{\tau_{ion}}}\right]\cdot\sinh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_3\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{if } 0.001350\le x\le 0.001360 \\ 2\cdot i_{lim}\cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}}\cdot l_{eq}\cdot\left[\dfrac{-\sinh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]\cdot m_3\cdot\displaystyle\int_x^{l_m}\frac{1}{\sigma}\,dx}{\cosh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]+\left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}}\cdot m_3\cdot l_{eq}\cdot\sinh\left[m_3\cdot\left(l_{cl}-l_3\right)\right]}\right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

EK-4. MATHCAD programında, Şekil 4.13'ün çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$ $Y_0 := 0.17$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$ $V_0 := 1.2$

$n_e := 2$

$R := 8314$
$p := 303975$
$T := 333$
$F := 96487000$
$k := 0.000015$

$M_{O_2} := 32$ $Y_{O_2} := 0.20885$ $T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$ $exp := 0.5$

$M_W := 18$ $Y_W := 0.10344$

$M_{N_2} := 28$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}}$$

$$p_{Wsat} := 10^{\left[2.95 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \left(1.44 \cdot 10^{-7} \cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M}$$

$$\rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crW}}} \right)^{2.334} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_W} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}}} \right)^{1.823} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

EK-4. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 4.13'ün çiziminde girilen veriler

$$D_{O_2} := \frac{1 - Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}} \cdot \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{NO}} \cdot \frac{\left(1 - Y_W - Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{M}$$

$$i_{lim} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$x := 0.001350, 0.001360 .. 0.001410$$

$$i1(x) := \begin{cases} i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_1 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{if } 0.001350 \le x \le 0.001360 \\ i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_1 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$i2(x) := \begin{cases} i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_2 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{if } 0.001350 \le x \le 0.001360 \\ i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_2 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$i3(x) := \begin{cases} i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_3 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{if } 0.001350 \le x \le 0.001360 \\ i_{lim} \cdot \exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_3 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(\exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right] & \text{otherwise} \end{cases}$$

EK-5. MATHCAD programında, Şekil 5.1'in çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $Y_0 := 0.17$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$

$m_1 := 11000$

$m_2 := 31000$

$m_3 := 11700000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$x := 0.00135, 0.001351 .. 0.001360$

$$y1(x) := Y_0 \cdot \frac{\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - x)\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}$$

$$y2(x) := Y_0 \cdot \frac{\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - x)\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}$$

$$y3(x) := Y_0 \cdot \frac{\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - x)\right]}{\left[\left[\cosh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot (l_{cl} - l_3)\right]\right]}$$

EK-6. MATHCAD programında, Şekil 5.2'nin çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp_i)^{\tau_i}} \right]$$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$ $Y_0 := 0.17$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$ $V_0 := 1.2$

$n_e := 2$

$R := 8314$
$p := 303975$
$T := 333$
$F := 96487000$
$k := 0.000015$

$M_{O_2} := 32$ $Y_{O_2} := 0.20885$ $T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$ $exp := 0.5$

$M_W := 18$ $Y_W := 0.10344$

$M_{N_2} := 28$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}}$$

$$p_{Wsat} := 10^{\left[2.95 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \left(1.44 \cdot 10^{-7} \cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M}$$

$$\rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crW}}} \right)^{2.334} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_W} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}}} \right)^{1.823} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

EK-6. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 5.2'nin çiziminde girilen veriler

$$D_{O_2} := \frac{1 - Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}} \cdot \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{NO}} \cdot \frac{\left(1 - Y_W - Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{M} \qquad i_{lim} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$x := 0.001350, 0.001351 .. 0.001360$

$$i1(x) := i_{lim} \cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_1 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_1 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_1 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

$$i2(x) := i_{lim} \cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_2 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_2 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_2 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

$$i3(x) := i_{lim} \cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m_3 \cdot \left[\frac{\sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - \sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - x\right)\right]}{\cosh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m_3 \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m_3 \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

EK-7. MATHCAD programında, Şekil 5.3'ün çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $m_1 := 11000$

$exp_1 := 0.7$ $exp_2 := 0.5$ $exp_3 := 0.4$ $exp_{cl} := 0.2$ $m_2 := 31000$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $m_3 := 1170000$

$$l_{eq} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{\left(exp_i\right)^{\tau_i}} \right]$$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$ $Y_0 := 0.17$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$ $V_0 := 1.2$

$\alpha := 1$

$R := 8314$
$p := 303975$
$T := 333$
$F := 96487000$
$k := 0.000015$

$M_{O_2} := 32$ $Y_{O_2} := 0.20885$
$M_W := 18$ $Y_W := 0.10344$
$M_{N_2} := 28$

$T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$

$exp_{cl1} := 0.005$
$exp_{cl2} := 0.05$
$exp_{cl3} := 0.3$

$\sigma_c := 10$

$n_e := 2$

$exp := 0.5$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}}$$

$$p_{Wsat} := 10^{\left[2.95 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9.18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + \left(1.44 \cdot 10^{-7} \cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M}$$

$$\rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

$$l_{eqMEA} := \left(l_m - l_{cl}\right) + \frac{l_{cl} - l_3}{exp^{\tau_{ion}}}$$

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crW}}}\right)^{2.334} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_W}\right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}}}\right)^{1.823} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}}\right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

EK-7. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 5.3'ün çiziminde girilen veriler

$$D_{O_2} := \frac{1 - Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}} \cdot \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{NO}} \cdot \frac{\left(1 - Y_W - Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{M} \qquad i_{lim} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$\eta := 0.10, 0.11 .. 0.5$$

$$m1(\eta) := \sqrt{\frac{k \cdot M_{O_2} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta}}{2 \cdot exp_{cl1}{}^{\tau_{cl}} \cdot \left(\rho \cdot D_{O_2}\right)}} \qquad m2(\eta) := \sqrt{\frac{k \cdot M_{O_2} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta}}{2 \cdot exp_{cl2}{}^{\tau_{cl}} \cdot \left(\rho \cdot D_{O_2}\right)}} \qquad m3(\eta) := \sqrt{\frac{k \cdot M_{O_2} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta}}{2 \cdot exp_{cl3}{}^{\tau_{cl}} \cdot \left(\rho \cdot D_{O_2}\right)}}$$

$$\Delta\Phi1(\eta) := \frac{i_{lim} \cdot \left(exp_{cl1}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m1(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m1(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m1(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m1(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl1}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m1(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m1(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

$$\Delta\Phi2(\eta) := \frac{i_{lim} \cdot \left(exp_{cl2}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m2(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m2(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m2(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m2(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl2}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m2(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m2(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

$$\Delta\Phi3(\eta) := \frac{i_{lim} \cdot \left(exp_{cl3}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m3(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m3(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m3(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]}{\cosh\left[m3(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right] + \left(exp_{cl3}\right)^{\tau_{cl}} \cdot m3(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m3(\eta) \cdot \left(l_{cl} - l_3\right)\right]} \right]$$

EK-7. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 5.3'ün çiziminde girilen veriler

$$V1(\eta) := V_0 - \Delta\Phi1(\eta) - \eta \qquad V2(\eta) := V_0 - \Delta\Phi2(\eta) - \eta \qquad V3(\eta) := V_0 - \Delta\Phi3(\eta) - \eta$$

$$i1(\eta) := i_{lim} \cdot \left[\exp_{cl1}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m1(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m1(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]}{\cosh\left[m1(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (\exp_{cl1})^{\tau_{cl}} \cdot m1(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m1(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]} \right] \right]$$

$$i2(\eta) := i_{lim} \cdot \left[\exp_{cl2}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m2(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m2(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]}{\cosh\left[m2(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (\exp_{cl2})^{\tau_{cl}} \cdot m2(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m2(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]} \right] \right]$$

$$i3(\eta) := i_{lim} \cdot \left[\exp_{cl3}{}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq} \cdot m3(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m3(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]}{\cosh\left[m3(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right] + (\exp_{cl3})^{\tau_{cl}} \cdot m3(\eta) \cdot l_{eq} \cdot \sinh\left[m3(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3) \right]} \right] \right]$$

EK-8. MATHCAD programında, Şekil 5.4'ün çiziminde girilen veriler

$l_0 := 0.001$ $l_1 := 0.0011$ $l_2 := 0.00125$ $l_3 := 0.00135$ $l_{cl} := 0.00136$ $l_m := 0.00141$ $exp1 := 0.3$

$\tau_1 := 1.5$ $\tau_2 := 1.5$ $\tau_3 := 1.5$ $\tau_{ion} := 1.5$ $\tau_{cl} := 1.5$ $\alpha := 1$ $exp2 := 0.4$

$V_0 := 1.2$ $Y_0 := 0.17$ $n_e := 2$ $exp3 := 0.5$

$\sigma_c := 10$ $exp_{cl} := 0.005$

$exp := 0.5$

$$l_{eq1} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp1)^{\tau_i}} \right] \qquad l_{eq2} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp2)^{\tau_i}} \right] \qquad l_{eq3} := \left[l_0 + \sum_{i=1}^{3} \frac{l_i - l_{i-1}}{(exp3)^{\tau_i}} \right]$$

$T_{crW} := 647.3$ $p_{crW} := 221.2$ $T := 333$ $M_{N_2} := 28$ $m_1 := 11000$

$T_{crN_2} := 126.2$ $p_{crN_2} := 33.5$ $p := 303975$ $M_{O_2} := 32$ $m_2 := 31000$

$R := 8314$ $M_W := 18$ $m_3 := 11700000$

$T_{crO_2} := 154.4$ $p_{crO_2} := 49.7$ $F := 96487000$ $Y_{O_2} := 0.20885$

$k := 0.000015$ $Y_W := 0.10344$

$$M := \frac{1}{\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1 - Y_W - Y_{O_2}}{M_{N_2}}} \qquad p_{Wsat} := 10^{\left[2.95\cdot10^{-2}\cdot T - 9.18\cdot10^{-5}\cdot T^2 + \left(1.44\cdot10^{-7}\cdot T^3\right) - 2.18\right]}$$

$$Y_W := \frac{p_{Wsat}}{p} \cdot \frac{M_W}{M} \qquad \rho := \frac{p \cdot M}{R \cdot T} \qquad l_{eqMEA} := \left(l_m - l_{cl}\right) + \frac{l_{cl} - l_3}{exp^{\tau_{ion}}}$$

$$D_{WO_2} := \frac{3.640\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crW}}} \right)^{2.334} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crW}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crW}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_W} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{NO} := \frac{2.745\,10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}}} \right)^{1.823} \cdot \left(p_{crO_2} \cdot p_{crN_2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(T_{crO_2} \cdot T_{crN_2}\right)^{\frac{5}{12}} \cdot \left(\frac{1}{M_{O_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}}}{p} \cdot 10.13$$

$$D_{O_2} := \frac{1 - Y_{O_2}}{\frac{1}{D_{WO_2}} \cdot \frac{Y_W}{M_W} + \frac{1}{D_{NO}} \cdot \frac{\left(1 - Y_W - Y_{O_2}\right)}{M_{N_2}}} \cdot \frac{1}{M}$$

EK-8. (Devam) MATHCAD programında, Şekil 5.4'ün çiziminde girilen veriler

$$i_{lim1} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq1}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}} \qquad i_{lim2} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq2}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}} \qquad i_{lim3} := n_e \cdot F \cdot \frac{Y_0}{l_{eq3}} \cdot \frac{\rho \cdot D_{O_2}}{M_{O_2}}$$

$$m(\eta) := \sqrt{\frac{k \cdot M_{O_2} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n_e \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta}}{2 \cdot exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot (\rho \cdot D_{O_2})}} \qquad \eta := 0.10, 0.11 .. 0.5$$

$$\Delta\Phi1(\eta) := \frac{i_{lim1} \cdot \left(exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq1}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq1} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right]$$

$$\Delta\Phi2(\eta) := \frac{i_{lim2} \cdot \left(exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq2}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq2} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right]$$

$$\Delta\Phi3(\eta) := \frac{i_{lim3} \cdot \left(exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq3}\right)}{exp^{\tau_{ion}} \cdot \sigma_c} \cdot \left[\frac{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] - 1 - exp^{\tau_{ion}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eqMEA} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq3} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right]$$

$$V1(\eta) := V_0 - \Delta\Phi1(\eta) - \eta \qquad V2(\eta) := V_0 - \Delta\Phi2(\eta) - \eta \qquad V3(\eta) := V_0 - \Delta\Phi3(\eta) - \eta$$

$$i1(\eta) := i_{lim1} \cdot \left[exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq1} \cdot m(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq1} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right] \right]$$

$$i2(\eta) := i_{lim2} \cdot \left[exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq2} \cdot m(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq2} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right] \right]$$

$$i3(\eta) := i_{lim3} \cdot \left[exp_{cl}^{\tau_{cl}} \cdot l_{eq3} \cdot m(\eta) \cdot \left[\frac{\sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]}{\cosh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right] + (exp_{cl})^{\tau_{cl}} \cdot m(\eta) \cdot l_{eq3} \cdot \sinh\left[m(\eta) \cdot (l_{cl} - l_3)\right]} \right] \right]$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: ERKAN, Yusuf
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 24.08.1981 Ankara
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: 0 (312) 251 55 02
Faks	: 0 (312) 441 00 69
e-mail	: erkanyusuf@yahoo.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü	2002
Lise	Kayabayazıtoğlu Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-2003	Prestij Petrol Ürünleri	Satış mühendisi
2005-2006	Platform A.Ş.	Gayrimenkul değerleme uzman yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Doğa gezileri, Tiyatro, Halk oyunları, Basketbol