

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİNDE
ELEKTROKİMYASAL VE
MİKROBİYOLOJİK YAKLAŞIM İLE
ELEKTRON TRANSFER
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

**İŞILAY ULUSOY
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**GEBZE
2012**

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

**YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİNDE
ELEKTROKİMYASAL VE
MİKROBİYOLOJİK YAKLAŞIM İLE
ELEKTRON TRANSFER
MEKANİZMASININ İNCELENMESİ**

**İŞILAY ULUSOY
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**DANIŞMANI
PROF. DR. ANATOLİ DİMOGLO**

**GEBZE
2012**



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
20.04.2012 tarih ve 2012./...16... sayılı kararıyla oluşturulan jüri
tarafından 15/05/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Işıl Uluşoy'un tez
çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Anatoli Dimoglo

ÜYE

: Prof Dr. Bülent Keskinler

ÜYE

: Prof. Dr. Elif Erhan

ÜYE

: Doç. Dr. Sevil Veli

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Sema Tülay Hekimbaşı

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİNDE ELEKTROKİMYASAL VE MİKROBİYOLOJİK YAKLAŞIM İLE ELEKTRON TRANSFER MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

YAZAR ADI: IŞILAY ULUSOY

Yakıt hücresi sistemleri, enerji üretimi için gerçekleşen reaksiyonların sonucunda yan ürün olarak sadece su oluşması sebebiyle çevre dostu bir alternatif enerji sistemi olarak göze çarpmaktadır. Fakat bu sistemlerin ticari olarak kullanılabilirliğini arttırmak için katalizör maliyetinin azaltılması gerekmektedir. Son yıllarda alternatif enerji sistemleri üzerine yapılan çalışmalarda Mikrobiyolojik Yakıt Hücreleri (MYH), basit yapısı ve atıksu arıtımına da olanak sağlayan çalışma sistemi nedeniyle dikkat çekmektedir. MYH'lerinde katalizör olarak inorganik moleküller ya da enzim yerine mikroorganizmalar kullanılır. Yakıt hücrelerinde geleneksel yöntemlerle yapılan metal katalizör kaplamaları sırasında katalizörün büyük bir çoğunluğu kayıp olmaktadır. Bu tez çalışmasında katalizör malzemesi olan Pt, elektrotlar üzerine magnetron saçtırma yöntemi ile kaplanarak kaplama sırasındaki katalizör kayıpları sıfıra indirilmiştir. Bununla birlikte kullanılan katalizör miktarı 20 kat azaltılmıştır. Katalizörlerin bu yöntemle kaplanması sırasında farklı güçler uygulanarak Pt'in partikül boyutu kontrolü sağlanmıştır.

Elde edilen Pt kaplı karbon elektrotlar hem bir proton geçirgen membranlı (PEM) yakıt hücresi hem de bir MYH sisteminde denenmiştir. MYH sisteminin katotunda demir oksidasyon bakterisi olan *Thiobacillus ferrooxidans*, anotunda ise karışık kültür anaerobik bakteri kullanılmıştır. Pt elektrotların kullanımı ile MYH elektrot iletkenliği arttırılarak performansları arttırılmıştır. Her iki yakıt hücresi sisteminin de çalışma performansları elektrokimyasal ölçümler yapılarak incelenmiştir. Ayrıca *Thiobacillus ferrooxidans*'ın porfirin yapısı kuantum mekaniksel metotla incelenerek katottaki elektron transfer mekanizması açıklanmıştır.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: THE ANALYSIS OF ELECTRON TRANSFER MECHANISM WITHIN FUEL CELL SYSTEMS: ELECTROCHEMICAL AND MICROBIAL APPROACHES

AUTHOR: İŞILAY ULUSOY

Fuel cells are known as eco-friendly systems considering the fact that only water is produced as a secondary product as a result of energy producing reactions. However in order to increase the commercial usage of fuel cells, it is necessary to decrease the costs of the catalysts. In recent studies on alternative energy systems microbial fuel cell systems (MFC) with their basic structure and system allowing wastewater treatment, rise to notice. Inorganic molecules as catalysts and microorganisms instead of enzymes are used in MFCs. A majority of the catalysts is wasted in the traditional catalysts coating methods. In this study, catalyst wastes are completely prevented by coating the electrodes with the catalyst material Pt via magnetron sputtering method. Additionally we decreased the amount of catalyst used in coating 20 times. The control of particle size of the Pt is derived by using different powers in the coating process.

The Pt coated carbon electrodes are tested both within a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) and MFC. We used oxidation bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* on cathode and *mixed culture bacteria* on anode of MFC. As a result of using these electrodes the conductivity and ultimately the performance is increased. The performances of both fuel cell systems are investigated with electrochemical measurements. Moreover the electron transfer mechanism at cathode is clarified by examining the porphyrin structure of *Thiobacillus ferrooxidans* via quantum mechanical methods.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın hazırlanmasında hem bilimsel hem de manevi olarak büyük destek veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Anatoli Dimoglo'ya, tez çalışmam sırasında bir süre danışmanlığımı yapan ve engin bilgi ve deneyimi ile tez konumu seçmemde ve çalışmalarımı yapmamda yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Bülent Keskinler'e, laboratuvarlarını kullanmama izin vererek tezimin uygulama kısmına katkıda bulunan Sayın Prof. Dr. Ali Ata, Sayın Doç. Dr. Osman Öztürk ve Sayın Prof. Dr. Elif Erhan'a, Çevre Mühendisliği ve Malzeme Mühendisliği'ndeki tüm laboratuvar arkadaşlarıma en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca doktoram süresince desteğini hiç eksik etmeyen sevgili eşim Özgür Ulusoy'a, aileme ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ALTERNATİF ENERJİ ÜRETİMİ VE ÇEVREYİ KORUMAYA YÖNELİK YAKIT HÜCRELERİ	6
2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Tarihçesi	7
2.2 Çevre Dostu Yakıt Hücresi Türleri	10
2.2.1 Proton Geçirgen Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)	10
2.2.2 Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	12
2.2.3 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	14
2.2.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	16
2.2.5 Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	17
2.2.6 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)	19
2.2.7 Türkiye'nin Hidrojen Enerjisi Potansiyeli	20
3. MİKROBİYOLOJİK YAKIT HÜCRESİ (MYH) VE ÇEŞİTLERİ	27
3.1 Medyatörlü MYH'ler	31
3.2 Medyatörsüz MYH'ler ve Çalışma Prensibi	31
3.3 İki bölmeli MYH	35
3.4 Tek Bölmeli MYH	36
3.5 Çok Bölmeli MYH	37
3.6 MYH Performansını Etkileyen Faktörler	38
3.6.1 Elektrot malzemelerin etkisi	38
3.6.2 Çalışma şartlarının etkisi	39
3.6.2.1 Anodik Bölme:	39
3.6.2.2 Katodik Bölme:	39

	<u>Sayfa</u>
3.6.2.3 Aktivasyon Kayıpları	40
3.6.2.4 Direnç Kayıpları:	41
3.6.2.5 Kütle Transfer Kayıpları:	41
3.6.3 Katodik Oksidasyon Kayıplarının Azaltılması	42
3.6.4 Medyatörler	42
3.6.5 Katalizörler	44
3.6.5.1 Metal Esaslı Katalizörler	44
3.6.5.2 Biyokatalizörler	46
3.6.6 Katot Yüzey Alanı	48
3.7 Çalışma Şartları	49
3.8 Katodik Ohmik Kayıpların Azaltılması	50
4. PEM YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİ	52
4.1 Çalışma Mekanizması	52
4.2 Yakıt Hücresi Denge Potansiyeli	55
4.3 Yakıt Hücresinde Oluşan Kayıplar	57
4.3.1 Aktivasyon kayıpları	57
4.3.2 Konsantrasyon kayıpları	59
4.3.3 Elektronik iletkenlik kayıpları	60
4.3.4 İyonik kayıplar	61
4.4 Membran	61
4.5 Elektrotlar	63
4.6 Katalizör partikül boyutu etkisi	64
4.6.1 Metal Atom Kümeleri	64
4.6.2 Kolloidler	66
4.6.3 Dev Kümeler	66
4.6.4 Kümelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	68
4.6.5 Partikül Boyut Etkisi	69
5. MATERYAL ve METOT	73
5.1 Magnetron Saçtırma Yöntemi ile İnce Film Katalizör Kaplama	73
5.1.1 Saçtırma Verimi	75
5.1.2 Magnetron Saçtırma Yöntemi için Film Kaplama modları	76
5.2 XPS Sistemi	78

	<u>Sayfa</u>
5.3 Elektrokimyasal Ölçümler	82
5.4 MEA (Membrane Electrode Assembly: Membran Elektrot Düzenegi)	
Hazırlama	85
5.5 Thiobacillus ferrooxidans Bakterisi	87
5.5.1 Fe ²⁺ Oksidasyon Mekanizması	92
5.5.2 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ın Moleküler Genetiği	95
5.5.3 <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i> 'ın MYH'lerde kullanımı	96
5.5.4 Demir analizi	98
5.5.5 Poliüretan Köpüğün Hazırlanması	99
5.5.6 MYH Uygulaması	99
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	104
6.1 Magnetron Saçtırma Yöntemi ile Kaplanmış Pt Katalizör Performans	
Sonuçları	104
6.2 Katot Bakterisi Olarak <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> Kullanılan MYH Sistemi	
Performans Ölçümleri	107
7. <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ın Elektronik Yapısının Model Hesaplamaları ve	
RedOx Mekanizmanın İncelenmesi	122
7.1 Hesaplamalar ve mekanizma tartışması.	125
8. SONUÇLAR	132
KAYNAKLAR	134
EKLER	150
ÖZGEÇMİŞ	168

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AC:	Alternative Current (Alternatif Akım)
ADP:	Adenosine Diphosphate
AES:	Auger Electron Spectroscopy (Auger Elektron Spektroskopisi)
ATP:	Adenosine Triphosphate (Adenozin Trifosfat)
AYH:	Alkali Yakıt Hücresi
COD:	Chemical Oxygen Demand (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)
CV:	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
DC:	Direct Current (Doğru Akım)
DMYH:	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
DPV:	Differential Pulse Voltammetry (Diferansiyel Puls Voltametri)
EA:	Elektron İlişkisi
EKYH:	Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi
ESCA:	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FAYH:	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
FCC:	Face Centered Cubic (Yüzey Merkezli Kübik)
HiPIP:	High Potential Iron Protein
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital (en yüksek dolu moleküler orbitali)
IP:	İyonlaşma Enerjisi
KOYH:	Katı Oksit Yakıt Hücresi
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (en düşük boş moleküler orbitali)
MEA:	Membrane Electrode Assembly (Membran Elektrot Düzenegi)
MYH:	Mikrobiyolojik Yakıt Hücresi
NAD:	Nicotinamide Adenine Dinucleotide
NHE:	Normal Hydrogen Electrode
NMR:	Nuclear Magnetic Resonance
ORR:	Oxygen Reduction Reaction (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu)
PEM:	Proton Exchange Membrane (Proton Geçirgen Membran)
PEMYH:	Proton Geçirgen Membranlı Yakıt Hücresi
PIXE:	Proton-Induced X-ray Emission (Proton Tesirli X-ışını Salımı)
PVD:	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Kaplama)
PTFE:	polytetrafluoroethylene (poli tetra flor etilen)

QCOM: Quartz Crystal Oscillator Microbalance (Kuartz kristal osilatör mikrobals)

RF: Radio Frequency (Radyo Frekansı)

RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy (Rutherford geri saçılma spektroskopi)

SEM: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SSA: Sulfosalicylic Acid

UHV: Ultra High Vacuum

UV: Ultraviyole

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

YH: Yakıt Hücresi

YSZ: Yttria-stabilized zirconia

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Membran elektrot sisteminin kesit görüntüsü	4
2.1	Yakıt Hücresi Şematik Diyagramı	12
2.2	FAYH Kesit Katot Görünüşü	13
2.3	AYH Çalışma Prensibi	15
2.4	EKYH Çalışma Prensibi	16
2.5	KOYH Çalışma Prensibi	18
2.6	H ₂ S ayrıştırma için kullanılan elektrolitik hücre	22
2.7	H ₂ S'ün Termoelektrik ayrıştırılması için kullanılan sistem	23
2.8	Bor'un kristal yapısı	24
2.9	Hidrojen depolama malzemesi olan NaBH ₄ 'ün, Na ₂ B ₄ O ₇ ayrışma reaksiyonu ile elde edilişi ve çıkan hidrojenin yakıt hücresinde kullanımını gösteren akış şeması	25
2.10	NaBH ₄ 'ün süper hücre geometrisi	26
3.1	MYH sistemi	29
3.2	Mikroorganizmalar ve anot arasındaki elektron transferini sağlayan çeşitli bileşikler	31
3.3	Metal indirgeme mikroorganizmaları ile çalışan bir MYH'nin anot bölmesinde hücre içinden anota elektron taşınımı mekanizması	33
3.4	MYH'lerinde Potansiyel değerlerinde oluşan geçişler	34
3.5	İki bölmeli H tipi MYH	35
3.6	Silindirik tek hücreli bir MYH'nin şematik gösterimi	36
3.7	6 hücreden oluşmuş, granüler grafit anot kullanılmış bir MYH ünitesi	37
3.8	Pilot MYH sisteminin fotoğrafları	38
3.9	MYH Akım yoğunluğu-Potansiyel eğrisi	46
3.10	Deniz bakterileri tarafından kolonize edilmiş paslanmaz çelik kullanan bir MYH'nin Akım yoğunluğu-Potansiyel eğrisinin pH'a göre değişim grafiği	47
4.1	Yakıt Hücresi Birimleri	54
4.2	Farklı tip yakıt hücrelerinin çalışma prensibi	55
4.3	Nafyon membran yapısı	62

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.4 Başlanmış metal küme rnekleri. (Solda) $[\text{Pt}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_4]^{-2}$ iyonu. (Sağda) Ligandlarla stabilize edilmiş Au55 kümesi	65
4.5 Chini sihirli numaralara göre kapalı kabuk kümelerin gelişiminin şematik gösterimi	67
4.6 8 atomik kabuk içeren, protein altlıkla desteklenmiş bir platin kümesinin (Pt _{~2057}) HRTEM görüntüsü	67
5.1 Magnetron saçtırma ile ince film kaplama yöntemi şematik gösterimi	74
5.2 İnce film kaplamanın temel modları. (a) adacıklı oluşum, (b) tabaka şeklinde oluşum, (c) Stranski-Krastanov oluşumu	77
5.3 XPS tekniğinin şematik gösterimi	80
5.4 Ag'n XPS spektrumu	80
5.5 Potansiyel düşümü bölgelerinin gösterildiği tipik bir yakıt hücresi polarizasyon eğrisi	82
5.6 Pt için tipik döngüsel voltametri grafiği	84
5.7 Yakıt hücresi test sistemi	85
5.8 I-V lmlerinin yapıldığı Yakıt Hücresi	85
5.9 Membran Elektrot Düzeneği	86
5.10 Sıcak Pres Cihazı	86
5.11 Membran elektrot düzeneğinin SEM kesit görüntüleri (a), (b)	87
5.12 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ın çubuk yapısı (a) ve koloni görüntüsü (b)	88
5.13 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ta bulunan rusticyanın'ın yapısı	90
5.14 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ta bulunan rusticyanın'ın biyolojik yapı modellemesi	91
5.15 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> c(4)-sitokrom yapısı (a)	91
5.16 <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> c(4)-sitokrom yapısı (b)	92
5.17 <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i> 'ın Fe^{+2} oksidasyon zinciri (a)	93
5.18 <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i> 'ın Fe^{+2} oksidasyon zinciri (b)	94
5.19 Fe^{+3} ve Toplam Demir Kalibrasyon Eğrileri	98
5.20 MYH Tasarımı	100
5.21 Demir Oksidasyon Reaktörü eklenmiş MYH Tasarımı	100
5.22 MYH pleksiglas hücre	101
5.23 MYH demir oksidasyon reaktörü	101

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.24 Reaktörün bağlı olduğu MYH düzeneği	102
5.25 Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı potansiyostat cihazı	102
6.1 Test örneklerinin Yakıt Hücresi Test Sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri	104
6.2 Farklı güçlerle kaplanmış örneklerden elde edilen Güç-Akım yoğunluğu eğrileri	105
6.3 Freudenberg I3C1 gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanmış $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt katalizörün SEM görüntüleri	106
6.4 MYH sistemi deney düzeneğinin şematik gösterimi	107
6.5 Katot bakterisi <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> 'ın mikroskop görüntüleri (a, b, c)	108
6.6 Anot bakterisi olarak kullanılan karışık kültür anaerobik bakterinin SEM görüntüleri (a, b, c)	109
6.7 Katot bölmesinde zamana göre Fe^{+3} ve Fe^{+2} konsantrasyonu (g/L) değişimi	110
6.8 Reaktördeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonunun (g/L) zamana göre değişimi	111
6.9 Demir oksidasyon kinetikleri	111
6.10 Hücrenin açık zamana göre açık devre potansiyeli eğrisi	112
6.11 Anot ve katot için farklı pH değerlerindeki sistem açık devre potansiyelleri	113
6.12 Katot pH değeri 1,5 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi	114
6.13 Katot pH değeri 2 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi	115
6.14 Katot pH değeri 2,5 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi	116
6.15 MYH'nin ilk durumdaki döngüsel voltametri grafiği	116
6.16 Anot: pH 8, besin maddesi asetat, Katot: pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri grafiği	117
6.17 Anot pH 8, besin maddesi asetat, Katot pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri grafiği (30 gün sonunda)	117

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.18 Anot: pH 8, besin maddesi asetat ve glikoz, Katot: pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri eğrileri	118
6.19 MYH'nin sistem standart şartlarında döngüsel voltametri grafiğı (40 gün sonra)	118
6.20 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda farklı katot pH değerlerindeki tafel eğrileri	119
6.21 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda farklı katot pH değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu-güç eğrileri	120
6.22 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda elde edilen diferansiyel puls voltametrisi (DPV) grafiğı	120
7.1. Atomlar üzerinde elektron yoğunluğun dağılımı: a)- Fe ^{II} -porfirin ve b)- Fe ^{III} - porfirin moleküllerin hesaplamaları.	125
7.2. Sınır moleküler orbitallerin enerji diyagramları.	126
7.3. Atomlar üzerinde elektronik yük dağılımı a)- Fe ^{II} -O ₂ -porfirin ve b)- Fe ^{III} -O ₂ - porfirin sistemleri.	128
7.4. Sınır moleküler orbitallere yakın birkaç dolu ve birkaç boş orbital enerjileri	129
7.5. Fe-Oksijen orbitallerin etkileşme şeması.	130
7.6. Hesaplanan {Fe ^{II} -O ₂ -porfirin} molekülün HOMO-LUMO moleküler orbitallerin 3D-şekli.	130

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Motorlu taşıtların oluşturduğu kirleticilerin ağırlık katsayıları	6
2.2 Yakıt Hücrelerinin Elde Edilen Güce ve Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması	8
2.3 Yakıt Hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması	19
2.4 Ticari önemi olan bor mineralleri	25
3.1 Katot malzemesi ve katalizöre göre listelenmiş güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu literatür verileri	30
4.1 Yakıt Hücresi Sistemindeki Fiziksel Girdiler	55
4.2 Yakıt Hücresi Reaksiyonunda elde edilen ürünlerin termodinamik değerleri	56
6.2 Anot ve katot için farklı pH değerlerindeki sistem açık devre potansiyelleri	112

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlarla beraber sürekli artış gösteren çevre kirliliği araştırma-geliştirme çalışmalarının güneş enerjisi sistemleri ve yakıt hücreleri gibi alternatif enerji sistemleri üzerine yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Yakıt hücresi (YH) sistemlerinin verimleri çok yüksektir. Aynı zamanda tasarımları doğada kolaylıkla elde edilebilen hidrokarbon yakıtların kullanımına da olanak sağlamaktadır. Ayrıca sistemde atık olarak sadece suyun üretilmesi de çevre dostu bir sistem olduğunu göstermektedir. YH sistemleri çok sayıda alt sistemden oluşur ve kullanım alanlarının çeşitliliği de güç üretiminde popüler bir seçenek olmasını sağlamaktadır.

Günümüzde temiz, güvenilir ve yüksek verimle çalışan sistemler olduğu için yakıt hücreleri üzerinde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları hız kazanmış durumdadır. YH lerinde yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığından geleceğin enerji taşıyıcısı olan hidrojenin elde edilmesi için birçok yöntem de geliştirilmiştir. Hidrojen doğada saf halde bulunmaz. Daha çok fosil yakıtlardan ve suyun elektrolizinden saf hidrojen üretimi yapılmaktadır.

Son yıllarda YH üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda performansları önemli oranda arttırılmıştır. Ulaşılan $0,5 - 0,7 \text{ W/cm}^2$ 'lik güç üretim değeri sayesinde cep telefonları, laptoplar ve dijital kameralar gibi ticari elektronik cihazlarda ve hatta otomotiv sektöründe yakıt hücresi kullanımı mümkün olmaktadır. YH sistemi yüksek çalışma verimi, çevre dostu özellikleri ve alternatif enerji üretimine kattığı yeni yaklaşımı sebebiyle geleceğin enerji teknolojisi olmaya adaydır. Fakat sistemde kullanılan katalizör platin gibi pahalı metallerden oluşmaktadır. Katalizör maliyeti yakıt hücresi maliyetinin çok yüksek bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu sebeple çalışmalar daha ucuz yeni katalizör malzemeleri kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır.

PEM (Proton Exchange Membrane) YH'leri üzerine yapılan birçok çalışma oksijen indirgeme reaksiyonunun meydana geldiği katot bölmesi elektrokatalizörünün katalitik aktivitesini arttırmak üzerinedir. ORR (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu) reaksiyonunun kinetiğinin düşük olmasından kaynaklanan kayıplar yakıt hücresinde oluşan toplam kayıpların %70'ini oluşturmaktadır. YH

katalizör olarak çoğunlukla platin kullanılmaktadır ve kullanılan katalizör miktarını azaltmak yakıt hücresi maliyetini de büyük oranda azaltmaktadır.

Bir başka yaklaşım ise kullanılan katalizörün miktarını azaltarak aynı çalışma verimine ulaşmaktır. Katalizör membran ya da gaz difüzyon tabakasına kaplanırken uygulanan yöntemler sebebiyle büyük bir bölümü heba olmaktadır. Bunun üstesinden gelirse YH üretim maliyeti büyük oranda düşecektir. Bir başka problem ise YH'sinin 1000 saat gibi sınırlı bir ömrünün olmasıdır. Yine katalizör malzemesinin kaplandığı tabakaya daha sağlam bir şekilde yerleştirilmesi ile ömrünün de artacağı aşîkardır.

YH'lerinde katalizör kullanımını azaltmak amaçlı şimdiye kadar literatürde yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların bir kısmında magnetron saçtırma yöntemi ile düşük katalizör yüklerinde kaplamalar yapılarak yüksek performanslara ulaşılmıştır.

Magnetron Saçtırma yöntemi ile katalizörlerin ince film şeklinde kaplanması mümkün olabilmektedir. Ultra vakum ortamında yapılan kaplamalar çok düşük miktarlarda ve homojen bir katalizör tabakası elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu yöntem, genellikle karbon olarak seçilen altlık malzeme üzerine homojen bir şekilde kaplanan katalizör tabakasının kararlı ve sağlam olması ve diğer yöntemlere göre çok daha az miktarlarda katalizör kullanımı sebebiyle son zamanlarda daha popüler olmuştur.

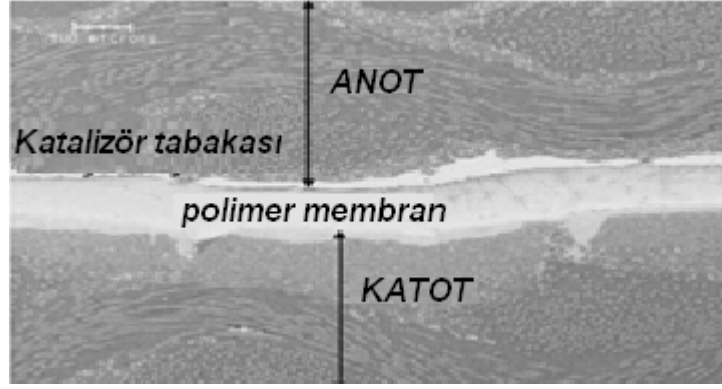
Halen geleneksel olarak elektrotlar karbon, Pt ve polytetrafluoroethylene (PTFE) parçacıklarından oluşmuş bir mürekkep yüzeye püskürtülerek veya fırça ya da özel aparatlarla kaplanarak üretilmektedir [Dickinson et al., 2002; Wasmus et al., 1999]. Gaz difüzyon tabakası adı verilen bu kaplama yaklaşık 50 μ m kalınlığındadır ve 0,35mg/cm² yoğunluğunda Pt içermektedir. Mürekkep püskürtme yöntemi ile elde edilen Pt/C tozlarının aglomerasyonlarının sonucunda Pt parçacıkları her zaman elektrolite (Nafyon) direk kontak yapmamaktadır. Bu kontağı artırmak için nafyon ile Pt/C karşımı dahi yeterli olmamaktadır.

Uchida ve ekibinin çalışmaları sonucunda görölmüştür ki Nafyon-Pt/C bağıli elektrotlarda büyük ve küçük şeklinde ayrılabilcek iki tip poroz yapı oluşmaktadır

[Uchida et al., 1996]. Küçük porozların tümü reaksiyonlara iştirak etmemesine rağmen 43 nm ile 200nm büyüklükler arasındaki porozlar da nafyon elektrolit parçacıklarıyla dolarak temas etmekte ve reaksiyonlara iştirak etmektedir [Uchida et al., 1996] [Arico et al., 1998]. Membran üzerindeki aktif elektrokatalizör bölgeleri sadece kimyasal reaksiyonlar için önemli değil, aynı zamanda oluşan yük (akım) transferi için de önemlidir ve bu sebeple iyonik olarak elektrotlarla kontak halinde olmalıdır. Yapılan çalışmalar, Pt gibi pahalı katalizörlerin geleneksel tekniklerle verimli ve etkin olarak yerleştirilemediğini göstermektedir [Wei et al., 2005]. Bu da yeni tekniklerin araştırılması ve var olanların ise geliştirilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Geliştirilecek yeni teknikler Pt gibi değerli katalizörlerin sentezleme sırasında birim elektrot yüzeydeki miktarlarını azaltılmaya çalışılırken, aynı zamanda membran elektrot sisteminde Pt'nin korunmasını amaçlamaktadır. Magnetron saçtırma yöntemi etkin, düzgün ve homojen bir dağılım sağlayan bir yöntemdir.. Hem katalizör parçacıkların miktarının kontrolü hem de katalizör parçacıkların gaz difüzyon tabaka içersinde istenen derinliğe kadar iletilmesini sağlarken aynı zamanda Pt gibi metallerin yüzeye iyi tutunmasını ve korunmasını da sağlamaktadır [Chaa et al., 1999] [Mukerjee et al., 1993] [Brault et al., 2004]. Alkali elektrolizör ile hidrojen üretimi üzerine Ulusoy ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada magnetron saçtırma tekniği ile 4,5µm kalınlığındaki Pt katalizör yüküne sahip elektrotlarla 0,2 A/cm² akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Bu çalışma sonucunda magnetron saçtırma yöntemi ile yapılan kaplamaların elektrolizörler için de uygun olacağı kanısına varılmıştır [Ulusoy et al., 2009]. Şekil 1.1'de katalizörü magnetron saçtırmalı teknik yardımı ile sentezlenmiş bir membran elektrot sisteminin SEM fotoğrafı görülmektedir.

Şekil 1.1'de yakıt hücresinin kalbi olarak isimlendirilen membran elektrot sisteminin SEM'de çekilmiş kesit görüntüsü bulunmaktadır. Burada anot, katalizör tabakası, membran ve katotun bulunduğu bölgeler açık bir şekilde görülmektedir. Polimer membran ve anot ya da katot olarak kullanılan karbon kağıdı arasında kalan bölgede bulunan katalizör tabakası, membran yüzeyine yapışmış durumdadır. Bu sayede reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen iyonlarının membrandan geçişi eş zamanlı olarak gerçekleşebilmektedir [Ulusoy ve ark., 2009].



Şekil 1.1 Membran elektrot sisteminin kesit görüntüsü

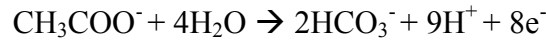
Bu doktora tezinin ilk aşamasında; yukarıda belirtilen kullanılan katalizör miktarının azaltılmasıyla yakıt hücresi maliyetinin azaltılıp, yakıt hücresinin ömrünün arttırılması için yapılan bir çalışma sunulmaktadır. Çalışmada gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon kağıdı üzerine katalizör olarak magnetron saçtırma yöntemi ile $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplanmıştır. Kaplamalarda magnetron saçtırma yöntemi sırasında farklı güçler kullanılarak Pt partikül boyutu kontrolü sağlanmıştır. Elde edilen farklı partikül boyutlarındaki katalizör tabakalarının elektrokimyasal performansları ölçülerek partikül boyut etkisi incelenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, günümüzün güncel teknolojisi olan Mikrobiyolojik Yakıt Hücresi (MYH) sistemi çalışma mekanizması ve performansı üzerine bir çalışma yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında elde edilen ince film Pt katalizör kaplı elektriksel iletkenliği ve elektrokimyasal aktivitesi yüksek elektrotlar MYH sisteminde de kullanılarak, sistem performansı arttırılmaya çalışılmıştır.

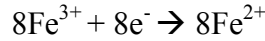
MYH kısaca tanımlamak gerekirse; biyokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. MYH’lerde kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için katalizör olarak inorganik moleküller ya da enzim yerine mikroorganizmalar kullanılır. MYH’lerin kullandığı yöntem, organik bileşiklerdeki kimyasal bağların içinde depolanmış enerjiyi mikroorganizmaların katalitik aktiviteleri sonucu elektrik enerjisine dönüştürmektir. Sistem aynı zamanda atık su arıtımına da olanak sağlamaktadır. Bu sebeple Avrupada atıksu arıtma teslerinde kendi enerjilerini sağlamak amacıyla pilot sistemler de kurulmuş durumdadır.

Kullanılan MYH sisteminde anot bakterisi olarak karışık kültür anaerobik bakteri ve katot bakterisi olarak demir oksidasyon bakterisi olan *Thiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Kurulan yakıt hücresi sisteminde, anot bölgesinde asetat CO_2 ve H^+ ya ayrışırken ortaya çıkan elektronlar bir dış devre yardımı ile katota aktarılmaktadır. Katotta ise reaktörde oksitlenerek Fe^{+2} den Fe^{+3} e dönüşen demir iyonları katot elektrodu üzerinde anottan gelen elektronları alarak tekrar Fe^{+2} ye indirgenmektedir. *Thiobacillus ferrooxidans*'ın katot bakterisi olarak kullanıldığı MYH sisteminde anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir:

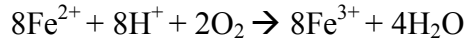
Anot:



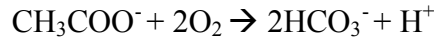
Katot:



Reaktörde:



Net reaksiyon:



Magnetron saçtırma tekniği ile Pt katalizör kaplanan karbon elektrotlar, hem proton geçirgen membranlı (PEM) yakıt hücresi hem de MYH sisteminde kullanılarak kaplama yönteminin elektrokimyasal performanslara etkisi araştırılmıştır.

Bu çalışmanın 2. bölümünde, günümüzde kullanılan yakıt hücresi çeşitleri ve bunların özellikleri ele alınmıştır. Buna ek olarak, Türkiye'nin hidrojen enerjisi potansiyeli ile ilgili bir araştırmaya da yer verilmiştir. 3. bölümde ise Mikrobiyolojik Yakıt Hücreleri çeşitleri ve çalışma mekanizması anlatılmıştır. 4. bölümde Proton geçirgen Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH)'nin çalışma mekanizması ve sistemde oluşan kayıplar anlatılmıştır. 5. bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan materyal ve metodun açıklamaları yapılmıştır. 6. bölümde bulgular incelenmiş, 7. bölümde *Thiobacillus ferrooxidans*'ın elektronik yapısı modellenerek redox mekanizması incelenip hesaplamalar yapılmıştır. Son olarak 8. bölümde sonuçlar ortaya konmuştur.

2. ALTERNATİF ENERJİ ÜRETİMİ VE ÇEVREYİ KORUMAYA YÖNELİK YAKIT HÜCRELERİ

Fosil yakıtların kullanımı insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında yüksek miktarda CO₂ havaya karışmaktadır. Örneğin kömür yakıldığında yakılan her birim kömür başına 4 birim CO₂ açığa çıkmaktadır. CO₂ bir sera gazıdır ve atmosferdeki sıcaklığın artmasına yol açmaktadır. Bu da küresel ısınmanın giderek artış göstermesine sebep olmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı ile atmosferdeki CO₂ miktarı son yüzyılda yaklaşık 1,3 kat artmıştır. Bununla birlikte son yüzyılda dünya ortalama sıcaklığı da 0,7 derece artmıştır [Keçebaş ve ark., 2010]. Önlem alınmadığı takdirde dünya canlılar için yaşanmaz hale gelecektir.

Günümüzde kullanılan hidrokarbonların yakıt olarak kullanıldığı güç istasyonları hava kirliliğine ve sera gazı oluşumuna sebep olmaktadır. Azot oksitler uçucu organik bileşiklerle birleşerek ozon ve duman oluşumunu yer seviyesine kadar indirmektedir. Dumana maruz kalan kişilerde göz bozuklukları ve akciğer fonksiyonlarının azalması gibi risklerle karşılaşmaktadır. Uçucu organiklerle birleşen azot oksit güneş ışınları vasıtasıyla ozon oluşturur. Ozon seviyesindeki artış bitki ve ağaçların yapraklarında hasara yol açarak solunum bozuklukları yaratır. Karbon monoksit ise, insan vücudundaki kırmızı kan hücrelerinin oksijen taşıma özelliklerini yitirmesine yol açar.

Tablo 2.1 Motorlu taşıtların oluşturduğu kirleticilerin ağırlık katsayıları

Kirletici	Ağırlık katsayısı
CO	0,017
NO _x	1
Uçucu organik bileşimli NO _x	0,64

Diğer birçok çevresel etkiler de yine CO₂ ve NO_x emisyonları ile ilişkilidir. Tablo 2.1’de bu hava kirleticileri için Avustralya Çevre Koruma Kurumu tarafından sağlık etkileri ve fayda-maliyet analizleri kullanılarak elde edilmiş darbe ağırlık katsayıları verilmiştir [Granovskii et al., 2007].

Bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda, alternatif enerji kaynaklarının kullanımı büyük önem kazanmaktadır.

Güneş, rüzgar, hidrojen enerjisi gibi alternatif enerji kaynaklarının en önemli özelliklerinden biri de, çevre kirliliği yaratacak hiçbir emisyonu sebep olmamalarıdır. Hidrojen veya sentetik yakıtların kullanıldığı yenilenebilir enerji sistemleri alanındaki gelişmeler umut vericidir. Rüzgar enerjisi ve fotovoltaik pillerle elektrik üretimi suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılabilecek yöntemlerdir. Elde edilen saf hidrojen yakıt hücresi ile çalışan araçlarda yakıt olarak ya da sentetik yakıt üretimi için kullanılabilir [Granovskii et al., 2007].

Bu bölümde günümüz teknolojisinde alternatif temiz enerji sistemi olarak yerini almış olan yakıt hücreleri tanıtılacaktır. Çevreye kirlitici hiçbir etkisi olmayan bu sistemler aynı zamanda yüksek enerji dönüştürme verimi sayesinde enerjinin etkin kullanımı açısından da önemli bir konuma sahiptir.

2.1 Yakıt Hücresi Çeşitleri ve Tarihçesi

Yakıt hücresi sistemi 1889 yılında geliştirilmesine rağmen 1960'lı yıllarda uzay programlarında kullanılmasıyla güç üretiminde kullanılmaya başlanmıştır [Sayın C., Çanakçı M., 2004]. İlk yakıt hücresi Sir William Grove tarafından 1839 yılında tasarlanmıştır. Grove'un yaptığı ilk çalışmada seyreltik sülfürik aside daldırılmış iki platin elektrot bulunmaktaydı. Grove bu çalışma sonucunda hidrojen ve oksijen elde etmiştir. Daha sonraki çalışmalarında suyun elektrolizinin ters reaksiyonunda sabit akım ve güç üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki çalışmalarında ise sistemi seri bağlanmış bir dizi olarak kullanmış ve daha fazla elektrik akımı elde edebilmiştir [Oral, E. ve Çelik, V., 2005].

YH kullanılan yakıtın kimyasal enerjisini DC (Doğru Akım) elektriğe dönüştürür. Genel olarak yakıtlardan elektrik üretme süreci birkaç enerji dönüşüm adımlarında gerçekleşir. Öncelikle kullanılan yakıt yakılarak bünyesinde bulundurduğu kimyasal enerji ısıya dönüştürülür. Elde edilen ısı suyun kaynama noktasını geçerek buhar fazına dönüşmesi için kullanılır. Daha sonra buhar türbinden geçirilerek termal enerjinin mekanik enerjiye dönüştürülmesi gerçekleşir. Son olarak da bu mekanik enerji jeneratöre aktararak elektrik üretilmiş olur. Bir

YH'sinde ise tüm bu adımlara gerek kalmadan tek bir adımda kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüşebilmektedir. Bu sistemin en dikkat çekici özelliği basit yapısıdır [Barbir, 2005].

Enerji dönüşüm sistemlerinde dönüşüm verimi en önemli unsurdur. Geleneksel yöntemle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi sırasında gerçekleşen her adımda enerji kayıpları meydana gelmektedir. YH'sinde ise tek adımda dönüşüm gerçekleştiğinden kayıplar da geleneksel sistemlere göre oldukça azdır. Ayrıca çevresel emisyonunun çok düşük olması, çeşitli yakıtların sistemde kullanılabilir olması, modüler bir yapıya sahip ve güvenli bir sistem olması diğer sistemlere göre üstünlükleri arasındadır.

YH'lerinin araçlarda kullanılabilir olması ile birlikte bu sisteme olan ilgi de artış göstermiştir. Termodinamik veriminin içten yanmalı motorlara göre 3 kat daha yüksek olması, sessiz çalışması ve çevresel emisyonunun çok düşük olması taşıt teknolojisinde geleceğin tasarımı olmaya aday olduğunu göstermektedir [Barbir, 2005].

YH'lerinin birçok çeşidi bulunmaktadır. Bu sistemlerde yakıt olarak hidrojenin yanı sıra doğalgaz, metanol, etanol, asetat, glikoz gibi yakıtlar da kullanılabilir.

Tablo 2.2 Yakıt Hücrelerinin Elde Edilen Güce ve Kullanım Alanlarına Göre Sınıflandırılması [Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F., 2003]

Düşük Güçlü	5 kW	Mikro Uygulama veya Konut	PEMYH
	5-10 kW	Konut veya Site	KOYH
Orta Güçlü	10-100 kW	Site	AYH, PEMYH
	50-300 kW	Ticari	KOYH, FAYH, EKYH
Büyük Güçlü	250 kW - 10 MW	Güç Santralleri	FAYH, EKYH, KOYH

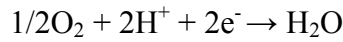
YH'lerini elde edilen güce göre düşük, orta ve büyük güçlü olarak üç grupta toplayabiliriz. Tablo 2.2'de yakıt hücrelerinin elde edilen güce ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılması verilmiştir.

YH'leri, kullanılan yakıtı elektrik ve ısıya çevirir. Kullanılan yakıtı göre %40-70'lik bir dönüştürme verimine sahiptir. Çalışma prensibi suyun elektrolizinin tersi şeklinde işler. Fosforik asit için yakıt hücresi reaksiyon formülü [Oral, E., Çelik, V., 2005];

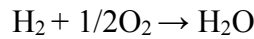
Hidrojen elektrotta,



Oksijen elektrotta,



Reaksiyon,



şeklinde gerçekleşir.

Bu reaksiyonda reaksiyon ısısının uygun hale getirilmesi için yığın içersine birkaç tane soğutucu levha yerleştirilir. Hücrelere gaz temini, bu levhalardan da sağlanabilir [Oral, E., Çelik, V., 2005]. Elektrolit olarak asit kullanıldığında oksijen elektrotta su elde edilir. Kullanılan hidrojen; doğalgaz, nafta, biyogaz veya kömür gibi yakıtlardan elde edilebilir.

Elektrokimyasal metotla güç üreten yakıt hücreleri, yaklaşık 100-200 kW/m²'lik DC güç yoğunluğuna sahiptir. Her bir hücre 1V'tan az bir gerilim üretir. Gerekli elektrik enerjisini üretebilmek için birden fazla yakıt hücresi seri olarak bağlanır. Hücrelerin arasına yerleştirilen bipolar levhalar, elektrotlara gazın sağlanmasını ve hücreler arasında elektriksel bağın oluşmasını sağlar [Oral, E. ve Çelik, V., 2005], [Kadırgan, F., 2002].

Termik makinelerde verim Carnot çevrimine göre $\eta_c = 1 - T_0 / T_1$ şeklinde gösterilmektedir. Bu formüle göre, işlem sıcaklığı (T_1) arttıkça verim de artar. Bu sıcaklık malzemenin dayanım limitleriyle sınırlıdır. Yakıt hücresine bakıldığında ise, böyle bir sınırlama yapılmamaktadır. Yakıt hücresi genel verimi ise Gibbs serbest enerjisinin yakıt ısıl değerine oranı olan $\eta_{fc} = \Delta G / \Delta H$ formülüyle ifade edilir.

YH sistemine gönderilen yakıt bipolar plakaların kanallarında dolaşarak anot bölmesine ulaşır. Katalizör tabakası üzerinde hidrojen proton ve elektronlarına ayrışır. Elektronlar dış devre yardımıyla katota taşınırken, protonlar da anot ve katotu birbirinden ayıran proton geçirgen membrandan geçerek katot bölmesine ulaşır. Katot bölmesinde hidrojenin ayrışması ile oluşan proton, elektron ve oksijen birleşerek su oluştururlar. Buradan da anlaşılacağı gibi, bu dönüşüm reaksiyonunun sonunda sadece su açığa çıkmaktadır. Bu sebeple, çevre dostu bir sistemdir.

2.2 Çevre Dostu Yakıt Hücresi Türleri

2.2.1 Proton Geçirgen Membranlı Yakıt Hücresi (PEMYH)

PEM (Proton Exchange Membrane) yakıt hücreleri, General Electric tarafından 1959 yılında uzay uygulamaları için geliştirilen iyon-reçine değiştirmeli sistemin kullanımıyla tanınmış bir sistemdir. Daha sonra bu sistem, güneş enerjisi ve diğer alternatif sistemlerden daha fazla kullanılan bir sistem olmuştur. Basit yapısı ve ağırlığının az olması nedeniyle tercih edilmektedir. PEMYH günümüzde geniş uygulama alanına sahiptir [Smitha, B., et. al., 2005].

PEMYH'leri H_2/O_2 yakıt hücresi ve doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi olarak ikiye ayrılır. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücresi, yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, fakat $100^\circ C$ 'nin altında, H_2/O_2 YH'sine göre daha yavaş bir oksidasyon kinetiğine sahiptir. Yakıtın anottan katota nüfuz etmesi sırasında kullanım veriminin %50'ye düştüğü görülür [Smitha, B. et. al., 2005].

Membran, PEMYH'nin en önemli parçasıdır. Membranın yüksek verimi için aşağıdaki maddelere önem verilmesi gerekmektedir:

- En az direnç kaybı ve sıfır elektron iletkenliğiyle yüksek proton iletkenliği
- Yeterli mekanik dayanıklılık ve kararlılık
- Çalışma şartlarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık
- Nem kontrolü
- Çok düşük yakıt veya oksijen kullanımı ile elektrik yükü verimini en yüksek seviyeye getirme
- Üretim maliyetiyle uygulama maliyetinin uygun olması [Smitha, B. et. al., 2005].

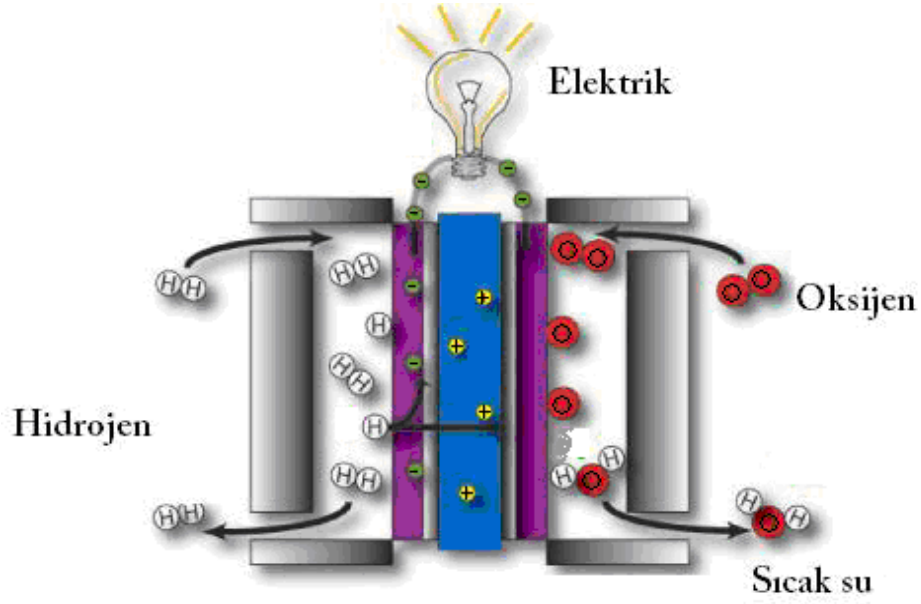
Membran performansını etkileyen iki önemli faktör bulunmaktadır. Bunlardan birincisi hidrasyon derecesidir. Yüksek hidrasyon derecesi, proton iletkenliğini de olumlu yönde etkilemektedir. Fakat sıvı elektrolitli uygulamalarda oksidasyon reaksiyonunu yavaşlatan katot taşması olasılığı vardır.

Membran performansını etkileyen ikinci önemli faktör ise, membran kalınlığıdır. Su sürüklenmesini veya geçişini önlemek için membran kalınlığı azaltılabilir. Bu uygulama YH performansını da etkilemektedir. Membran kalınlığını azaltmanın diğer avantajları ise; membran direncinin azalması (membranın iletkenliğinin artmasını sağlar), düşük maliyet ve hızlı hidrasyon olarak sayılabilir [Smitha, B. et. al., 2005].

PEM yakıt hücrelerinde elektrolit olarak ince ($<50\mu\text{m}$) proton iletken membran kullanılır. Kullanılan katalizör ise, genellikle $0,3\text{mg}/\text{cm}^2$ yükünde karbon destekli platindir. Platin-rutenyum, platin-kobalt veya platin-iridyum gibi alaşımlar da kullanılan katalizörler arasındadır. Çalışma sıcaklığı $60-80^\circ\text{C}$ aralığındadır. Bu sistemlerde elde edilen güç yoğunluğu $0,5\text{ W}/\text{cm}^2$ civarındadır. PEM yakıt hücreleri otomotiv uygulamalarında, küçük ölçekli güç istasyonlarında ve taşınabilir güç uygulamalarında geleceğin teknolojisi olmaya en büyük adaydır. [Barbir, 2005].

PEM yakıt hücrelerinde membranın her iki tarafında anot ve katot olmak üzere elektrotlar bulunmaktadır. Anot, katot ve membrandan oluşan düzeneğe, membran-elektrot düzeneği denir. Katalizörler, anot ve katotun yüzeyine kaplanmış şekilde bulunur. Katalizörler yüzey alanını arttırmak için genellikle karbon desteği üzerine kaplanır. YH sisteminde gazlar bipolar plaka aracılığıyla membran-elektrot düzeneklerine iletilirler. Anot tarafı, hidrojen gazı ile beslenmektedir. Katot tarafı ise oksijen gazı veya oksijen içeren hava ile beslenmektedir.

Anot tarafında gerçekleşen reaksiyon; hidrojen gazının H^+ iyonu ve elektrona ayrılmasıdır. Burada oluşan H^+ iyonu nasyon membrandan geçerek katot tarafına ulaşır. Oluşan elektron ise gaz geçirgen tabaka ve bipolar tabaka tarafından iletilip bir dış devre yardımıyla katot tarafına geçirilir. Elektron hareketi, elektrik enerjisi üretilmesi demektir. Şekil 2.1’de yakıt hücresinin çalışma şeması gösterilmiştir [Larminie, J. ve ark, 2003].



Şekil 2.1 Yakıt Hücresi Şematik Diyagramı

Membrandan geçerek katot tarafında gelen H^+ iyonu, dış devre yoluyla gelen elektron ve oksijen tepkimeye girip su oluştururlar. Bu sırada bir miktar ısı açığa çıkar. Bu ısı, soğutma sistemleri ile yakıt hücresi yığımından uzaklaştırılır. Soğutma küçük sistemlerde hava, büyük sistemlerde su veya başka sıvılarla yapılır.

2.2.2 Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

Diğer tip yakıt hücrelerine göre daha eski bir sistem olan FAYH, gelişen teknolojiyle en fazla gelişme kaydeden yakıt hücresi tipidir. Taşıt ve elektrik şebekesi uygulamalarına uygun olduğundan, bu sistem üzerinde geniş çapta incelemeler sürmektedir. Elektrolit olarak fosforik asit kullanılır. Anoda CO_2 içeren hidrojen zengini gaz, katoda da hava uygulanır ve elektrik üretimi gerçekleşir. Güç verimleri %35-45 arasındadır. Kullanılan elektrolit asit olduğundan, uygulanan CO_2 elektrolitte bir bozulmaya neden olmaz.

Bu sistemde normal akım yoğunluğu $150-350 \text{ mA/cm}^2$ olup, bir hücrenin çıkış gerilimi $0,5-0,8 \text{ V}$ arasındadır. 220°C 'lik sıcaklıkta ve atmosfer basıncıyla 5 atm basınç aralığında çalışırlar. FAYH sistemlerinde, H_2 ve O_2 elektrotların her ikisinde de katalizör olarak Pt kullanılır. FAYH çalışma sıcaklığı hidrojeni direkt dönüştürücü gazlar gibi hidrojen kaynaklarından kullanmaya olanak tanır. Dönüştürücü gazların içeriğinde olan CO (%1'den az miktarda) yüksek çalışma

sıcaklığından dolayı Pt tabaka tarafından tutulmaz. FAYH'de kullanılan diğer bileşenler çoğunlukla grafit ve karbondan yapılmıştır [Choudhury, S.R. et al., 2002].

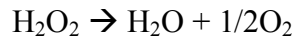
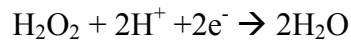
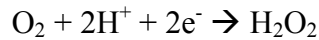
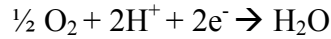
FAYH sistemi elektrik üretimi 1-10 MW'a kadar çıkabilmektedir. Endüstriyel kullanımda 200kW'lık enerji üretim sistemleri mevcuttur. İşletim süresi 5 yıl olarak ölçülmüştür. Bu süre, işletme sıcaklığı ve basıncına göre değişim gösterir. İşletme sıcaklığının ve basıncın yüksek olması sistemin ömrünü olumlu yönde etkiler. Ani yük değişimleri ve sık çalıştırıp durdurma da hücre ömrünü olumsuz yönde etkileyen faktörlerdir.

Sistemdeki gaz difüzyon elektrotları, gaz beslemenin olduğu geçirgen alt tabakayı içerir. Bu alt tabaka, geçirgen karbon kağıdı ya da karbon malzemeden oluşmuştur. Bu tabakanın diğer yüzünde elektroliti kaplayan (fosforik asit), karbon tozlarının yüzeyine kaplanmış elektrokatalizöre PTFE (poly-tetra-flouro-ethylene) eklenir. PTFE, reaktan gazın alana kolaylıkla geçebilmesi için, hidrofobik etki göstererek gözeneklerdeki su taşmasını engeller. İki elektrot fosforik asitle ayrılmıştır [Choudhury, S.R. et al., 2002].

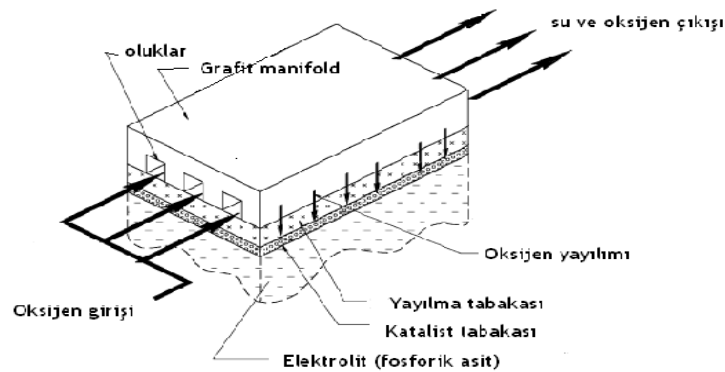
Anotta:



Katotta



Tepkimeleri gerçekleştirir.



Şekil 2.2 FAYH Kesit Katot Görünüşü [Choudhury, S.R. et al., 2002]

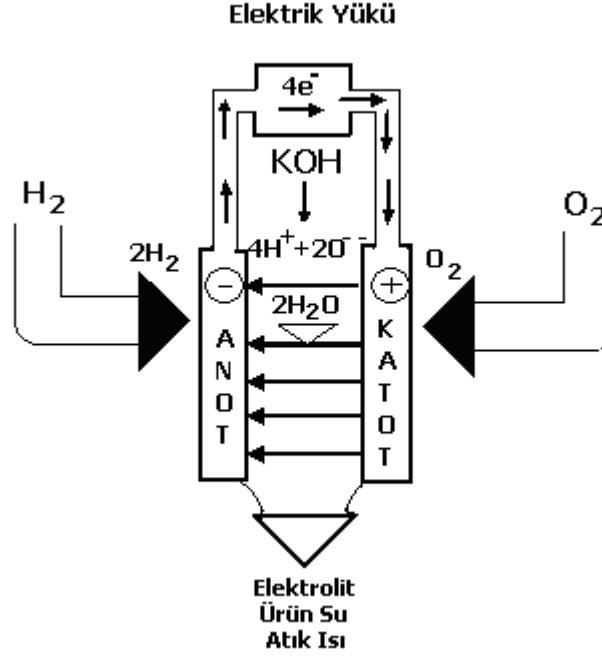
Şekil 2.2’de FAYH’nin katot bölmesinin kesit görüntüsü bulunmaktadır. Buradan da görüldüğü gibi, grafit plakanın oluklu içyapısı gazın katot üzerinde yayılmasını sağlar. Hücre sayısını artırarak ve hücre alanını genişleterek hücre gruplarının çıkış gerilimlerini artırmak mümkündür. Küçük hücre gruplarında bir hücre yaklaşık 200cm^2 alana sahiptir ve 100 kW gücündedir. 11 MW’lık bir istasyonda ise 9300cm^2 alana sahip hücre grubundan 18760 kW güç elde edilebilir. FAYH teknolojisi ulaşım sektöründe uygulanmaya başlanmıştır. Amerika’da DOE desteğinde metanol yakıtlı sistem bir otobüse uyarlanmıştır [www.tubitak.gov.tr, 2005].

2.2.3 Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

Bu sistemde işletim sistemi sıcaklığı $50\text{-}250^\circ\text{C}$ aralığındadır. Elektrolit olarak yüksek sıcaklık uygulamalarında konsantre (ağırlıkça %85) KOH, düşük sıcaklık uygulamalarında ise konsantrasyon değeri daha düşük olan (ağırlıkça %35-50) KOH kullanılır. Katalizör olarak ise nikel, gümüş, metal oksitler ve soy metaller kullanılabilir. Yakıt olarak saf hidrojen kullanıldığında sistem verimi % 42-73 arasındadır. AYH üzerine yapılan çalışmalar diğer yakıt hücresi teknolojilerine oranla azdır. AYH 1960’lardan beri uzay programlarında kullanılmaktadır. Fakat KOH elektrolit sirkülasyonu ve CO_2 absorpsiyonu nedeniyle otomobillerde kullanıma uygun değildir [Kadırgan, F., 2002][Barbir, 2005].

AYH, basit yapısı, düşük maliyeti ve diğer yakıt hücresi türleriyle kıyaslanabilir verimi nedeniyle dikkat çeken bir yöntemdir. Alkali elektrolit kullanımının yakıt hücresinde yüksek verim, elektrot, katalizör ve yakıt seçiminde çeşitlilik gibi avantajları bulunmaktadır. AYH’de katalizör olarak platin, nikel, demir, alüminyum ve rutenyum gibi malzemeler de kullanılabilir. Yakıt olarak ise hidrojen, metanol, etanol ve sodyum bor hidrür kullanılabilir [Verma, A. and Basu, S., 2005].

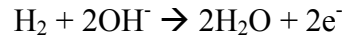
Şekil 2.3’de alkali yakıt hücresinin çalışma prensibi görülmektedir. AYH’nde kullanılan elektrotlar teflon karışımı karbon gaz geçirgen tabaka üzerinde kaplanmış karbon destekli platin bulunmaktadır.



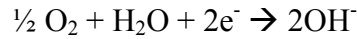
Şekil 2.3 AYH Çalışma Prensibi

Bu tabakalar elektron toplayıcı ve dayanıklılığı artırıcı metal ağ üzerindedir. Sistemde elektrolit olarak KOH sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Alkali yakıt hücresi çalışma sıcaklığı 250°C'ye, çalışma basıncı ise, atmosferik basınçtan 14 atmosfere kadar çıkabilmektedir [Sarı, 2002][Barbir, 2005].

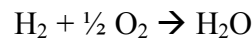
Şekil 2.3'deki çalışma şemasında da görüldüğü gibi anotta hidrojen, katotta ise oksijen girişi vardır. Anotta hidrojen gazı OH⁻ iyonları ile tepkimeye girer:



Ortaya çıkan elektronlar dış devre yardımıyla katota taşınır. Katotta ise, şu tepkime gerçekleşir:



Toplam reaksiyon:



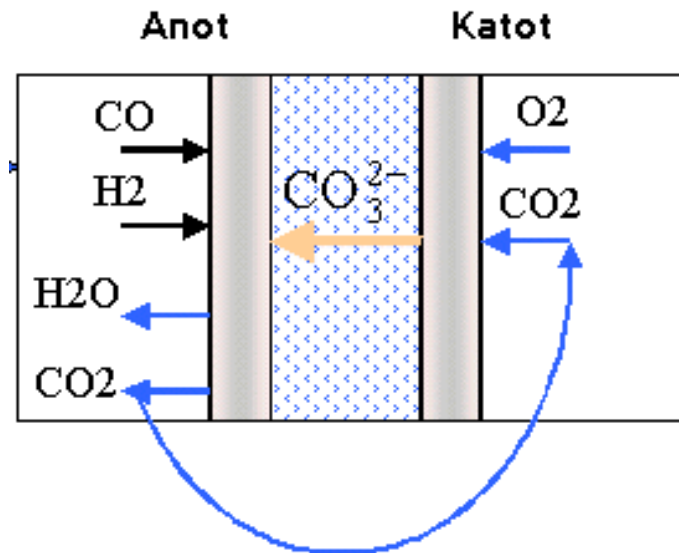
H₂ ve OH⁻ iyonlarının tepkimesinden meydana gelen suyun bir kısmı kullanılmak üzere katota gönderilir [Sarı, Z., 2002].

2.2.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Ergimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH) de, geliştirilmeye uygun bir sistem olarak görülmektedir. Güç üretim verimi %45-55 civarındadır. Büyük çaptaki güç santralleri için kullanıma uygun bir sistemdir. Eridiklerinde iyonik iletkenlik gösteren alkali (Li, Na, K) karbonatlar bu sistemde elektrolit olarak kullanılır. Çalışma sıcaklıkları 600-700°C arasındadır. Yakıt olarak doğalgaz kullanıldığı gibi kömür gazı gibi saf olmayan gazlar da bu sistemde kullanılmaktadır [Barbir, 2005].

EKYH, proton geçirgen membranlı yakıt hücresi ve fosforik asit yakıt hücresinin sınırlı çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak geliştirilmiş bir sistemdir. Fuel Cell Energy Inc. 1,93 MW'lık ve yakıt olarak doğalgaz kullanılan bir sistemi %43,6 elektrik verimle 4100 saat çalıştırmıştır. Harryson Mining Corporation ise, yakıt olarak kömür kullanılan bir çalışma denemiş ve 250 kW'lık bir güç elde etmiştir.

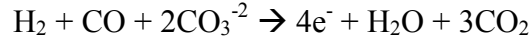
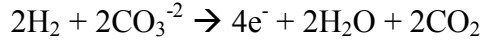
Bu sistemde kullanılan termal yalıtkan malzemelerin sıcaklıkla bozunması, karbonlaşması ve kısa devreye yol açması büyük problem yaratmaktadır [www.tubitak.gov.tr].



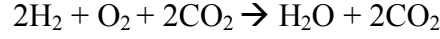
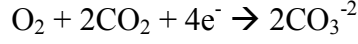
Şekil 2.4 EKYH Çalışma Prensibi [www.annso.freesurf.fr/MCFC.html]

Şekil 2.4'de EKYH'nin çalışma prensibi görülmektedir. Şekilde de gösterildiği gibi bu sistemde ;

Anotta:



Katotta ise:



reaksiyonları gerçekleşir [www.annso.freesurf.fr/MCFC.html].

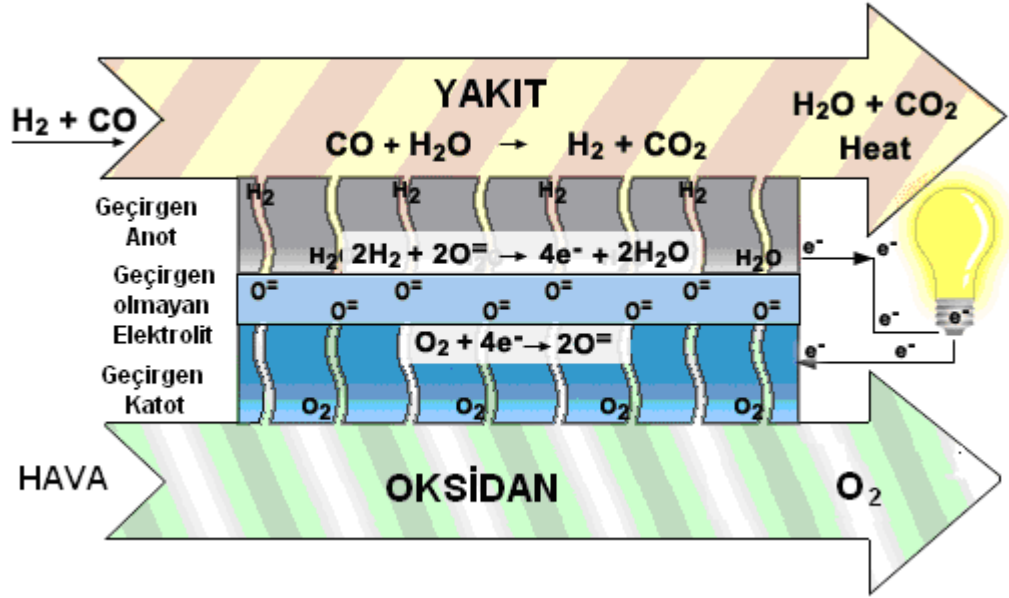
2.2.5 Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) için geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir. Çalışma sıcaklığının 1000°C'ye çıkması nedeniyle hücre elektrotu yüksek sıcaklığa dayanıklı seramikten yapılmaktadır. Genellikle elektrolit olarak Y_2O_3 ile sağlamlaştırılmış ZrO_2 kullanılır (YSZ). Güç üretim verimi %50-60 olan bu sistemde elektrolit olarak katı malzemeler kullanıldığından, elektrolit buharlaşması ya da azalması gibi problemlerle karşılaşmaz. Böylelikle elektrolit besleme mekanizmasına da gerek kalmaz. Çalışma sıcaklıkları 800-1000°C aralığındadır. KOYH'nin hücrelerinin arttırılması ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ile güç istasyonları uygulamalarında kullanılması düşünülmektedir. Westinghouse ve birkaç yan kuruluşu sistemde metanı ek işlemlerden geçirmeden yüksek sıcaklıkta doğrudan kullanma çalışmaları üzerinde durmaktadır [www.tubitak.gov.tr][Barbir, 2005].

KOYH, hava ve yakıt kanallarından oluşmaktadır. Üç tabakalı seramik bölge, yoğun elektrolitle birbirinden ayrılan anot-katot ve hücreleri birbirine bağlayan birleştirici yapıdan oluşmaktadır. Katı oksit yakıt hücreleri, yüksek sıcaklıklarda ve atmosferik veya yüksek basınçlarda çalışmaktadır. Sistemde yakıt olarak hidrojen, CO veya hidrokarbonlar kullanılmakta ve oksitleyici olarak hava kullanılmaktadır. Bir katı oksit yakıt hücresinin içinde, O^{2-} iyonları katottan anota göç eder ve H_2 ve CO ile reaksiyona girer. Elektronlar serbest kalırken dış devre yoluyla katot/elektrolit ara yüzeyine geldiklerinde H_2O ve CO_2 ortaya çıkar.

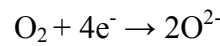
Katı oksit yakıt hücreleri geometrilerine uygun olarak, çalışma sıcaklıklarına, kalınlıklarına ya da kullanılan yakıt cinsine göre sınıflandırılabilir. Orta sıcaklık katı

oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 550-800°C arasındadır. Yüksek sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinin ise, çalışma sıcaklığı 800-1000°C arasındadır. Orta sıcaklık katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığının daha düşük olması, daha çeşitli malzemeler kullanılmasına ve maliyeti daha düşük üretim metodlarının kullanılmasına olanak sağlar [Hawkes ve ark, 2005] [Kadırgan.,2002].

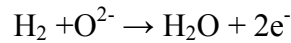


Şekil 2.5 KOYH Çalışma Prensibi

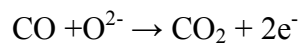
Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi KOYH’nin katot bölgesinde:



reaksiyonu gerçekleşir. Bu reaksiyonla oluşan O^{2-} iyonları anota ulaştığında oradaki hidrojenle birleşip, su meydana getirir:



Bu reaksiyona ek olarak, anotta aşağıdaki reaksiyonlar da meydana gelmektedir:



KOYH reaksiyonları sonucunda enerji, su ve CO_2 çıkışı gerçekleşmektedir.

2.2.6 Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMYH)

PEM yakıt hücresinin bir çeşididir. Bu uygulamada ön reformasyona gerek duyulmadan metanol direk kullanılabilir. İlk olarak, anotta metanolün CO_2 ve hidrojen iyonlarına dönüşümü yapılır. Daha sonra PEM yakıt hücresinde olduğu gibi hidrojen iyonları oksijenle reaksiyona girer. Çalışma sıcaklıkları PEMYH'den daha yüksektir. DMYH 120°C civarında çalışabilmektedir. %40 verimle çalışırlar. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde PEM yakıt hücrelerinden farklı olarak, daha yüksek miktarda platin katalizöre ihtiyaç duyulan bir sistemdir. Bu da, maliyetinin yükselmesine neden olmaktadır. Sistemin sıvı yakıt kullanımına olanak sağlaması önemli avantajlarındandır. Tablo 2.3'de yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması yapılmıştır. DMYH'nde elektrolit olarak PEMYH'nde olduğu gibi proton geçirgen membran kullanılmaktadır. Çalışma sıcaklığı $35-40^\circ\text{C}$ aralığındadır.

Tablo 2.3 Yakıt Hücrelerinin çalışma sıcaklığı ve elektrolite göre sınıflandırılması [Larminie et al., 2003].

Yakıt Hücresi Çeşidi	Mobil İyon	Elektrolit	Yakıt	Çalışma Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Verim (%)	Kullanım Alanları
AYH	OH^-	KOH	Hidrojen	50-200	50-70	Uzay araçlarında kullanım
PEMYH	H^+	Polimer	Hidrojen	50-100	35-60	Özellikle araçlarda ve mobil sistemlerde, aynı zamanda ufak sabit sistemlerde
FAYH	H^+	Orto Fosforik Asit	Hidrojen	220	35-50	Orta ölçekli sabit sistemlerde
EKYH	CO_3^{2-}	Karbonat Karışımı	Hidrojen, Metan	650	40-55	Orta ve büyük ölçekli sabit sistemlerde
KOYH	O^{2-}	Stabilize Zirkonyum	Hidrojen, Metan	500-1000	45-60	Her büyüklükteki sistemler
DMYH	H^+	Polimer	Metanol	60-130	35-40	Diz üstü bilgisayarlar, Cep telefonları

DMYH teknolojisi, cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlarda potansiyel bir güç kaynağı olarak geliştirilen bir teknolojidir [Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F, 2003].

2.2.7 Türkiye'nin Hidrojen Enerjisi Potansiyeli

Türkiye'nin hidrojen üretim kapasitesine baktığımızda ise, ilk göze çarpan veri Karadeniz'deki hidrojen sülfür oluşumudur. Karadeniz, hem düşük oksijen, hem de yüksek hidrojen sülfür konsantrasyonuna sahip bir geçiş bölgesi bulunduran, bir iç denizdir. Karadeniz'in hidrojen sülfürce zengin bölgesi yaklaşık 50 m kalınlığında bir katmandır. Bu katman, deniz yüzeyinde başlayıp 200 m derinliğe ulaşan oksijenlenmiş bölge ile anoksit bölge arasında yer alır. 200 m derinlikten sonra oksijenin yerini hidrojen sülfür almaktadır. Hidrojen sülfür, dünyanın en zehirli maddesi olmakla birlikte, hidrojen üretimi için kullanıldığında geniş çapta enerji kaynağı olabilecek bir maddedir.

Hidrojen ve sülfür elde etmek için Karadeniz'deki bu doğal oluşumdan faydalanmak, büyük miktardaki deniz suyunu hidrojen sülfürden arındıracağı gibi büyük oranda hidrojen eldesi sağlayacaktır. Karadenizdeki hidrojen sülfür'ün %100 ayrıştırılması halinde 270 milyon ton hidrojen elde edilmesi mümkündür. 270 milyon ton hidrojenden teorik olarak 383×10^5 TJ termal enerji ya da $89,7 \times 10^5$ GWh elektrik enerjisi üretilebilir. 383×10^5 TJ termal enerji 8510×10^5 ton petrole eşdeğerdir. Bu rakam da, Karadeniz Bölgesinin yaklaşık 250 yıllık enerji ihtiyacını karşılayacak düzeydedir. Bu nedenle, bu potansiyelimizin değerlendirilmesi için en kısa zamanda harekete geçilmelidir [Midilli et al., 2005].

H₂S'ün ayrıştırılması için, birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar temel olarak termal, termokimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal ve plazma yöntemleri olarak sınıflandırılabilir.

Termal parçalanma yöntemi bu seçeneklerin arasında H₂S'den hem hidrojen hem de sülfür elde etmek için en basit ve en doğrudan yöntem olarak göze çarpmaktadır. Termal parçalanma için kullanılacak iki yöntem direkt solar termoliz ve kısmi oksidasyon yöntemleridir. Her iki yöntem de kendi kendine yetebilir şekilde tasarlanabilir. Hidrojen ve katı sülfürün üretildiği süreçten sonra buna ek olarak, sonraki süreçte SO₂'nin kısmi oksidasyonu ile sülfürik asit eldesi de

sağlanabilir. Karadeniz'in 2000 m'lik kıyı kesiminde bulunan Amasra gibi şehirler pilot tesis ölçekli uygulamalar için uygun olabilir. Hidrojenin saflık derecesinin tatmin edici olmadığı durumlarda, katı oksit yakıt hücrelerinin geliştirilmekte olan bazı türlerinde direkt H_2S de kullanılabilir [Baykara, 2005].

Oluşan reaksiyonlar endotermik reaksiyonlardır ve 1100-1400 K aralığındaki sıcaklıklarda denge dönüşümü %10-30 arasındadır. Dönüşüm seviyesi katalizör yardımı ile ve oluşan H_2 ve S'ün reaksiyon sırasında uzaklaştırılması ile arttırılabilmektedir.

H_2S ayrıştırma adımı içeren su ayrıştırma yöntemleri için bazı termokimyasal dönüşümler geliştirilmiştir. Bu dönüşümler H_2S 'den H_2 ve S üretimi için kullanılan bağımsız termokimyasal dönüşümlere öncülük etmiştir. Metaller ya da metal sülfürlerin, karbonmonoksit veya iyotun kullanıldığı kapalı çevrimler ve metallerin kullanıldığı iki aşamalı açık çevrimler en sık incelenen yöntemlerdir [Baykara, 2005].

Suyun elektrolizi yönteminin H_2S 'e adaptasyonu direkt, dolaylı ve yüksek sıcaklık elektroliz yöntemlerinde olumlu sonuçlar vermiştir. Direkt elektroliz asidik ve alkali ortamlarda gerçekleştirilebilir.

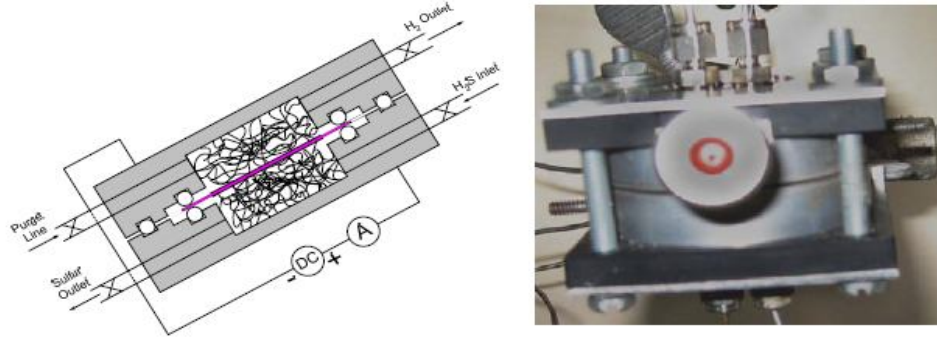
Hidrojen sülfürün ve suyun fotokimyasal metotla ayrıştırılması ışık ya da güneş enerjisi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde, moleküllerin enerji emilimi için fotokatalizör kullanmak gerekmektedir (Foto katalizörün görevi fotosentezdeki klorofilin görevi ile benzerlik gösterir). Yarı iletken elektrotlarda bağımsız olarak ya da adsorplanmış olarak kullanılan yarı iletken parçacıklar ve elektrotlar ve renkli redoks ajanları fotokatalizör olarak kullanılabilir. Suyun foto ayrıştırılması için geliştirilen yöntemler, H_2S 'den hidrojen üretimi için de kullanılabilir.

Plazma ile büyük ölçekte kimyasal yöntemler henüz uygulanmamıştır. Plazmokimyasal yöntemler, en az atık üretimi nedeniyle çevre dostu yöntemlerdir. Fakat, yöntem uygulamaları için elektrik enerjisine ihtiyaç vardır [Baykara, 2005].

H_2S ayrıştırılması için yalıtkan bariyer deşarjlı sistemler de kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [Crauser, 2008]. Güney Florida Üniversitesinde

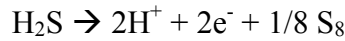
yapılan başka bir çalışmada ise, kömür madenlerinde çıkan H₂S'in ayrıştırılması ile saf H₂ elde edilmiştir. Bu çalışmada, ayrıştırma için elektrolitik bir hücre kullanılmıştır. Sistem 150°C'de optimum çalışma şartlarına ulaşmıştır. Anot bölgesinde sıvı sülfür, katot bölgesinde ise gaz hidrojen elde edilmiştir [Stefanakos, 2005].

Sistemde elektrolit olarak katı inorganik kristal olan sezyum hidrojen sülfür kullanılmıştır. Katalizör olarak ise Pt ve RuO₂ kullanılmıştır. Kullanılan hücre dizaynı ise Şekil 2.6'daki gibidir.

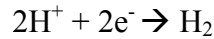


Şekil 2.6 H₂S ayrıştırma için kullanılan elektrolitik hücre [Stefanakos, 2005]

Anot reaksiyonu:



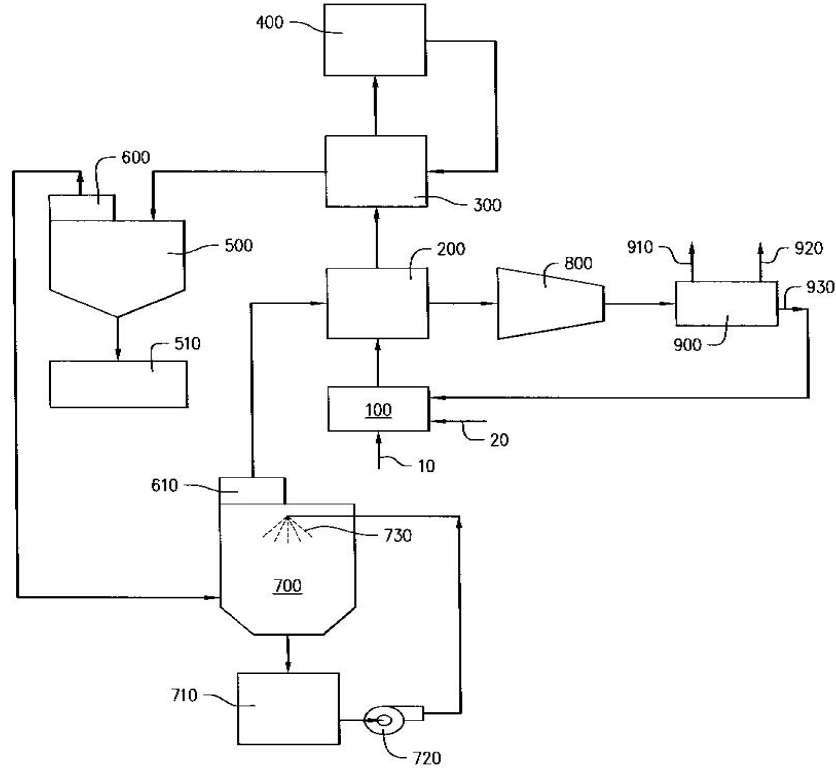
Katot reaksiyonu:



Sistemde kömür madenlerinde oluşan H₂S temizlenirken aynı zamanda saf hidrojen gazı elde edilmiştir [Stefanakos, 2005]. Bir patent çalışmasında ise 1900°C'de H₂S'ün termal parçalanması için termoelektrik bir sistem tasarlanmıştır. Sistemde atık enerji H₂S'ün ön ısıtması için kullanılmıştır. Burada H₂S, sülfür ve hidrojene ayrıştırılmaktadır [Wang, 1998].

Şekil 2.7'de termoelektrik H₂S ayrıştırma sisteminin çalışma şeması bulunmaktadır. Şekilde numaralandırılmış birimler şunlardır; 10: gaz besleme, 20: iyonize gaz beslemesi, 100: Gaz karıştırıcı, 200: ısı eşanjörü, 300: 2. ısı eşanjörü, 400: reaktör, 500: kondenser, 510: sülfür alıcısı, 600: 1. buğu ayırıcı, 610: 2. buğu

ayırıcı, 700: sülfür temizleyici, 710: sülfür konteyneri, 720: pompa, 730: sülfür spreyleme, 800: kompresör, 900: ayırıcı membran, 910: hidrojen çıkışı, 920: CO₂/H₂O çıkışı, 930: H₂S çıkışı [Wang, 1998].



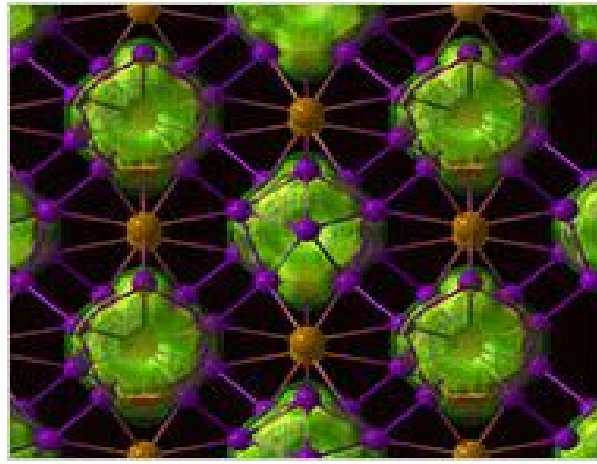
Şekil 2.7 H₂S'ün Termoelektrik ayrıştırılması için kullanılan sistem

2.2.8 Bor Potansiyeli

Bor, doğada serbest olarak bulunmaz ve değişik oranlarda bor oksit ile 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almaktadır. Bor yatakları; oksijenle bağlanmış bileşikler halinde en fazla Türkiye olmakla birlikte ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Şili ve Peru'da bulunmaktadır. Dünya çapındaki arama sonuçları, %100 B₂O₃'ün Türkiye'deki rezervlerinin toplam rezervlerin %65'ini oluşturduğunu göstermiştir. Dünya'daki en büyük üretici firma olan US Borax, ABD ve Arjantin'deki %11'lik bor rezervlerini elinde bulundurmaktadır. Günümüzde dünya bor rezervlerinin ve üretiminin en fazla olduğu iki ülke olan ABD ve Türkiye'de yayımlanan verilere göre, dünya toplam görünür rezervi 442 milyon ton B₂O₃ eşdeğerlikli olarak tahmin edilmektedir. Bu değerlere, muhtemel ve mümkün rezervler de eklendiğinde dünya bor rezervlerinin günümüzdeki genel toplamı 1 milyar 281 milyon ton olmaktadır. Ülkemiz 803 milyon ton bor rezervi ile dünya bor

rezervinin yaklaşık %65'ini oluşturmaktadır. Rezerv açısından, ülkemize en yakın ülke %15'lik payla ABD'dir [Ulusoy, 2005] [Kahriman, 2011].

Dünya toplam yıllık bor üretimi, 4 milyon 400 bin ton mertebesindedir. Önemli üretici ülkelerin bu üretimdeki payları sırasıyla, Türkiye yüzde 33, ABD yüzde 28, Rusya yüzde 23 ve diğer ülkeler yüzde 16 düzeyindedir. Bu rakamlara bakıldığında rezerv tüketim oranlarının ülkemiz açısından çok da iç açıcı olmadığı sonucu doğmaktadır [Kahriman, 2001] [Kahriman, 2011]. Şekil 2.8'de borun kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Bor'un kristal yapısı [Organov, 2010]

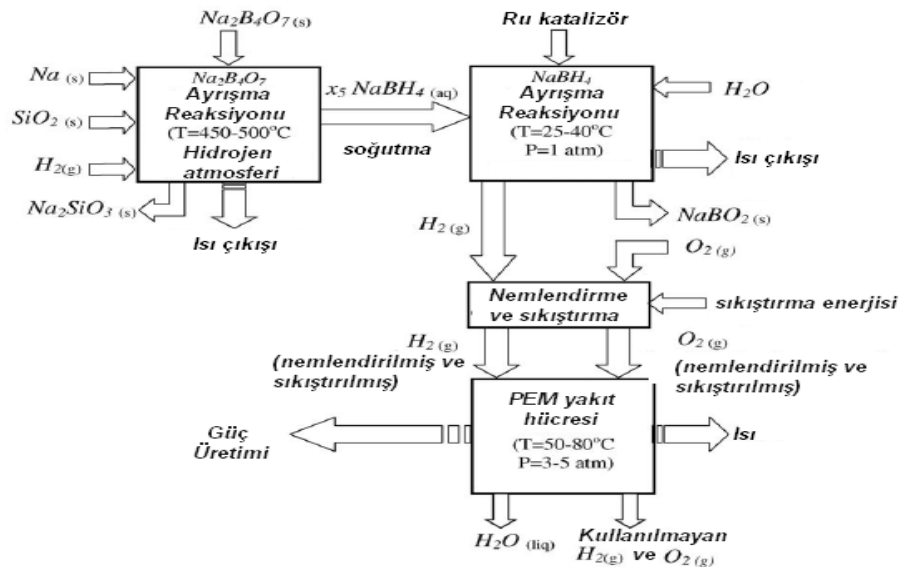
Tablo 2.4'de ticari önemi olan bor mineralleri ve bulundukları bölgeler verilmiştir. Tabloyu incelediğimizde ticari öneme sahip bor minerallerinin büyük bir bölümünün yine, Türkiye'de olduğunu görmekteyiz.

Hidrojen enerjisinin yaygınlaşmasında karşımıza çıkan en büyük problemlerden biri depolanmasıdır. Hidrojeni gaz halinde depolamak oldukça tehlikeli ve yer kaplayan bir yöntemdir. Basıncılı tüplerde depolandığı takdirde tüplerin ağırlıkça en fazla %7'si hidrojen olabilmektedir. Hidrojenin araçlarda kullanımı için üç yöntem öne çıkmaktadır. Birincisi sıkıştırılmış gaz şeklinde depolanmış yakıt, ikincisi sıvı halde depolanmış yakıt, üçüncüsü ise metal hidrürler şeklinde depolanmış yakıt kullanımıdır. Bu yöntemlerden metal hidrür şeklinde depolama yönteminin birçok avantajları vardır. Bu bağlamda sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanımı ön plana çıkmaktadır [Baykara, Z.S., 2003].

Tablo 2.4 Ticari önemi olan bor mineralleri [Ulusoy, 2005]

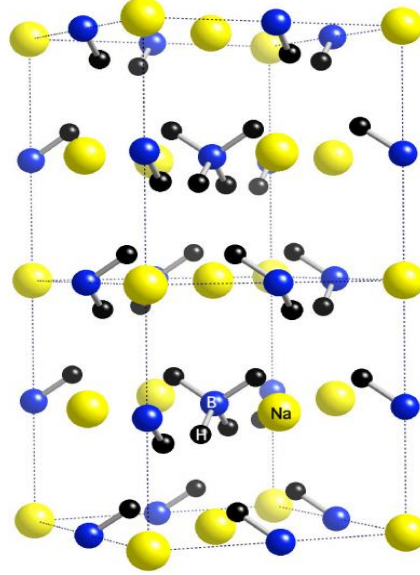
Mineral	Formülü	% B ₂ O ₃	Bulunduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ - 10H ₂ O	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D.
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ - +H ₂ O	51	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ - 8H ₂ O	43	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB ₅ O ₉ - 5H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D.
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ - 5H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D.
Pandemit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ - 7H ₂ O	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Almanya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Eski S.S.C.B.
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ - 6H ₂ O	50,5	Emet

Sodyum bor hidrür ağırlıkça %10'luk hidrojen depolama kapasitesi ile en uygun yöntem olarak görülmektedir. Şekil 2.9'da hidrojen depolama malzemesi olan sodyum bor hidrür ün, Na₂B₄O₇ ayrışma reaksiyonu ile elde edilişi ve çıkan hidrojenin yakıt hücresinde kullanımını gösteren akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.9 Hidrojen depolama malzemesi olan NaBH₄'ün, Na₂B₄O₇ ayrışma reaksiyonu ile elde edilişi ve çıkan hidrojenin yakıt hücresinde kullanımını gösteren akış şeması [Ay et al., 2006]

Aynı zamanda sodyum bor hidrür, patlama riski olmayan bir hidrojen depolama yöntemidir. Yüksek sıcaklıklara kadar kararlı halde kalabilmektedir. Bu özellikleri sebebiyle, geleceğin yakıtı olarak görülen hidrojenin depolanması için en uygun materyal bor madenidir. Araújo et. al., (2008) yaptıkları modelleme çalışmasında NaBH_4 'ün yapısını Şekil 2.10'daki gibi göstermişlerdir.



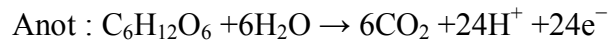
Şekil 2.10 NaBH_4 'ün süper hücre geometrisi [Araújo et al., 2008]

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ayrışma reaksiyonu hidrojen gazı ortamında $450-500^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşerek hidrojen depolama işlemi yapılır. NaBH_4 ayrışma reaksiyonu ise atmosferik ortamda $25-40^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşir. Ay et. al., (2006)'nın yaptığı bir çalışmada optimum sıcaklık değerinin 40°C olduğu bulunmuştur.

3. MİKROBİYOLOJİK YAKIT HÜCRESİ (MYH) VE ÇEŞİTLERİ

MYH'ler kısaca tanımlamak gerekirse; biyokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. MYH'ler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmek için katalizör olarak inorganik moleküller ya da enzim yerine mikroorganizmaların kullanıldığı kendine özgü sistemlerdir [Yazdi et al., 2008]. MYH sistemi içinde bakteriler katalizör görevi görerek organik ve inorganik maddeleri oksitleyip akım üretir [Logan et al., 2006]. MYH'lerin kullandığı yöntem, organik bileşiklerdeki kimyasal bağların içinde depolanmış enerjiyi mikroorganizmaların katalitik aktiviteleri sonucu elektrik enerjisine dönüştürmektir [Moon et al., 2006].

MYH'ler genellikle anot ve katot olmak üzere iki bölmeden oluşur. Bu bölmeler proton geçirgen membranla birbirlerinden ayrılır. Anot bölgesinde mevcut besini oksitleyen mikroorganizmalar bulunur. Anaerobik oksidasyon anotta hücresel solunum zinciri ile taşınan elektronların ayrışması ile tamamlanır. MYH araştırmalarında besin olarak şeker, glikoz ya da asetat ve nişasta ya da selüloz gibi polimer kompleksleri kullanılmaktadır. MYH'lerde elektrik üretimi için hammadde olarak evsel, endüstriyel ve hayvansal atıklar kullanılmaktadır. Aşağıdaki örnekte elektron vericisi olarak glikoz kullanılmıştır:



Anot mikroorganizmalar için yapay, dış bir elektron alıcısı görevi görür. Elektronlar bir direnç ya da katota ulaşmaya kadar elektrik üreten bir aygıt üzerinden hareket eder.

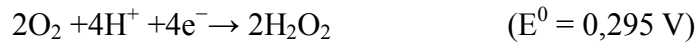


Elektronlar devre yoluyla hareket ederken, protonlar da proton değişken membrandan geçerek katota ulaşır ve reaksiyonu tamamlar. MYH'de oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar birbirine benzer fakat kinetikleri ve kolombik verimleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik çalışma şartlarına göre değişebilir. Katodik indirgenme son elektron alıcısına bağlı olarak aerobik ve anaerobik reaksiyonlar

olarak sınıflandırılabilir. Aerobik katotlarda oksijen son elektron alıcısıdır. Oksijenin indirgenmesi katot elektrotun yüzeyindeki en baskın elektrokimyasal reaksiyondur. Sınırsız kullanılabilirliği ve yüksek standart redoks potansiyeli oksijeni en iyi elektron alıcısı yapar. Katodik oksijen indirgenmesi iki adımda meydana gelir. İstenen reaksiyon dört elektron aracılığıyla suyun oluşumudur:



Diğer bir adım ise iki elektronun kullanıldığı reaksiyonla hidrojen peroksit oluşumudur:



Oksijen indirgenmesinin eksik oluşumu düşük enerji dönüşüm verimine ve yıkıcı olabilen ara ve serbest radikal türlerinin oluşumuna sebep olur. Permanganat katodik indirgeme reaksiyonunun desteklenmesi için oksijene alternatif bir elektron alıcısı olarak kullanılabilir. Katot bölmesinin anaerobik olduğu şartlarda mikroorganizmalar elektronları katottan son elektron alıcısına (nitrat gibi) taşır.

İdeal bir MYH besleme yapıldığı sürece ve sistemde elektriksel kontak sağlanmış durumdayken akım üretebilmelidir. Bir MYH'den elde edilen teorik ideal potansiyel, E_{thermo} (V), Nernst denklemi ile termodinamik olarak hesaplanabilir:

$$E_{\text{thermo}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (3.1)$$

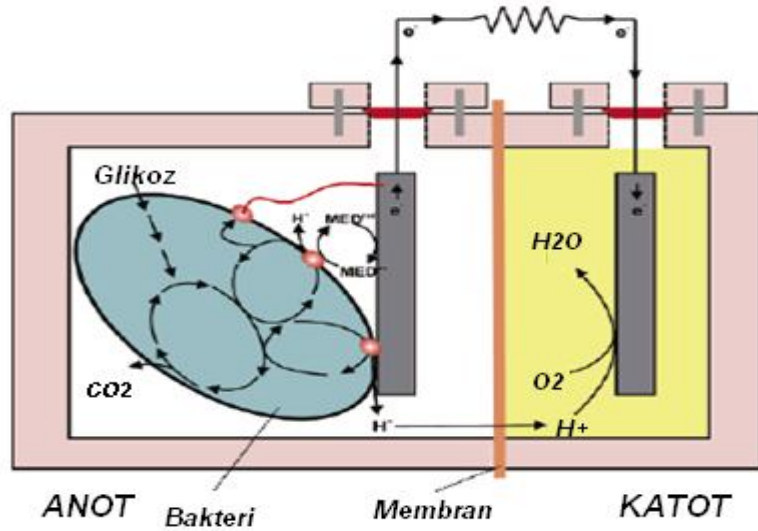
E^0 standart hücre potansiyeli (V), R ideal gaz sabiti (8,314 J/molK), T sıcaklık (K), n reaksiyonda transfer edilen elektronların sayısı, F Faraday sabiti (96485 C/mol) ve son terim ise ürünlerin reaktanlarla bölüldüğü kimyasal aktiviteyi simgeler.

Uygulamada MYH'nin gerçek potansiyel çıkışı tersinir olmayan kayıplar nedeniyle termodinamik olarak hesaplanan ideal potansiyel çıkışı değerinden daha düşüktür (potansiyel düşümü). PEMYH'lerinde de olduğu gibi MYH'lerinin de performansını etkileyen üç temel kayıp; aktivasyon kayıpları, dirençten kaynaklanan kayıplar ve kütle transfer kayıplarıdır. Gerekli potansiyelin elde edilmesi için anotta

ve katotta oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında oluşan yük transferi, kütle transferi ve akım kayıpları önlenmelidir. Bu kayıpların değeri sistemden sisteme değişmektedir. Bir MYH'nin gerçek çalışma potansiyeli çıkışı (V_{op}) her bir bölmedeki voltaj kayıplarının termodinamik olarak hesaplanan voltaj değerinden çıkarılması ile bulunur:

$$V_{op} = E_{thermo} - [(\eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{conc})_{cathode} + (\eta_{act} + \eta_{ohmic} + \eta_{conc})_{anode}] \quad (3.2)$$

E_{thermo} tahmin edilen termodinamik potansiyel, η_{act} reaksiyon kinetiklerinden kaynaklanan aktivasyon kaybı, η_{ohmic} iyonik ve elektronik dirençlerden kaynaklanan direnç kayıpları, η_{conc} ise kütle transfer sınırlamalarından doğan konsantrasyon kaybını simgeler. Yukarıdaki denklem, katot ve anot potansiyel düşümlerinin topluca MYH'nin performansını sınırladığını göstermektedir ve toplam performans anot ve katotun optimize edilmesi ile artırılabilir [Yazdi et al., 2008.].



Şekil 3.1 MYH sistemi

Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi MYH'nin anot bölümünde besin olarak verilen glikoz bakteriler tarafından parçalanıp CO_2 ve H^+ meydana gelmektedir. Membrandan geçerek katot bölümüne ulaşan H^+ burada oksijenle birleşir ve reaksiyon sonucunda su oluşur.

Anottaki reaksiyon sonucunda oluşan elektronlar ise bir dış devre yardımı ile katota taşınır. Bu dış devreden elektron geçişi sırasında elektrik elde edilmiş olur.

Tablo 3.1’de literatürde 2004’den bu yana yayınlanmış MYH çalışmalarında elde edilen açık devre potansiyeli, güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu değerleri listelenmiştir.

Tablo 3.1 Katot malzemesi ve katalizöre göre listelenmiş güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu literatür verileri

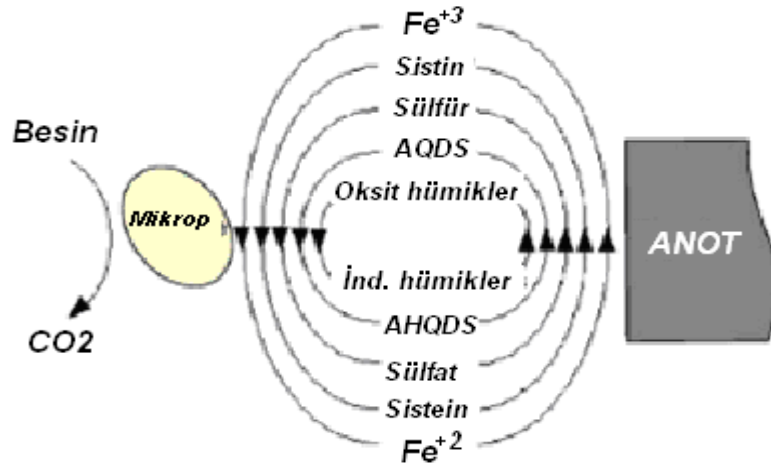
Katot malzemesi ve katalizör	Açık devre potansiyeli (V)	Maksimum güç yoğunluğu (W/m ²)	Maksimum akım yoğunluğu (A/m ²)	Referans
Grafit pH=3	0,18	0,8	3,2	Heijne et al., 2010a
Pt kaplı Titanyum Fe+3/Fe+2 pH=1,6	0,5	2	4,2	Heijne et al., 2010c
Pt kaplı karbon kağıdı	0,5	0,26	0,68	Fornero et al., 2010
Fe-EDTA içeren grafit	0,1	0,36	-	Aelterman et al., 2009
Grafit fiber ve biyokatot	0,3	0,53	1,3	You et al., 2009
HNO ₃ aktivasyonlu granüler grafit	0,6	0,32	0,48	Erable et al., 2009a
Pt kaplı Titanyum Pt pH=4	0,55	1,4	2,8	Dekker et al., 2009
Pt kaplı karbon (havaya açık katot) pH=1	0,75	5	11	Erable et al., 2009b
Pt kaplı karbon fiber	-	0,98	3,6	Fan et al., 2008
CoTMPP’li karbon	0,25	0,73	2,1	Zou et al., 2008
MnO ₂ ’li karbon ve M.O.	0,32	1,7	3,7	Clauwaert et al., 2007
Grafit Fe+3/Fe+2 pH=2,5	0,45	0,86	4,5	Heijne et al., 2007
Piroliz FePc modifiyeli grafit	0,3	0,061	0,16	Zhao et al., 2006
Pt kaplı karbon kumaş+PTFE	0,3	0,76	1,9	Cheng et al., 2006
Camsı karbon+MnO ₂	0,55	0,13	-	Rhoads et al., 2005
CoTMPP kaplı karbon kumaş pH=3,3	0,5	2,35	3,8	Zhao et al., 2005
Paslanmaz çelik+biyokatot	0,25	0,32	1,35	Bergel et al., 2005
Pt kaplı karbon kumaş+PEM	0,2	0,49	1,22	Liu et al., 2004

MYH’leri ile ilgili önemli gelişmeler 2000’li yılların başlarında gerçekleşmiştir. Özellikle 2002 yılında Kim ve ekibinin medyatörsüz MYH ile ilgili yaptığı çalışma bu konuya olan ilgiyi arttırmıştır. Logan 2009’da yayınladığı çalışmada, 1-10 mW/m²’lik güç yoğunluklarına ulaşmıştır. Takip eden yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda MYH yapısının ve işleyişinin daha iyi anlaşılması

daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşılmasını sağlamıştır. Bu tez çalışmasında elde edilen güç yoğunluğu değeri 0,45 mW/cm²'dir.

3.1 Medyatörlü MYH'ler

Medyatörler, MYH reaksiyonları sonucu oluşan elektronların anota ulaşması açısından büyük rol oynarlar. Temel proses aşağıdaki şekilde gibidir [Lovley et al., 1996, 2004]. Hümk asitler, anthraquinone, sülfürün oksianyonları elektronları hücre zarından anota taşıyabilme özelliğine sahiptir [Lovley, 1993]. Medyatörler elektronları taşımak için anot ve bakteri arasında sürekli gidip gelirler. Şekil 3.2'de mikroorganizmalar ve anot arasındaki elektron transferini sağlayan çeşitli bileşikler gösterilmiştir. Bunlar arasında demir iyonları, sülfür, sistin de bulunmaktadır.



Şekil 3.2 Mikroorganizmalar ve anot arasındaki elektron transferini sağlayan çeşitli bileşikler [Lovley et al., 1996]

Elektronları mikropardan alıp anotun yüzeyine kadar getirirler. *Actinobacillus succinogenes*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *E. coli*, *Proteus mirabilis*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens* gibi mikropalarda elektron transferi için medyatör gereklidir. Fakat bazı mikropalar bu işi dışarıdan medyatör gerekmeksizin halledebilmektedir. Örneğin *Pseudomonas aeruginosa*, elektron taşıyıcısı olarak pyocyanin moleküllerini kendisi üretir [Du et al., 2007].

3.2 Medyatörsüz MYH'ler ve Çalışma Prensibi

MYH sistemine dışarıdan medyatör eklenmemiş ise, bu sistemlere Medyatörsüz MYH denmektedir. Burada gerçekleşen elektron transferinin

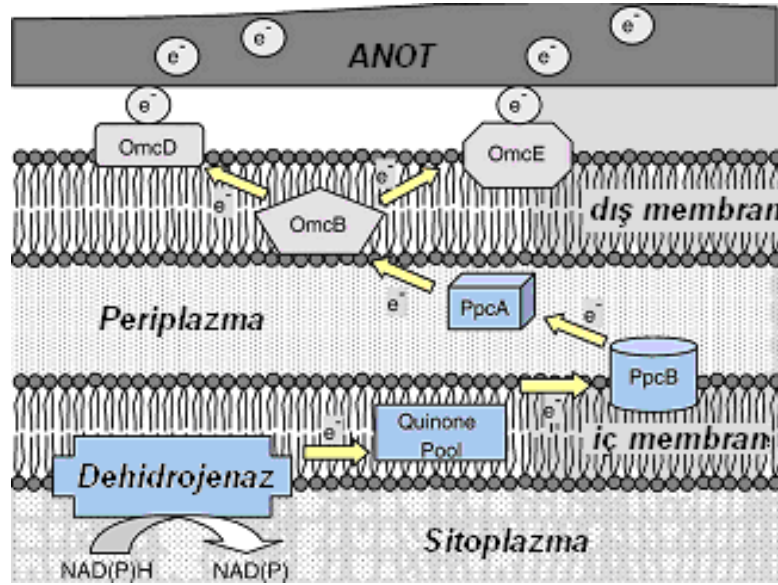
mekanizması, hala araştırma konusudur [Logan et al., 2006]. Kullanılan sentetik medyatörlerin toksik ve düzensiz yapıları MYH'lerin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Bazı mikroplar, bünyesinde mikrobial metabolit (Endogenous mediators) bulunduran medyatörler üretilip taşıyıcı olarak bunları kullanırlar. Bazı mikropların elektronları direk olarak anota ilettiklerinin fark edilmesi araştırmalarda büyük bir kırılma eğrisi etkisi yaratmıştır [Kim et al., 1999] [Chaudhuri et al., 2003]. Bu mikroplar operasyon sırasında kararlıdır ve yüksek kolombik verime sahiptirler [Chaudhuri et al., 2003] [Scholz et al., 2003]. *Shewanella putrefaciens* [Kim et al., 2002], *Geobacteraceae sulfurreducens* [Bond et al., 2003], *Geobacter metallireducens* [Min et al., 2005] ve *Rhodospirillum rubrum* [Chaudhuri et al., 2003] biyoelektrokimyasal olarak aktiftirler ve anot yüzeyinde biyofilm oluşturup elektron geçişinin direk yapılmasını sağlarlar. Bu bakteriler kullanıldığında, biyofilmin de yardımıyla anot son elektron alıcısı olur. *Geobacter*, biyolojik olarak kullanışlı olan enerjinin ATP formunu üreten metal indirgeyici mikroorganizmalarda bulunmaktadır. ATP, metal oksitlerin anaerobik şartlarda indirgenmesi ile ortaya çıkar.

Elektronlar, mineral oksitlerin ve metal indirgeyici mikroorganizmaların direk kontağı ile Fe_2O_3 gibi son elektron alıcılarına iletilir [Lovley et al., 2004] [Vargas et al., 1998]. *Shewanella*, *Rhodospirillum rubrum*, ve *Geobacter* gibi mikroorganizmalarda bulunan metal indirgeme bakterilerinin kullanıldığı medyatörsüz MYH'lerde oluşan anodik reaksiyon bu prosesle benzerlik gösterir. Aşağıdaki şekil, metal indirgeme mikroorganizmalarının ve katı haldeki son elektron alıcısının arasındaki matrikste oluşan elektron taşınım mekanizmasını göstermektedir [Lovley et al., 2004] [Vargas et al., 1998] [Holmes et al., 2004]. *S. putrefaciens*, *G. sulfurreducens*, *G. metallireducens* ve *R. Ferrireducens* elektronları katı elektroda taşırken bu sistemi kullanırlar. Medyatör maliyeti olmadığı için medyatörsüz MYH'ler atıksu arıtımı ve güç üretimi açısından daha avantajlıdır [Ieropoulos et al., 2005].

Şekil 3.3'de metal indirgeme mikroorganizmaları ile çalışan bir MYH'nin anot bölmesinde, hücre içinden anota elektron taşınımı mekanizması gösterilmiştir. MYH'lerin nasıl elektrik ürettiğini anlamak için önce, bakterilerin enerjiyi nasıl

tuttuğunu ve kullandığını anlamak gerekir. Bakteriler, kimyasal reaksiyonlar sonucunda adenosine triphosphate (ATP) formunda enerjiyi depolayarak çoğalır.

Bazı bakterilerde indirgenmiş besinler yükseltgenerek elektronlar nicotinamide adenine dinucleotide (NAD)'in indirgenmiş formu olan NADH aracılığıyla solunum enzimlerine iletilir. Bu elektronlar, solunum zincirinde yer alarak –birçok enzim protonları iç membrana doğru hareket ettirir-proton gradyenti oluşturur.

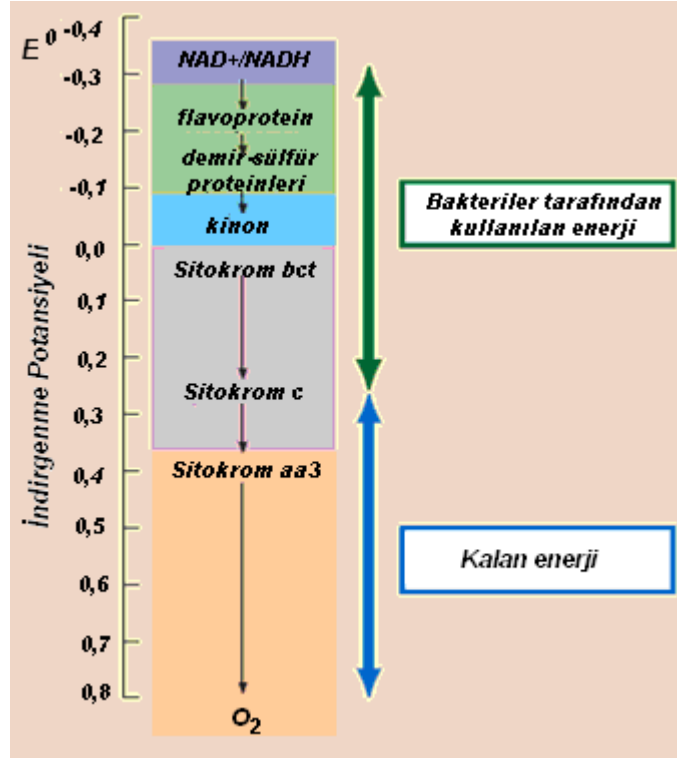


Şekil 3.3 Metal indirgeme mikroorganizmaları ile çalışan bir MYH'nin anot bölgesinde hücre içinden anota elektron taşınımı mekanizması [Lovley et al., 2004]

Protonlar enzim ATPase aracılığıyla, hücre içine geri dönüş yapar. Her 3-4 proton için, 1 adenosine diphosphate'tan 1 ATP oluşturulur. Son olarak; elektronlar nitrat, sülfat veya oksijen gibi çözünebilir terminal elektron alıcısına salınır [Logan et al., 2006].

MYH'nin anodik bölmesindeki mikroplar bölmeye eklenmiş besinleri oksitler ve bu prosesle elektron ve protonlar açığa çıkar. Oksidasyon ürünü olarak karbon dioksit oluşur. Fakat bu durum, karbon emisyonuna sebep olmaz. Çünkü karbon dioksit, yenilenebilir biyokütle içerisinde fotosentez proseslerinde atmosferden alınır. Direk yanma prosesinin tersine elektronlar, anot tarafından absorbe edilir ve dış devre aracılığı ile katoda iletilir. Protonlar, PEM ya da tuz köprüsünden geçerek oksijenle birleşip su oluşturmak için katodik bölmeye ulaşır.

Anodik bölmedeki mikroplar organik besinlerin oksitlenmesi sonucundaki ayırma prosesi ile proton ve elektron ortaya çıkarırlar [Rabaey et al., 2005]. Elektrik oluşumu, mikropları oksijen veya diğer son elektron alıcılarından uzaklaştırarak elde edilebilir. Bu da, anodik bölmenin anaerobik olması anlamına gelmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.4’de MYH’lerde indirgenme potansiyel değerlerinde oluşan geçişler verilmiştir.



Şekil 3.4 MYH’lerinde Potansiyel değerlerinde oluşan geçişler

MYH içinde voltaj geri kazanımı solunum enzimleri zincirinden çıkan elektronlara bağlıdır. Burada görüldüğü gibi bakteriler, enerjiyi NADH ve sitokrom (yeşil ok) arasındaki potansiyelle sağlayabilirler. Ayrıca MYH sitokrom ve oksijen (mavi ok) arasındaki potansiyelden enerji geri kazanımı için de kullanılabilir. Gerçek potansiyeller spesifik enzimler ve elektron alıcıların konsantrasyonları ve potansiyellerine bağlıdır [Logan et al., 2006].

Glikoz [Park et al., 2000] [Kim et al., 1999] , Asetat [Bond et al., 2002], nişasta, laktat,şeker [Niessen et al., 2004], sakkaroz [Ieropoulos et al., 2005], purivat, [Kim et al., 1999] MYH için besin olarak kullanılmaktadır.

Besin olarak asetatin kullanıldığı elektrot reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

$$\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{M.O.}} 2\text{CO}_2 + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$$
$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

3.3 İki bölmeli MYH

(a) *Soygaz püskürtücü* e^- *Direnç* *Hava püskürtücü*
Havl. delikleri
Membran
 H_2
ANOT *KATOT*

(b)



Anot bölmesi bakteri içerir ve oksijen geçişini engelleyecek şekilde sıkıca izole edilmelidir. Üst boşluktan azot geçirilerek bölmenin hava ile teması

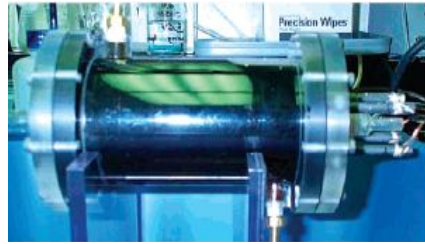
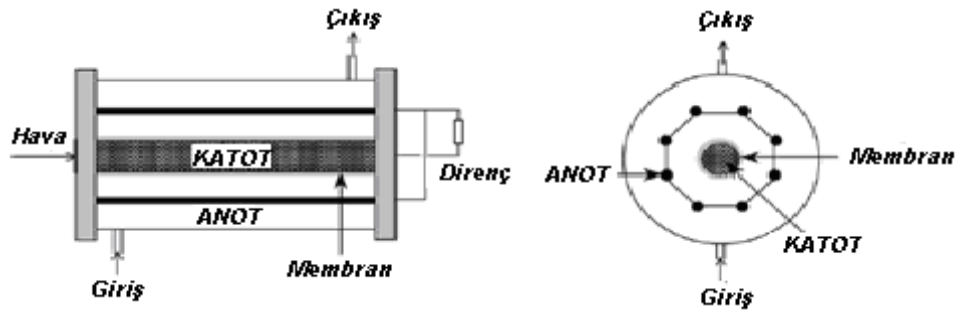
engellenebilir. Katot suya daldırılıp suya bir pompa yardımı ile hava verilir. İki bölmedeki iyonik direnç birbirine uyumlu olmalıdır.

Anot bölgesi nutrient(azot, fosfor ve iz mineraller) ve biyo parçalanabilir besinler içermelidir. Yukarıda da bahsedildiği gibi sakaroz, asetat, şeker, laktoz, glikoz, nişasta, purivat, ksiloz ya da atıksular besin olarak kullanılabilir[Logan et al., 2006].

3.4 Tek Bölmeli MYH

1999’da, daha basit bir tasarım olan tek bölmeli MYH’ler kullanılmaya başlanmıştır. Bu dizaynda katot bölgesi iptal edilip katot elektrot direk PEM’in üzerine yerleştirilmiştir ve havaya açık şekilde yerleştirilmiştir. Bu dizaynın avantajı su havalandırma işlemine gerek duyulmamasıdır. Sistem katot reaksiyonu için gerekli olan oksijeni direk havadan almaktadır.

Logan’ın laboratuvarında kullanılan atıksudan elektrik üreten ilk dizaynda katot silindirin merkezine yerleştirilmiştir, anot bölgesi ise katot çevresinde konsantrik olarak oluşturulmuştur. Anot bölgesinin içine grafit çubuklar yerleştirilmiştir ve bu çubuklar anot bölgesinin dışına doğru uzatılıp dış devre yardımıyla katotla birleştirilmiştir. Hava merkezdeki kanal boşluktan pasif olarak geçmektedir. Burada katot ile etkileşime girmektedir. Katot, nafyon membranının üzerine sıcak presle yerleştirilmiştir.



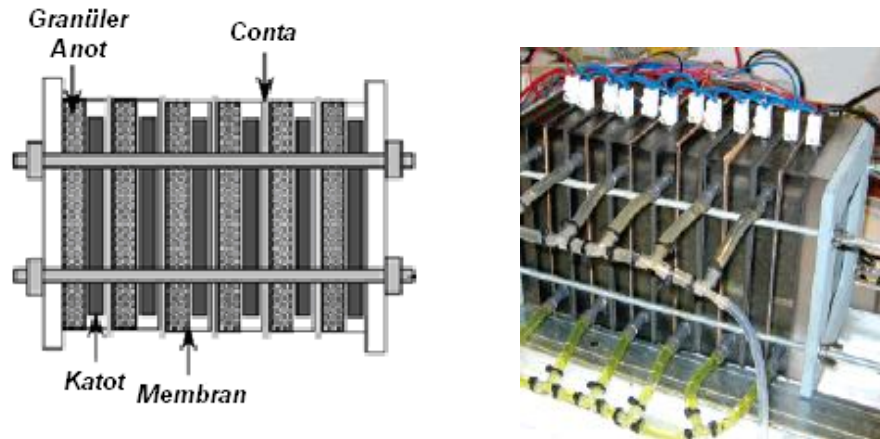
Şekil 3.6 Silindirik tek hücreli bir MYH’nin şematik gösterimi

Şekil 3.6'da gösterilen tasarımda anot olarak 8 tane grafit çubuk kullanılmıştır [Liu et al., 2004]

3.5 Çok Bölmeli MYH

Çok hücreli MYH'ler seri ya da paralel olarak birbirlerine elektriksel olarak bağlanabilmektedir [Aelterman et al., 2006]. Birçok hücreyi seri ya da paralel bağlayarak istenen potansiyel ya da akım elde edilebilmektedir. Çok hücreli MYH'lerde, hücreler arasında düz plakalar bulunmaktadır. Sistemin güç çıkışında kayda değer bir performans düşüklüğü gözlenmemektedir. Kolombik verimlere bakıldığında ise, paralel bağlanan sistemin veriminin aynı volumetrik akış hızında, 6 kat daha fazla olduğu görülür. Paralel bağlanmış tasarımın kısa devre akımı seri bağlanmış tasarımdan daha yüksektir. Bu da, paralel tasarımda daha yüksek maksimum biyoelektrokimyasal reaksiyon hızı elde edilmesi anlamına gelmektedir. Ayrıca, COD uzaklaştırmayı maksimize etmek için paralel bağlantı kullanmak tercih edilir [Aelterman et al., 2006].

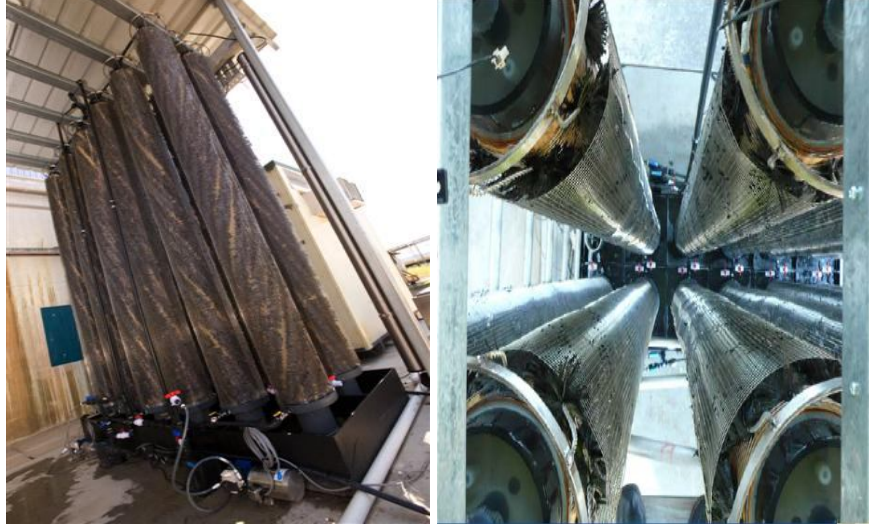
Şekil 3.7'de, seri bağlanmış 6 hücreden oluşan bir MYH ünitesi bulunmaktadır. Burada anot malzemesi olarak, granüler grafit kullanılmıştır. Her bir anot ve katot arasında, proton geçirgen membran bulunmaktadır.



Şekil 3.7 6 hücreden oluşmuş, granüler grafit anot kullanılmış bir MYH ünitesi
[Aelterman et al.,2006]

Günümüzde, pilot MYH sistemleri kurulmuş ve halen gelişim aşamasındadır. Avustralya'da Queensland Üniversitesinde kurulan pilot sistemden, $0,5 \text{ W/m}^2$ güç

elde edilmiştir. Bu düzenek, kolon şeklinde birçok hücreden meydana gelmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.8’de, sistemin fotoğrafları bulunmaktadır. Reaktörün hacmi 1 m³’tür ve 12 modülden oluşmaktadır. Anot ve katot materyali olarak, karbon fiber kullanılmıştır.



Şekil 3.8 Pilot MYH sisteminin fotoğrafları

İleriki yıllarda MYH performanslarının artması ile, atıksu arıtma tesislerinde güç elde edilmek üzere kullanımının da yaygınlaşacağı düşünülmektedir.

3.6 MYH Performansını Etkileyen Faktörler

3.6.1 Elektrot malzemelerin etkisi

Elektrotlar iletken ve korozyona dayanıklı herhangi bir metalden yapılabilir. Korozif olmayan, paslanmaz çelik gibi metaller anot elektrot olarak kullanılabilir. Fakat, bakır toksik özelliklerinden dolayı bakteriye zarar verebileceğinden kullanılmaz. En uygun elektrot materyali karbondur. Grafit plaka, çubuk veya granüler, kağıt, kumaş, camsı karbon gibi karbon materyaller de kullanılmaktadır [Logan et al., 2006] [Du et al., 2007].

Anot için en basit elektrot malzemesi plaka veya çubuk şeklindeki grafitir. Elde edilmesi kolaydır ve yüzey alanları bilinmektedir [Logan et al., 2006] [Du et al., 2007]. Performansı daha iyi elektrot malzemeleri kullanılarak MYH’nin performansı da arttırılabilir. Farklı anot malzeme kullanımı aktivasyon polarizasyon

kayıplarının da değişmesine sebep olmaktadır. Pt ve Pt black elektrotlar, grafitten daha iyidir. Fakat, maliyetleri yüksektir [Du et al., 2007].

3.6.2 Çalışma şartlarının etkisi

3.6.2.1 Anodik Bölme:

Yakıt tipi, konsantrasyon ve besleme hızı MYH performansını etkileyen önemli faktörlerdir. Kullanılan mikrop veya mikrobial ortama göre, kullanılan farklı yakıtlar sistemin güç çıkışını etkiler. Denenen birçok sistemde görülmüştür ki, elektrik üretimi yakıt konsantrasyonuna ve sistemin sürekli veya kesikli olmasına göre değişmektedir. En yüksek akım değerlerine 200 mM laktat kullanılmış tek bölmeli sistemde *S. putrefaciens* kullanımı ile ulaşılmıştır [Park et al., 2002].

Yüksek yakıt konsantrasyonlarında MYH performansı da artmaktadır [Moon et al., 2006]. Kullanılan bir sistemde atıksu konsantrasyonunun 50 mg/L den fazla olduğu durumlarda akım değerlerinde artış gözlenmiştir [Gil et al., 2003]. Fakat MYH'lerdeki elektrik üretimi genellikle düşük besleme hızlarında en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Bunun sebebi, yüksek besleme hızlarının fermentatif bakteri üreme hızından çok yüksek olmasından dolayı, elektrokimyasal aktif bakterilerin iş yapamaması olabilir [Rabaey et al., 2003; Kim et al., 2004; Moon et al., 2006].

3.6.2.2 Katodik Bölme:

Katot, proton, elektron ve oksijenden su eldesi için katalizör malzeme içermelidir. Genellikle katalizör olarak platin kullanılır. Oksijen, yüksek oksidasyon potansiyeli, bulunabilirliği, maliyeti düşürmesi ve kimyasal reaksiyon sonucunda su oluşturması nedeniyle MYH 'ler için en ideal elektron alıcısıdır. Katot malzemesi seçimi direk olarak sistem performansını etkilemektedir. Oksijen indirgenme hızını arttırmak için, çözünmüş oksijen ve havaya açık katot sistemlerde genellikle Pt katalizörler kullanılır. MYH maliyetini düşürmek için, genellikle Pt yükü 0,1 mg/cm² alınır. Uzun vadede kararlılığı arttırmak için, katot katalizör konusunda daha çok uygulama yapılmalı ve daha ucuz malzemeler denenmelidir [Logan et al., 2006]. Elektronik bağlantı elemanı olarak Pt tel en iyi seçenek olmasına rağmen daha ucuz olduğu için genellikle bakır kablolar kullanılır.

Oksijen MYH'lerde katodik reaksiyon için en çok kullanılan elektron alıcısıdır. Bir MYH'nin güç çıkışı elektron alıcısının konsantrasyonuna bağlıdır.

Birçok çalışma göstermiştir ki çözünmüş oksijen değeri hava doygunluk değerinin altına düştüğünde sistem için en etkili sınırlayıcı faktör haline gelmektedir [Gil et al., 2003; Oh et al., 2004; Pham et al., 2004]. Katoda saf oksijen verilmiş sistemlerde (38 mg/L DO) hava ile doyurulmuş sistemlere (7,9 mg/L DO) nazaran güç çıkışında artış gözlenmemektedir [Oh et al., 2004; Min et al., 2004; Pham et al., 2004]. Anoda doğru olan oksijen difüzyon hızı çözünmüş oksijen konsantrasyonu ile artış gösterir. Bu difüzyon sebebiyle besinin bir kısmı elektronlarını membrana iletemeden oksijen tarafından kullanılır.

Katodik bölmede, ferricyanide kullanılan sistemlerde güç çıkışı çok daha fazladır. 7200 mW/m², 4310 mW/m² ve 3600 mW/m² gibi çok yüksek güç yoğunluklarının elde edildiği sistemlerin hepsinde ferricyanide kullanılmıştır [Schroder et al., 2003; Rabaey et al., 2003; Oh et al., 2004]. Bunun sebebi, ferricyanide kullanılan katodik bölmelerde yüksek kütle transfer hızı ve düşük aktivasyon enerjisi ihtiyacı olmasıdır [Oh et al., 2004].

3.6.2.3 Aktivasyon Kayıpları

MYH'lerinde üretilen akım ağırlıklı olarak katotta oluşan indirgenmenin kinetiklerine bağlıdır. Reaksiyon kinetikleri oksidanın indirgenmiş forma dönüşümünü engelleyen aktivasyon enerjisi bariyeri tarafından sınırlanır. Bir yakıt hücresinden akım çekildiğinde katot potansiyelinin bir kısmı bu aktivasyon bariyerinin üstesinden gelmek için kaybolur. Aktivasyonun sebep olduğu potansiyel kaybı, “katodik aktivasyon kaybı” ($\eta_{\text{act}}^{\text{cathode}}$) olarak adlandırılır (aktivasyon potansiyel düşümü).

Aktivasyon kayıpları; düşük akım yoğunluklarında akım-potansiyel eğrisinde karakteristik, eksponansiyel olarak beliren kayıplardır. MYH'den daha fazla akım çekilirse aktivasyon kayıpları artar ve bu da daha düşük hücre potansiyelinin oluşmasına neden olur. Kimyasal ve biyolojik yakıt hücreleri olarak MYH'lerin performansında katodik aktivasyon kayıpları etkilidir. Katodik aktivasyon potansiyel düşümü büyüklüğü indirgenme kinetiklerine bağlıdır. Kinetik performansı, aktivasyon bariyerinin düşürülmesi ile ve reaksiyon ara yüzey alanının, sıcaklığın ya da oksidan konsantrasyonunun arttırılması ile daha iyi olabilir.

3.6.2.4 Direnç Kayıpları:

MYH performansını sınırlayan faktörlerden biri de iç dirençler olarak bilinen katodik ohmik potansiyel düşümüdür. Bu potansiyel kaybı, elektron ve proton transfer sürecini sağlamak için gereklidir. Yük akımı için iç direnç oluşumu gerektiğinden, MYH iletkenler ideal değildir. Ohmik potansiyel düşümü, yük transferini (elektronlar ve protonlar) sağlamak için kaybedilen potansiyeli temsil eder. Bu kayıp Ohm yasası ile açıklanabilir:

$$\eta_{\text{ohmic}} = i \cdot R_{\text{ohmic}} \quad (3.3)$$

i akımı (A), R_{ohmic} MYH'deki ohmik direnci (Ω) temsil eder. Katodik ohmik direnç, iyonik (R_{ion}) ve elektronik (R_{elec}) dirençlerin birleşimidir ve elektrot, elektrolit ve bağlantılardan kaynaklanan dirençleri de içerir:

$$R_{\text{ohmic}} = R_{\text{ion}} + R_{\text{elec}} \quad (3.4)$$

İç direncin çoğu genellikle elektrolit dirençlerinden oluşur. iyonik iletkenlik elektrot malzemelerinin elektrik iletkenliğinin değerinden daha düşüktür. Elektrolitin ohmik direnci (R_{ion}):

$$R_{\text{ion}} = l / AK \quad (3.5)$$

Burada l mesafe (cm), A iyonik iletkenliğin oluştuğu kesit alanı (cm^2) ve K ise elektrolitin spesifik iletkenliğini temsil eder (Ωcm)⁻¹.

Katodik ohmik kayıplar orta akım yoğunluklarında daha çok telaffuz edilir ve Ohm yasasına göre akım arttıkça çalışma potansiyeli de lineer bir şekilde düşer. Katodik ohmik kayıpları düşürmek MYH performansını arttırmak için önemlidir.

3.6.2.5 Kütle Transfer Kayıpları:

Oksidan tedariki ve ürünlerin MYH katot bölmesinden uzaklaştırılması kütle transferi ile sağlanır. Yetersiz kütle transferi, reaktanın tükenmesine ya da ürün birikmesine neden olur. Reaktanın tükenmesi, Nernst hücre potansiyelini ve reaksiyon hızlarını etkiler. Bu kayıp katottaki kütle transferinin sağlanması için gerekli olan potansiyeldir ve katodik konsantrasyon kaybı ya da kütle transfer kaybı

olarak adlandırılır. Kütle transfer kayıpları, yüksek akım yoğunluklarında meydana gelir ve değeri akım yoğunluğunun artmasıyla artış gösterir.

Katottaki oksidan taşınımı sebebiyle, kütle transferinden kaynaklanan sınırlamalar genellikle anottaki transfer sınırlamalarından daha fazladır. Dolayısıyla, yakıt hücresi sistemindeki kütle transfer kayıpları tanımlanırken yalnızca oksidan için sınır konsantrasyonu hesaba katılır.

3.6.3 Katodik Oksidasyon Kayıplarının Azaltılması

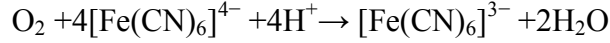
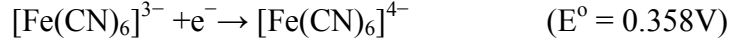
Oksijen indirgenmesi, MYH'lerinde en sık görülen katodik reaksiyondur. Grafit/karbon elektrotların yüzeyinde meydana gelen oksijen indirgenmesinin düşük hızda olması, MYH'nin performansını en çok sınırlayan faktörler arasında olan indirgenme potansiyel düşümünün yüksek olmasından kaynaklanır. Bu nedenle, arttırılmış katodik reaksiyon hızları verimi ve MYH'nin güç çıkışını olumsuz etkiler ve araştırma-geliştirme çalışmalarında büyük sorunlara yol açar. Çeşitli çalışmalarda, oksijen için katodik potansiyel düşümünün değerini düşürerek katodun performansını arttırmaya yönelik farklı yaklaşımlar denenmiştir. Bu yaklaşımlar; medyatör kullanımı, katalizör kullanılarak elektrodun modifiye edilmesi ve katodik bölmedeki çalışma şartlarının optimize edilmesini içermektedir.

3.6.4 Medyatörler

Tersinir redoks reaksiyonlarına maruz kalan medyatörler, MYH'deki katodik potansiyel düşümü değerini azaltabilir. Medyatörler elektron taşıyıcısı görevi yapar ve elektronları katot elektrottan son elektron alıcısına ulaştırır. Elektron yüzeyinde bulunan medyatörün indirgenme hızı oksijene oranla daha hızlıdır, dolayısıyla katodik reaksiyonların kinetiği de artış gösterir. Faydalarına rağmen medyatör kullanımı, düzenli yer değiştirme gereksinimi nedeniyle uzun vadeli MYH uygulamalarında sürdürülebilir değildir.

MYH'lerde katodik reaksiyonlar için kullanılan en yaygın çözünebilir medyatör ferrosiyaniddir (hexacyanoferrate). Ferrosiyanid katotta bulunan oksijenden daha hızlı indirgenme kinetiğine ve nispeten daha geniş redoks potansiyeline sahiptir. Oksijenin aksine, çözeltideki konsantrasyonu çözünürlük ile sınırlı değildir.

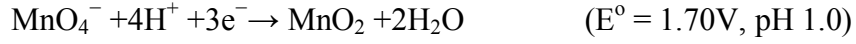
Oksijen tarafından tekrar oksitlenme hızının düşük olması sebebiyle elektron alıcısı olarak medyaatör yerine ferrosiyanid kullanılır. Oh et.al., (2004) katot bölmesinde oksijence doygun sulu katot bölmesi ya da platin kaplanmış havayla temas eden katot yerine ferrosiyanid kullanarak en yüksek güç çıkışını elde etmişlerdir.



Gözlenen farklılıkların, yüksek açık devre potansiyelinden ve ferrosiyanid çözeltisinin çözünmüş oksijenden daha yüksek kütle transfer verimine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Benzer sonuçlar Oh and Logan, (2004), Liu et. al. (2004) ve Ringeisen et. al., (2006)'ın çalışmalarında da rapor edilmiştir. Laboratuar deneylerinde her ne kadar yaygın bir şekilde kullanılsa da ferrosiyanid MYH'lerde sürdürülebilir elektrik üretimi için uygun değildir. Oldukça toksiktir ve oksijen tarafından rejenerasyon hızı düşük olduğundan ve membrandan sızıp uzun süreli kullanımlarda MYH'nin performansını düşürmesi nedeniyle düzenli bir şekilde sistem içine beslemesinin tazelenmesi gerekmektedir.

Sürekli eklemeyi ya da çözünebilir medyatörlerin geri kazanımı ihtiyacını önlemek için katot elektrot malzemelerinin içine aşılınmış medyatörler denenmiştir. Elektron transfer medyatörü olarak gelişmiş elektron transfer kinetikleri nedeniyle katot elektrodun yapısına eklenen metal oksitler MYH'lerin güç çıkışını arttırmıştır. Redoks çifti olan $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, redoks reaksiyon hızlarının yüksek olması ve diğerlerine oranla yüksek standart potansiyeline sahip olmaları ($E^0 = 0.77\text{V}$) nedeniyle katodik oksijen indirgenmesinde alternatif medyatör olarak kullanılmıştır. Bu tersinir olan elektron transfer reaksiyonunun, katodik potansiyel düşümünü azalttığı görülmüştür. Ancak katottaki demir iyonlarının indirgenme performansı demirin 2,5'in üstündeki pH'larda çözünme hızının düşük olması sebebiyle sınırlanır. MYH'leri nötre yakın pH'larda büyük oranda katolit içerir. Ayrıca, proton geçirgen membran yoluyla geçen protonlar dışındaki katyon parçacıklar katolitteki pH'ın artmasına neden olur. Heijene ve ark. bipolar membran kullanımı ile Fe^{3+} çözünürlüğünü koruyarak katolit pH'ının düşük tutulabileceğini göstermiştir [Heijne et al., 2007].

Katodik aktivasyon kaybı redoks potansiyeli oksijenden daha yüksek olan oksidanlar kullanılarak azaltılabilir. You et. al., (2009) katodik elektron alıcısı olarak ferrosiyenid ve oksijen yerine permanganat kullanımı ile asidik ortamda iki bölmeli MYH’lerde 4,5 ve 11 kat daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşmışlardır.



Güç çıkışının artmasının permanganat katottaki daha yüksek açık devre potansiyeline ve pH’a bağlı olduğu görülmüştür. Permanganatın performansı, alkali koşullardaki oksijenden daha düşüktür. Permanganat bir katolitin uygulaması pratiktir, fakat tükenen permanganat çözeltisinin yeniden doldurulması ihtiyacı ve asidik pH’ta çalıştırılma gerekliliği nedeniyle kullanımı sınırlıdır.

3.6.5 Katalizörler

Katot yüzeyine katalizör uygulanması, katodik aktivasyon potansiyel düşümünü azaltır ve MYH’nin akım çıkışını yükseltir. Birçok katalizör aktivasyon enerjisi bariyerini düşürür ve elektrot yüzeyindeki oksijen indirgenme kinetiklerini geliştirir. MYH performansını arttırmak için, birçok kimyasal ve biyolojik katalizör test edilmiştir.

3.6.5.1 Metal Esaslı Katalizörler

Platin, oksijen reaksiyonlarında kullanıldığında aşırı gerilimden kaynaklanan kayıpların çok az olması sebebiyle MYH’lerinde katot malzemesi olarak en çok kullanılan kıymetli metaldir. Logan et. al., (2004). iki bölmeli MYH’nde katot malzemesi olarak karbon yerine platin kullanarak güç çıkışı değerinde büyük artışlar elde etmiştir. Platin mükemmel katalitik yeteneğe sahip olmasına rağmen, yüksek maliyeti yüzünden uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Kullanılan platin miktarı düşürülerek bu problemin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Cheng et. al., (2006) çalışmalarında katot yüzeyinde kaplanan platin miktarını 0,1 mg/cm²’ye kadar düşürmüş ve performansta ciddi bir azalma olmamıştır.

Altın da oksijen reaksiyonlarında çok düşük aşırı gerilim kayıplarına sebep olduğu için, MYH’lerinde katot katalizörü olarak kullanılmıştır. Kargi and Eker (2007) iki bölmeli MYH’nde katot katalizörü olarak altın kaplanmış bakır

kullanarak elektrik üretebilmişlerdir. Ancak yaptıkları çalışmaların sonucunda elektrodun performansı hakkında ayrıntılı bir bilgi vermemişlerdir.

Katottaki oksijen indirgenmesinin kinetiklerini geliştirmek amacıyla değerli olmayan metaller de katalizör olarak denenmiştir. MYH'lerin gelecekteki olası büyük ölçekli uygulamalar için maliyet göz önüne alınarak değerli olmayan metaller de kullanılmaktadır. Morris et. al., (2007) kurşun dioksit ve platinin katalitik performanslarını iki bölmeli MYH'lerde denemiştir. Bu çalışmadaki sonuca göre platin yerine kurşun dioksit kaplamalı elektrotlar kullanılarak güç birimi başına %50 daha az maliyetle güç çıkışı dört katına çıkmıştır. Ancak katottaki kurşun kaplamanın elektrottan ayrılması katot katalizörü olarak kurşun dioksit kullanımını sınırlayan potansiyel bir tehlikedir.

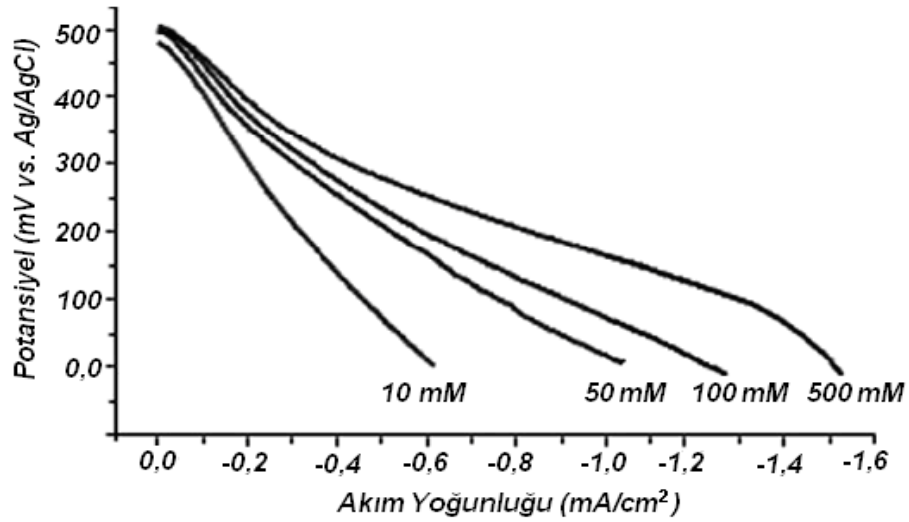
Bu sınırlayıcı etken, kaplama tekniklerinin ve bağlayıcı materyallerin geliştirilip katalizörün stabilitesinin artırılması ile ortadan kaldırılabilir. Buradan da anlaşılacağı gibi katalizörün elektroda uygulanmasında kullanılan bağlayıcı materyal MYH performansını etkilemektedir. Cheng et. al., (2006) platin bağlayıcı olarak Nafyon ve polytetrafluoroethylene (PTFE) kullanmıştır. Nafyon kullanımı ile katot potansiyelinde %12 ve maksimum güç yoğunluğunda %14 artış elde etmişlerdir.

Kobalt ve demir esaslı malzemeler de MYH'lerde oksijen indirgeme katalizörü olarak araştırılmıştır. Zhao et. al., (2005) katot katalizörü olarak piroliz edilmiş demir (II), ftalosiyen (pyr-FePc) ve kobalt-tetrametilfenilpropirin (CoTMPP) kullanmış ve platinle aynı performansa sahip olduklarını rapor etmiştir. Bu sonuçlar CoTMPP ile hava-katot MYH'lerde yapılan diğer çalışmalar ile teyit edilmiş ve katalitik tubular membranlı katotlarda kullanılmıştır.

Metal esaslı katalizörler genellikle kimyasal reaksiyonlar, biyolojik aktiviteler ve katolit kompozisyonunun değişmesi gibi MYH'de oluşan olumsuz ortam koşullarına duyarlıdır. Örneğin sülfid ya da kloritçe zengin ortamlarda katalitik aktiviteleri düşer. Schmidt et. al., (1997) adsorplanmış Cl⁻ iyonlarının bulunduğu bölgeyi blokladıklarını ispatlamak amacıyla sıvı elektrolit içinde ince film döner disk Pt-elektrot kullanmıştır. Bu etki oksijen indirgenmesi için mevcut

aktif alanın azalmasına sebep olmuş ve reaksiyonun yolunu H_2O_2 oluşumuna doğru yönlendirmiştir.

Metal esaslı katalizörler aynı zamanda katyonların membrandan geçerek katot bölmesine ulaşması sebebiyle MYH'lerde sıklıkla görülen yüksek katodik pH değerlerine duyarlıdır. Zhao et. al., (2005) katolit kompozisyonunun, oksijen indirgenmesinde kullanılan demir ve kobalt esaslı katot katalizörlerin performansları üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Bu çalışma fosfat tampon katolitin (pH 3,3) konsantrasyonunun 500'den 50 mM'a düşürüldüğünde pyr-FePc ile modifiye edilmiş elektrodun performansının da %40 düştüğünü göstermiştir.



Şekil 3.9 MYH Akım yoğunluğu-Potansiyel eğrisi [Zhao et. al., 2006]

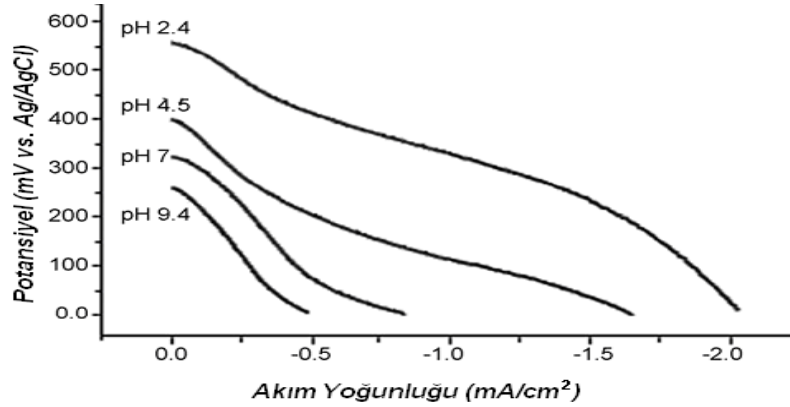
Katolit pH'ını 2,4'den 7'ye çıkardıklarında (500mM phosphate) CoTMPPP esaslı elektrodaki oksijen indirgenme hızı %80 düşmüştür. Katalizör yüklemesini artırarak olumsuz nötr pH ve düşük tamponlama kapasitesi gibi problemler kısmen telafi edilebilir ve böylece katodik performans artırılabilir.

Şekil 3.9'da MYH'lerinin elektrokimyasal ölçümünden elde edilen tipik bir Akım yoğunluğu-Potansiyel eğrisi gösterilmiştir.

3.6.5.2 Biyokatalizörler

Mikroorganizmalar da katotta katalizör ve medyatör olarak kullanılabilir. Katodik bölmede mikrobiyal büyüme kaçınılmazdır. Çünkü bu bölmeyi steril olarak çalıştırmak mümkün değildir. Bazı çalışmalar, bazı mikroorganizmaların katotta elektron kaynağı olarak görev alabilme yeteneğini göstermiştir. Bu biyokatalizörler elektronları direk katottan ya da mekanizmaları

halen çözülememiş olan elektroda aşılmiş elektron medyatörlerinden geri alır. Daha sonra bu elektronlar oksijen ya da alternatif olarak kullanılan nitrat gibi son elektron alıcısı olan bir oksidana transfer edilir. Bergel ve ark. deniz bakterileri tarafından kolonize edilmiş paslanmaz çelik kullanarak temiz katoda oranla daha yüksek bir performans elde etmiştir. Farklı pH'larda deniz bakterilerinden elde ettikleri polarizasyon eğrileri Şekil 3.10'daki gibidir.



Şekil 3.10 Deniz bakterileri tarafından kolonize edilmiş paslanmaz çelik kullanan bir MYH'nin Akım yoğunluğu-Potansiyel eğrisinin pH'a göre değişim grafiği [Zhao et. al., 2006]

Clauwaert et. al., (2007) MYH'nde havaya açık ve çamur ve tortu mikroorganizmaları aşılmiş katot kullanarak elektrik elde etmiştir. Mekanizmaları açıklanmasa da bu iki çalışma katottaki oksijen indirgenmesinin direkt biyofilm tarafından katalize edildiğini ortaya atmıştır.

Bakteriler katot elektroda elektron medyatörü olarak eklenerek redoks çiftlerinin reoksidasyonunu katalize etmek için de kullanılabilir. Rhoads ve ark. katotta biyokatalizör olarak mangan oksitleyici bir bakteri olan *Leptothrix discophora*'yı kullanmıştır. Akım çıkışı grafit elektroda kıyasla iki kat artış göstermiştir. Bu sistemdeki katodik reaksiyon sonucunda MnO_2 kaplanmış elektrot katot yüzeyindeki elektronlar tarafından indirgenerek mangan iyonlarına (Mn^{2+}) dönüşür. Daha sonra Mn^{2+} iyonlarının eşzamanlı reoksidasyonla MnO_2 'e dönüşmesine mangan oksitleyici *Leptothrix* aracılık eder.

Heijne et. al., (2007) bipolar membranlı MYH içerisinde katot üzerindeki demir iyonlarının sürekli oksitlenmesini sağlamak için demir oksitleyici bakteri olan

Thiobacillus ferrooxidans'ı kullanmıştır. Biyolojik olarak katalize edilmiş olan bu $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ katodik reaksiyonu sonucunda, biyolojik olmayan ortam koşullarında gerçekleşen benzer reaksiyonlara göre ($1,2 \text{ W/m}^2$) daha yüksek bir güç çıkışı elde edilmiştir ($0,86 \text{ W/m}^2$).

Katotta katalizör olarak mikroorganizma kullanımı ile ilgili araştırmalar hala emekleme aşamasındadır. Biyokatalizörlerin performansı yüksek katodik aktivasyon potansiyel düşümü yüzünden sınırlıdır. MYH'lerinde kullanılan biyokatalizörlerin ve metal esaslı katalizörlerin performansları ile ilgili henüz uygun bir karşılaştırma yayınlanmamıştır. MYH'deki ortam şartlarının dinamikleri biyokatalizörleri engelleyici etkide bulunabilir.

Metabolitlerin ve membrandan geçen iyonların yığılması bakteriyel aktiviteyi engelleyebilir. Metabolitler bakteriler için elektron alıcısı olarak hareket ederek katotun görevini engelleyebilir. Bu da, performansın düşmesine sebep olur. Katot bölmesindeki bakterilerin beslenmesini sağlamak için bir karbon kaynağı gerekmektedir. Katottan ya da karbon kaynaklarının oksidasyonundan enerji metabolizması için gerekli elektronların elde edilmesi için, bakterilerin biyokatalizör gibi hareket edip etmediği bilinmemektedir. Biyokatalizör kullanmanın potansiyel bir faydası, katot bölmesindeki nitrat ya da kloroorganikler gibi kirleticilerin indirgenmesi olabilir. Ayrıca biyokatalizörlerin maliyeti, özellikleri ve çalışma şartlarıyla uyumları metal esaslı katalizörlerle karşılaştırıldığında gelecekteki MYH uygulamaları için daha uygun olabilecekleri görülmektedir.

3.6.6 Katot Yüzey Alanı

MYH'lerin güç çıkışı katot elektrodun yüzey alanı ile sınırlıdır. Katot yüzey alanını arttırmak oksidan indirgenmesi için daha çok reaksiyon alanı sağlar ve katodik reaksiyon hızını artırır. Bu nedenle güç çıkışının artırılması için yeni bir yaklaşım sağlar. Oh and Logan, (2004) kullandıkları iki bölmeli MYH'nde katot yüzey alanını 11 kat arttırıp (2 cm^2 'den $22,5 \text{ cm}^2$ 'ye çıkarmışlardır) anot ($22,5 \text{ cm}^2$) ve PEM ($30,6 \text{ cm}^2$) için sabit bir yüzey alanı belirleyip maksimum güç yoğunluğunun iki katına çıkarılabileceğini ispatlamışlardır. Buna benzer sonuçlar başkaları tarafından da bildirilmiştir.

Elektrotlara uyum sağlaması için reaktör hacminin artırılması, özellikle geniş ölçekli uygulamalarda, büyük yüzey alanları için sorun teşkil etmektedir. Katot bölmesindeki hacim başına düşen spesifik yüzey alanının artırılması ile kullanılabilir reaksiyon alanlarının artırılması için çeşitli elektrot malzemeleri ve tasarım konfigürasyonları üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Grafit plaka ve karbon kağıdı yüzey alanını sınırladığından daha yüksek yüzey alanlarına sahip olan dokuma grafit keçe, dokuma grafit hasır ve ağ şeklinde camsı karbon gibi malzemeler de test edilmiştir. Hacmine göre daha yüksek yüzey alanına sahip olan tubular katotlar da, MYH’lerde denenmiştir. Tubular katotların ölçeklendirilebilir karakteristikleri onları geniş ölçekli MYH’ler için gelecek vaad eden tasarımlar yapmaktadır.

3.7 Çalışma Şartları

Katottaki oksidan konsantrasyonunun artması hem Nernst denklemi hem de indirgenme reaksiyonunun kinetikleri üzerinden bakıldığında MYH performansını etkilemektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği alanlarda reaktanların ve ürünlerin konsantrasyonu, Nernst eşitliğinde gösterilen ideal termodinamik voltajı belirler. Oksidan konsantrasyonunun artışından elde edilen termodinamik kazanç Nernst eşitliğinin logaritmik doğası sebebiyle düşüktür. Buna karşılık, oksidan konsantrasyonunun artması, reaksiyon hızlarının lineer bir şekilde artmasıyla katodik kinetikleri önemli ölçüde geliştirir. İndirgenmenin genel gösterimi:



O ve R oksitlenen ve indirgenen parçacıklar, a ve b onların stokiyometrik sabitleridir. Reaksiyon hızı (r) aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$r = k[O]^a \quad (3.7)$$

[O] oksidanın konsantrasyonunu, k ise hız sabitini temsil etmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında reaktan konsantrasyonunun etkisi de konsantrasyon kayıpları ile uyum içerisinde çalışır.

Çalışma sıcaklığı oksidan indirgenme ve kütle ve proton transferi kinetiklerinden etkilenen katot performansını da kontrol eder. Liu et. al., (2004) tek

bölmeli membransız MYH kullandığı çalışmasında çalışma sıcaklığını 20°C'den 32°C'ye çıkartarak güç çıkışını %9 arttırmıştır. Bu artışın temel sebebi olarak katodik potansiyeldeki yükselme gösterilmiştir.

MYH'lerinde çalışma sıcaklığı aralığı olan mezofilik sıcaklık aralığı (20–40°C) katodik indirgenme ve metal esaslı katalizörlerin performansları için yetersizdir. MYH'lerin çalışma sıcaklığının artırılması anotta ve katotta katalizör olarak görev yapan mikroorganizmaların sıcaklık toleransı ile sınırlıdır. MYH'lerin bu sınırı aşan sıcaklıklarda çalıştırılması mikroorganizmaları etkisiz hale getirerek MYH performansını olumsuz etkiler.

Termofilik bakterilerle 60°C'nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda elektrik üretimi sağlanmıştır. Aşırı termofiller için üst sıcaklık limiti 100°C'yi aşmaktadır. Termofilik uygulamalar aktivasyonu, kütle transferini ve ohmik potansiyel düşümlerini azalttığından yüksek sıcaklık değerlerini korumak için büyük miktarlarda enerji girdisi gerektirmektedir. Termofilik MYH'lerin kullanımı enerji girdisi ihtiyacını sağlayacak gelişmeler olmadıkça pratik görünmemektedir. Literatürde halen mezofilik ve termofilik MYH'ler için anlamlı bir performans karşılaştırması bulunmamaktadır [Yazdi et al., 2008].

3.8 Katodik Ohmik Kayıpların Azaltılması

Katolit ve proton geçirgen membran gibi elektrolit olarak kullanılan materyallerin iletkenlikleri artırılarak katodik ohmik kayıplar azaltılabilir. Katot ve anot elektrot arasındaki mesafe azaltılarak geliştirme çalışmalarına başlanabilir.

Yüksek ohmik dirence sebep olarak MYH performansını kısıtlayan birkaç katolit karakteristiği bulunmuştur. Bu unsurlar nötr pH değerlerinde düşük proton konsantrasyonları ve birçok MYH'de kullanılan katolitin düşük iyonik iletkenliğidir. Bu nedenle katolit kompozisyonu ve konsantrasyonunun iyileştirilmesi MYH performansını geliştirebilir.

Katolitin iyonik gücünü arttırmak katodik proton transfer hızını geliştirir ve akım çıkışının artmasını sağlar. Liu and Logan, (2005) tek bölmeli MYH'nde elektrolitin iyonik gücünü NaCl ile 100 mM'dan 400 mM'a çıkartarak güç çıkışında %85 artış elde etmişlerdir. Bu etkinin iç direncin azalmasına bağlı olduğu

düşünülmüştür. İki bölmeli MYH'nde elektrolite 0,4M KCl ekleyerek iletkenliğinin 10mS cm^{-1} 'den 60mS/cm 'ye yükseltilmesi ile ohmik dirençte %42'lik bir düşüş gözlenmiştir (1087'den 625'e). Zhao et. al., (2005) iki bölmeli MYH'de katolit olarak kullandıkları fosfat tamponun konsantrasyonunu 50mM'dan 500mM'a çıkartarak (pH 7,0) ohmik direncin 3 kat azaltılabileceğini göstermiştir. Bu da güç çıkışında %53'lük bir artış sağlamıştır.

4. PEM YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİ

4.1 Çalışma Mekanizması

Yakıt olarak hidrojen kullanılan yakıt hücrelerinde emisyon değeri sıfırdır. Egzoz çıkışından yalnızca kullanılmayan hava ve su çıkışı vardır. Bu özelliği nedeniyle yakıt hücreleri yalnızca enerjinin taşınabilirliğini sağlamakla kalmayıp birçok kapalı ortam uygulamalarında (denizaltı gibi) kullanımı açısından da dikkat çekmektedir. Hidrojen yerine metanol, etanol gibi yakıtların kullanılması durumunda ise karbon dioksit emisyonuna sebep olabilmektedir. Fakat yine de bu emisyon, geleneksel enerji dönüşüm teknolojileri ile karşılaştırıldığında yok denecek kadar azdır. Bu sebeple, gelişmiş ülkelerin çoğunda yakıt hücresi uygulamaları yavaş yavaş yaygınlaşmaya başlamıştır [Barbir, 2005].

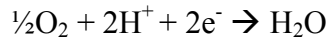
Bir YH sistemi; genel olarak yakıt işleme ünitesi, güç üretim sistemi, güç dönüştürücü ve kontrol sistemi olmak üzere dört üniteden oluşmaktadır. Bir YH elektrokimyasal enerji dönüştürücüsüdür. Genellikle hidrojen olarak kullanılan yakıtın kimyasal enerjisini direk elektrik enerjisine dönüştürür. Bu dönüşüm, termodinamik kurallarına uygun olarak gerçekleşir.

Yakıt hücresindeki elektrokimyasal reaksiyonlar, anotta ve katotta eş zamanlı olarak gerçekleşir. Temel yakıt hücresi reaksiyonları:

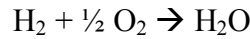
Anot:



Katot



Toplam:



Toplam reaksiyon, hidrojenin yanma reaksiyonu gibidir. Yanma, sonucunda enerji açığa çıkan ekzotermik bir reaksiyondur:



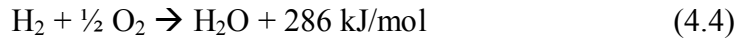
Kimyasal reaksiyonun ısısı (ya da entalpisi) oluşan ürünlerin ve reaktanların ısıları arasındaki farktır. Bu da:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2} (h_f)_{O_2} \quad (4.2)$$

Suyun 25°C’de oluşum ısısı -286 kJ/mol’dür. Reaksiyona giren elemanların oluşum ısıları ise sıfırdır. Buna göre:

$$\Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - \frac{1}{2} (h_f)_{O_2} = -286 \text{ kJ/mol} - 0 - 0 = -286 \text{ kJ/mol} \quad (4.3)$$

Bu reaksiyonun entalpisinin (-) değerlikli olması reaksiyon sonucunda ısı açığa çıktığını göstermektedir. Yani ekzotermik bir reaksiyondur. Bu eşitliği tekrar yazacak olursak:



Reaksiyon 25°C’de olduğuna göre, reaktan gazlar ve ürün olarak ortaya çıkan su da 25°C’dir. Hidrojenin ısı değeri yakıt hücresine giren enerjiyi ölçmemizi sağlar. Bu termal enerjinin maksimum değeri hidrojenin bulunabilir. Fakat reaksiyonun entalpisinden dolayı hidrojenin ısı değerinin tümü elektrik enerjisine dönüşmez. Aşağıdaki eşitlikten de görüleceği gibi bu değere ulaşabilmek için reaksiyon entalpisinden reaksiyon entropisini çıkarmak gerekir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.5)$$

Başka bir deyişle enerji dönüşümünde entropi oluşumundan kaynaklanan tersinir kayıplar olacaktır. Bu reaksiyonda 286,02 kJ/mol’lük enerjinin yalnızca 237,34 kJ/mol’ü elektrik enerjisine dönüşür. Kalan 48,68 kJ/mol’lük enerji ise ısıya dönüşmektedir.

Herhangi bir enerji dönüşümünün verimi açığa çıkan kullanılabilir enerjinin sisteme giren enerjiye oranı ile bulunur. Bir yakıt hücresinde çıkan kullanılabilir enerji elektrik enerjisidir. Sisteme giren enerji ise, hidrojenin entalpisidir. Buradaki Gibbs serbest enerjinin hepsinin elektrik enerjisini dönüştüğünü kabul edersek, yakıt hücresinin olası en yüksek verimi:

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 237,34 / 286,02 = \%83 \quad (4.6)$$

Eğer ΔG ve ΔH 'ı nF 'e bölersek yakıt hücresi verimi iki potansiyelin birbirine oranı ile de ifade edilebilir:

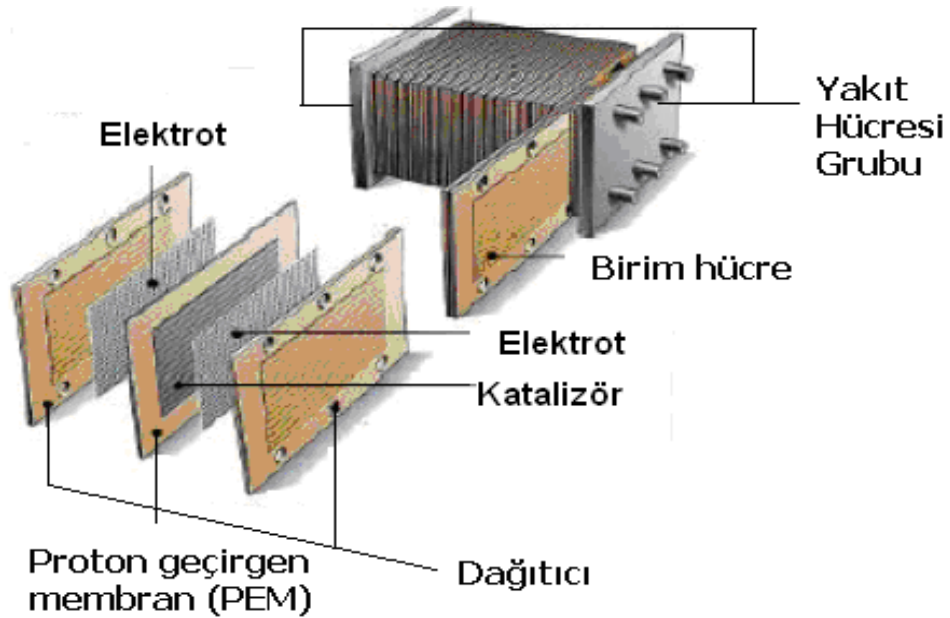
$$\eta = (-\Delta G / nF) / (-\Delta H / nF) = 1,23 / 1,482 = 0,83 \quad (4.7)$$

$-\Delta G/nF = 1,23$ V teorik hücre potansiyelidir

$-\Delta H/ nF = 1,482$ V ise hidrojenin yüksek ısıl değeri ya da termonötral potansiyelidir.

Eğer sistemde tüm Gibbs serbest enerjisi kullanılırsa ideal hücre potansiyeli:

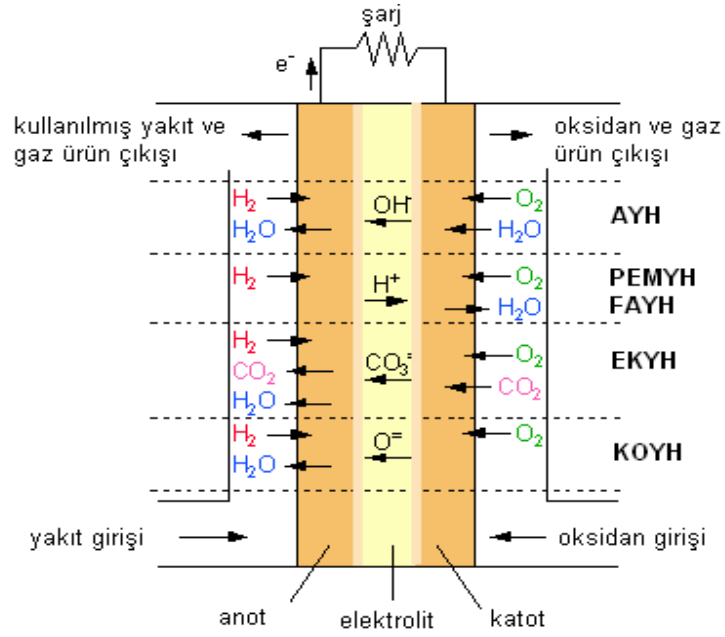
$$E_{25C,1atm} = -\Delta G / nF = 237,34 \text{ J/mol} / 2 \cdot 96,485 \text{ As/mol} = 1,23 \text{ V} \quad (4.8)$$



Şekil 4.1 Yakıt Hücresi Birimleri [Kammen, D., 2001]

Şekil 4.1'de bir PEM yakıt hücresinde bulunan birimler gösterilmektedir. Buradaki yakıt hücresi seri bağlanmış birçok hücreden meydana gelmiştir. Bir birim hücrede membran, katalizör tabakası ve elektrik iletkenliğini de sağlayan gaz difüzyon tabakası bulunmaktadır.

Birim hücreler sızdırmazlıkları sağlanarak birleştirilmiş ve yakıt hücresi yığını oluşturmuştur. Elde edilmek istenen güce göre, birim sayısı değiştirilebilmektedir.



Şekil 4.2 Farklı tip yakıt hücrelerinin çalışma prensibi [Barbir, 1998]

Şekil 4.2’de ise farklı tipteki yakıt hücrelerinin çalışma prensipleri ve kullanılan yakıt ve oksidan çeşitleri tek bir diyagramda gösterilmiştir.

4.2 Yakıt Hücresi Denge Potansiyeli

Bu bölümde PEM yakıt hücresi sisteminin performansı fiziksel girdileri göz önünde bulundurularak incelenecektir. Tablo 4.1’de gösterilen bu girdiler, çevre şartları ya da sabit çalışma koşulları sebebiyle kullanıcı tarafından belirlenir.

Tablo 4.1 Yakıt Hücresi Sistemindeki Fiziksel Girdiler

Değişken	Çalışma parametresi	Birim
I_{el}	YH’nden elde edilen akım	A
p_{air}	Giren havanın basıncı	Pa
p_{H_2}	Giren hidrojen gaz basıncı	Pa
p_{amb}	Ortam basıncı	Pa
$\dot{m}_{air}$	Hava girişi kütleli akış hızı	kg/s
$\dot{m}_{H_2}$	Hidrojen girişi kütleli akış hızı	kg/s
ψ_{air}	Giren havanın nem oranı	-
ψ_{H_2}	Giren hidrojenin nem oranı	-
T_{stack}	Sistem sıcaklığı	K

Yakıt hücresi performansını tanımlarken öncelikle, toplam yakıt hücresi potansiyeli hesaplanır. Bu aynı zamanda denge potansiyelidir. Aşağıdaki denklemle bulunur:

$$VFC = E^0 - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} - \eta_{ion} \quad (4.9)$$

Bu kayıplar reaksiyonun gerçekleştiği bölgedeki H₂ ve O₂ miktarına ve membranın çalışmasını etkilediği için ortamdaki su miktarına bağlıdır.

Bir kimyasal reaksiyondan elde edilebilecek maksimum enerjiyi hesaplamak için Gibbs Serbest Enerjisini bulmak gerekir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.10)$$

Aşağıdaki Tablo 4.2’de yakıt hücresi standart reaksiyonundaki ürünlerin molar reaksiyon entalpileri ve denge potansiyelleri verilmiştir ($T_0 = 25^\circ C$ ve $p_0 = 101,325 Pa$).

Tablo 4.2 Yakıt Hücresi Reaksiyonunda elde edilen ürünlerin termodinamik değerleri

Ürün	ΔG_0 (kJ/mol)	ΔH_0 (kJ/mol)	ΔS_0 (J/molK)	E_0 (V)
H ₂ O sıvı	-237,2	-285,9	-163,2	1,23
H ₂ O gaz	-228,6	-241,8	-44,38	1,19

Enerjinin korunumu direk reaksiyon için elde edilen maksimum hücre potansiyelindeki molar Gibbs serbest entalpisine bağlıdır.

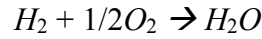
$$\Delta G = -nFE^0 \quad (4.11)$$

ΔG reaktan basıncı ve sıcaklığına bağlı bir değerdir. Reaksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen potansiyel değeri E^0 standart denge potansiyeli olarak verilmiştir.

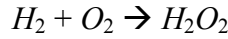
Aşağıdaki Nernst eşitliği, sistemden akım çekilmiyorken sıcaklığa ve reaktan basıncına bağlı olarak elde edilen E^0 reaksiyon potansiyelini vermektedir. Sistem akım üretmeye başlar başlamaz denge şartları değişir ve hücrede potansiyel kayıpları meydana gelir.

$$E = E^{\circ} + \frac{\Delta S_o}{nF} (T - T_o) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_i (\frac{p_i}{p_o})}{\prod_j (\frac{p_j}{p_o})} \right) \quad (4.12)$$

Burada E° standart şartlardaki denge potansiyeli ($p_i = p_o = 101,325 \text{ Pa}$ ve $T = 298K$), p_i -i elemanın kısmi basıncı, p_j - j ürününün kısmi basıncıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi;



reaksiyonunun denge potansiyeli 1,23V'tur. Fakat PEMYH'lerinde hücre içinde sadece hidrojenden ve oksijenden su oluşumu reaksiyonu meydana gelmez. Katotta hidrojen peroksit oluşur.



Bu istenmeyen yan reaksiyon, $E^{\circ} = 0,682 \text{ V}$ denge potansiyelinde gerçekleşmektedir. Bununla birlikte (daha az önemli olan) gerçekleşen diğer reaksiyonlar $E^{\circ} = 1V$ denge potansiyelinde meydana gelir. Ayrıca ince Nafyon membran kullanılması durumunda (Nafyon 112) bir miktar H_2 membrandan katot bölmesine geçer ve açık devre potansiyelinin düşmesine sebep olur. Tipik bir yakıt hücresinde açık devre potansiyeli 950-970mV civarındadır.

4.3 Yakıt Hücresinde Oluşan Kayıplar

Yukarıda da belirtildiği gibi Nernst eşitliği, sistemden akım çekilmiyorken sıcaklığa ve reaktan basıncına bağlı olarak elde edilen E° reaksiyon potansiyelini vermektedir. Sistem akım üretmeye başlar başlamaz, denge şartları değişir ve hücrede potansiyel kayıpları meydana gelir. Bazı fiziksel şartlara bağlı bu kayıplar aşağıda sıralanmıştır.

4.3.1 Aktivasyon kayıpları

Yakıt hücrelerindeki aktivasyon kayıpları (η_{act}) her bir yarı hücrenin şarj transferine karşı gösterdiği direnç olarak tarif edilir. Bu direnç düşük akım yoğunluklarındaki kayıpların asıl kaynağıdır.

Aktivasyon aşırı gerilimi şarj transferini başlatmak için gerekli olan aktivasyon enerjisi ile alakalıdır. Aşırı gerilimden kaynaklanan kayıplar şarj transferinden daha yüksek hızda olur. Bu redoks reaksiyonu sırasında meydana gelen şarj transferi için de geçerlidir.

Bir elektrik alanda şarj transferi için gerekli aktivasyon enerjisi, elektronlarda meydana gelen ileri ve geri reaksiyonlar için ifade edilebilir. Elektrot için dönüm akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Butler-Volmer eşitliği kullanılarak redoks aşırı gerilimi elde edilir.

$$I_a = I_{0,a} \exp\left(+\frac{(1-\beta)nF\eta_{act,a}}{RT}\right) \quad (4.13)$$

Büyük aşırı gerilim değerlerinde üstel terimlerden biri sıfıra yaklaşır. Katot ve anodu saptamak için sıfıra yaklaşan terim ihmal edilir.

$$I_c = I_{0,c} \exp\left(-\frac{\beta nF\eta_{act}}{RT}\right) \quad (4.14)$$

$$I_a = I_{0,a} \exp\left(+\frac{(1-\beta)nF\eta_{act,a}}{RT}\right) \quad (4.15)$$

Tafel denklemi akım yoğunluğuna karşı aktivasyon aşırı geriliminin basitleştirilmiş bir açıklamasıdır. Daha yüksek akım yoğunluklarında gerçek davranışının çok iyi bir tahminidir. Daha düşük akım yoğunluklarında aktivasyon aşırı gerilimi tanımı için daha az hassasiyet gösterilmiştir. Dönüm akım yoğunluğu hesaplaması 3 kat daha fazla iken, aşırı gerilim için yapılan hesaplamadaki hata payı %10'un altındadır. Yakıt hücresi uygulamalarında tipik olarak karşılaşılan sistem özellikleri için bu Tafel eşitliğinin aktivasyon potansiyel düşümünün %5 hata payı ile hesaplanabileceğini gösterir.

Ara yüzey reaksiyonu olarak redoks reaksiyonunun gerçekleştiğini göz önünde bulundurduğumuzda aktivasyon aşırı geriliminin Butler-Volmer ya da Tafel denklemi ile açıklanmasının doğru bir yaklaşım olduğunu görürüz. Reaksiyonda iyon, elektron ve gaz transferinin üçlü faz bölgesinde (katalizör) olması boşluk ve ara bağlantı bölgesini ihmal etmemizi sağlar. İyi tasarlanmış ve iyi nemlendirilmiş bir katalizör tabakası için bu varsayım genellikle doğrudur.

Tipik PEMYH uygulamaları için anottaki dönüm akım yoğunluğunun katottakinden oldukça yüksek olduğu görülür. Yani anottaki aktivasyon kayıpları (aşırı gerilim) katottaki aktivasyon kayıpları ile karşılaştırıldığında, çok küçüktür ve genellikle ihmal edilir. PEMYH'leri için anot dönüm akım yoğunluğu 1-2A/cm², katot için 0,01A/cm² civarındadır.

Toplam aktivasyon aşırı gerilimi aşağıdaki denklemle hesaplanabilir:

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\beta nF} [\ln(I_{0,c}) - \ln(I_c)] \quad (4.16)$$

Reaksiyon simetri katsayısı olan β genellikle 0,5 olarak alınır. Dönüm akım yoğunluğu $I_{0,c}$ reaksiyon ara yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Bu bağıntı Amphlett et. al., (1996) tarafından açıklanmıştır. Bu ifade denklemde yerine konursa:

$$\eta_{act,c} = \frac{RT}{\beta nF} \left[-\frac{\Delta G_{act}}{RT} + \zeta + (1 - \beta) \ln(c_{O_2,s}) - \ln(I_c) \right] \quad (4.17)$$

ζ reaksiyon bölgelerini karakterize eden farklı parametrelerin bir fonksiyonudur. Oluşturulan modeller için eğri düzeltme parametresi olarak kullanılabilir.

4.3.2 Konsantrasyon kayıpları

Yakıt hücrelerindeki konsantrasyon kayıpları (η_{conc}) hücre içindeki gaz transfer kayıpları olarak açıklanır. Hücre içindeki gaz transferi difüzyon yoluyla gerçekleştiğinden bu kayıplara difüzyon kayıpları da denir (ya da aşırı gerilim). Bunlar ani aşırı potansiyel düşümüne sebep olmaktadır.

Nernst eşitliği, sistemin çalışma şartları için (sıcaklık, gaz basıncı gibi) denge potansiyelinin hesaplanmasında kullanılır. Sistemden akım çekilmezken kanaldaki reaktan gaz konsantrasyonları aynı kalır. Yakıt hücresinden akım çekilmeye başladığı andan itibaren reaktanlar çekilen elektrik akımına uygun olarak katalizör

tabakasına difüze olur. Bu difüzyon reaksiyon yüzeyindeki reaktan konsantrasyonunu azaltır.

Gaz transferi ile ilgili aşırı gerilimi hesaplamak için, gaz kanallarındaki kısmi reaktan gaz basınçları için bir Nernst potansiyeli, $E_{0,GC}$ ve reaksiyon yüzeyindeki kısmi reaktan gaz basınçları için bir Nernst potansiyeli, $E_{0,S}$ hesaba katılır.

Difüzyon aşırı gerilimi η_{conc} bu ikisi arasındaki farktır ve aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\eta_{act,c} = E_{0,GC} - E_{0,S} = -\frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\prod_i p_{i,GC}^{\gamma_i}}{\prod_j p_{j,GC}^{\gamma_j}} \frac{\prod_j p_{j,S}^{\gamma_j}}{\prod_i p_{i,S}^{\gamma_i}} \right] \quad (4.18)$$

Bu yaklaşım, difüzyon aşırı gerilimini ifade edebilmemizi sağlar. Ancak amaç verilen çalışma koşulları için genel hücre potansiyelini hesaplamaktır ($E_{cell}=E_{0,GC}-\eta_{d-} - \eta_{diğer}$). Hücre potansiyelini direk reaksiyon yüzeyindeki reaktanların kısmi basıncı ile hesaplamak daha kolay bir yöntemdir.

$$E_{0,S} = E_{0,GC} - \eta_{conc} = E_0 - \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_i p_{i,S}^{\gamma_i}}{\prod_j p_{j,S}^{\gamma_j}} \right) \quad (4.19)$$

Literatürdeki bazı çalışmalarda difüzyon aşırı gerilimi hücrenin sınır akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Ancak sınır akım yoğunluğu hücre için sabit değildir. Gaz kanallarındaki reaktan konsantrasyonuna göre değişir. Bu tanım sadece verilen çalışma şartları için doğrudur ve farklı çalışma şartları için uygun olmayabilir.

4.3.3 Elektronik iletkenlik kayıpları

Yakıt hücrelerindeki elektronik iletkenlik kayıpları (η_{ohm}) katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası ve bipolar plakalar arasındaki elektron transferi sırasında oluşan kayıplardır. Akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır ve kısmen akım yoğunluğu-potansiyel eğrisinin lineer bölgesinin karakterini belirler.

Bir yakıt hücresinde ohmik potansiyel düşümü, gaz difüzyon tabakasındaki, katalizör tabakasındaki, bipolar plakalar ve akım toplayıcı plakalardaki elektron iletkenliğinden kaynaklanır. Genellikle akım toplayıcı plakalardaki ohmik direnç ve katalizör tabakasındaki kayıplar, diğer kazançlar göz önünde bulundurularak ihmal edilebilir.

Bipolar tabakalardaki ve difüzyon tabakasındaki elektriksel direncin tespit edilebileceğini kabul edersek genel ohmik potansiyel düşümü aşağıdaki denklemden hesaplanabilir:

$$\eta_{ohm} = (R_{dif} + R_{bip})I_{el} = R_{eq} I_{el} \quad (4.20)$$

Ohmik dirençle ilgili ilk yaklaşım kütleel iletkenliklerin ekstrapolasyonundan elde edilebilir. Etkin kesit alanları ve iletim uzunlukları belirlenmelidir. Marr and Li, (1999) kütleel malzeme iletkenliği ile birlikte gaz kanalı geometrisini kullanarak genel elektronik bipolar plaka direncini hesaplamak için bir yöntem önermiştir.

Benzer bir yaklaşım gaz difüzyon tabakası için de önerilmiştir. Ancak kontak direncinin belirsizliği, bilinmeyen kesitler (özellikle hücre içinde sıkışmış), bu yaklaşımdan faydalanılmasını zorlaştırmaktadır. Kullanılmakta olan hücre yığını için doğrudan genel eşdeğer direnci (R_{eq}) bulmak daha kolaydır.

4.3.4 İyonik kayıplar

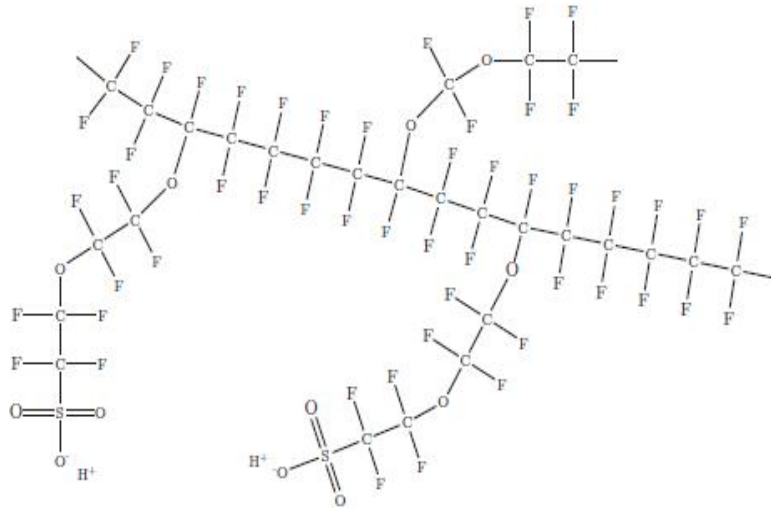
Yakıt hücrelerindeki iyonik kayıplar (η_{ohm}) polimer membran tarafından proton taşınırken oluşan kayıplar olarak açıklanır. Elektronik iletkenlik kayıpları gibi bu kayıplar da ohmik aşırıgerilim olarak adlandırılır. Ancak, iyonik aşırıgerilim durumunda membranın proton transferine olan direnci membranın su içeriğine bağlıdır. Membran bölgesi sadece proton için değil su molekülleri için de transfer mekanizması görevi yapar. Her iki taşınım olayı da birbiriyle ilişkilidir [Barbir, 2005].

4.4 Membran

Anot ve katot bölmesini birbirinden ayıran membranların birçok farklı konfigürasyonları mevcuttur. Çalışma prensipleri birbirine çok benzer. Bu bölümde, en çok kullanılan ticari membran olan DuPont'un ürettiği Nafyon incelenecektir.

Nafyon, politetrafloretilen ya da Teflon'un modifiye edilmesiyle elde edilir. Polimerin ana zincirine flor içeren yan zincirler bağlanmıştır. Bu yan zincirlerin ucunda SO_3^- iyonları bulunmaktadır. Bu sülfonik asit grupları –ana PTFE molekülünün tersine- kuvvetli hidrofilik özellik sergiler. Suyla temas ettiğinde protonlar doğal olarak sülfonik asit yan zincirlerine bağlanır. Hareketli hale gelir ve elektrolit boyunca hareket edebilir. Su içeriği arttıkça, protonlar daha çok hareket edebilir ve malzemenin proton iletkenliği artar.

Bu tür polimer membranlar genellikle eşdeğer ağırlıkları ile tanımlanır. Bu özellik, bir mol SO_3^- grubu başına kuru polimer ağırlığını gösterir. Nafyon için tipik değerler 1,100 g/mol civarındadır. Ayrıca membranlar farklı kalınlılarda üretilebilir. 50 μm düşük iyonik direnç, mekanik dayanım ve hidrojen geçirgenliği özellikleri göz önünde bulundurulursa iyi bir kalınlık olarak kabul edilir. Aşağıdaki Şekil 4.3'de Nafyon membranın yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Nafyon membranın yapısı

Membranın su içeriği ξ gerçek çalışma şartlarına bağlıdır. ξ (literatürde λ olarak geçer) SO_3^- bölgelerinin taşıma sayısına göre membranın içeriğinde bulunan su molekülü sayısını gösterir.

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \quad (4.21)$$

Nafyon için su içeriği ξ ortamın nemine bağı olarak 0 ile 14 arasında değişir. İlginçtir ki membran su ile temas ettiğinde su içeriği 22'ye kadar yükselir. Bu süreksizlik Schroeder paradoksu olarak bilinir. Nemli ortamdaki bir maddenin su içeriği genellikle ara yüzeydeki su aktivitesinin (a) bir fonksiyonudur.

Literatürde de yaygın olarak belirtildiği gibi membran iletkenliği σ_m su içeriği ile yakından ilgilidir. Genel membran iletkenliği ile ilgili teorik yaklaşımlar bu özelliği sergilemez. İyonik membran iletkenliği ya da elektrokinetik geçirgenlik parametreleri ile ilgili teorik iyonik membran direncini tanımlayan bu tür yaklaşımlar literatürde bulunmamaktadır.

Bu nedenle, literatürdeki deneysel sonuçlar su içeriğiyle değişim gösteren toplam membran direncini tanımlamak için kullanılmıştır [Barbir, 2005].

4.5 Elektrotlar

Tüm elektrokimyasal reaksiyonlar katalizör yüzeyünde meydana gelir. Hücre reaksiyonlarını hızlandırmak için, elektrotların yüzeyinde bir katalizör tabakası bulunur. Bu katalizör tabakası çoğunlukla Pt veya Pt ile diğer soy metallerin alaşımlarıdır. Düşük çalışma sıcaklıkları ya da düşük pH'lar katalizör kullanımını zorunlu kılar. Özellikle katotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyon hızı katalizör kullanılmıyorsa çok yavaştır.

Elektrotlar genellikle gözenekli bir karışım olarak karbon destekli Pt'den oluşur. Reaksiyonları katalize edebilmek için katalizör parçacıkları protonik ve elektronik iletkenlerle temas halinde olmalıdır. Ayrıca, reaktanların katalizör bölgesine ulaşması ve reaksiyon ürünlerinin uzaklaşması için katalizör bölgesinde geçitler bulunmalıdır. Reaktanların, katalizörün ve elektrolitin birbiriyle temas ettiği nokta genellikle üç fazlı ara yüzey olarak adlandırılır.

Uygun reaksiyon hızlarına ulaşabilmek için aktif katalizör bölgelerinin kullanılan alanları elektrotun geometrik alanından 3 kat daha fazla olmalıdır. Bu nedenle elektrotlar, üç fazlı ara yüzeylerde üç boyutlu bir ağ oluşturmak için gözenekli yapıdadır.

Günümüzde PEMYH üreticileri ürünlerinin ilk örnekleri için membranın yüzeyini direk kaplayan ince film katalizörleri tercih etmektedir. İnce film katalizörlerin daha düşük maliyet, daha iyi katalizör kullanımı ve daha gelişmiş bir kütle taşınımı gibi avantajları vardır. İnce film katalizörlerin kalınlıkları genellikle 5 – 15 µm seviyesindedir. Katalizör yükü ise 0,1 - 0,3 mg/cm²'dir. Diğer bir seçenek ise katalizörü gözenekli gaz difüzyon tabakası üzerine kaplamaktır [Barbir, 2005].

Son yıllarda yakıt hücreleri ile ilgili yapılan çalışmalar daha çok kullanılan katalizör miktarının azaltılması üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sebeple magnetron saçtırma yöntemi ile ince film katalizör kaplama yöntemi en çok göze çarpan çalışmalar arasında yer almaktadır. Gruber et. al., (2005) yaptıkları bir çalışmada bu yöntemle Etek ticari karbon kağıdı üzerine 0,005 mg/cm²'lik Pt katalizör kaplayarak yakıt hücresinde 124 mW/cm²'lik güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Ulaştıkları en yüksek akım yoğunluğu ise 400 mA/cm²'dir. Natarajan ve Hamelin ise yine magnetron saçtırma yöntemi ile 0,025 mg/cm²'Pt kaplanmış karbon elektrotlar kullanarak 450 mW/cm²'lik güç yoğunluğu elde etmiştir. Ulaştıkları en yüksek akım yoğunluğu ise 1,3 A/cm²'dir [Natarajan and Hamelin, 2010]. Bu tez çalışmasında ise, elektrokimyasal aktif yüzey alanı 49,42 m²/g'lık değeriyle en yüksek olan 25 W güçte magnetron saçtırma yöntemi ile 0,022 mg/cm² kalınlığında kaplanmış Pt katalizörlü örnek ile 415 mA/cm²'lik akım yoğunluğuna ulaşılmıştır.

Kullanılan magnetron saçtırma yönteminde kaplama Stranski-Krastanov oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu mod adacık şeklinde ve tabaka şeklinde oluşan kaplamanın birleşimidir. Önce malzeme birkaç kat tabaka şeklinde kaplanır, daha sonra adacık oluşumu başlar. Oluşan adacıklarla beraber aktif yüzey alanı da artış göstermektedir. Aynı zamanda kaplamada kullanılan güç arttıkça hedeften kaplama alanına düşen parçacık büyüklüğü de artmaktadır.

4.6 Katalizör partikül boyutu etkisi

4.6.1 Metal Atom Kümeleri

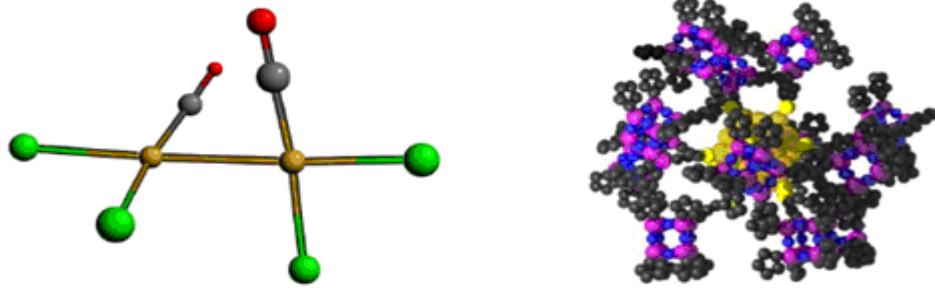
Metal kümesi terimi 1960'larda F.A. Cotton tarafından tanımlanmıştır. Cotton tanımı: "Bir metal kümesi; bazı ametal atomlarıyla da bağlı olsa bile, metal

atomlarının direk bağlarla birbirine bağlanıp tamamen ya da önemli ölçüde bir arada bulunduğu gruptur. ” şeklindedir.

Bu tanıma göre; içinde en azından 1 tane direk metal-metal bağı bulunan bir grup atom metal kümesi olarak adlandırılabilir. Metal atomlarının dolaylı yoldan bağlı olduğu moleküller tam anlamıyla küme değildir. Özellikle, birçok bileşik için, atomların direk bağı olup olmadığı kesinlikle çok önemli bir karardır. Metal kümelerindeki metal-metal etkileşimlerinin doğasını ve derecesini karakterize etmek teorisyenler için en zorlayıcı sorunlardan biri olarak ifade edilir [Schmid, 1994].

Yukarıdaki tanımda da belirtildiği gibi bir metal kümesi ametal atomları da içerebilmektedir. Yalnızca metal atomlarının bulunduğu kümeler, metallerin buharlaştırılıp atomlarının soygaz ortamında yoğunlaştırılması ile elde edilir [Heiz et al., 1999].

Metalik bir çekirdeğin ametal bir kabuğun içine gömülü olduğu ligandlarla bağlanmış kümelere uygulanan diğer tüm yöntemler fiziksel veya kimyasal sentetik yöntemlerdir.



Şekil 4.4 Bağlanmış metal küme örnekleri. (Solda) $[Pt_2(CO)_2Cl_4]^{-2}$ iyonu. (Sağda) Ligandlarla stabilize edilmiş Au₅₅ kümesi [Gogging et. al., 1973; Schmid et al., 1998; Ciacchi, 2002]

Ligandlarla bağlanmış kümelerin elektronik özellikleri (ve dolayısıyla fiziksel ve kimyasal özellikleri) büyük oranda ligand kabuğunun yapısına bağlıdır [Schmid, 1994]. Bu hem az sayıda atomların oluşturduğu küçük kümeler için hem de binlerce atomun oluşturduğu büyük kümeler için geçerlidir [Ciacchi, 2002]. Şekil 4.4’de metal kümelerine örnek olarak $[Pt_2(CO)_2Cl_4]^{-2}$ iyonu ve Ligandlarla stabilize edilmiş Au₅₅ kümesinin moleküler yapısı gösterilmiştir.

4.6.2 Kolloidler

Cotton'un tanımında metal kümelerin boyutu için bir üst sınır belirtilmemiştir. Ancak metal atomlarının sayısı 10^4 mertebesine ulaşırsa küme yerine küçük kristal olarak adlandırmak daha doğru olur. Öte yandan çok küçük kristaller kütsel yapılardan daha farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

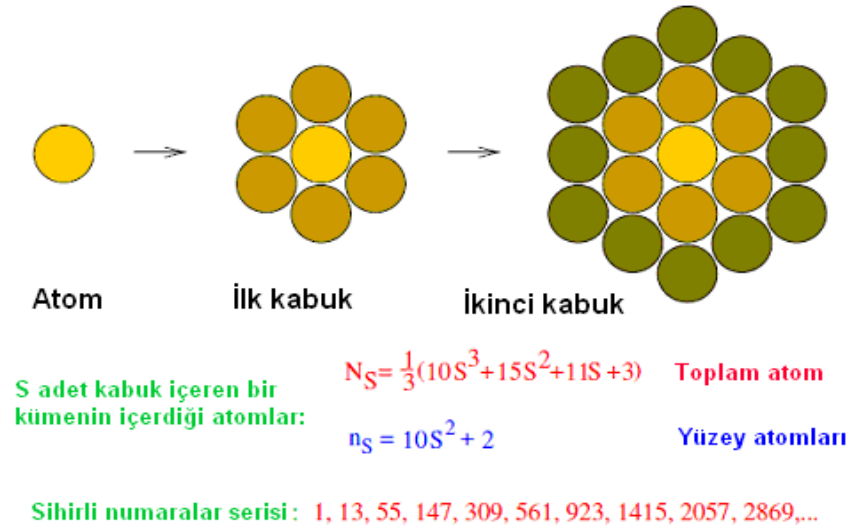
Örneğin $1\mu\text{m}$ 'den daha küçük olan kristaller bir çözücünün içine daldırılırsa, sıvının içinde çözünmeyen bir katı olsa bile çökelme olmaz ve kararlı, tutkal gibi bir süspansiyon elde edilir. Bu gözlem kolloid süspansiyon kavramının oluşmasına yol açmıştır ve şu yaygın tanım kabul edilmiştir: "Bir kolloidal parçacık, sıvı içine eklenirse o sıvı içinde santrifüj olmadan kendiliğinden çökelemez."

Özellikle çözelti içinde yeterli konsantrasyonda organik molekül bulunuyorsa bu organik bileşikler metal yüzeyine absorbe olur ve süspansiyon halindeki partikülün kararlı hale gelmesini sağlar. Bu moleküller; yüzey aktif maddeler, kapak ajanlar ya da dengeleyiciler olarak adlandırılır. Böylece metal bir kolloid, yüzey aktif maddelerin içine gömülmüş küçük bir metal kristalden meydana gelir. Buradan da anlaşılacağı gibi bir kolloid ve bir küme arasında kesin bir benzerlik vardır. Hatta kolloidler, Cotton tarafından yapılmış olan küme tanımına tamamen uyar [Ciacchi, 2002].

4.6.3 Dev Kümeler

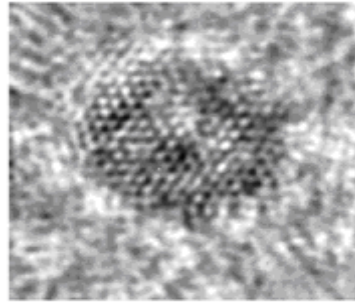
Kimyasal olarak bakıldığında, yalnızca kapsamlı bir şekilde karakterize edilebilen moleküllerin olması durumunda bir kümeden bahsedilebilir. Küme, tanımlanmış bir formüle ve düzgün, incelenebilir bir yapıya sahip olmalıdır. Bugüne kadar yapıları özgün bir şekilde tanımlanmış çok büyük kümeler bulunmuştur. $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ [Simon et al., 1993] ve $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{-6}$ [Ceriotti et al., 1985] metal çekirdeklerinin yaklaşık 1 nm boyutunda olduğu tipik örnekler olarak verilebilir.

Buna ek olarak, elementel analiz ve moleküler ağırlık ölçümleri ile birleştirilmiş çeşitli spektroskopik ve mikroskopik tekniklerden elde edilen veriler temel alınarak dev kümelerin yapısal karakterizasyonu yapılmıştır [Braunstein et al., 1999].



Şekil 4.5 Chini sihirli numaralara göre kapalı kabuk kümelerin gelişiminin şematik gösterimi [Ciacchi, 2002]

Dev kümeler soy metal atomlarından meydana gelmiş bir çekirdek ve onun etrafında ligandlar veya yüzey aktif maddelerden meydana gelmiş bir kabuktan oluşur. Metal çekirdeğin içindeki atomların sayısı Chini sihirli numaralar serisini takip eder. Bu numaralar, yirmigen ya da kübik-sekizgen kabukların içindeki atomların FCC kapalı dizilimine göre hesaplanır [Ciacchi, 2002]. Şekil 4.5’de Chini sihirli numaralara göre kapalı kabuk kümelerin gelişiminin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 4.6 8 atomik kabuk içeren, protein altlıkla desteklenmiş bir platin kümesinin(Pt_{2057}) HRTEM görüntüsü.

Şekil 4.6’da 8 atomik kabuk içeren, protein altlıkla desteklenmiş bir platin kümesinin(Pt_{2057}) HRTEM görüntüsü bulunmaktadır. Kümenin boyutu yaklaşık 3,5 nm’dir [Mertig et al., 1999; Ciacchi, 2002].

Dev kümeler en yaygın çözücülerin içinde koloidal süspansiyonlar halindedir. 1-10 nm boyutundaki partiküller için kolloid veya küme tanımının her

ikisi de doğru sayılır. Ayrıca malzeme biliminde bunlara nanopartiküller de denmektedir. Sıvı faz olmadığı tüm durumlarda olduğu gibi, metal partiküller gaz fazdan katı altlık üzerine kaplandığında bu terim kolloidle eş anlamlıdır [Ciacchi, 2001].

4.6.4 Kümelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kümelerin “küme çekirdeklenmesi” denen ve kümenin içinde bulunan metal atomlarının sayısı ile tanımlanan değerinin artması ile fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişmektedir. Bu şekilde atomdan moleküle geçişte koloidin kütsel hale gelmesi sistematik bir şekilde gerçekleşir.

Yalnızca metal-metal bağlarından meydana gelen kümeler metalin önce buharlaştırılıp sonra da soy gaz ortamında yoğunlaştırılması ile elde edilebilir. Bir kütle spektrometresi kullanılarak spesifik çekirdeklenmiş kümeler seçilip, seramik yüzeylere adsorbe edilebilir [Heiz et al., 1999]. Burada alt yüzeyin kümenin özelliklerinden büyük oranda etkileneceği unutulmamalıdır. Yalnızca metal-metal bağlarından meydana gelen kümeler üzerinde yapılan incelemeler gaz fazında yapılmalıdır [Schmidt et al., 1997]. Ancak bu tür çalışmaların doğasından kaynaklanan zorluklar nedeniyle bu çalışmalar, yalnızca teoride kalmaktadır.

Geçiş metalllerinden oluşan kümelerin toplam enerjileri, doğruluk derecesinin yüksek olması nedeniyle deneysel birçok yöntem kullanılarak kuantum mekanik yöntemlerle hesaplanır. Küçük metal kümelerinin yapısı ve enerjileri ile ilgili sonuçlar genellikle nitel bir uyum içerisindedir. Bir kümenin kararlılığı önemli oranda atom başına düşen enerji ile orantılıdır [Ciacchi, 2002].

$$E_{coh} = -\frac{1}{N}(E_{EN} - E_{at}) \quad (4.22)$$

Burada E_N N tane atomdan oluşan bir kümenin toplam enerjisi, E_{at} ise izole atomların toplam enerjisidir. Ortalama koordinasyon numarası olan E_{coh} genellikle kümenin çekirdeklenmesi arttıkça artış gösterir ve kabaca metal-metal bağlarının ortalama sayısı ile doğru orantılıdır. Kümeler farklı geometrilere sahiptir fakat ortalama koordinasyon sayıları ve yapışma enerjileri aynıdır. Ortalama koordinasyon sayısını arttırarak kararlılığı da arttırmak için metal kümelerin yapısı

yüzeyin hacme oranını azaltma eğilimindedir. Bu, yirmigen ya da kübik sekizgen yapıdaki atomlarda FCC düzenlemelerinin tercih edilmesine yol açar. Ya da üst üste tabaka halindeki atom dizilişlerinde üçgen kafes yapısı tercih edilir [Ciacchi, 2002].

Bu kümelerde metal-metal arası ortalama mesafe atom numarasıyla doğru orantılı olarak artar. Platin kümelerinde Pt-Pt mesafesi dimerlerde 2,45 Å ve kütleli yapıda 2,77Å olarak değişkendir. Buna göre metal-metal bağ enerjisi küçük kümeler için kütleli yapıdakilere göre daha büyüktür. Ortalama yapışma enerjisi gibi ortalama bağ mesafesi de, atom numarası ile değil, ortalama koordinasyon sayısı ile doğru orantılıdır. Metalik sistemlerin karalılığını etkileyen önemli faktörlerden biri de, yapının geometrik özellikleri ne olursa olsun, atom başına düşen bağ sayısıdır. Elektron ilişkisi (*EA*) atom yapıdan kütleli yapıya geçtikçe artış gösterir ve aynı zamanda iyonlaşma enerjisi (*IP*) azalır. Klasik küresel damlacık modeli için metalik partikülün yarıçapı olan (*r*), *EA* ve *IP*:

$$IP(r) = W + \alpha e^2 / r \quad (4.23)$$

$$EA(r) = W + \beta e^2 / r \quad (4.24)$$

arasında yukarıdaki gibi bir ilişki vardır. *W* metalin çalışma fonksiyonudur. Unutulmamalıdır ki, bu klasik modelde sadece kuantum boyut etkisinin önemsiz olduğu durumlarda küme boyutları doğru hesaplanır. Buna rağmen, çok küçük Au kümeleri için (0,3-1 nm) *IP* ve *EA* değerleri çok düşük hesaplanır. Aynı zamanda *1/r* ile açıkça doğrusal bir ilişkisi vardır. Hesaplanan *W* değeri de deneysel sonuçlarla örtüşmektedir. Bu nedenle 20-30 atomdan oluşan kümelerin belirgin metalik karakterleri bulunmaktadır. Buna göre enerji aralığı partikülün çekirdekleşmesi ile birlikte çok hızlı bir şekilde düşer. 13 atom aralığı içeren kümeler için 0,1 eV değeri hesaplanmıştır. [Ciacchi, 2001]

4.6.5 Partikül Boyut Etkisi

Bir katalizör yüzeyinde aktif bölgelerin yapısını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlardan birkaçı; seçilen metalin türü, katalizörün metalik parçalarının yapısı ve morfolojisi, diğer metallerle olan ilişkisi, metal partiküllerinin kullanılan alt destek tabakanın gözenekli yüzeyindeki dağılımı ve katalitik olarak

aktif olan metalin partikül boyutu etkisi olarak sayılabilir. Aktif metalin partikül boyutu etkisi sebebiyle önemli katalitik değişiklikler meydana gelmektedir. Bu olaya “partikül boyut etkisi” denmektedir ve parçacığın elektronik özelliklerindeki değişim gibi metalik özelliklerini kaybetmesi ile ilişkilidir. Partikül boyutu etkisinin aralığını yani ne zaman etkili olmaya başladığının belirlenmesi konusunda literatürde birçok görüş bulunmaktadır. Bu değer yaklaşık olarak 5 nm’dir [Svrcek et al., 2009].

Partikül boyut etkisinin katalitik aktivite üzerindeki etkilerini açıklayan iki yaklaşım bulunmaktadır. Hem elektronik hem de geometrik özelliklerin etkisi üzerinde durulmaktadır. Fakat geometrik ve elektronik özelliklerin birbiriyle ilişkili olduğu düşünülürse, bu özellikler tek bir başlık altında araştırılabilir.

Nano parçacıklar yığınlardan daha geniş bir alana yayılırlar ve moleküler ve hacimsel özellikleri bakımından farklılık gösterirler. Bir nano yapıdaki atomların toplam sayısının önemli bir kısmı koordineli olarak yapısal denge açısından doymamıştır. Bu koordineli olarak doymamış bölgeler iç band yapıdan farklı elektronik bir yapı sergiler. Bir nano partikülün elektronik yapısı kritik bir şekilde boyutuna bağlıdır. Küçük partiküller için elektronik enerji seviyeleri hacimsel yapıdaki malzemelerde olduğu gibi sürekli değil, kesiklidir. Bunun sebebi, elektron dalga fonksiyonunun partikülün fiziksel boyutlarından dolayı sınırlı olmasıdır.

Ardışık kuantum bölgelerinin bant kenarlarındaki ortalama enerji aralığı, δ , Kubo aralığı olarak bilinir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\delta = 4E_f / 3n \quad (4.25)$$

E_f burada malzemenin Fermi enerjisini, n ise nano partikülde bulunan toplam valans elektronu sayısını vermektedir. Yeterince düşük sıcaklıkta ve yeterince küçük partikül boyutunda, $\delta \approx kT$, nano partikül metal olmayan bir yapı sergileyecektir. Dolayısıyla, valans ve iletim bantları arasında nano yapıdaki valans elektron sayısına bağlı olarak bir enerji aralığı bulunur. Bu bütünleyici elektronik yapıdaki boyut etkisi, birkaç atomun bulunduğu küçük kümeler için önemlidir. Fakat, yaklaşık 300 atomdan oluşan nano yapılar için bu bant aralığı 300 K’de ortadan kaybolur. Bant aralığının kapanması 3-250 atom bulunduran nano partiküller için

fotoelektron spektroskopik yöntemlerle tahmin edilebilmektedir. Farklı boyutlardaki nano partiküller (Au, Ag, Pd, Ni, Cu) üzerine XPS ile yapılan kapsamlı araştırmalar sonucunda metal partikül boyutu küçüldükçe metalin çekirdek düzeyindeki bağ enerjisinin ani bir artışla 1 eV'un üzerine çıktığı gözlenmiştir.

Bağ enerjisi değişimi, büyük partikül boyutlarında göz ardı edilebilir. Küçük partiküllerde çekirdek düzeyindeki bağ enerjisinin artışı çekirdek boşluğunun yeterince taranmaması sebebiyle oluşur ve nano kristaller içindeki boyuta bağlı metal-ametal geçişlerinin bir göstergesidir. Küçük partiküllerin katalitik özelliklerindeki değişim bu elektronik etki sebebiyle gerçekleşmektedir. Valans band genişliği yığın içindeki etkin atom sayısı ile ilgilidir. Örneğin 6-4 nm boyutundaki yığınlar, etkin atom sayısı azalsa bile Au atomları gibi davranırlar. Boyutun azalması valans band aralığının azaldığını ve tüm partikülün elektronik olarak bozulduğunu gösterir [Rioux, 2006].

Pt katalizörlerin yakıt hücresi uygulamalarında yüksek kullanım verimi ve kararlılık sağlamak için bu metallerin nano boyutta hazırlanması gerekmektedir. Yüzey alanını arttırmak için genellikle yüksek yüzey alanına sahip karbon malzemeler üzerine kaplanırlar. Elektrokatalizörlerin performansını etkileyen en büyük etkenlerden birinin, parçacık boyutu olduğu bilinmektedir. Literatürde odak noktası partikül boyutu etkisi üzerine olan birçok çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmalarda temel olarak, partikül boyutunun spesifik aktivite ve spesifik yüzey alanına etkileri üzerinde durulmaktadır. Spesifik aktivite birim yüzey alanı başına düşen aktivite olarak tanımlanmaktadır. Aynı zamanda partikül boyutunun etkili olduğu malzemenin yapısal ve elektronik özellikleri ile de ilişkilidir. Frelink et al, 5nm'nin altındaki partikül boyutuna sahip Pt katalizörlerde metanol oksidasyonunun daha az olduğunu bulmuştur. Öte yandan katalizörlerde spesifik yüzey alanı ya da elektrokimyasal aktif yüzey alanı partikül boyutu azaldıkça artan bir değerdir ve bu da katalitik aktivitenin daha yüksek olmasını sağlamaktadır.

Metal katalizörler alt destek tabaka ile direk kontak halinde olması metal katalizörün özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle destek tabaka spesifik aktiviteyi ve metal katalizörün yüzey alanını da etkilemektedir [Lee, 2000]. Karbon üzerine kaplanmış Pt katalizörün partikül boyutu ve yapısının elektrokimyasal aktivitesi ile ilişkisini anlatan ilk çalışmalar H. Zelig ve Bett et. al. tarafından yayınlanmıştır

[Zeliger, 1967; Bett et al., 1973]. Bu çalışmaya göre partikül boyutu (3-40 nm) ve Pt, Pt/C katalizörün oksijen indirgenme reaksiyonunun birbirini etkileyen faktörler olmadığını ileri sürmüştür. Vogel et. al. ve Kunz et. al. 'ın yaptığı çalışmalar da aynı sonuçları göstermiştir [Vogel et al., 1977], [Kunz and Gruver, 1975].

Öte yandan Bluton, Brogeli ve Peuckert ve ark. da 12-2 nm arasında azalan partikül boyutlarında spesifik aktivitenin de azaldığını rapor etmişlerdir [Bluton, 1972; Brogeli, 1978; Peuckert and Yoneda, 1986]. Partikül boyut etkisine alternatif bir bakış açısı sunan Ross, (1970)'un çalışması ise Pt için optimum partikül boyutunun 3-5 nm aralığında olduğunu göstermiştir. Wilson da Ross'un sonuçlarını destekleyen sonuçlara ulaşmıştır [Wilson et al., 1993]. Stevens and Dahn, (2003) elektrokimyasal ölçümler sonucunda, Vulcan destekli Pt katalizörlerin hidrojen oksidasyon reaksiyonu için optimum partikül büyüklüğünün 2 nm civarında olduğunu bulmuştur. Karbon destekli Pt katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonunda partikül boyutunun etkilerini araştıran birçok çalışma literatürde bulunmaktadır. Kinoshita asit çözeltisinde yaptığı oksijen indirgenme deneylerinde Pt partikül boyutunun etkileri ile ilgili çelişkili sonuçlar elde etmiştir. Bazı çalışmalar, Pt'in aktivitesinin 3-5 nm'de en yüksek değerine ulaştığını gösterirken bazıları ise partikül boyutu daha da düştükçe aktivitesinin arttığını iddia etmektedir.

Ayrıca bazı çalışmalarda Pt partikül boyutu düştükçe spesifik aktivitenin de düştüğü söylenmektedir. Kinoshita, (1990) en yüksek Pt aktivitesinin 3 nm partikül boyutunda gerçekleştiğini söylerken Pt partiküllerinin yüzeydeki kristal yapılarının (100) ve (111) olduğunu ve bu durumda Pt partikül boyutu arttıkça spesifik aktivitesinin de artması gerektiğini ileri sürmüştür. Perez et. al., (1998) oksijen indirgenme reaksiyonu için asit ortamında (100) yüzeylerin etkili olduğunu ve (111) yüzey yapılarının alkali ortamlarda daha aktif olduğunu söylemiştir.

5. MATERİYAL ve METOT

5.1 Magnetron Saçtırma Yöntemi ile İnce Film Katalizör Kaplama

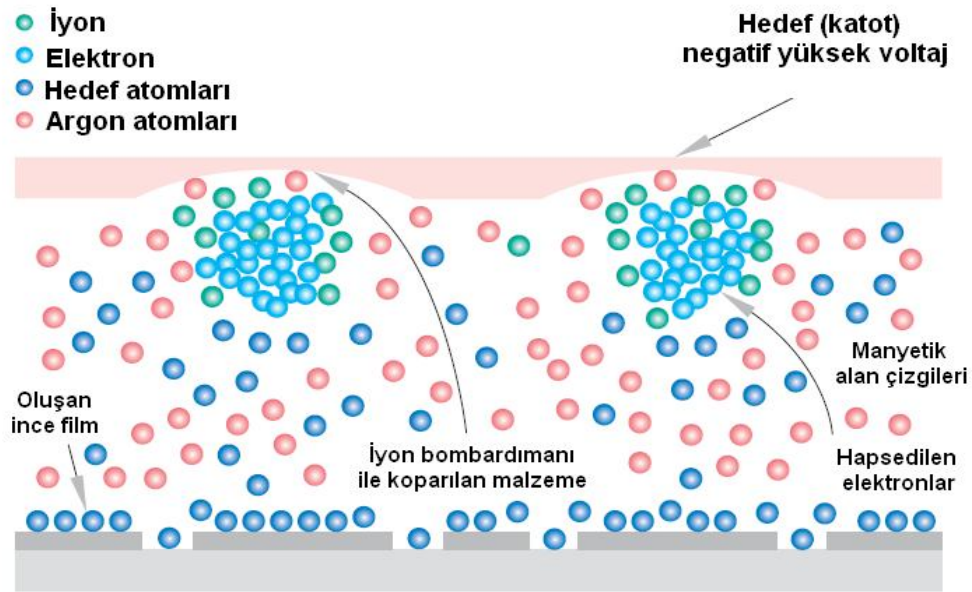
Saçtırma, ilk olarak Grove tarafından 1852 yılında bir DC deşarj tüpünde gözlenmiştir. Grove, gaz deşarjının içindeki enerjetik iyonların deşarj tüpünün katot yüzeyinde saçıldığını keşfetti. O zamanlarda saçtırma katotu ve gaz deşarj tüpündeki ızgarayı yok ettiği için istenmeyen bir olgu olarak kabul edildi. Günümüzde ise yüzey temizleme ve aşındırma, ince film kaplama, yüzey analizi ve saçtırmalı iyon kaynağı amaçlı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [Wasa et al., 1992].

Saçtırma yöntemi, bir altlık üzerine hem metal hem de izolasyon tabakaların kaplanması için yaygın olarak kullanılan fiziksel buhar (PVD) kaplama yöntemidir. Genellikle vakumlu bir bölmede hedefin (kaplanacak materyal) tam altına kaplama uygulanacak altlık yerleştirilir. Bölme vakumlanıp boşaltıldıktan sonra proses gazı (argon) ile doldurulur. Gaz pozitif yükü iyonize edilip plazma haline getirilir. İyonlar negatif yüklenmiş hedef tarafından çekilir. Bu etki dar bir alandaki bilardo toplarının birbirleri ile olan etkileşimine benzeyen fiziksel bir süreçtir. Çok sayıdaki argon iyonlarının hedef üzerindeki darbeleri sonucunda hedef malzemenin atomları/molekülleri hedeften fiziksel olarak kopar. Hedef ve altlık birbirine yakın konumlandıklarından saçılan atom/moleküllerin birçoğu hedef üzerindedir. Buradaki amaç bu malzemenin altlığın yüzeyine kuvvetlice yapışıp bir seferde ince, tek tabaka halinde kaplanması için gerekli enerjiyi sağlamaktır.

Geleneksel diyot saçtırma yönteminde, elektronlar hedefin yakınındaki etkin plazma bölgesinde oluşturulur. Bölme içinde uçuşmaların olması aletlerin ısınması gibi istenmeyen yan etkilere sebep olabilir. Bir magnetron saçtırma kaynağında, kaynağın arka tarafına, bazen de hedefin kenarlarına birer mıknatıs konarak elektron problemleri giderilir. Bu mıknatıslar kaçan elektronları yakalar ve onları hedefin hemen yakınında hapseder. Bunun sonucunda iyon akımı (hedefe çarpan iyonize olmuş argon atomlarının yoğunluğu) geleneksel diyot hedeflere oranla 10 kat artar, düşük basınçlarda kaplama hızının artması sağlanır ve daha temiz kaplamalar elde edilir [Caburn, 2011].

Kaplama hızı, kaplanan malzemelerde istikrarlı tabakaların elde edilmesi büyük oranda aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Malzemenin saçırma tesir kesiti
- Kaplamada uygulanan güç (RF ya da DC)
- Altlığın kaynakla olan mesafesi
- Altlık sıcaklığı
- Hedefin aşınması
- Anotun pozisyonu
- Proses basıncı
- Geliş açısı
- Hedefin manyetik geçirgenliği
- Kaynak konfigürasyonu
- Manyetik alan dengesi



Şekil 5.1 Magnetron saçırma ile ince film kaplama yöntemi şematik gösterimi

[Caburn, 2011]

Doğru akım (DC), alternatif akım (AC), radyo frekansı (RF) ve pulsed-dc magnetron saçtırmada kullanılan yöntemler arasındadır. Pulsed-DC magnetron saçtırma yöntemi diğerlerine göre daha yeni bir teknoloji olup birçok avantaja da sahiptir. Çok yönlü kullanılır ve Al_2O_3 , ITO ve ZnO gibi oksitli bileşiklerin yüksek kaplama hızlarında ince film şeklinde kaplanmasına olanak sağlarken hedefin zehirlenmesinin de önüne geçer. 2000 yılından bu yana saçtırma tekniği ile ince film

kaplama büyük gelişme göstermiştir ve araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [Somkhunthot et al., 2007]. Şekil 5.1’de magnetron saçtırma ile ince film kaplama yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

5.1.1 Saçtırma Verimi

İyon bombardımanı sonucunda hedef yüzeyinden kopan atomların kopma hızını veren ve S ile gösterilen saçtırma verimi, iyon yükü başına katı yüzeyden koparılan atomların sayısını verir ve aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$S = \text{koparılan atom sayısı} / \text{gelen iyon sayısı}$$

Saçılma, hedef yüzey atomları ile gelen parçacıkların etkileşimi ile gerçekleşir. Verim aşağıdaki faktörlerden etkilenir:

- Gelen parçacıkların enerjisi
- Hedef malzeme
- Parçacıkların geliş açısı
- Hedef yüzeyinin kristal yapısı

Saçtırma verimi aşağıdaki yöntemlerle ölçülebilir:

- Hedefteki ağırlık kaybı
- Hedef kalınlığındaki azalma
- Kaplanmış olan malzemenin toplanması
- Kaplanmakta olan uçuşan parçacıkların saptanması

Saçtırma verimi genellikle, kuartz kristal osilatör mikrobalsan tekniği (QCOM) kullanılarak ağırlık kaybı deneyleri yapılmak suretiyle hesaplanır. Rutherford geri saçılma spektroskopisi (RBS) kullanılan yüzey analiz teknikleri saçılma esnasında hedefin kalınlık ya da kompozisyon değişiminin atomik ölçekte hesaplanması için kullanılabilir. Aslında RBS yıkıcı değildir ve dinamik saçtırma verimi %10 doğruluk oranıyla belirlenebilir. SEM ve kütleli spektroskopik teknikler hedef kalınlığının dakika dakika değişimini ölçmek için kullanılabilir. Bu teknikler, 0,1 µ derinliğinde erozyon oluştuğunda kullanılabilir. QCOM tekniği alt tek katmanın incelenmesi için hassas bir ölçüm yöntemidir.

Elektron ve proton inceleme demeti tekniklerinin her ikisinde de, dinamik ve mutlak verim başarılı bir şekilde tespit edilebilmektedir. Tek tabaka kalınlığının belirlenmesi için, Auger elektron spektroskopisi (AES) de kullanılabilir. 100-200 keV proton enerjisi ile proton tesirli X-ışını salımı (PIXE) ve 10 keV civarındaki elektron enerjisi ile elektron tesirli X-ışını salımı da saçırma veriminin hesaplanmasında kullanılmaktadır. PIXE tekniği hem başlangıçtaki yüzeyde bulunan safsızlıkları hem de hedefin saf saçırma verimini ölçebilir [Wasa et al., 1992].

5.1.2 Magnetron Saçırma Yöntemi için Film Kaplama modları

Magnetron saçırma yönteminde üç farklı film yetiştirme modu bulunmaktadır. Bunlar;

-3 boyutlu-Adacık şeklinde (Volmer-Weber): atom kümeleri altlık malzeme üzerinde çekirdeklenir ve üç boyutlu bir şekilde adacık oluşturarak yüzeye kaplanır. Bu olay atomların birbirine altlık malzemeye bağlandıklarından daha güçlü bağlarla tutunması durumunda oluşur.

-2 boyutlu-Tabaka şeklinde (Frank-van der Merwe): film yetiştirme işlemi iki boyutlu gerçekleşir. Öncelikle yüzeye atomik bir tabaka kaplanır, daha sonra bu tabaka üzerine diğer tabakalar kaplanır.

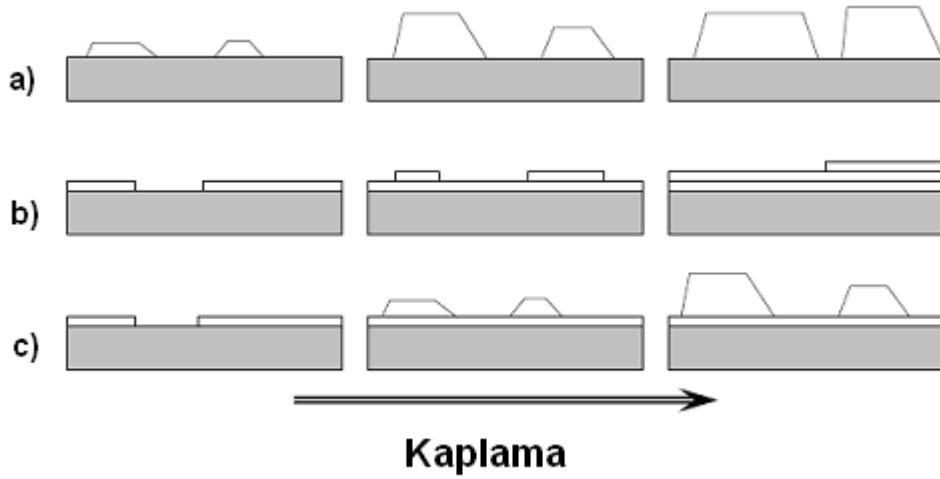
-Stranski-Krastanov: Bu mod adacık şeklinde ve tabaka şeklinde oluşan kaplamanın kombinasyonudur. Önce malzeme birkaç kat tabaka şeklinde kaplanır, daha sonra adacık oluşumu başlar [Leung, 2002; Höglund, 2008].

Şekil 5.2’de ince film kaplamanın temel modları olan adacıklı oluşum, tabaka şeklinde oluşum ve Stranski-Krastanov oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.

Yüzeylerin ve ara yüzeylerin serbest enerjileri nano yapıların oluşumunda baskın bir etkidir. Termal dengedeki film yetiştirme modlarını belirler. Bir malzemenin üzerine kaplanan başka bir malzemenin morfolojisi; altlık malzemenin serbest yüzey enerjisi ($\gamma_{\text{altlık}}$), kaplamanın üst yüzeyinin serbest yüzey enerjisi

($\gamma_{\text{üst yüzey}}$) ve ara yüzeyin serbest yüzey enerjileri ($\gamma_{\text{arayüzey}}$) arasındaki dengeye bağlıdır.

Eğer $\gamma_{\text{altlık}} > \gamma_{\text{üst yüzey}} + \gamma_{\text{arayüzey}}$ ise ilk atomik tabaka optimum enerji kaybının olması için tüm yüzeyi kaplamak ister. Sonraki tabakalar için durum değişir ve iki seçenek ortaya çıkar. Altlık malzemenin yüzey enerjisi ilk tabaka tarafından azaltılır ve aynı ara yüzey tecrübesini yaşamaz. Buna ek olarak, film kalınlığının artmasından dolayı oluşan uyumsuz şekil değiştirme enerjisini absorbe etmek zorundadır. Bu nedenle ya tabaka tabaka kaplanmaya devam eder, ya da ilk düzgün katman üzerine adacıklar şeklinde yerleşir.



Şekil 5.2 İnce film kaplamanın temel modları. (a) adacıklı oluşum, (b) tabaka şeklinde oluşum, (c) Stranski-Krastanov oluşumu [Höglund, 2008]

Eğer ara yüzeydeki enerji dengesi ters yönde oluşursa:

$$\gamma_{\text{altlık}} < \gamma_{\text{üst yüzey}} + \gamma_{\text{arayüzey}},$$

Üst tabaka hemen adacık şeklinde oluşuma eğilim gösterir ve düşük enerjili altlık malzemedan uzaklaşır. Bu durum, genellikle reaksiyona girmeyen bir altlık malzeme üzerine reaktif bir malzeme kaplandığında oluşur (örn. bir soy metal ya da oksit malzeme üzerine geçiş metallerinden birini kapladığımızda). Eğer altlık malzemesinin atomları yeterince hareketli ise, kaplama yapılan manyetik atomlarla yer değiştirmeye eğilim gösterirler ve ara yüzeye dağılırlar.

Muhtemel film yetiştirme modları: üç boyutlu katı yüzey üzerine iki boyutlu yüzey oluşumu, iki boyutlu yüzey üzerine bir boyutlu yüzey oluşumu olarak birbirini takip edebilir. Üç standart moda ek olarak, tek boyutlu adımlarda oluşan ek bir durum daha vardır. Tabaka tabaka film oluşumu sıra sıra film oluşumuna döner. Bu oluşum genellikle, “adım akışlı büyüme” olarak adlandırılır çünkü adım kenarları aşağıya doğru yayılır. Geri adım akışlı oluşum da vardır. Bunda ise, malzeme adım kenarlarında birikerek ters yönde büyümeye devam eder. Stranski-Krastanov modunun tersi de bulunmaktadır. Bu durumda, düşük kaplamalarda adım kenarlarında iki boyutlu adacıklar oluşur ve daha sonra daha yüksek kaplamalarda şerit haline dönüşür.

Film yetiştirme modunu değiştirebilmek için, yüzey ve ara yüzey enerjilerini anlamak ve kontrol edebilmek gerekmektedir. Genel olarak katıları yüzey enerjileri bakımından üç sınıfa ayırabiliriz. Sonuç olarak, en düşük yüzey enerjisi ile en kararlı yüzeyi elde etmek için üç farklı kriter vardır. Metaller mümkün olduğunca çok komşuya sahip olmak ister. Bu nedenle, en düşük serbest enerjiye sahip yüzey sıkı örgülüdür.

Alkali halojenürler gibi iyonik katıların yüzeylerinin kararlı olması gerekmektedir ve kararlı yüzeyler nötr yüklü olmalıdır. Aksi halde levhanın yükü Coulomb enerjisinden çok farklı bir değere ulaşır. Yarı iletkenler gibi kovalent katılar birçok yönlendirilmiş bağa sahiptir, yüzeylerindeki kırık bağların yoğunluğunu azaltmak için kendilerini sürekli yeniden düzenlerler. Yarı iletken yüzeylerde atomların karmaşık sıralanması geleneksel yaklaşıma ters bir durumdur. Geçiş metalleri ve toprak elementleri için yüzey enerjilerinin kesin değerleri genelde en yüksek seviyededir ($2-3 \text{ J/m}^2$). Bu değer kovalent yarı iletkenler, soy metaller ve basit metaller için orta düzeyde ($1-2 \text{ J/m}^2$) ve iyonik izolatörler için düşük düzeydedir ($0,3-1 \text{ J/m}^2$). Bu değer Pt için $2,7 \text{ J/m}^2$ 'dir [Venables, 2000], [Ertl et al., 1997].

5.2 XPS Sistemi

Fotoelektron spektroskopisi tekniği ilk olarak, Einstein tarafından açıklanmıştır ve ona fizik dalında Nobel ödülü kazandırmıştır. Einstein'ın açıklamasına göre, bir foton üzerine absorbladığı tüm enerjiyi ($h\nu$) aktarır. Swede

Kai Siegbahn'a yine fizik dalında Nobel ödülü kazandıran konu ise fotoemisyonudur. Geliştirdiği teknik olan kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) günümüzde XPS olarak adlandırılmaktadır. Siegbahn bir atomun farklı valans konfigürasyonlarının farklı enerji seviyelerinde olduğunu XPS'de gözleyerek açıklamıştır.

Kısaca, monokromatik foton ışını (X-ışınları) üzerinde çalışılan örneğin üzerine çarparak bir elektronu daha yüksek bir enerji seviyesine çıkartır. Eğer çıktığı enerji seviyesi örneğin vakum seviyesinden (fermi enerjisi + çalışma fonksiyonu) daha yüksekse elektron vakum içine taşabilir ve enerjisi elektron spektrometresi tarafından analiz edilir. Bir araya gelen elektron enerjisi ve X-ışınının enerjisinin son durumundan enerjinin korunumuna göre elektronun örnekten kopmadan önceki başlangıç enerji seviyesini tam olarak hesaplamamızı sağlar. Bunun için aşağıdaki denklem kullanılır:

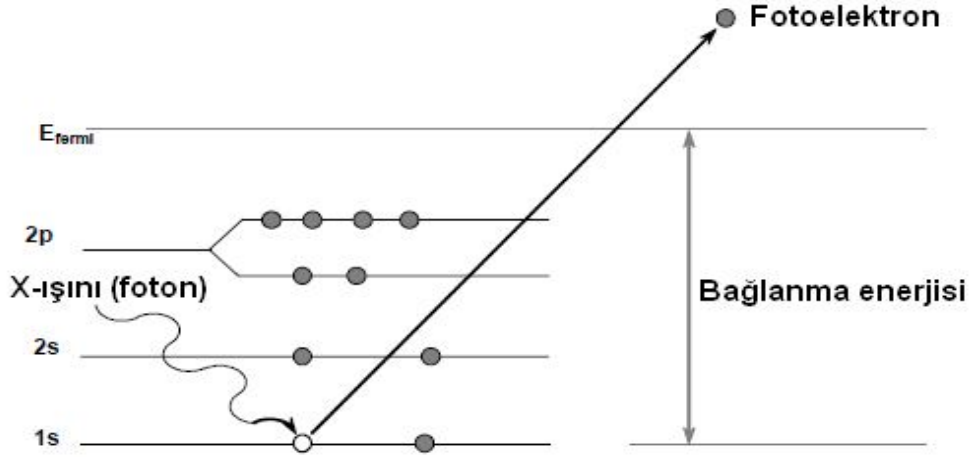
$$E_{kin} = hv - BE - W \quad (5.1)$$

Burada E_{kin} kopan elektronun kinetik enerjisi, $h\nu$ foton enerjisi, BE elektronun katı maddeye bağlanma enerjisi ve W ise çalışma fonksiyonudur (genellikle birkaç eV değerindedir). Enerjinin bir fonksiyonu olarak oluşan pikler elektronların atıldığı örneğin içindeki kimyasal elementleri saptamamızı sağlar. Piklerin gücü ya da şiddeti atılan herhangi bir elektronun bulunduğu atomların sayısı ile doğru orantılıdır. Böylelikle ne olduğu bilinmeyen örneğin stokyometrisi (içindeki elementlerin kimyasal değeri gibi) tespit edilir. Son olarak yüzey hassasiyeti (5-50 angstrom mertebesinde) malzeme yüzeyinin kendine özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerini görmemizi sağlar [Advanced Lab document, 2007].

XPS'de elektronlar bir fotoemisyon sürecinin bir sonucu olarak numuneden ayrılırlar. Bir X-ışını fotonu tarafından atomik enerji seviyesinden atılan bir elektron (çoğunlukla Al-K α ya da Mg-K α birincil kaynağı) ve onun enerjisi spektrometre tarafından analiz edilir. Atomun 1s kabuğundan salınan bir elektronun XPS tekniği Şekil 5.3'de gösterilmiştir.

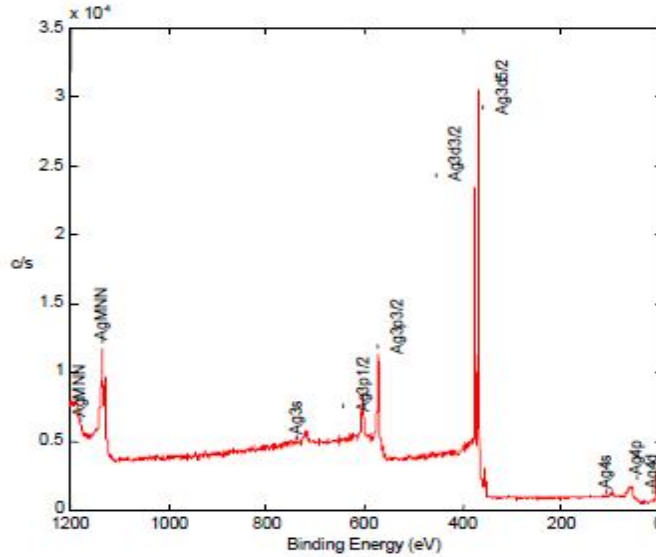
XPS'in geniş tarama spektrumu ince filmdeki elementler ve ince film üzerine adsorbe olmuş safsızlıklar hakkında bilgi verir. Dar tarama ince filmde bulunan her

element için detaylı bilgi verir. Filmlerin kimyasal kompozisyonları bu spektrumdan hesaplanabilir. Hesaplama elemente ait pikin altındaki alan ve elementin duyarlılık faktörünün belirlenmesine dayanır.



Şekil 5.3 XPS tekniğinin şematik gösterimi [Briggs et al., 1990]

Her element kendine özgü elektronik yapıya sahip olduğundan XPS spektrumları da kendilerine özgüdür. Şekil 5.4’de Ag’ün XPS spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.4. Ag’ün XPS spektrumu

Spektruma baktığımızda bir dizi pik’in oluştuğunu görürüz. Bu grafik atomdan yayılan foto emisyon enerjisi ve spektrometrede saptanan enerji arasındaki farktan kaynaklanan enerji değişiklikleri ile oluşur. Gözlenen pik’ler üç gruba ayrılabilir. Fotoemisyon kaynaklı pik’ler; çekirdek düzeyleri, düşük

bağlanma enerjilerindeki valans seviyeleri (0-20 eV) ve X-ışını uygulanmış Auger emisyonu (1100 ve 1200 eV).

XPS için Al K α (1486,6eV) ya da Mg K α (1253,6eV) çoğunlukla tercih edilen foton enerjileridir. Diğer X-ışını çizgileri de Ti K α (2040eV) gibi kaynaklar olarak seçilebilir. XPS, fotoelektronların kısa aralıklarla katı yüzeyden koparılması sebebi ile son derece yüzey spesifik bir tekniktir. Örnekten ayrılan fotoelektronların enerjisi bir analizör kullanılarak belirlenir ve bu analizör sonuçları bir dizi fotoelektron piklerinin spektrumunu verir. Pik'lerin bağlanma enerjisi her elementin kendi karakteristik özelliğidir. Pik alanları (uygun duyarlılık faktörleri ile) malzemelerin yüzey kompozisyonlarını belirlemek için kullanılabilir. Her bir pikin şekli ve bağlanma enerjisi yayılan atomun kimyasal şartları sebebiyle değişiklik gösterir. Dolayısıyla, XPS oluşan kimyasal bağlar hakkında da bilgi edinmemizi sağlayabilir. XPS hidrojen ya da helyuma duyarlı değildir. Fakat, tüm diğer elementleri algılayabilir.

Normalde ince film yüzeylerin en dışındaki 10 nm kalınlığındaki bölgenin XPS'i hidrojen ve helyum dışındaki tüm elementlerin belirlenmesini sağlar. Kompozisyon analizi ince film araştırma alanlarında yaygın bir şekilde uygulanır. XPS spektrumundan ince filmlerin kompozisyonları belirlenebilir. İnce filmde bulunan tüm elementler hakkında bilgi, XPS'in geniş tarama spektrumundan alınabilir. İnce filmi oluşturan tüm elementler hakkında ayrıntılı bilgi ise, XPS'in dar tarama spektrumundan alınabilir.

Birincil X-ışını kaynağının foton enerjisine bağlı olan elektronun kinetik enerjisi deneysel olarak elde edilir. Elektronun karakteristik parametresi bağlanma enerjisidir. Bu parametreler arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikte gösterilmiştir.

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (5.2)$$

E_B yayılan fotoelektronun bağlanma enerjisi, E_K kinetik enerjisi, $h\nu$ foton enerjisi ve W ise spektrometre çalışma fonksiyonudur. İlk yaklaşım olarak çalışma fonksiyonu Fermi seviyesindeki enerji ile vakum seviyesindeki enerji (E_V) arasındaki farktır. Bu da elektron enerji derecesinin sıfır noktasıdır:

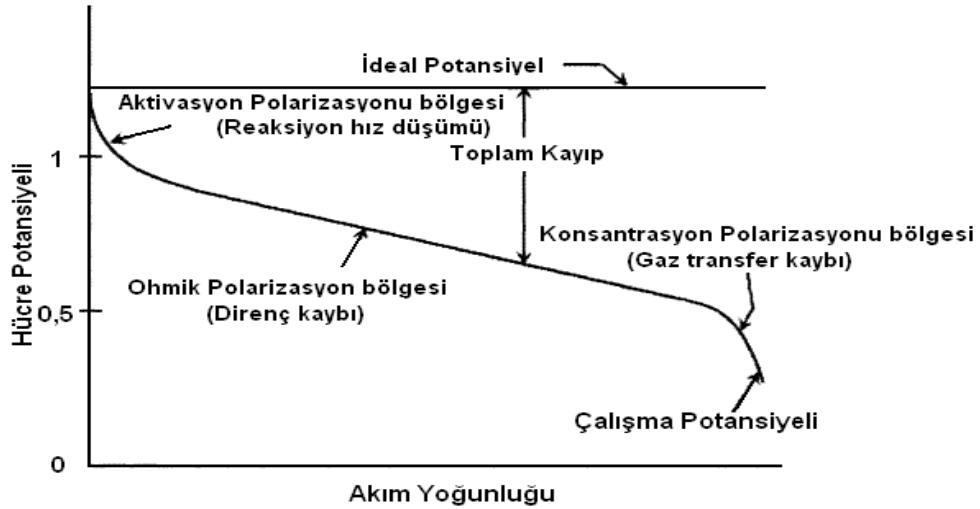
$$W = E_F - E_V \quad (5.3)$$

Bu değer kullanılan spektrometrenin kalibrasyonundan elde edilebilir. İlk denklemden de açıkça görüldüğü gibi, bağlanma enerjileri ortaya çıkan radyasyondan daha düşüktür (Al-K α için 1486,6 eV ve Mg-K α için 1253,6 eV).

Temel bilgiler çekirdek seviyesi pikleri ve Auger piklerinden elde edilir. Şekil.5.4’de görüldüğü gibi XPS ve AES piklerinin gösterimi farklıdır. XPS ve AES özelliklerini tanımlamak için kullanılan terminoloji atom çekirdeğinin etrafındaki elektronların yörüngeleri ile ilgili momentuma dayanmaktadır. Bu terminoloji n,l,j kuantum numaralarını kullanır [Briggs et al., 1990].

5.3 Elektrokimyasal Ölçümler

PEM yakıt hücrelerinin termodinamik voltaj değeri 1,229 V’tur. Fakat hücre çalışırken oluşan voltaj birçok faktörden etkilendiği için, bu değerden daha düşüktür. Bu faktörlerin en önemlileri arasında akım yoğunluğu yer alır. Bu voltaj kaybı potansiyel düşümü olarak adlandırılır. Yakıt hücresinde oluşan potansiyel düşümünü 3 kısımda inceleyebiliriz: aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon potansiyel düşümü. Aktivasyon potansiyel düşümü hidrojen oksidasyonu ya da oksijen indirgenmesi reaksiyonu hızları sebebiyle oluşur ve büyük potansiyel düşümüne sebep olur. Şekil 5.5’de tipik bir yakıt hücresi polarizasyon eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Potansiyel düşümü bölgelerinin gösterildiği tipik bir yakıt hücresi polarizasyon eğrisi [Singer, 2004].

Ohmik potansiyel düşümü, hücrenin elektriksel direnci sebebiyle ortaya çıkar. Membranın proton geçirgenliğine karşı gösterdiği direnç de buna dahildir.

Konsantrasyon potansiyel düşümü ise reaktan gazın reaksiyon bölgelerine yeteri kadar iyi ulaşamamasından meydana gelir.

Oksijen indirgenmesi reaksiyonu hidrojen oksidasyon reaksiyonundan çok daha yavaş bir reaksiyondur. Bu sebeple PEM yakıt hücresi elektrotları ile ilgili çalışmaların çoğu oksijen indirgenmesinin gerçekleştiği katot bölgesinde yoğunlaşmıştır. Hidrojen oksidasyonunun oksijen indirgenmesinden çok daha hızlı olması sebebiyle aktivasyon potansiyel düşümünün katot reaksiyonunun etkisiyle olduğu düşünülmektedir.

Bu sebeple, katot için daha aktif, yapısal olarak daha uygun ve daha ucuz alternatif katalizörler aranmaktadır [Singer, 2004].

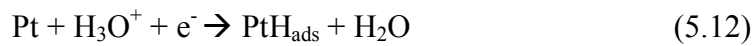
Aşağıdaki Şekil 5.6'da asidik ortamda Pt için tipik döngüsel voltametri grafiği görülmektedir. Pozitif bölgede oksijen bölgesi 0,7 V civarında başlamaktadır. Bu bölgede aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



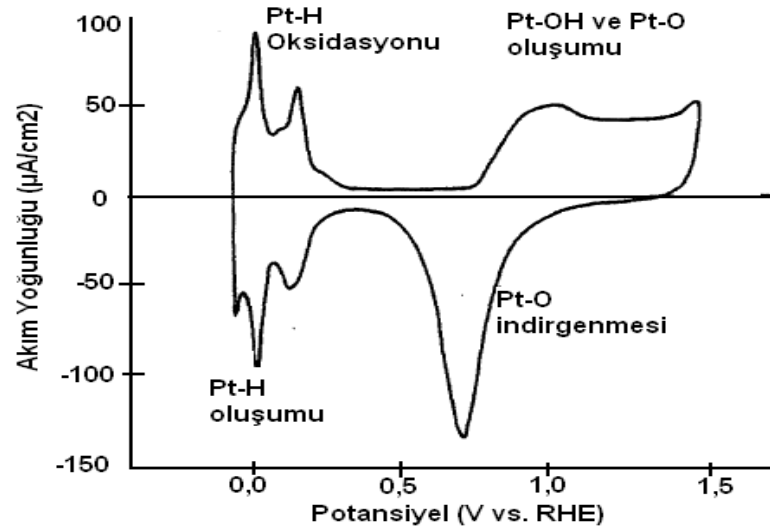
Potansiyelin artması ile PtO oluşumu gerçekleşir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Negatif bölgede ise, indirgenme pik'inde oksitler elektrottan atılır. 5.11 no.lu reaksiyon ve sonra 5.10 no.lu reaksiyon ters yönde gerçekleşir. Potansiyel 0,3 V civarındayken hidrojen Pt yüzeyi tarafından absorbe edilir. Oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Tarama tersine dönüp potansiyel artmaya başladığında bu reaksiyon ters yönde gerçekleşir ve absorbe olan hidrojen Pt yüzeyinden ayrılır. Pt'in polikristal yüzeyinin farklı tek kristal yüzeylerinde oluşan adsorpsiyon/desorpsiyon olayı 3 ayrı hidrojen piki oluşumuna neden olur. Sülfürik asit çözeltisinde en aktif yüzey (110) yüzeyidir. Onun ardından (100) ve son olarak da (111) yüzeyi gelmektedir.

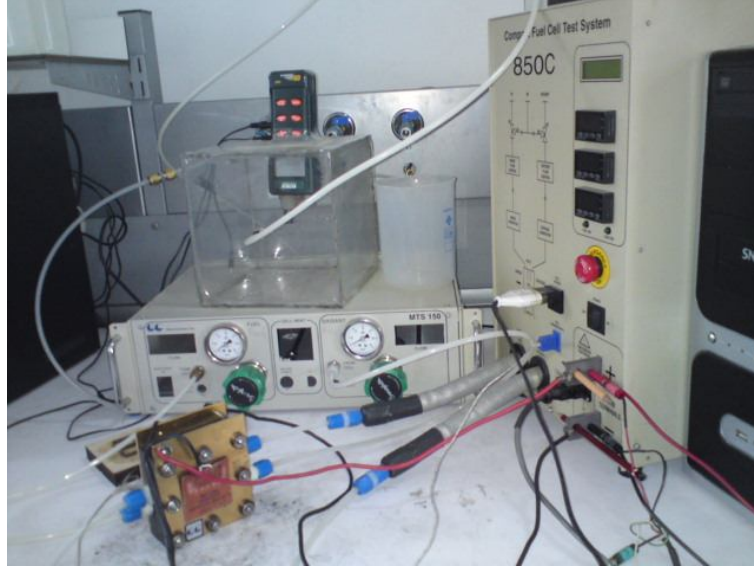


Şekil 5.6 Pt için tipik döngüsel voltametri grafiği [Singer, 2004]

Hidrojen ve oksijen bölgeleri arasında kalan alana, çift tabaka bölgesi denmektedir. Bu bölgede kalan potansiyellerde Faradaik reaksiyon oluşmaz. Buradaki akım, elektrokimyasal çift tabakanın kapasitans etkisi nedeniyle şarj akımıdır. İyonların elektrolitle elektrot arasındaki yoğunluğu nedeniyle oluşan bu tabaka, 10-20 Å civarında kalınlığa sahiptir [Singer, 2004].

Bu tez çalışmasında; magnetron saçırma yöntemi ile ince film kaplanmış Pt katalizörlerden oluşturulan membran elektrot düzeneklerinin gerçek yakıt hücresi şartlarındaki performansları, Scribner Associates Fuel Cell Test System 850C ticari test istasyonunda ölçülmüştür. Sistemde 5 cm²'lik ve 25 cm²'lik membran elektrot düzenekleri denenebilmektedir. Hücrenin sıcaklık, nem, gaz basıncı gibi değerleri test sisteminin yazılımı tarafından kontrol edilebilmektedir. Şekil 5.7'de test istasyonunun ve Şekil 5.8'de kullanılan yakıt hücresinin fotoğrafı bulunmaktadır.

Bu şekillerde de görüldüğü gibi test sistemi, iki parçadan oluşmaktadır. Sistemin birinci kısmı; sıcaklık, nem, hücreye uygulanacak akım, potansiyel gibi parametrelerin kontrol edildiği ana gövdedir. İkinci kısmı ise, nemi ve sıcaklığı ana gövde tarafından ayarlanmış anot ve katot gazlarının hücreye gidiş basınçlarının kontrolünü sağlamaktadır.



Şekil 5.7 Yakıt hücresi test sistemi



Şekil 5.8 I-V ölçümlerinin yapıldığı Yakıt Hücresi

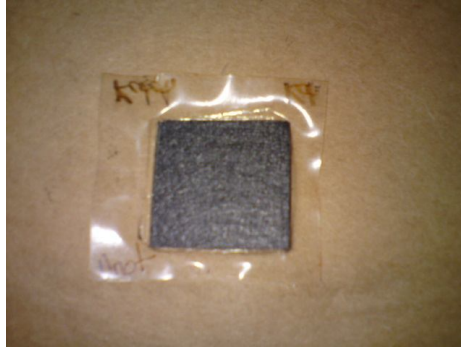
Deneylerde kullanılan hücrenin bipolar plakaları grafitir. Akım toplayıcı elektrotlar ise altın kaplanmış pirinçten oluşmaktadır.

5.4 MEA (Membrane Electrode Assembly: Membran Elektrot Düzenegi) Hazırlama

Hazırlanan katalizörler, yakıt hücresi test sisteminde performansları denenmek üzere membran elektrot düzenegi (MEA: membrane electrode assembly) haline getirilmiştir. İnce film katalizör kaplanmış olan ve anot ve katot olarak

kullanılan gaz difüzyon tabakaları 5 cm² ve 25 cm²'lik kareler şeklinde kesilmiştir. Proton geçirgen membran olarak seçilen Nafyon 115 aktifleştirme amaçlı 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 12 saat bekletildikten sonra, deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuştur.

Membran olarak seçilen Nafyon 115'in iki tarafına anot ve katot yerleştirilmiştir. Oluşturulan membran-elektrot tabakaları daha sonra sıcak pres ile MEA haline getirilmiştir. Şekil 5.9'da oluşturulan MEA bulunmaktadır.



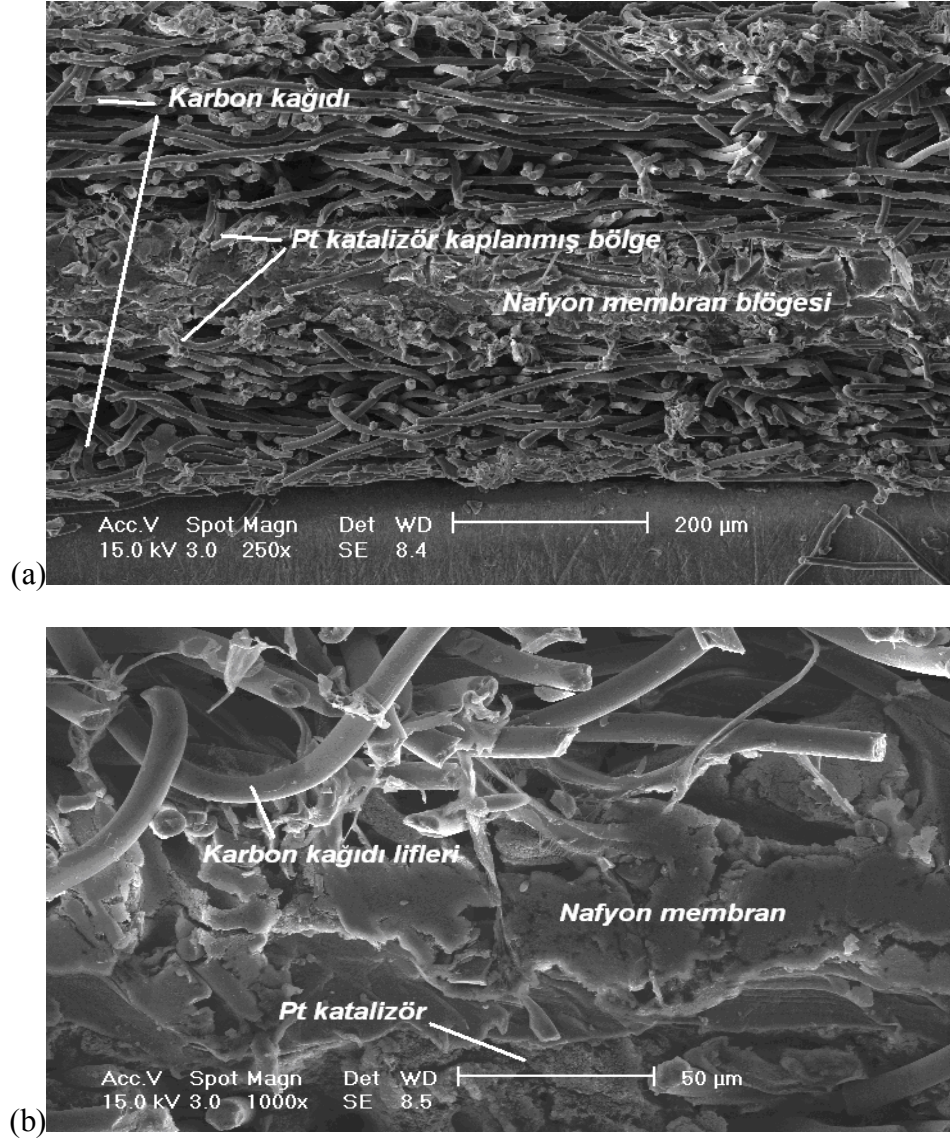
Şekil 5.9 Membran Elektrot Düzenegi

Kesilen katalizör tabakalarına bağlayıcı olarak %5 nafyon çözeltisi uygulanmıştır. Kullanılan bağlayıcı miktarı, hazırlanan katalizör filmlerin kalınlığına göre değişmektedir. Bu değer kullanılan kalınlık için 3 µl %5 nafyon çözeltisi olarak bulunmuştur. Bağlayıcının optimize edilmemesi halinde bağlayıcı miktarı katalizörün kararlılığını, sınır akım yoğunluğu miktarını etkilemektedir.

Sıcak pres şartları ise; MEA 117°C'ye kadar ısıtılmış, bu değere ulaşıldığında 5 dakika boyunca 20 bar basınç uygulanmış ve sonrasında sıcaklık uygulaması durdurulup MEA basınç altında soğutulmaya bırakılmıştır. Şekil 5.10'da MEA basma işlemi için kullanılan sıcak pres görülmektedir.



Şekil 5.10 Sıcak Pres Cihazı



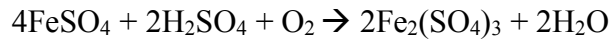
Şekil 5.11 Membran elektrot düzeneğinin SEM kesit görüntüleri (a), (b)

Elde edilen membran elektrot düzeneğinin SEM kullanılarak alınmış kesit görüntüleri ise Şekil 5.11’de verilmiştir. Görüntülerde membran, katalizör ve karbon kağıdının oluşturduğu bölgeler açıkça görülmektedir.

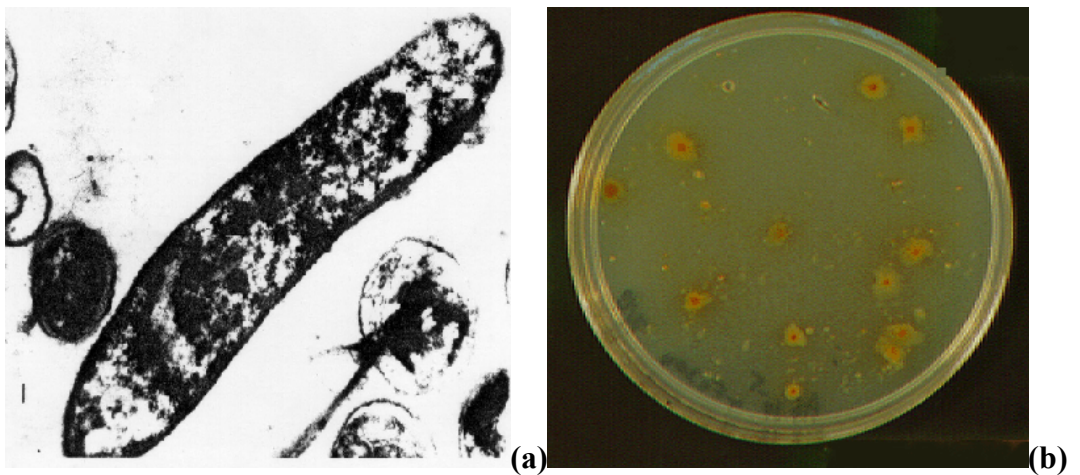
5.5 *Thiobacillus ferrooxidans* Bakterisi

Thiobacillus ferrooxidans, gram negatif, çubuk şeklinde bir bakteridir ve bu fizyolojisi inorganik maden ortamında büyümesi için uygundur. Karbonu atmosferdeki karbon dioksiti fiksleyerek sağlar ve zorunlu olarak ototroftur. Heterotrofik büyümesi ile ilgili yapılan birkaç çalışmanın da hatalı olduğu düşünülmektedir. *Thiobacillus ferrooxidans* kültürlerde *Acidiphillium* türlerine ait

olan heterotrofik bakterilerin bulunmamasının zor olduğu bilinir ve bu bakteriler *Thiobacillus ferrooxidans* büyütülürken bir hata sonucu oluşurlar. Demir ve glikoz ortamında bir suşun mikсотrofik olarak elde edildiği bir çalışma mevcuttur. Fakat genellikle organik bileşikler büyümeyi engellemektedir. *Thiobacillus ferrooxidans* suş çalışmalarında karbon kaynağı olarak kullanılan karbon dioksitin yerini her zaman olmasa da çoğunlukla formik asit alabilir. Ancak format konsantrasyonu kemostat kullanımı ile düşük tutulmalıdır. Bir suşun, ATCC 21834, özellikle formik asit tükettiğinde daha verimli çalıştığı bulunmuştur [Rawlings, D.E. et al., 1994]. *Thiobacillus ferrooxidans*'ın beş karakteristik özelliği bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kemolitotrofik olmasıdır. Atmosferik oksijen ve karbondioksit varlığında hücresel gelişimi ve enerji ihtiyacı için indirgenmiş inorganik kükürdü ve Fe⁺²'yi kullanır. Bu süreç aşağıdaki gibi gösterilir:



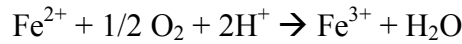
Bir diğer karakteristik özelliği de ototrofik olmasıdır. *Thiobacillus ferrooxidans* CO₂'i hücresel karbon kaynağı olarak kullanır. N ve P gibi nütrientler ile K, Mg, Na, Ca ve CO gibi iz elementler de hücre gelişimi ve sentezi için ihtiyaç duyduğu elementlerdir. *Thiobacillus ferrooxidans* aerobik bir bakteridir. Elektron alıcısı olarak oksijeni kullanır. 20-40°C arasındaki sıcaklıkta yaşadıkları için mezofilik yapıya sahiplerdir. Aynı zamanda asidofilik bir yapısı vardır. 1-4,5 arasındaki pH'larda yaşarlar. Fakat optimum pH 1,5-2,5 arasındır. pH 1,0'ın altında ve 4,5'in üstünde yaşayamazlar [Köseoğlu, 2005].



Şekil 5.12 *Thiobacillus ferrooxidans*'ın çubuk yapısı (a) ve koloni görüntüsü (b) [Lutz, 1990]

Thiobacillus ferrooxidans her yerde bulunur. Cevher yatakları civarından toplanan toprak örneklerinden ya da sıklıkla kömür atığı ya da maden yığını için yapılan asit drenajı bölgelerinden kolayca izole edilebilir [Rzhapishevskaya, 2008].

Thiobacillus'lar renksiz mikroorganizmalardır. Şekil 5.12'de gösterilen *Thiobacillus ferrooxidans*'ın koloni görüntüsündeki kırmızımsı renklerin sebebi, demir üretiminden kaynaklanmaktadır. Bu mikroorganizmaların bünyesindeki demir oksidaz, Fe^{+2} gibi metal iyonlarını metabolize etmelerini sağlar:



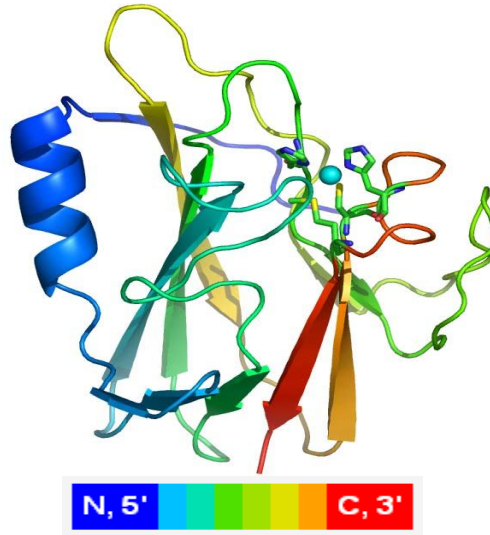
Bakteri, ototrofik olmasının yanı sıra atmosferik azotu fiksleyebilme yeteneğine de sahiptir. İncelenen tüm 15 *Thiobacillus ferrooxidans* türünün azot fiksleme genine sahip olduğu görülmüştür. Bu yüzden diazotrofinin bu bakterilerin genel özellikleri arasında olması muhtemeldir [Rawlings et. al., 1994].

Thiobacillus ferrooxidans'ın azot gereksinimi konusunda eldeki veriler çelişkilidir. Bu bakterinin en az bir suşunun havadaki serbest azotu tespit ettiği bildirilmektedir. Ancak, diğer tüm çalışmalar bu bakterinin amonyum tuzlarına gereksinimini göstermiştir. Öte yandan ortam pH'ının çok asidik olmasının havadaki amonyağın ortamda erimesine sebep olacağı aşıkardır ve hemen her suşun azotsuz besiyerinde en az birkaç jenerasyon üreyebilmesi bu nedene bağlanabilir. Tsuchiya *Thiobacillus ferrooxidans*'ın bir suşu ile azot fiske edebilen, asidofilik, heterotrof, *Beijerinckia lacticogenes*'i birlikte ürettiğinde *Thiobacillus ferrooxidans*'ın simbiyotik olarak azot gereksiniminin *Beijerinckia lacticogenes* tarafından havadaki azot ile karşılayabileceğini göstermiştir [Köseoğlu, 2005].

Demir veya demir iyonlarının oksidasyonu ya da indirgenmiş kükürt bileşiklerinin sülfürik aside dönüşmesi ile enerji açığa çıkar. Bakteri optimum aralık olan pH 1,5-2,5 aralığında asidofiliktir. En iyi büyüme ortamı elektron alıcısı olarak oksijeni kullandığı aerobik şartlardır. Eğer ortamda oksijen yoksa ve elektron vericisi olarak format veya indirgenmiş sülfür bileşikleri kullanılıyorsa, demir iyonları elektron alıcısı gibi davranır. Demir ve kükürtün yanı sıra diğer bileşikleri de oksitleyebilir. Baz-tuz ortamında, CO₂ ve O₂ varlığında ve tek enerji kaynağı olarak H₂ kullanılan şartlarda yetişen ATCC 23270 tür suşı içeren üç *Thiobacillus ferrooxidans* suşu bulunmaktadır. *Thiobacillus ferrooxidans*'ın demir ortamında

UO₂'nin direk oksidasyonu ile yetiştirildiğini ve bunun bir molibden oksitleme enzimi ile olduğunu gösteren çalışmalar da literatürde bulunmaktadır.

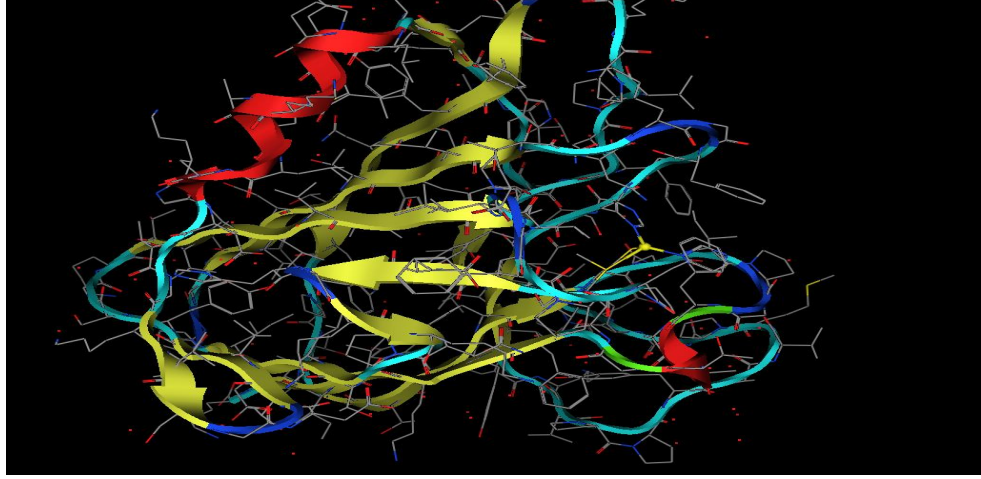
Şekil 5.13'de *Thiobacillus ferrooxidans*'ta bulunan rusticyanin'in ayrıntılı gösterimi verilmiştir. Şekildeki renk skalasında da görüldüğü gibi şeritin mavi ile gösterilen kısımları proteinlerin amino uçları ve nükleik asitlerin 5' uçlarıdır. Proteinlerin karboksi uçları ve nükleik asitlerin 3' uçları ise kırmızıdır. Bu iki değer arasındaki uçlar derecelerine göre renklendirilmiştir. Şekildeki yuvarlak yapı ise rustisiyaninin bünyesindeki bakırı göstermektedir. Barrett ve ark.'nın yaptığı çalışmada *Thiobacillus ferrooxidans*'ın yapısında bulunan ve yüksek redoks potansiyeline sahip olan rustisiyaninin ve bünyesindeki mavi bakırın kristal yapısını modellemiştir. Yaptıkları kuantum kimyasal modelleme ve hesaplamalar sonucunda Cu (II)'in redoks potansiyelini 400 mV olarak bulmuşlardır. Bu değer rustisiyaninin redoks potansiyelinden daha yüksektir [Barrett et al., 2006].



Şekil 5.13 *Thiobacillus ferrooxidans*'ta bulunan rusticyanin'in yapısı
[www.liv.ac.uk]

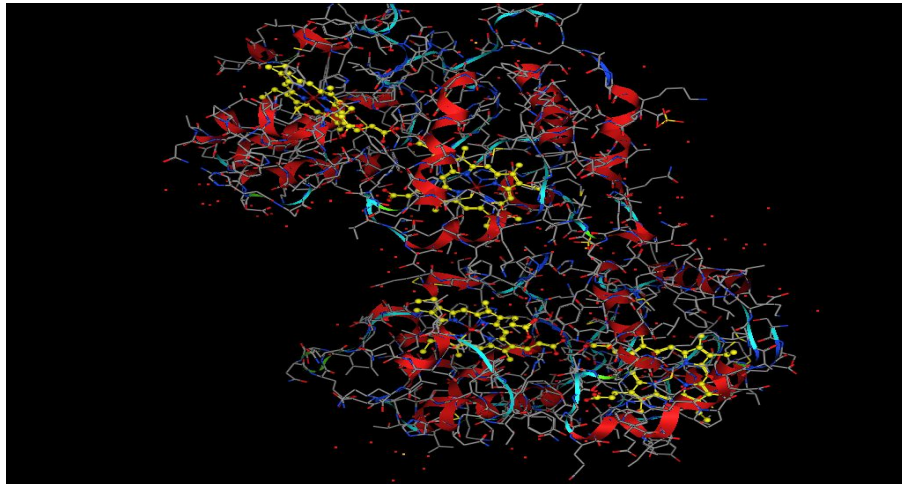
Thiobacillus ferrooxidans izolatlarının çoğunun besin ihtiyaçları az seviyededir. Asitli suyun içindeki demir pirit örneğinin yetişmesini desteklemek için havalandırmak yeterlidir. Pirit enerji kaynağı ve gerekli iz elementleri sağlar; hava karbon, azot ve oksijeni sağlar; asitli çözelti ise büyüme ortamını oluşturur.

Şekil 5.14'de *Thiobacillus ferrooxidans*'ta bulunan rusticyanin'in biyolojik yapı modellemesi bulunmaktadır. Şekilde atomlar çubuk şeklinde gösterilip renklendirilmiştir. Karbon atomları gri, oksijen atomları kırmızı, azot atomları mavi, kükürt atomları sarı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.14 *Thiobacillus ferrooxidans*'ta bulunan rusticyanin'in biyolojik yapı modellemesi [Barrett et al., 2006]

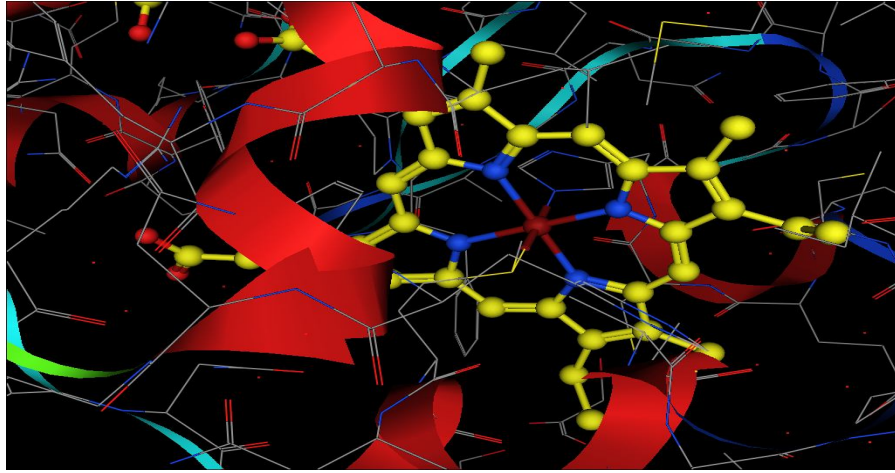
Eşsiz fizyolojisinin yanı sıra *Thiobacillus ferrooxidans* bio-madencilik uygulamalarında kullanıma uygun diğer özelliklere de sahiptir. Bunlardan biri yüksek konsantrasyonlardaki metalik ve diğer iyon ortamlarında iç dirence sahip olmasıdır. Örneğin bakterinin Zn^{2+} (120 g/l), Ni^{2+} (72 g/l), Co^{2+} (30 g/l), Cu^{2+} (55 g/l), U308 (12 g/l) ve Fe^{2+} (160 g/l) içeren ortamlarda yetişebildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Başka bir özelliği ise olumsuz büyüme koşulları ile karşılaştığında organizmanın olağanüstü bir şekilde uyum sağlayabilmesidir. Daha önceden hassas olan suşların arsenik ve bakırın yüksek konsantrasyonlarında, optimum pH değerinin altındaki ortama ayak uydurabilmişlerdir. Abergel et. al., (2003) yaptıkları çalışmada ise rustisiyanin ve sitokrom-c'nin arasındaki elektron transfer mekanizmasını incelemişlerdir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15 *Thiobacillus ferrooxidans* c(4)-sitokrom yapısı (a)

Adaptasyon mekanizması, muhtemelen seçilen şartlarda avantajlı mutasyonların gerçekleşmesi ile olmaktadır. Schrader and Holmes, (1988) bakterinin zorlu ortamlarda hızlı adaptasyonuna katkıda bulunan diğer mekanizmaların olabileceğini ileri sürmüştür.

Şekil 5.16'da *Thiobacillus ferrooxidans* c(4)-sitokrom yapısı verilmiştir. Porfirin halkası denen bu yapının merkezinde demir atomu (koyu kırmızı) bulunmaktadır. Demir atomuna bağlı halde azot atomlarını görmekteyiz (mavi). Uçlardaki azot atomları ise, karbon atomları (sarı) ile birleşip c(4)-sitokrom yapısını oluşturmuştur. Uçlardaki karbon atomlarına ise, oksijen atomlarının (kırmızı) bağlandığını görmekteyiz.



Şekil 5.16 *Thiobacillus ferrooxidans* c(4)-sitokrom yapısı (b)

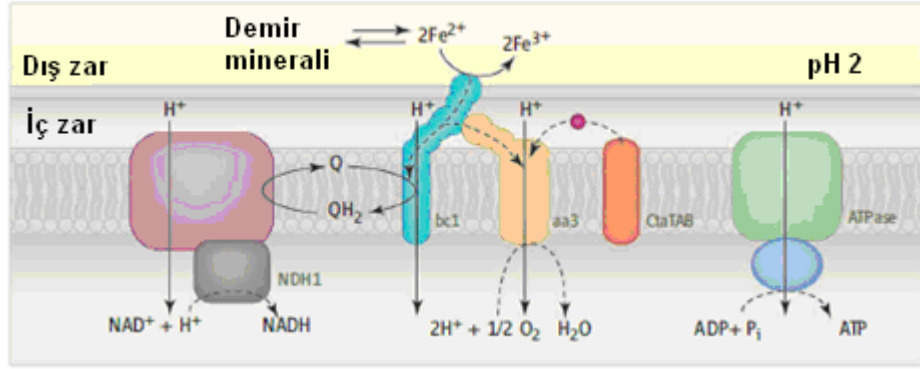
Thiobacillus ferrooxidans izolatların tümü, genetik olarak birbirine benzer [Rawlings et. al., 1994]. Harrison, (1984) çok sayıda *Thiobacillus ferrooxidans* suşu üzerine sistematik bir çalışma yapmıştır ve bu çalışmanın sonucunda DNA'larının G+C içeriğinin 55-65 mol% aralığında olduğunu bulmuştur.

5.5.1 Fe²⁺ Oksidasyon Mekanizması

Diğer *Thiobacillus* türlerinden farklı olarak *Thiobacillus ferrooxidans* ihtiyacı olan enerjiyi yalnızca indirgenmiş sülfür bileşiklerinin oksidasyonundan elde etmez. Fe²⁺'yi oksitleyebilme özelliğine de sahiptir. Böylelikle enerji metabolizmalarını hem indirgenmiş sülfür bileşiklerinin hem de Fe²⁺'in oksidasyonu

ile yürütürler. Hücre için gerekli olan ATP'yi üretmek için bazı inorganik bileşiklerin oksidasyonu ile elde ettiği enerjiyi kullanırlar.

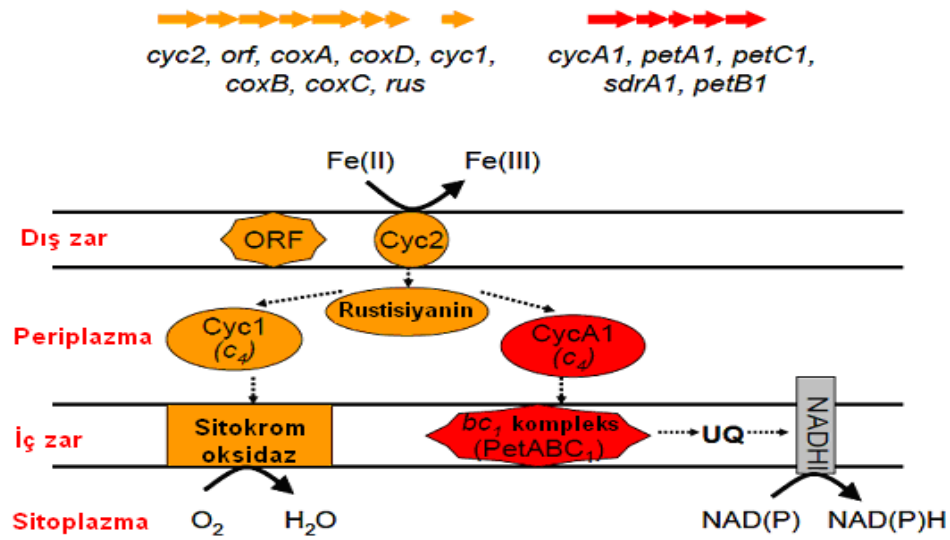
Şekil 5.17'de *Thiobacillus Ferrooxidans*'ın Fe^{+2} oksidasyon zinciri gösterilmiştir. Şekilde de gösterildiği gibi elektronlar rustisiyanin yardımı ile hücre dışındaki Fe^{+2} 'den sitokrom c'ye taşınır. Rustisiyanin, *Thiobacillus ferrooxidans*'ın bünyesindeki proteinin %5'ine kadar olan bir kısmını bünyesinde bulunduran mavi bakır içeren bir proteindir. Rustisiyanin, burada ilk elektron alıcısıdır ve hücre Fe^{+2} 'ye maruz kaldığında indirgenir. Hücre zarının dış yüzeyinde elektronlar sitokrom a1'e transfer olur. Daha sonra indirgenmiş sitokrom c hücre zarının dış yüzeyi ile birleşir. İndirgenmiş sitokrom a1 ise elektronlarını su ile hücreye gelen moleküler oksijene verir.



Şekil 5.17 *Thiobacillus Ferrooxidans*'ın Fe^{+2} oksidasyon zinciri (a) [Newman, 2010]

Hücre yüzeyinde Fe^{+2} 'nin oksidasyona uğraması ile elektronlar moleküler oksijene geçer. Protonlar ise, hücre dışına atılır. Hücre dışındaki Fe^{+3} 'ün hidrolizi ile dışarı atılan protonlar birleşerek proton gradyentini geliştirir. Hücre zarında proton kanalları bulunmaktadır. Protonların bu kanallar dışında hücre içine geçme ihtimali yoktur. Protonlar bu kanallardan geçerken, ATPaz ile ADP ve inorganik fosfattan ATP sentezleyebilecek enerji ortaya çıkar. Bakterinin 1 mol karbonu özümsemesi için 18,5 mol Fe^{+2} 'yi okside etmesi gerekmektedir. Hücrenin bu miktardaki karbonu %100 verimle kullanabilmesi için 500,2 kJ enerjiye ihtiyacı vardır. Buradan da anlaşılmaktadır ki, *Thiobacillus ferrooxidans* demir oksidasyonu ile elde ettiği enerjiyi %100 verimle kullanamaz. Literatürdeki verim değerleri %3,2-30 arasında değişmektedir. Yani *Thiobacillus ferrooxidans*, gelişimi için gerekli olan enerjiyi elde etmek için çok miktarda demiri oksitlemelidir [Rzhapishevska, 2008].

Enerjisini Fe^{+2} iyonlarını Fe^{+3} 'e oksitleyerek elde eder. Elektron alıcısı olarak moleküler oksijeni kullanır. Bu organizmadaki enerji iletiminin ilk adımı bilinmeyen bir protein çiftinin sitokrom c552'ye indirgenmesi ile katalize edilir. Bu ilk adımda kullanılan proteinin Iro proteini olduğu ileri sürülmektedir. Fakat Iro proteininin elektron transfer mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir. İkinci adımda sitokrom c552 elektronlarını sitokrom c oksidaz yoluyla moleküler oksijene iletir. Bir mavi bakır proteini olan rustisiyanin indirgenerek Fe^{+2} 'nin oksidasyonunda görev alır. Şekil 5.18'de *Thiobacillus Ferrooxidans*'ın oksidasyon zinciri gösterilmiştir.



Şekil 5.18 *Thiobacillus Ferrooxidans*'ın Fe^{+2} oksidasyon zinciri (b) [Rawlings et. al., 1994].

Iro proteini genellikle elektron transferini sağlayan demir sülfür proteinlerinin (HiPIP) yüksek redoks potansiyelinin bir üyesidir. Yığın halindeki küçük proteinler formundaki HiPIP'ler genellikle mor fototrofik bakterilerden izole edilmiştir. Bu yığınlar $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$ ve $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{3+}$ arasında bir elektron reaksiyonuna uğrar. HiPIP'ler +50 ila +450mV aralığında redoks potansiyeline sahiptirler. Rhodospirillum salinarum iso-2 HiPIP dışındaki tanımlanmış birçok HiPIP monomeriktir. Rhodospirillum salinarum iso-2 HiPIP ise tetramerdir. Farklı kaynaklardan sağlanan birçok HiPIP proteininin moleküler yapısı X-ışını kristalografisi ya da NMR ile çözülmüştür [Zeng J. ve ark, 2007].

5.5.2 *Thiobacillus ferrooxidans*'ın Moleküler Genetiği

Thiobacillus ferrooxidans endüstriyel maden işlemede kullanımı ve sıra dışı fizyolojisi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. *Thiobacillus ferrooxidans*'ın metal çıkarılmasında en önemli katkısı sülfür içeren minerallerdeki çözünmeyen metal sülfürleri (bakır, kurşun, çinko ya da nikel gibi) çözünebilir metal sülfatlara dönüştürmesidir. Direkt ya da dolaylı olarak bakteriyel etki ile büyük oranda iyileşme gösteren üç metal bakır, uranyum ve altındır.

Endüstriyel biyo-filtreleme işlemleri steril şartlar altında yapılmamaktadır ve bunun sonucu olarak nadiren saf bir kültür olarak yetişebilmektedir. Birçok ticari biyo-filtreleme işlemleri *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* içerebilen asidofilik, kemolitotropik bakteriler ve *Acidiphilium* geninde bulunan asidofilik heterotropik bakterilerin bulunduğu yüksek oranda asidofilik, kemolitotrofik ortamlarda gerçekleşmektedir. *Thiobacillus ferrooxidans* bu ortamın en önemli üyesi olarak kabul edilmesine rağmen, karışık kültür bakteri ortamları maden ayrıştırma işlemleri için yalnızca *Thiobacillus ferrooxidans* kullanılan işlemlerden daha verimli olmaktadır. Yukarıda adı geçen bakterilerin hepsi mezofiliktir ve bu nedenle metallerin endüstriyel biyooksidasyonu kontrol edilebilirse 45°C'nin altındaki sıcaklıklara taşınabilir.

45°C'nin üstündeki sıcaklıklarda, bakterilerin diğer türlerinden bazıları arasında, orta derecede termofilik "*Thiobacillus TH*" suş içerenler ve çeşitli *Sulfobacillus* türleri baskındır. Daha yüksek sıcaklıklarda bile, *Sulfolobus* ve *Acidianus* türleri gibi son derece termofilik arkeobakteriler bulunur. Bu bakteri grupları da çeşitli madenlere hızla atakta bulunabilmektedir [Rawlings et. al., 1994].

c-tipi sitokromların farklı elektrot potansiyellerinde elektronunu elektrotlara aktarması bilinen bir tartışma konusudur. Fakat asıl önemli soru elektrottan elektron alıp alamayacağıdır. c-tipi sitokrom kullanılarak katı elektron alıcılarından elektron koparmak doğada özellikle kemolitotropik demir (II) ve kükürt oksidasyonunun baskın mikrobiyal aktiviteler olduğu maden drenajı gibi asitli ortamlarda yaygın olarak bilinen bir süreçtir. Çoğunlukla oksidasyon süreci Fe(II), S⁰ ya da S⁻²'nin elektron vericisi ve oksijenin de elektron alıcısı olarak kullanıldığı oksik/anoksik ara yüzeylerde meydana gelir. Örneğin *Thiobacillus ferrooxidans*'ın c-tipi sitokrom

Cyc2 dış zarında da görüldüğü gibi elektronlar direk olarak Fe^{+2} 'den alınır. Daha sonra bu protein oksijen indirgenmesi ile elektronlarını bir elektron taşıma zincirinden geçirir.

Şimdiye kadar c-tipi sitokromdan elde edilen en yüksek redoks potansiyel saflaştırılmış Cyc2'nin potansiyelidir (+0,560 V). Son zamanlarda Jeans ve ark. demir (II) oksidasyon ortamında bol miktarda bulunan bir sitokrom bulmuşlardır (Cyt572). Doğal olarak gerçekleşen bu elektron alım süreçlerine c-tipi sitokromların dahil olduğunu da düşünürsek c-tipi sitokromların biyokatotlar için önemli olduğu ortaya çıkmaktadır [Rosenbaum et al., 2011].

5.5.3 *Thiobacillus Ferrooxidans*'ın MYH'lerde kullanımı

Yakıt hücreleri sisteme yakıt ve oksidan beslemesi yapıldığı sürece kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. Yakıt hücresi sistemlerinde bileşenlerin oksitlenme ve indirgenme reaksiyonları elektrot yüzeyinde direk olarak gerçekleştiğinden, içten yanmalı motorlardaki verim düşüklüğü de azaltılmış olur. Mikrobiyolojik yakıt hücreleri organik bileşiklerin organik madde atıklarının karbonhidrat içeriğindeki mikrobiyal katalitik özelliğini kullanarak enerji üretebilen sistemlerdir. Karbonhidratların bünyelerinde bolca enerji depolanmıştır ve tarım sektöründeki atık biyokütle, kentsel atıklar ve mısır gibi bitkilerde başta olmak üzere çeşitli kaynakların bünyesinde bulunur. Karbonhidratlardaki enerjiyi kullanılabilir formlara dönüştürmenin farklı yolları etanol ve hidrojenin dönüştürülmesi ile olmaktadır. Fakat bu yöntemler çok adımda gerçekleşmez ve teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşmaktadır.

Şekerin direk olarak elektrik enerjisine dönüştürülmesi için alternatif bir yöntem de bulunmaktadır. Katalizör olarak geçiş metallerinin kullanıldığı yakıt hücreleri karbonhidratlardan elektrik üretme amaçlı kullanılamaz. En uygun yaklaşım sistem içinde mikroorganizmaların kendi yaşam prosesleri sırasında ya da fermentasyon sırasında şeker oksidasyonunun katalizledikleri mikrobiyolojik yakıt hücrelerini karbonhidratlardan direk elektrik üretmek için kullanmaktır. Bakteriler anottaki organik maddeyi oksitlerler ve elektronlar bir dış devre yardımı ile katoda gönderilirken akım elde edilmiş olur. İlginçtir ki, MYH'ler hem atık suları arıtma

prosesi işlerken hem de elektrik üreten sistemler olmaları dolayısı ile umut vadeden sistemler olarak görülmektedir.

Laktat, fruktoz ölçümünde ve BOİ'nin analiz edilerek saptanmasında da biyosensör olarak kullanılabilirler. MYH'ler aynı zamanda okyanus dibi gibi uzak ve pillerin kullanılamayacağı yerlerde kullanılmak için alternatif teşkil etmektedir. Organik maddeleri kullanarak kendi çalışma güçlerini üretebilen gastrobotlar olarak adlandırılan akıllı makineler de geliştirilmiştir.

MYH'ler bakteriden elektroda elektron taşıma mekanizmalarına göre iki gruba ayrılırlar. Medyatörlü MYH sistemlerinde, sisteme elektron transferini gerçekleştirmek üzere elektron taşıyıcıları, diğer adıyla medyatörler eklenir. Çoğu toksik kimyasallar olan medyatörlerin yüksek konsantrasyonda kullanılmaları gerekmektedir. Fakat bu durum, büyük ölçekli sistemlerde kullanımını zorlaştırmaktadır. Organik atık sulardan elektrik üretimi amaçlı medyatörsüz MYH'lerinin kullanımı umut vaat etmektedir. *Shewanella*, *Rhodospirillum rubrum* ve *Geobacteraceae*, fermantatif bakteri türleri olan *Clostridium butyricum* gibi metal indirgeme bakterilerinin kullanımı ile bu sistemler medyatörsüz olarak da kullanılabilir. Metal indirgeme bakterilerinin; dış zarlarındaki elektrokimyasal olarak aktif redoks enzimlerini kullanarak, elektronlarını direk anota transfer ettiklerine inanılmaktadır. MYH'lerden üretilen güç genellikle aşılama, besin çeşidi ve reaktöre göre değişim göstermektedir. Üretilen güç aralığı, 1-3600 mW/m²'dir. Mikrobiyolojik katot bölmesinin besin suyunda bulunan demir sülfat elektron alıcısı görevi görür. Mikroorganizmalar tarafından sürekli yenilendiği için bölmedeki çözelti temiz kalır.

Kullanılan metal oksidasyon bakterilerinden bir tanesi de, *Thiobacillus ferrooxidans*'tır. Grafitin elektrot olarak ve *Thiobacillus ferrooxidans*'ın katotta redoks bakterisi olarak kullanıldığı bir çalışmada açık devre potansiyelinin 0,74 V'a kadar çıktığı gözlenmiştir. 23 A/m³ akım yoğunluğunda güç yoğunluğu ise 6,61 W/m³ değerine kadar çıkmıştır [Prasad et al., 2006].

Heijne et. al., (2007)'un *Thiobacillus ferrooxidans*'ı MYH sisteminde kullandığı bir başka çalışmada ise akım yoğunluğu 4,4 A/m² iken 1,2 W/m²'lik güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu sonuç yine Heijne et. al.'un demir oksidasyon

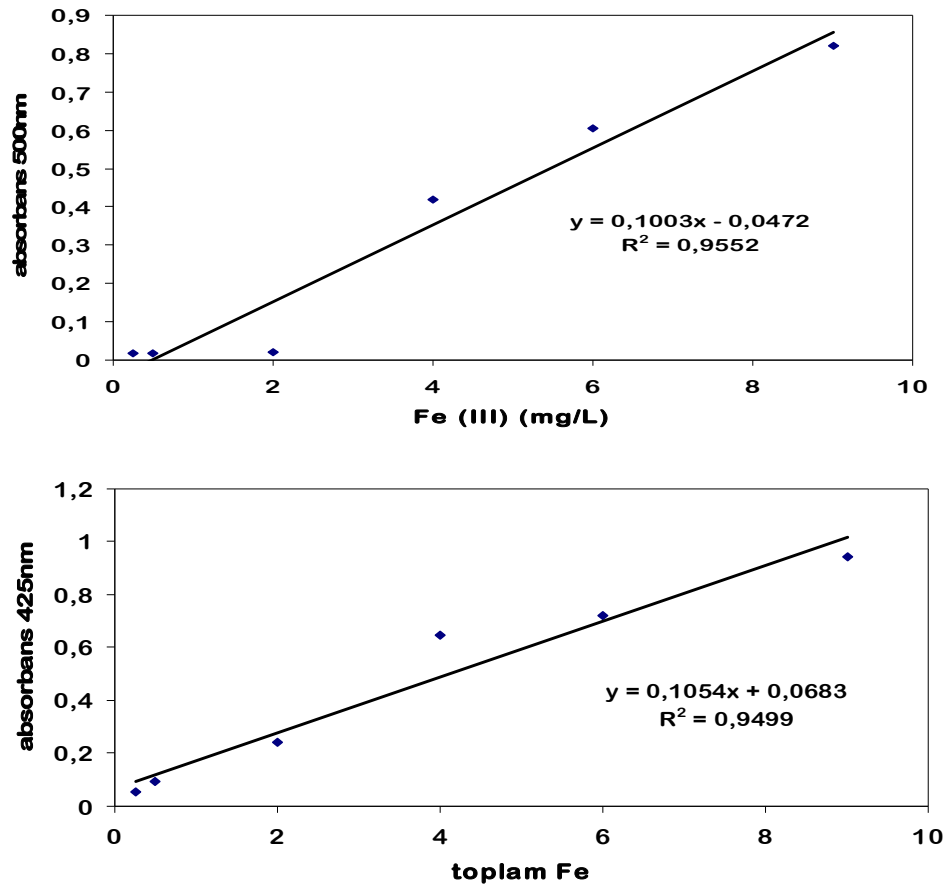
mekanizmasını kullanmadıkları bir başka çalışmada elde ettikleri güç değerinden %38 daha fazladır.

5.5.4 Demir analizi

5-sulfosalicylic asitin (SSA) asidik ortamda Fe^{+2} iyonları ile kırmızı renkli bir bileşik ve demir iyonları ile sarı renkli bir bileşik oluşturduğu bilinmektedir. Lurie, (1984), SSA ile Fe^{+3} ve toplam demir tayini için nispeten basit bir yöntem tanımlamıştır.

Bu yöntemde her iki demir formu için ayrı birer adım uygulanarak analiz yapılmaktadır. Lurie, (1984) tarafından önerilen yöntem tipik bir atık su analizi için tasarlanmıştır.

Kalibrasyon için $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kimyasalı kullanılmıştır. 1-20 mg/L Fe^{+2} konsantrasyon aralığı için kalibrasyon yapılmıştır. 200 mg/L Fe^{+2} içeren stok $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden 0,25; 0,5; 2; 4; 6; 9 mL alınarak balon jöjelere konmuştur. Her bir kap 97 mL' distile su ile doldurulmuştur.



Şekil 5.19 Fe^{+3} ve Toplam Demir Kalibrasyon Eğrileri

Daha sonra bu kaplara, 3 mL %10 SSA ilave edilip karıştırılmıştır. 500 nm'ye ayarlanmış GBC marka UV-Spektrofotometrede distile su ile ve tüm reaktiflerin eklenmesi ile hazırlanmış şahide karşı okunmuştur.

Toplam demir ölçümü için ise, SSA eklenip ölçüm yapılmış çözeltilere 3 mL amonyak eklenerek 425 nm'ye ayarlanmış UV-Spektrofotometrede distile su ile ve tüm reaktiflerin eklenmesi ile hazırlanmış şahide karşı okunmuştur. Okunan değerler grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Şekil 5.19'da Fe^{+3} ve toplam demir kalibrasyon eğrileri görülmektedir.

5.5.5 Poliüretan Köpüğün Hazırlanması

Poliüretan köpüğün hazırlanması için, Hypol 2002'den 83,3 g alınmış ve 100 mL saf su eklenerek köpük oluşuncaya dek hızlıca karıştırılmıştır. Daha sonra, 60°C'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Köpük küçük parçalara ayrılarak, H_2SO_4 'de bekletilip, sülfonlandıktan sonra demir oksidasyon kolonuna eklenmeye hazır hale getirilmiştir.

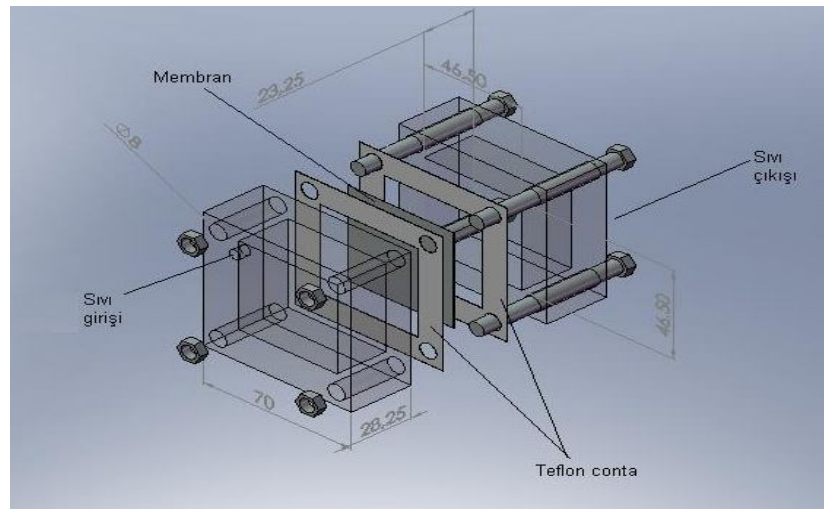
5.5.6 MYH Uygulaması

Bu çalışmanın amacı, redoks çifti olan Fe^{3+}/Fe^{2+} 'nin katodik medyatör olarak kullanım performansını ölçmektir. Ayrıca anot ve katot katalizör malzemesi olarak sputter tekniği ile çok daha düşük miktarlarda ($22 \mu g/cm^2$) kaplama yapılmış Pt kullanarak sistem performansı ölçülmüştür. Redoks çifti olarak, Fe^{+3}/Fe^{+2} 'nin kullanılmasının başlıca 3 sebebi: karbon elektrotlarda çabuk reaksiyona girebilmesi, standart potansiyelinin yüksek olması (düşük pH'da Fe^{+3} ve Fe^{+2} 'nin eşit konsantrasyonlarında +0,77V vs. NHE) ve (+850)-(+950mV) gibi yüksek potansiyellerde Fe^{+2} 'nin biyolojik olarak Fe^{+3} 'e elektron alıcısı olarak oksijen kullanımı ile oksitlenebilir olmasıdır.

Sistemde her iki tarafta da elektrot olarak, yüzeyine $22\mu g/cm^2$ yükünde Pt kaplanmış karbon kağıdı kullanılmıştır. Anotta anot bakterisi olarak karışık kültür anaerobik bakteri kullanılmıştır. Katotta ise, demir oksitleyici bakteri olarak *Thiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Anot ve katot iyon değiştirici Nafyon membranla birbirinden ayrılmıştır. Deneyler sırasında MYH katotunda Fe^{+3}

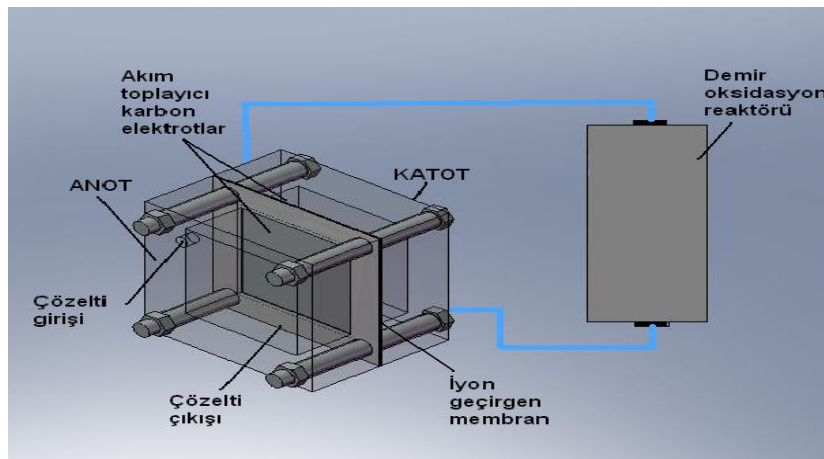
indirgenmesi gerçekleşirken katot reaktöründe ise, aynı esnada Fe^{+2} oksidasyonu gerçekleşecektir.

3 boyutlu çizim programı olan Solid Works '08 ile çizilmiş olan hücre tasarımı, Şekil 5.20'deki gibidir. Mikrobiyolojik yakıt hücresinin dış haznesi pleksiglastan yapılmıştır. Yakıt hücresinin iç hacmi, $100,54 \text{ cm}^3$ 'tür. Bu iç hacim anot ve katot olmak üzere iki eşit parçaya bölünmüştür. Anot ve katot arasına membran elektrot düzeneği (MEA) yerleştirildikten sonra teflon contalarla sızdırmazlığı sağlanarak iki bölme civatalar yardımı ile birleştirilmiştir.



Şekil 5.20 MYH Tasarımı

Şekil 5.21'de gösterilen tasarımdaki demir oksidasyon reaktöründe Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} 'e dönüşümü gerçekleşmektedir. Katot bölgesinde sürekli bir sirkülasyon gerçekleşmektedir.



Şekil 5.21 Demir Oksidasyon Reaktörü eklenmiş MYH Tasarımı

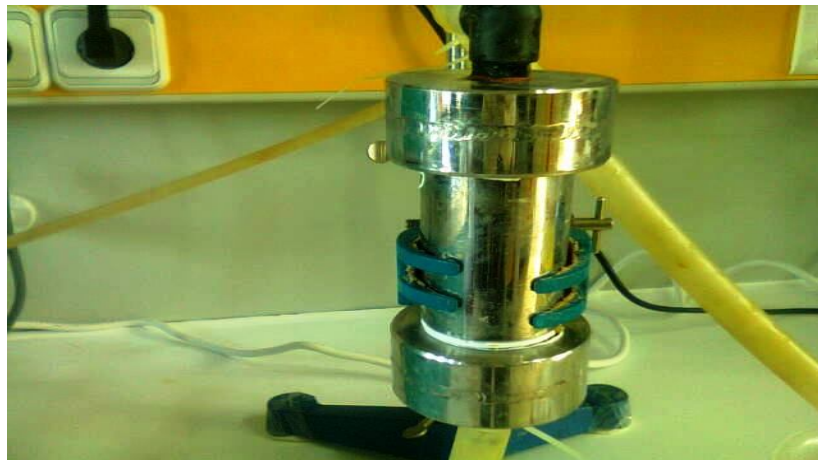
Reaktörde yükseltgenen demir iyonları yakıt hücresinin katot bölgesine gelerek burada tekrar Fe^{+2} haline dönüşmektedir. Bu reaksiyon dış devre aracılığı ile anottan katoda geçiş yapan elektronlar aracılığı ile gerçekleşmektedir.

Sistemde katot bakterisi için reaktör kullanılmıştır. Reaktörün içerisindeki sülfonlanmış polimer parçacıkların üzerinde biyofilm oluşturularak demir oksidasyon reaksiyonu bu bölgede gerçekleşecektir.

Şekil 5.22, 5.23, 5.24 ve 5.25’de deney için kurulan MYH sisteminin fotoğrafları görülmektedir. Şekil 5.25’deki elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği potansiyostat cihazı CHI Model 800B’dir. Sistemin pH’ı, açık devre potansiyeli ve döngüsel voltametri grafikleri düzenli olarak ölçülmüştür.



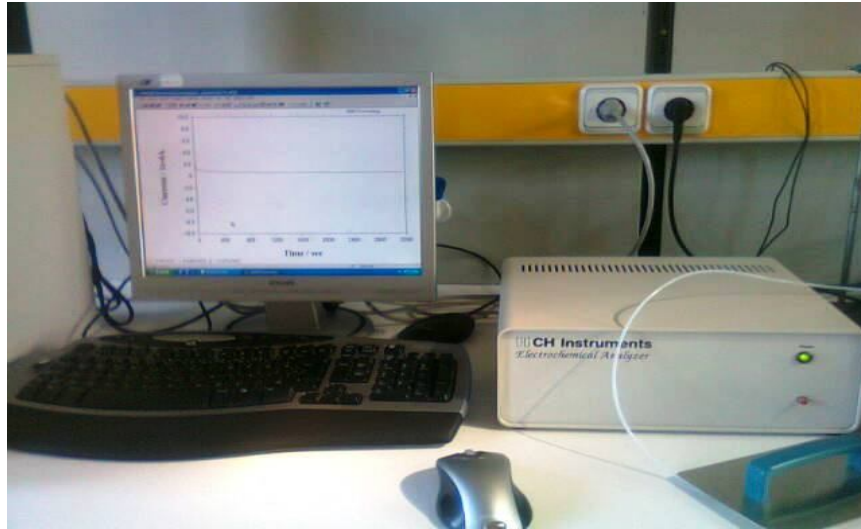
Şekil 5.22 MYH pleksiglas hücre



Şekil 5.23 MYH demir oksidasyon reaktörü



Şekil 5.24 Reaktörün bağlı olduğu MYH düzeneği



Şekil 5.25 Elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı potansiyostat cihazı

Sistemin anot bölmesinde 15 mL homojenleştirilmiş karışık kültür anaerobik mikroorganizma kullanılmıştır. Anot beslemesi için sodyum asetat, glikoz ve sakaroz kullanılarak farklı besinlerin hücrenin elektrokimyasal performansına etkileri denenmiştir. Anot bölmesine günde, 1 g/L olacak şekilde besin takviyesi yapılmıştır. Ayrıca, 4 günde bir 1 mL nutrient çözeltisi anota eklenmiştir (4,31 g/L NH_4Cl , 5,39 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 4,31 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 54 mg/L FeCl_3) [Heijne et. al, 2006].

Katotta ise, *Thiobacillus ferrooxidans* kullanılmıştır. Katot ilk çözeltisi demir (II) sülfat ile hazırlanmıştır. Daha sonra, düzenli aralıklarla beslemesi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi Murgul Bakır

İşletmeleri drenaj suyundan izole edilerek elde edilmiştir. Bakteri için besiyeri olarak 9K besiyeri seçilmiştir. 9K besiyerinin bileşimi; 3 g/L (NH₄)SO₄, 0,5 g/L MgSO₄.7H₂O, 0,5 g/L KH₂PO₄, 0,1 g/L KCl, 0,01 g/L Ca(NO₃)₂'dir. Drenaj suyu % 10 oranında 9K besiyerine ekilmiş pH'ı 2'ye ayarlanmıştır.

Aktivasyon için hazırlanan çözelti inkübatörlü çalkalayıcıda 200 rpm'de inkübasyona bırakılmıştır. Fe⁺² konsantrasyonu ve renk değişimi, günlük olarak izlenmiştir. Örnekler, 4 gün sonrasında sarı renkten kırmızı-kahverengi renge dönüşmüştür.

MYH sistemine eklenmeden önce *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisi 33 g/L Fe₂SO₄.7H₂O ortamında standart nutrientler (0,4 g/L (NH₄)₂SO₄, 0,4 g/L KH₂PO₄ ve 0,4 g/L MgSO₄, pH 2 için H₂SO₄) eklenerek yetiştirilmiştir [Heijne et. al., 2007]. Aktif bakterinin bulunduğu çözelti, içinde biyofilm yüzeyi oluşturma amaçlı poliüretan köpük bulunan reaktöre eklenmiştir. Sisteme hava verilerek çözelti reaktörde sürekli sirküle edilmiştir. Bu sırada demir analizleri yapılarak Fe⁺² iyonlarının Fe⁺³ iyonlarına dönüşümü kontrol edilmiştir. Demir iyonlarının dönüşümü tamamlandıktan sonra, reaktördeki Fe⁺³ iyonlarının bulunduğu çözelti MYH'nin katot bölmesine geçirilmiştir. Katottaki indirgenme reaksiyonu yine, yapılan demir analizleri ile kontrol edilmiştir. Bu esnada sisteme sürekli hava verilmiştir. Yine dört günde bir, 1 mL nutrient katot bölmesine eklenmiştir.

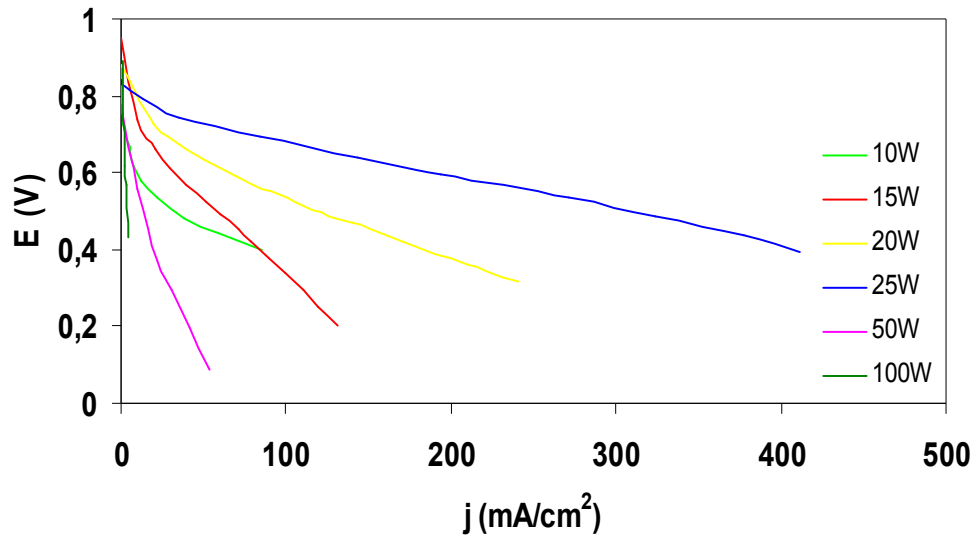
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 Magnetron Saçtırma Yöntemi ile Kaplanmış Pt Katalizör Performans Sonuçları

İnce film Pt kaplamalar BesTec 222 UHV Sputter Sistemi kullanılarak dc magnetron saçtırma yöntemi ile argon plazma ortamında yapılmıştır. Argon gazı kullanılarak $1,5 \times 10^{-3}$ mbar basınçta kaplama yapılmıştır. Kaplama malzemesi ve altlık arasındaki mesafe 50 mm'ye ayarlanmıştır.

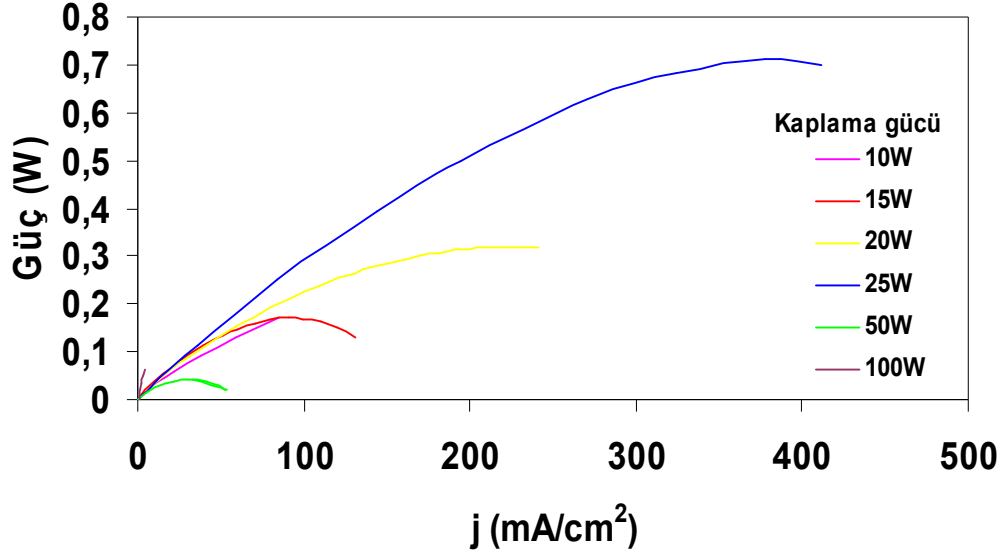
Katalitik tabaka olarak kullanılan Freudenberg I3C1, ince mikro gözenekli Vulcan-XC 72 karbon tozu ile kaplanmış ticari hidrofobik bir karbon kağıdıdır. Magnetron saçtırma yöntemi ile I3C1 altlık üzerine $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt yükü ile kaplanmış örnekler 6 farklı güç uygulanarak hazırlanmıştır. Uygulanan güce göre Pt partikül boyutu değişmektedir.

Bu çalışmada 10 W, 15 W, 20 W, 25 W, 50 W ve 100 W olmak üzere 6 farklı güç uygulanarak örneklerin partikül boyutunun değişimi ile aktif yüzey alanı ve performans değişimleri incelenmiştir. Şekil 6.1'de her bir örnek için elde edilmiş polarizasyon eğrileri verilmiştir. En yüksek akım değerine 25 W kullanılarak Pt kaplaması yapılan örnek ile ulaşılmıştır.



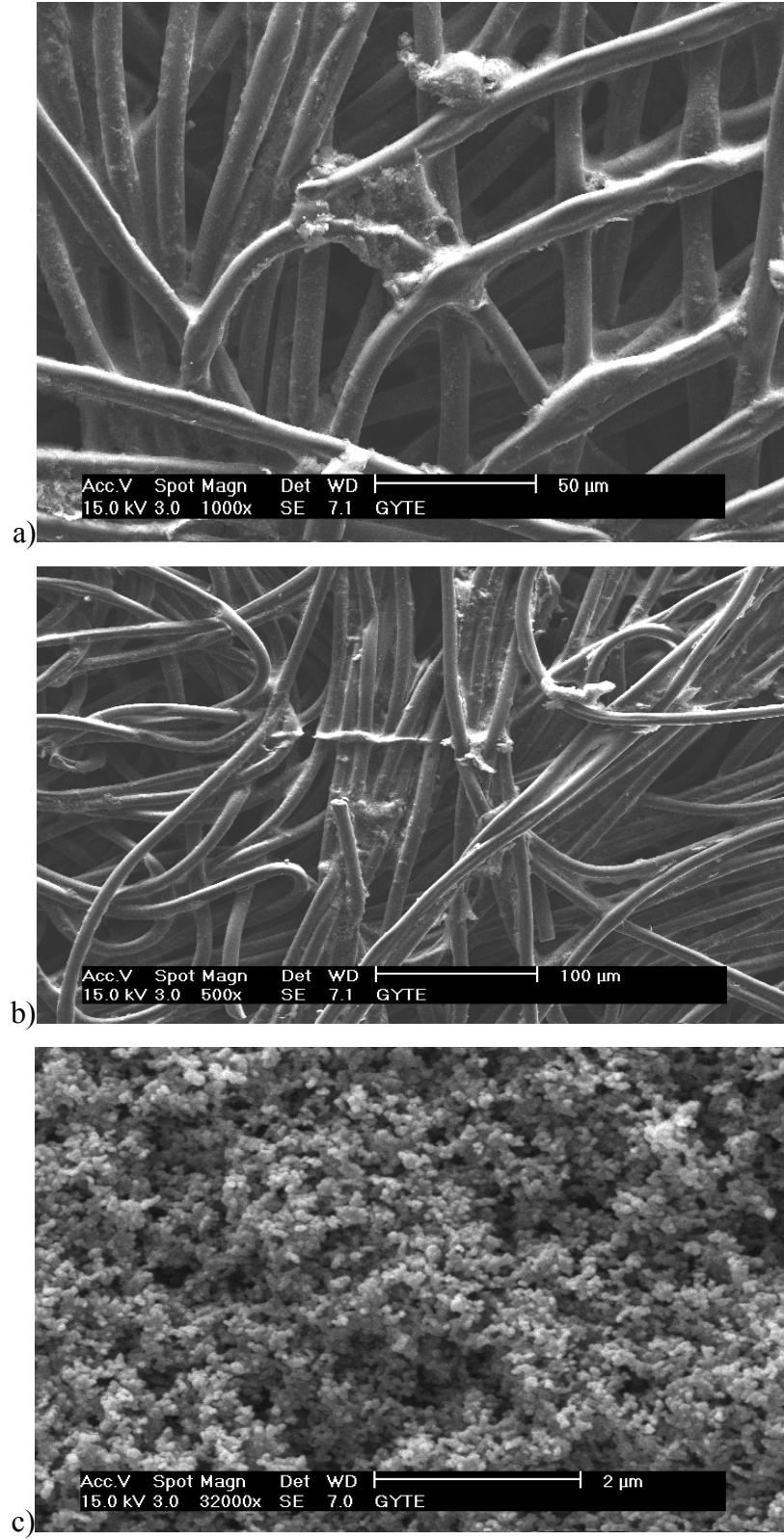
Şekil 6.1 Test örneklerinin Yakıt Hücresi Test Sisteminde elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 6.2’de ise örneklerin yakıt hücresinde kullanımıyla elde edilen Güç-Akım yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi en yüksek güç değerine yine 25 W güç kullanarak katalizör kaplanmış örnek ulaşmıştır. Burada ulaşılan en yüksek güç değeri 0,7 W’tır.



Şekil 6.2 Farklı güçlerle kaplanmış örneklerden elde edilen Güç-Akım yoğunluğu eğrileri

Bu eğrilere göre en yüksek akım yoğunluğuna ulaşan örnek 25 W güç uygulanarak kaplanmış katalizördür. Bu örneğin akım yoğunluğu değeri 415 mA/cm²'dir. Ardından 250 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşan 20 W güç ile kaplanmış örnek gelmektedir.



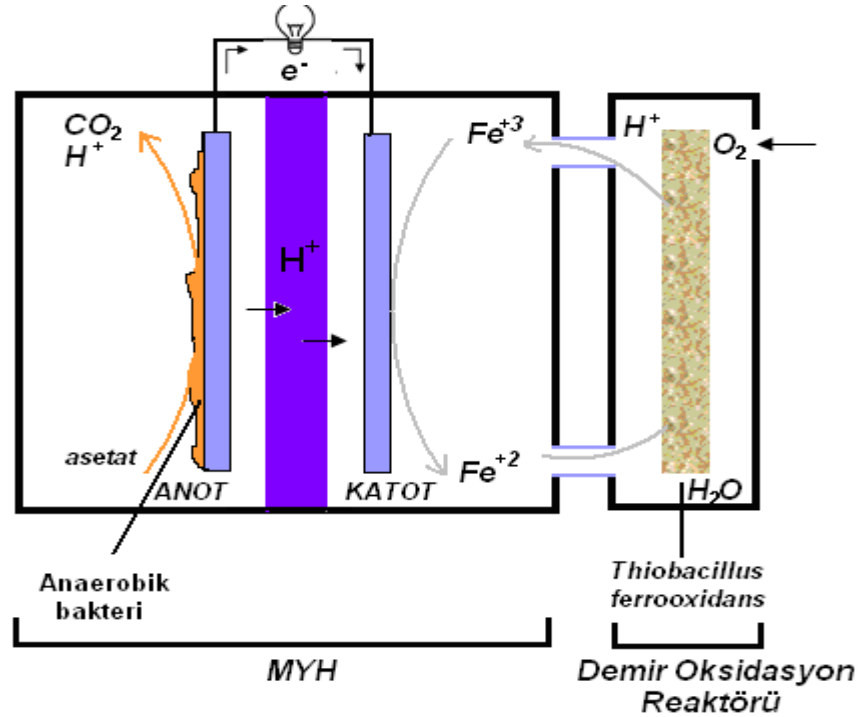
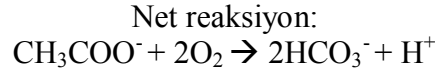
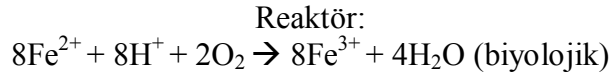
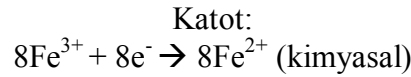
Şekil 6.3 Freudenberg I3C1 gaz difüzyon tabakası üzerine kaplanmış $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt katalizörün SEM görüntüleri; (a) 1000x), (b)500x), (c) 32000x)

Magnetron saçırma yöntemi ile Freudenberg I3C1 hidrofobik gaz difüzyon tabakası üzerine $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplanmış elektrotların farklı mesafelerden alınmış

SEM görüntüleri Şekil 6.3’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi katalizör, karbon gaz difüzyon tabakası üzerine homojen bir şekilde kaplanmıştır.

6.2 Katot Bakterisi Olarak *Thiobacillus ferrooxidans* Kullanılan MYH Sistemi Performans Ölçümleri

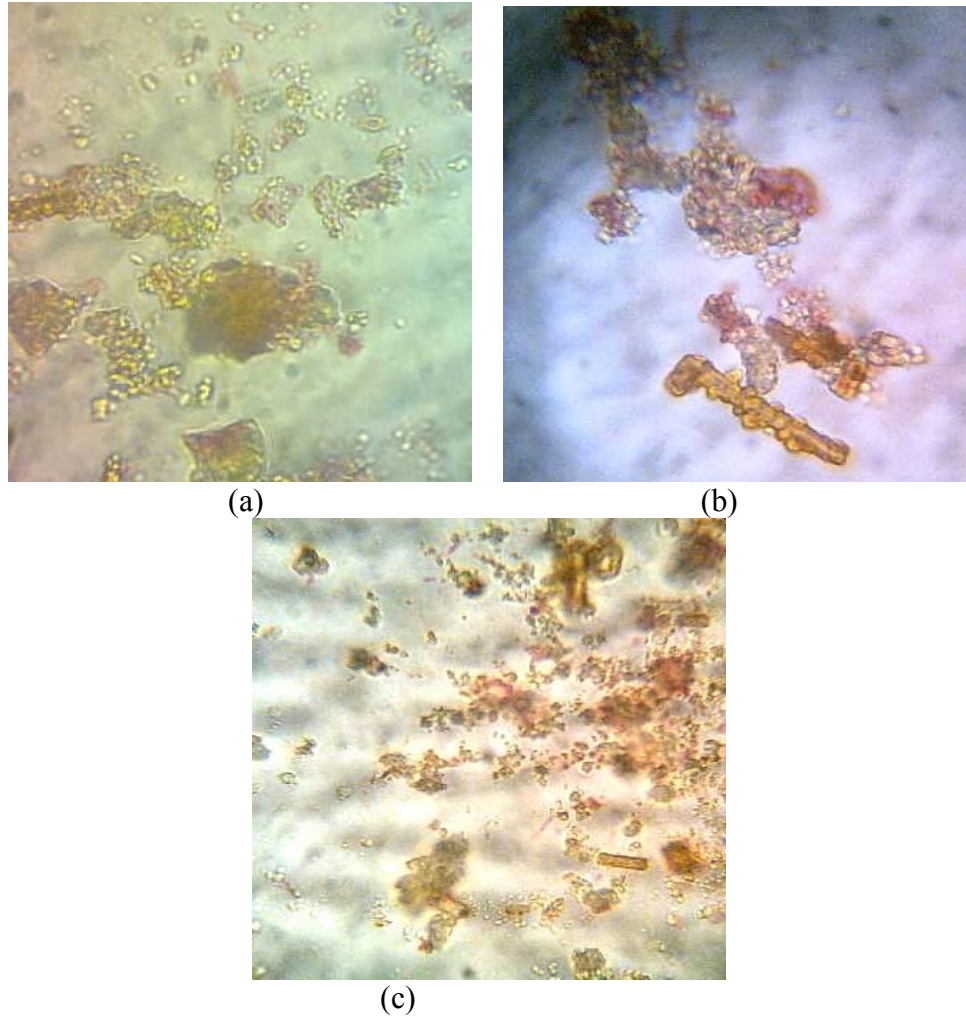
Şekil 6.4’de sunulan MYH şemasında görüldüğü üzere; anot bölgesinde asetat CO_2 ve H^+ ’ya ayrışırken, ortaya çıkan elektronlar bir dış devre yardımı ile katota aktarılmaktadır. Katotta ise, reaktörde oksitlenerek Fe^{+2} ’den Fe^{+3} ’e dönüşen demir iyonları katot elektrodu üzerinde anottan gelen elektronları alarak tekrar Fe^{+2} ’ye indirgenmektedir. *Thiobacillus ferrooxidans*’ın katot bakterisi olarak kullanıldığı MYH sisteminde anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir:



Şekil 6.4 MYH sistemi deney düzeneğinin şematik gösterimi

İlk olarak, katot reaktöründe bulunan sülfonlanmış poliüretan köpük parçaları üzerinde *Thiobacillus ferrooxidans* bakterilerinin biyofilm oluşumu gerçekleştirilmiştir. Bunun için 6g/L $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ içeriği bulunan 500mL saf su içerisine bakteri kültürü ve standart nutrientler eklenmiştir. Elde edilen çözeltinin katot reaktöründe sirküle olması amaçlı bir düzenek kurulmuştur. Sirkülasyon peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Bu esnada reaktör girişinde T hortum kullanılarak, bir taraftan da sisteme hava gönderilmiştir. Bu düzenek, bir hafta boyunca çalıştırılmıştır.

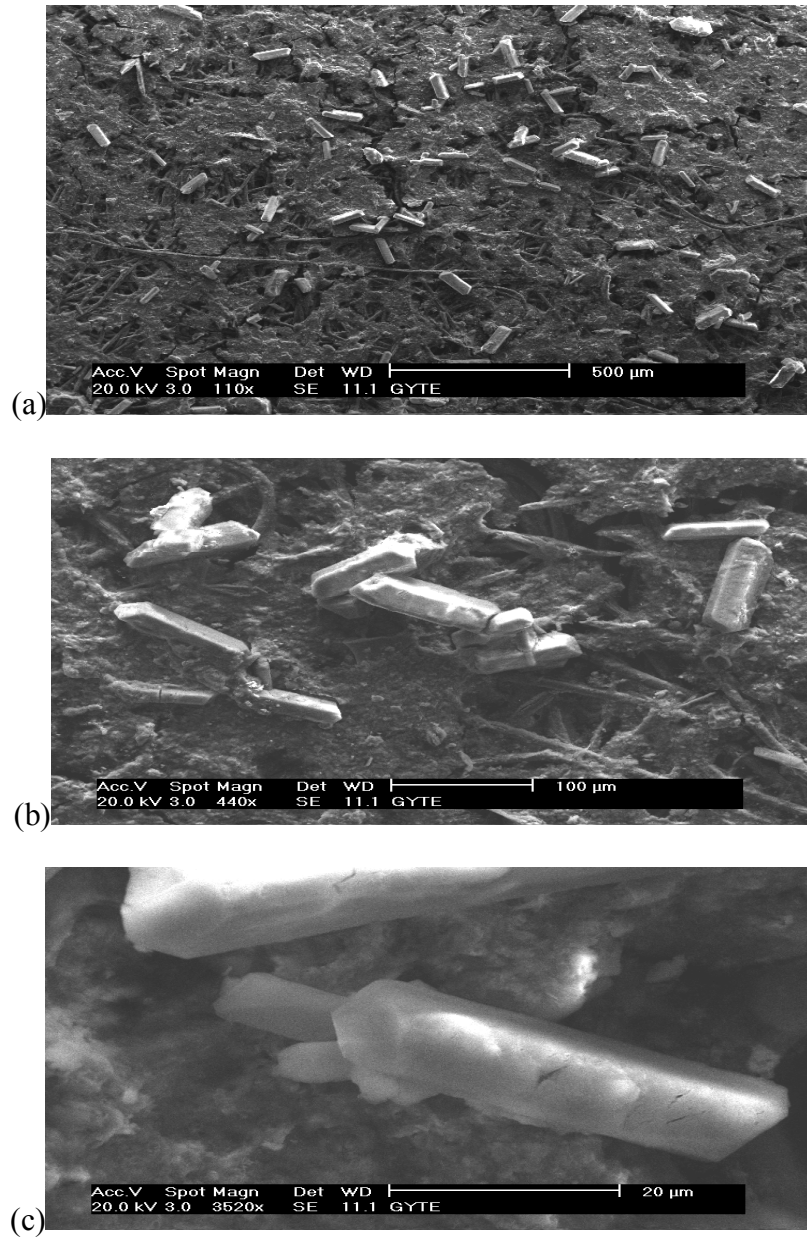
Şekil 6.5’de MYH’nin katot bölmesinde kullanılan *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisinin ışık mikroskobu görüntüleri sunulmaktadır. Bakteri örneği, reaktörde ve katot elektrot üzerinde oluşan biyofilm tabakalarından alınmıştır.



Şekil 6.5 Katot bakterisi *Thiobacillus ferrooxidans*’ın mikroskop görüntüleri (a, b, c)

Bu görüntülerde bakterinin kapsül yapısı açıkça görülmektedir. (a) kodlu fotoğrafta reaktörden alınmış örneklerin görüntüleri bulunmaktadır. Ayrıca (b) ve (c) kodlu fotoğrafta, elektrot malzemesi olarak kullanılan karbon kağıdı lifi üzerinde bağlanmış şekilde bulunan kapsüller bulunmaktadır. Karbon kağıdının lifli yapısı bakteri biyofilminin oluştuğu yüzey alanını da arttırmıştır.

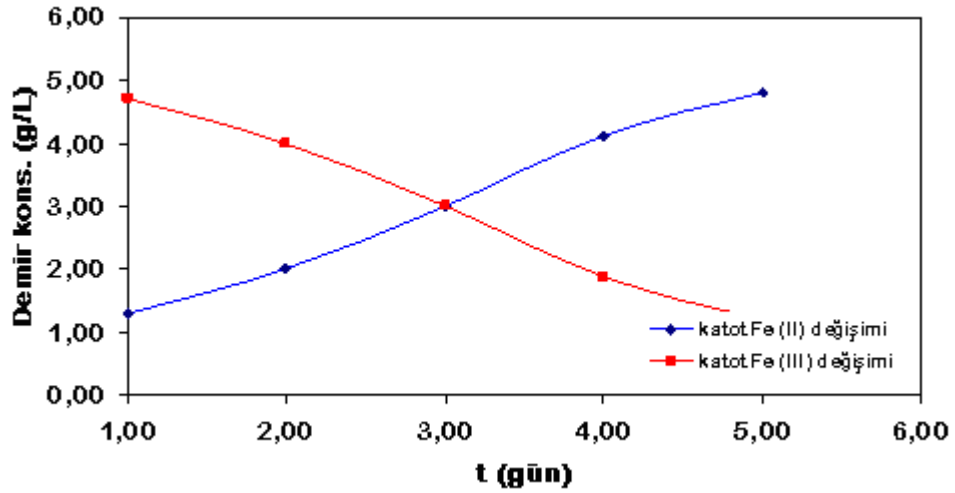
MYH'nin anot bölmesinde kullanılan karışık kültür anaerobik bakterinin farklı mesafelerden alınmış SEM görüntüleri Şekil 6.6'da sunulmaktadır.



Şekil 6.6 Anot bakterisi olarak kullanılan karışık kültür anaerobik bakterinin SEM görüntüleri (a (110x), b (440x), c (3520x))

Bakteri örneği anot elektrot üzerinde oluşan biyofilmden alınmıştır. Görüntülere baktığımızda mikroorganizmanın anot elektrot üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Mikroorganizmaların kapsül büyüklükleri ortalama 30 μm 'dir. Biyofilm oluşumu sağlandıktan sonra reaktör, yakıt hücresinin katot kısmına bağlanarak katot-reaktör arası sirkülasyon sağlanmıştır. Sisteme hava verilmeye devam edilmiştir. Bu sırada hali hazırda anot bölmesinde anaerobik şartlarda biyofilm oluşumu gerçekleşmiş durumdadır.

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilen grafikler reaktör ve katottaki Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonunun değişimini vermektedir. Şekil 6.7'den görüleceği gibi katotta Fe^{+2} konsantrasyonu artış gösterirken Fe^{+3} konsantrasyonu düşmüştür. Başlangıç Fe^{+3} konsantrasyonumuz 4,8 g/L'den 6 gün içinde 1,2 g/L'ye kadar inmiştir.

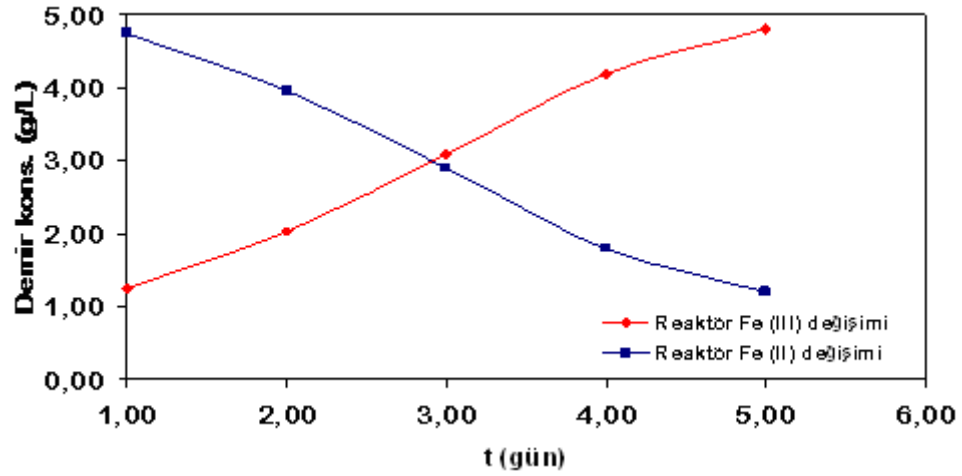


Şekil 6.7 Katot bölgesinde zamana göre Fe^{+3} ve Fe^{+2} konsantrasyonu (g/L) değişimi

Grafikten görüldüğü gibi, 86 saat içinde indirgenme reaksiyonu sonucunda Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonu aynı değerlere ulaşmıştır. Bu değer, 3 g/L'dir. 5. gün sonunda indirgenme prosesi tamamen gerçekleşmiştir ve Fe^{+3} konsantrasyonu minimuma inmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu maksimum değerini almıştır ve bu değer 4 g/L'dir.

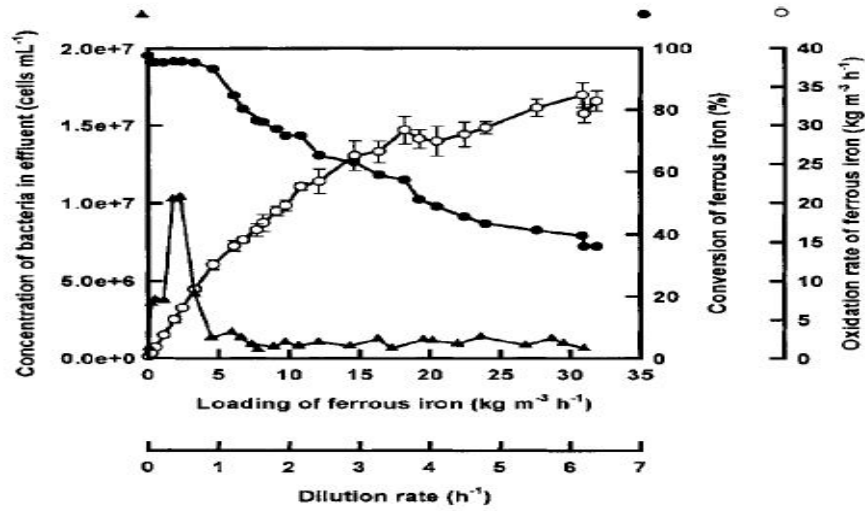
Katot ve reaktör bölgesinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyon dağılımı benzer şekilde görülmektedir. Ancak sistemin reaktör kısmında, oksidasyon prosesi gerçekleşmektedir. Şekil 6.8'de görüldüğü gibi oksidasyon prosesi ile Fe^{+3} konsantrasyonu artış gösterirken Fe^{+2} konsantrasyonu zamana göre düşmüştür. Daha

önce hazırlanmış olan kalibrasyon eğrisine göre, elde edilen sonuçlar *Thiobacillus ferrooxidans* bakterisinin oksidasyon verimini vermektedir.



Şekil 6.8 Reaktördeki Fe^{+2} ve Fe^{+3} konsantrasyonunun (g/L) zamana göre değişimi

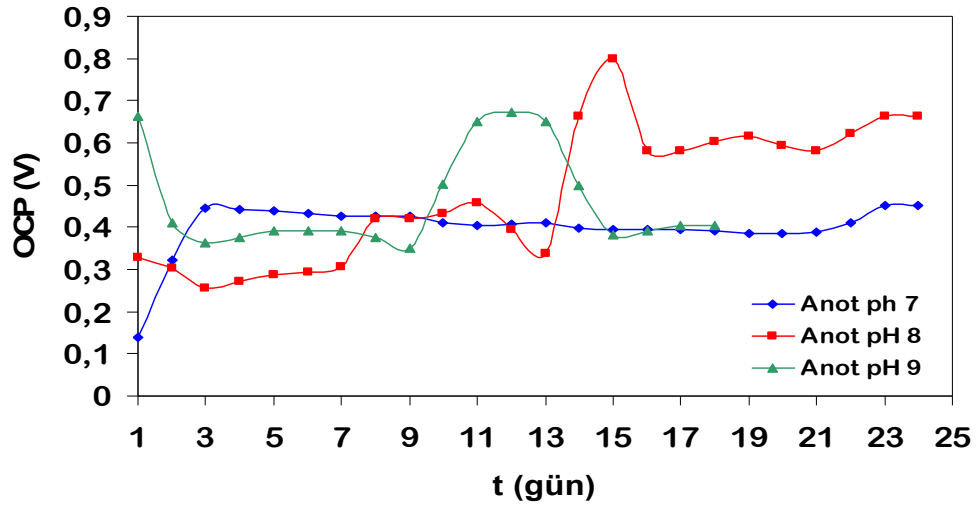
Nemati and Webb, (1999) demirin biyolojik ve kimyasal oksidasyonu ile ilgili yaptıkları bir çalışmada oksidasyon veriminin 20 kg/m^3 'lük konsantrasyonda maksimum olduğunu belirtmişlerdir. Bakteri immobilizasyonu için poliüretan köpük kullandıkları bu çalışmada yaptıkları ölçümlerin bulunduğu grafik Şekil 6.9'da verilmiştir.



Şekil 6.9 Demir oksidasyon kinetikleri [Nemati and Webb, 1999]

Açık devre potansiyeli, bakterilerin aktivitesi ile doğru orantılı şekilde artış gösteren bir değerdir. Bu sebeple deneylere başlamadan pH'a göre belli bir zaman içinde açık devre potansiyelinin belli bir değere gelmesi beklenmiştir. Bu proses ve bu ölçümler aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.

Yakıt hücresinde yapılan elektrokimyasal ölçümler sırasında, farklı pH değerleri incelenmiştir. Şekil 6.10'da, sistemde yapılan pH değişimi deneyleri sırasında ölçülen açık devre potansiyellerinin zamana göre grafiği verilmiştir. Katot için 1,5, 2 ve 2,5 pH değerlerine göre açık devre potansiyeli değerleri ve CV grafikleri alınarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Başlangıçta 0,14 V olan bu değer 0,8 V 'a kadar çıkmıştır.



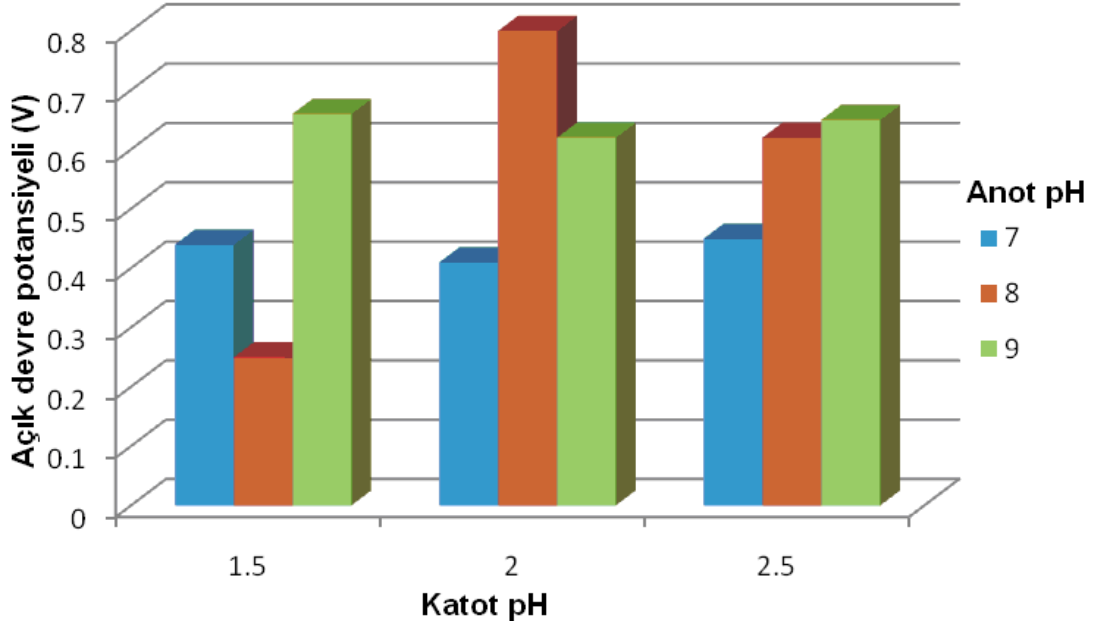
Şekil 6.10 Hücresinin zamana göre açık devre potansiyeli eğrisi açık

Tablo 6.2'de sunulan anot ve katot için farklı pH değerlerindeki sistem açık devre potansiyellerinde görüldüğü gibi, sistem en yüksek açık devre potansiyeli (0,8 V) değerine anot pH 8 ve katot pH 2 olduğu durumda ulaşmıştır. Bu sebeple, bundan sonraki performans ölçümleri bu şartlarda yapılmıştır. Tablo değerlerinin grafiksel gösterimi Şekil 6.11'de sunulmaktadır.

Tablo 6.2 Anot ve katot için farklı pH değerlerindeki sistem açık devre potansiyelleri

	Katot pH	Açık devre potansiyeli (V)
Anot pH 7	1,5	0,444
	2	0,409
	2,5	0,451
Anot pH 8	1,5	0,256
	2	0,800
	2,5	0,615
Anot pH 9	1,5	0,664
	2	0,391
	2,5	0,652

Sistemde buna ek olarak anotta üç farklı besin kullanılmıştır. Bu besinler sakkaroz, glikoz ve asetattır. Şekil 6.11’de katot pH değeri 1,5 olduğu şartlarda, anotta besin olarak sakaroz, glikoz ve asetat kullanılarak yapılan açık devre potansiyeli ölçüm değerleri verilmiştir.



Şekil 6.11 Anot ve katot için farklı pH değerlerindeki sistem açık devre potansiyelleri

Şekil 6.12’den de görüldüğü gibi, anot besin maddesi olarak sakkaroz kullanıldığında başlangıçta 0,14 V olan açık devre potansiyeli 3. gün sonunda 0,45 V’a kadar çıkmıştır. 8. gün sonunda ise 0,42 V’da sabitlenmiştir. Glikoz kullanılan deneylerde ise 0,42 V’da başlayan açık devre potansiyeli yine aynı değerini korumuştur. Asetat kullanılan deneylerde ise 0,4 V olan başlangıç açık devre potansiyeli 6. günde artış göstermeye başlayarak 8. gün sonunda 0,45 V’da sabitlenmiştir. Anot besin maddesi olarak sakaroz kullanıldığında reaksiyonların şu şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir:

Anot:



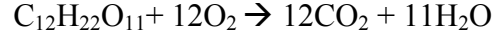
Katot:



Reaktör:

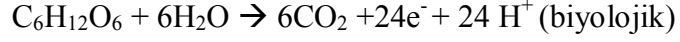


Net reaksiyon:

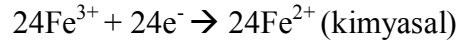


Anot besin maddesi olarak glikoz kullanıldığında ise reaksiyonlar:

Anot:



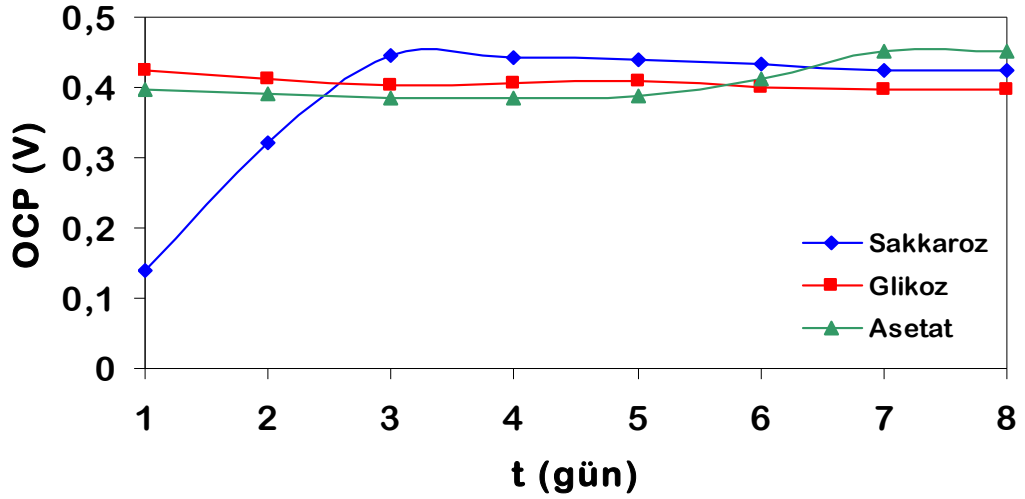
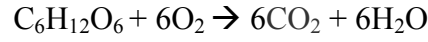
Katot:



Reaktör:



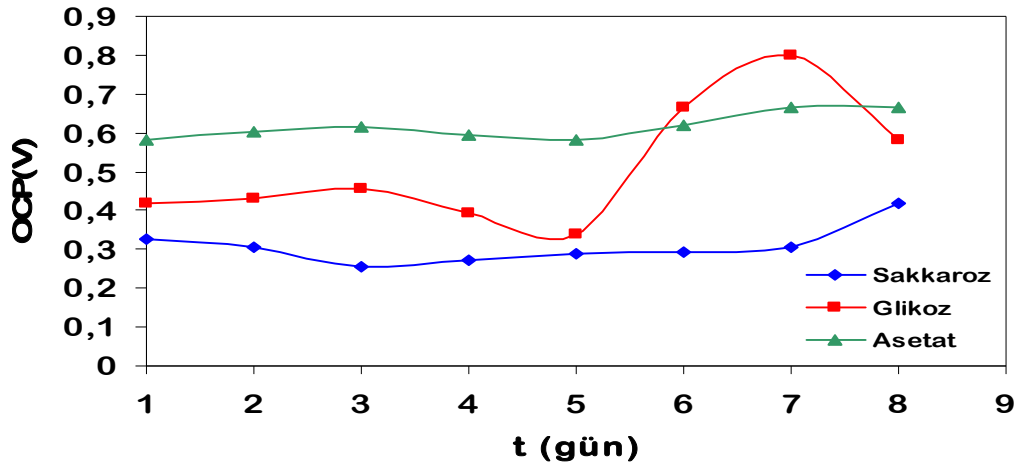
Net reaksiyon:



Şekil 6.12 Katot pH değeri 1,5 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi

Katot pH değerinin 2 olduğu koşullarda ise, farklı besin maddeleri için açık devre potansiyeli değişimi Şekil 6.13’de verilmiştir. Besin maddesi olarak sakkaroz kullanıldığında başlangıç değeri 0,32 V olan açık devre potansiyeli önce düşüş göstererek 0,3 V olmuştur. Daha sonra artış göstermiş ve 8. gün sonunda 0,42 V’a

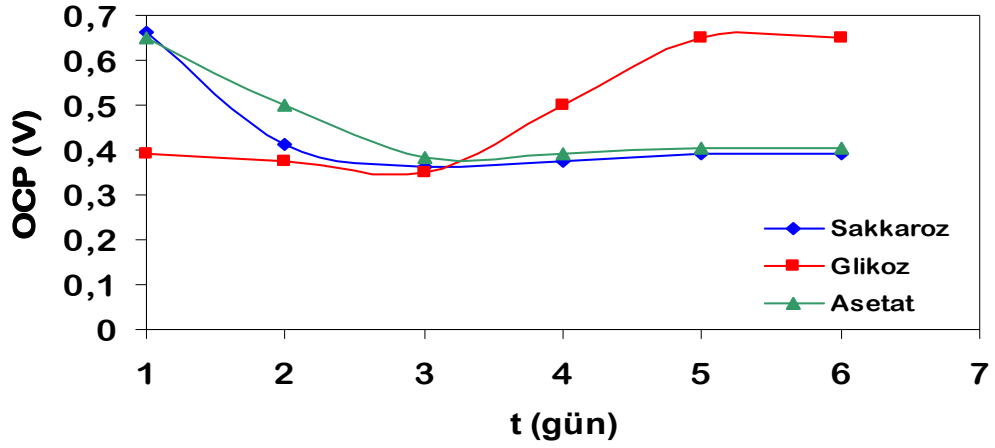
kadar ulaşmıştır. Besin maddesi olarak glikoz kullanıldığında 0,42 V olan başlangıç değeri 5. gün sonunda 0,35 V'a kadar düşmüştür.



Şekil 6.13 Katot pH değeri 2 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi

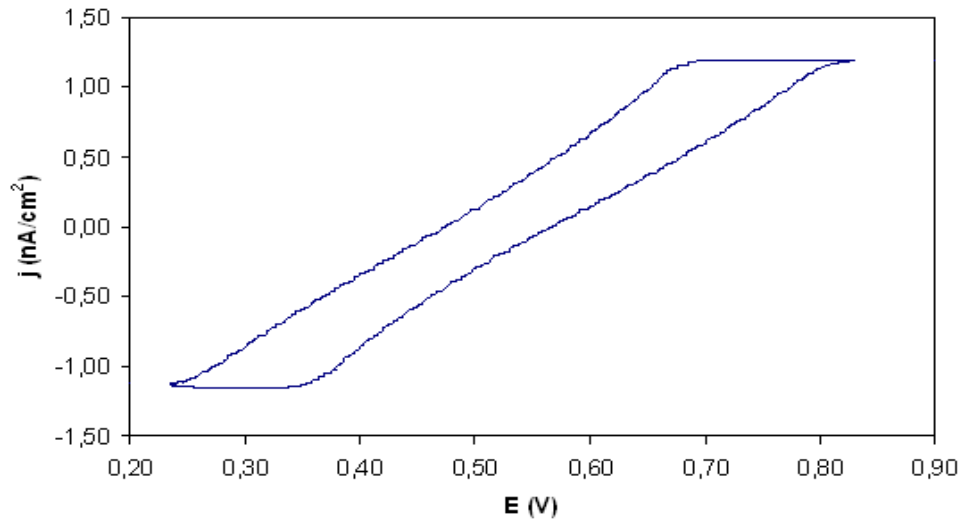
Fakat daha sonra 7. gün sonunda 0,8 V'a kadar çıkmış olmasına rağmen tekrar düşüş göstererek 8. gün sonunda 0,6 V değerine gelmiştir. Asetat kullanılarak yapılan deneylerde ise 0,59 V olan açık devre potansiyeli 5. gün sonunda 0,6 V'a, 8. gün sonunda ise 0,7 V'a ulaşmıştır. Besin maddesi olarak glikoz kullanıldığında sistem, maksimum açık devre potansiyeline ulaşmıştır fakat bu değerde çok fazla kalamamıştır. En istikrarlı ve yüksek değer görüldüğü eğri asetat kullanımı sırasında elde edilmiştir.

Şekil 6.14'de katot pH değeri 2,5 iken farklı besin maddeleri kullanılarak yapılan açık devre potansiyeli ölçümleri verilmiştir. Anot besin maddesi olarak asetat kullanıldığı şartlarda 0,65 V olan başlangıç açık devre potansiyeli 3. gün sonunda 0,4 V'a düşmüştür. Bu değer 8. gün sonunda 0,42 V'da sabitlenmiştir. Glikoz kullanımında ise; 0,4 V olan başlangıç açık devre potansiyeli 3. gün sonunda 0,38 V'a düştükten sonra, 5. gün sonunda 0,67 V'a kadar çıkarak bu değerde sabitlenmiştir. Anot besin maddesi olarak sakkaroz kullanıldığı durumda 0,67 V olan başlangıç açık devre potansiyeli değeri, 2. güne kadar 0,43 V'a düşmüş ve 6. gün sonunda 0,4 V değerinde sabitlenmiştir.



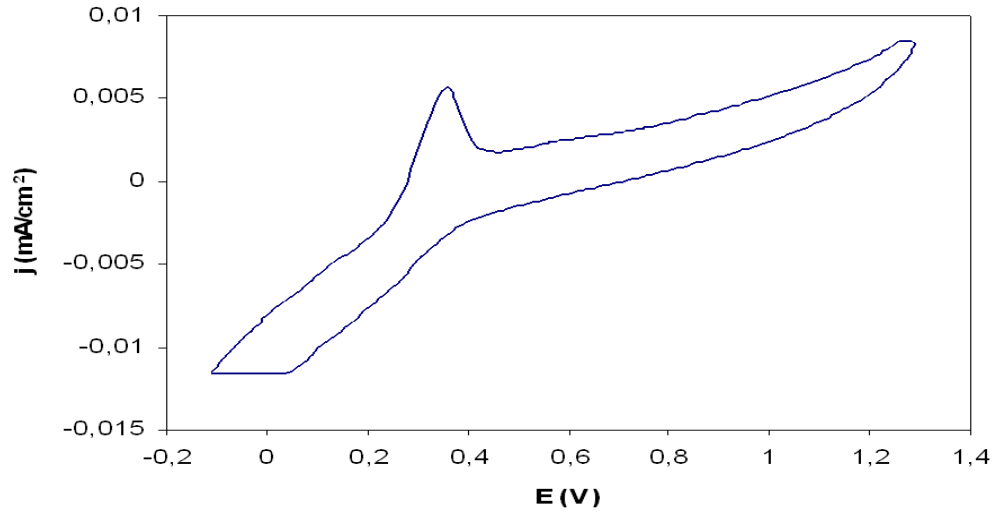
Şekil 6.14 Katot pH değeri 2,5 iken anot bakterisi için farklı besin maddeleri kullanımında açık devre potansiyeli değişimi

Şekil 6.15’de verilen döngüsel voltametri grafiği MYH’nin ilk durumdaki elektrokimyasal aktivitesini vermektedir. Buradan da anlaşılacağı gibi ilk durumda sistemde herhangi bir reaksiyon gerçekleşmemiştir. Bu deneyler sırasında gözlemlenen akım yoğunluğu değeri ise $1,3 \text{ mA/cm}^2$ ’ye kadar ulaşmıştır. Bir hafta sonrasında elde edilen grafiklerde ise oluşan reaksiyonların pikleri açıkça görülebilmektedir.

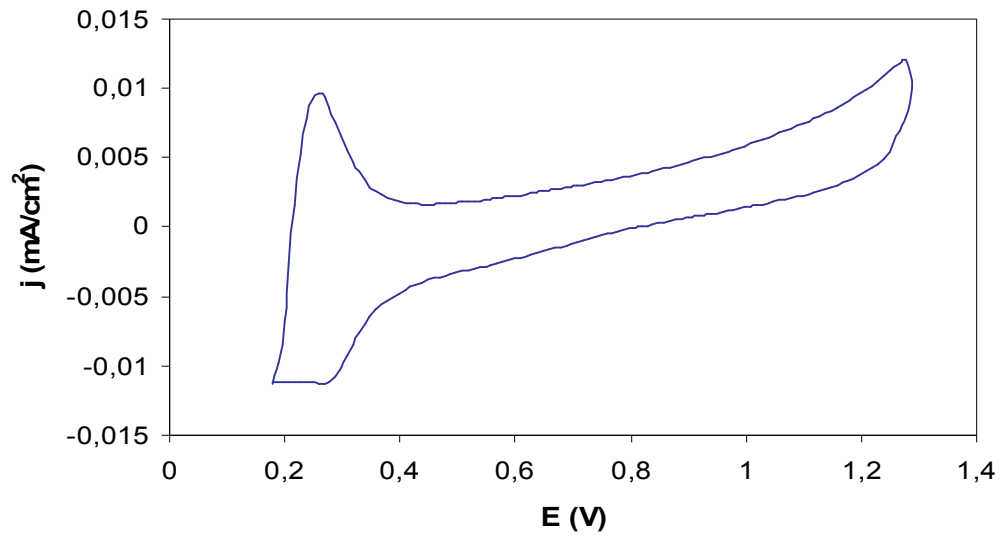


Şekil 6.15 MYH’nin ilk durumdaki döngüsel voltametri grafiği

Şekil 6.16 ve 6.17’deki döngüsel voltametri grafikleri incelendiğinde, sistemde oluşan reaksiyonlarla ilgili bilgi sahibi olmak mümkündür. Her iki şekilde de 0,35 V değerinde bir pik görülmektedir. Bu pik anottaki reaksiyonların potansiyel oluşum değerini göstermektedir.

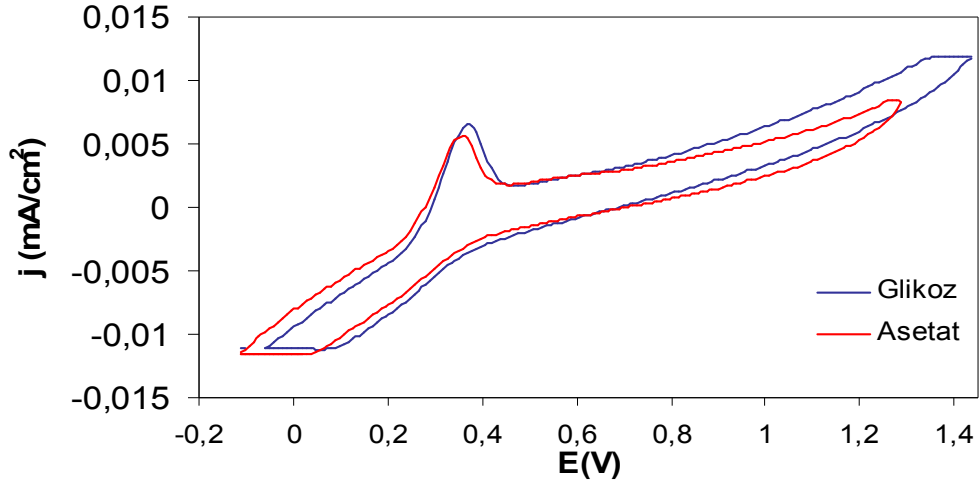


Şekil 6.16 Anot: pH 8, besin maddesi asetat, Katot: pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri grafiği



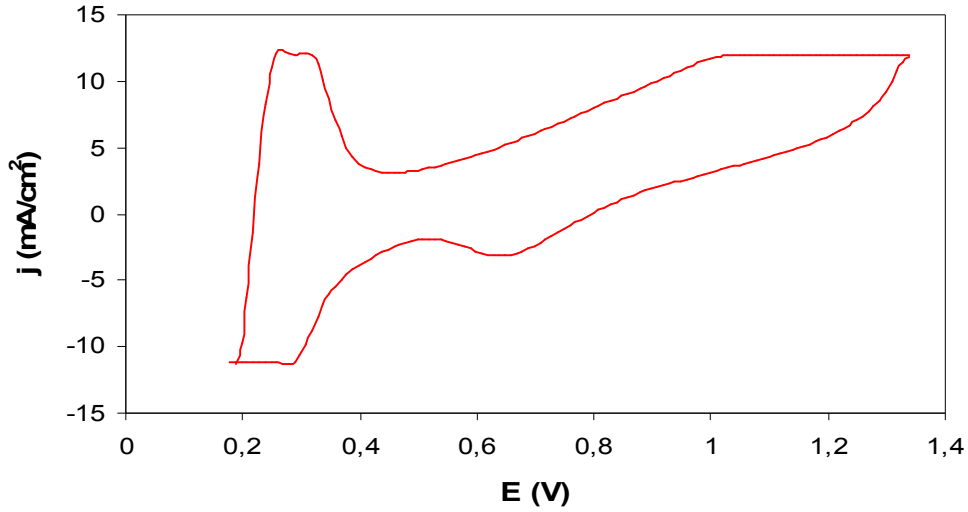
Şekil 6.17 Anot: pH 8, besin maddesi asetat, Katot: pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri grafiği (30 gün sonunda)

Şekil 6.18’de anot besin maddesi olarak asetat ve glikozun kullanıldığı iki farklı döngüsel voltametri grafiği birleştirilmiştir. Burada iki besin maddesinde de aynı potansiyel değerinde (0,4 V) bir adsorpsiyon pik’i oluşmuştur.



Şekil 6.18 Anot: pH 8, besin maddesi asetat ve glikoz, Katot: pH 2 olduğu şartlarda sistemde elde edilen döngüsel voltametri eğrileri

Şekil 6.19'daki döngüsel voltametri grafiğine göre adsorpsiyon pik'leri 0,2 ve 0,5 V aralığındadır. İndirgenme pikleri 0,2 ile 0,7 V aralığındadır. Çift tabaka bölgesinin 0,05 ile 0,3 V aralığında olduğu grafikten görülmektedir. Bu grafik, Pt katalizör kullanılan standart yakıt hücresi döngüsel voltametri grafiği ile uygunluk göstermektedir.



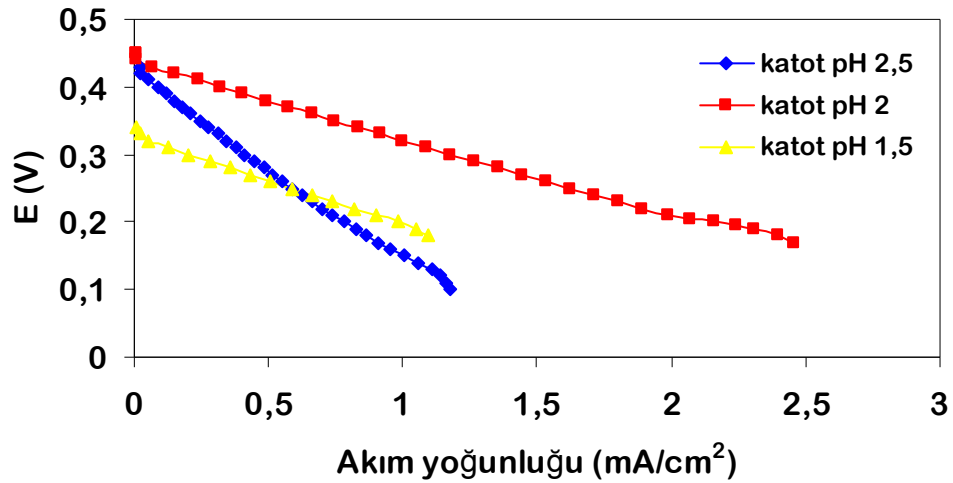
Şekil 6.19 MYH'nin sistem standart şartlarında döngüsel voltametri grafiği (40 gün sonra)

Şekil 6.17 ve 6.19'u karşılaştıracak olursak, sistem standart şartlarında elde edilen akım yoğunluğunun başlangıçtaki akım yoğunluğu değerinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Hücre anot pH 8 ve besin maddesi asetat olduğu koşullarda 15 mA/cm²'lik akım yoğunluğu değerine ulaşılmıştır. Şekil 6.16'daki

grafik 30. gün sonunda elde edilmiştir. Şekil 6.19'daki grafik ise 40. gün sonunda elde edilen döngüsel voltametri grafiğidir. 10 gün ara ile yapılan bu deneyler, 40. gün sonunda sistemin yüksek performanslara ulaştığını göstermiştir.

Şekil 6.16'da verilen başlangıçtaki döngüsel voltametri grafiğinde herhangi bir pik görülmemektedir. Buna karşılık Şekil 6.19'daki grafikte ise 0,7 V potansiyel değerinde bir pik görülmektedir. Bu da demir oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği potansiyel değeridir.

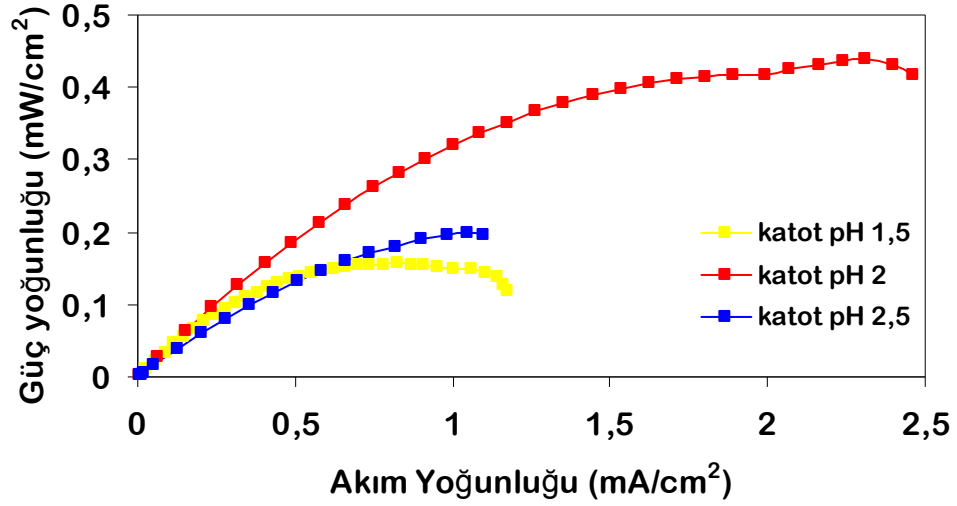
Şekil 6.20'de ise sistemde anot pH değeri 8 ve besin maddesi olarak asetat kullanılan durumda farklı katot pH değerlerinde elde edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Bu grafikte tipik bir yakıt hücresi polarizasyon eğrisinde bulunan hücrede aktivasyon kayıplarından etkilenen aktivasyon polarizasyonu bölgesi, direnç kayıplarının meydana geldiği ohmik polarizasyon bölgesi ve kütle transferi kayıplarından etkilenen konsantrasyon polarizasyonu bölgesi açıkça görülmektedir.



Şekil 6.20 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda farklı katot pH değerlerindeki tafel eğrileri

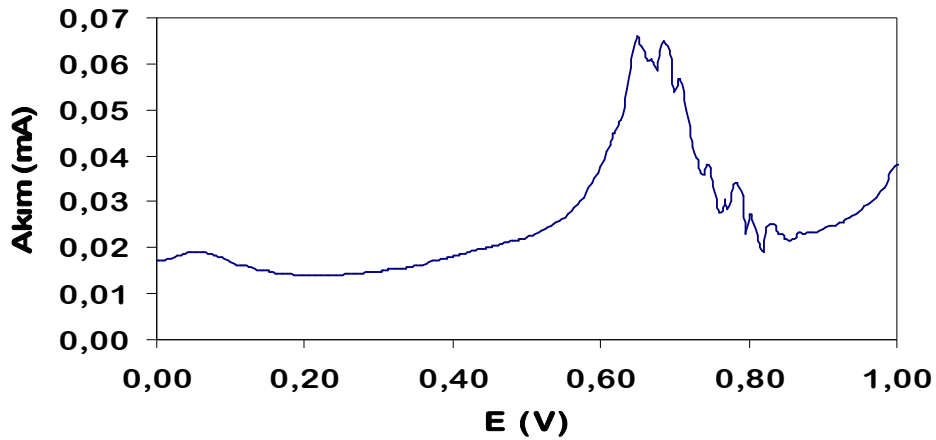
Bu grafiğe göre, katot pH değeri 1,5 iken başlangıç potansiyeli 0,34 V'tur. Bu değer katot pH 2'de 0,46 V ve katot pH 2,5'da ise 0,44 V'tur. Aktivasyon kayıpları katot pH 2 iken diğer pH değerlerine göre daha azdır. Yine katot pH 2 durumunda sistem diğer durumlara göre daha yüksek akım yoğunluğu değerine ulaşmıştır. Bu değer 2,5mA/cm²'ye ulaşmıştır.

Şekil 6.21’de ise aynı şartlar için elde edilen güç-akım yoğunluğu eğrileri verilmiştir. Yine en yüksek güç değeri olan 0,45mW değerine katot pH 2 iken ulaşılmıştır. Diğer pH’larda ise elde edilen güçler 0,15 ve 0,2 mW olarak küçük değerlerde kalmıştır. Bu sonuçlar açık devre potansiyeli ölçüm sonuçları ile de birleştirildiğinde oluşturulan yakıt hücresi sistemi için en uygun şartların anotta: asetat beslemeli, pH 8, katotta ise: pH 2 olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.21 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda farklı katot pH değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu-güç eğrileri

Şekil 6.22’de verilen grafikte MYH’nin anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda ölçülen diferansiyel puls voltametri (DPV) sonucu görülmektedir.



Şekil 6.22 Sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda elde edilen diferansiyel puls voltametrisi (DPV) grafiği

Grafikte potansiyel değeri +0,77V civarında bir pik oluşmuştur. Bu potansiyel de katotta gerçekleşen Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} 'ye indirgenme potansiyelidir. Bu indirgenme reaksiyonu, katot yüzeyinde gerçekleşmektedir.

7. *Thiobacillus ferrooxidans*'ın Elektronik Yapısının Model Hesaplamaları ve RedOx Mekanizmanın İncelenmesi

Molekül bir kuantum sistem olduğundan, bunun detaylı yapısı kuantum mekaniksel metotla incelenir. Dolayısıyla molekül için, Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Fakat Schrödinger denklemi, yalnız hidrojen atomu ve ona benzer iyonlar için hassas çözülebilir. İki'den fazla elektrona sahip atomların veya kuantum mekaniksel sistemlerin çözümü için, Schrödinger denkleminin çözümü mümkün değildir. Bunun için yaklaşım metotları kullanılmaktadır. Örneğin; N elektronlu atom için Hamilton operatörü;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Ze^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} + R \quad (7.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada Z çekirdek yükü, e elektron yükü, m atom kütlesi, ∇_i^2 ise koordinatlara bağlı olup ikinci mertebeden diferansiyel operatörlerinin toplamını göstermektedir. Atomun tam hareketi dikkate alınmamıştır. Denklemdaki birinci terim, elektronların kinetik, ikinci ve üçüncü terimler ise elektronların atom çekirdeği ve birbirleri arasındaki karşılıklı etki enerjisinin operatörleridir. R ise relativistik etkileri dikkate alan terimdir. Deney verileri göstermiştir ki; dış alan etkilediğinde hafif atomlar için relativistik etkiler dikkate alınmayabilir. Bu sebepten, izole olmuş atomlar için relativistik olmayan Schrödinger denklemi genel halde,

$$\begin{aligned} H\Psi &= E\Psi \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - Ze^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} + e^2 \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}\right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \\ &= E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \end{aligned} \quad (7.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada r, x, y, z koordinatlarını, N moleküldeki elektronların sayısını, σ_N ise çekirdeklerin sayısını göstermektedir. Atomun hal fonksiyonu $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ elektronların 3N sayıda uzay ve N sayıda spin koordinatları ile ilgilidir.

Atomun yapısı tüm karşılıklı etkilere bağlıdır. Her bir elektronun durumu ise, çekirdeğin yanısıra N-1 elektronun durumuna da bağlıdır. 7.2 denkleminin çözülmesi, atomun E enerjisinin ve Ψ hal fonksiyonunun bulunmasına, bunların bilinmesi ise atomu karakterize eden tüm parametrelerin bilinmesine imkan vermektedir [Dimoglo ve Kandemirli, 2007].

Hartri-Fok-Rutan metodu ile elektronik yapı parametreleri hesap edilirken, atomlardaki bütün elektronlar dikkate alınmaktadır.

a) Bileşiğin enerji ve katsayıları,

$$\sum_{m=1}^M (F_{km} - \varepsilon_i \delta_{km}) C_{mi} = 0 \quad (7.3)$$

şeklindeki Hartri-Fok-Rutan bağıntısı ile hesaplanmıştır. Burada, ε_i molekülün enerjisi, δ_{km} çakışma integrallerinin diferansiyeli, C_{mi} orbital katsayıları, F_{km} Fok (fokian) operatörüdür. m ise bileşiğe ait atom sayısını ifade etmektedir.

b) Atomlar arası elektron yoğunlukları ve atom yükleri,

$$P_{pq} = \sum_{j=1}^N C_{pq}^* C_{qj} \quad (7.4)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Burada, P_{pq} yoğunluk matrisi, C_{pq}^* ve C_{qj} orbital katsayılarıdır.

c) Elektronik yükler ve atom orbitalleri üzerindeki elektron yoğunlukları,

$$P_{AA} = \sum_{p=1}^M P_{pp} \quad (7.5)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Burada, P_{AA} atomun elektron yoğunluğunu, P_{pp} yoğunluk matrisini göstermektedir.

d) Elektronik enerjiler,

$$E_A = 2 \sum_{k=1}^{N_A} P_{kk} U_{kk}^A + \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{m=1}^{N_B} (2P_{kk} P_{mm} - P_{km}^2) \Gamma_{AA} \quad (7.6)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Burada, E_A elektronik enerjiyi, N_A ve N_B A ve B atomların da dikkate alınan orbitallerin sayısını, P_{kk} , P_{mm} ve P_{km} k ve m orbitallerinin yoğunluk matrislerini, U_{kk}^A bir elektronlu integral elektronu içeren atom içindeki ve atom çekirdeği etrafındaki çekim enerjisini, Γ_{AA} ise bir atom içinde değişik orbitallerde yer alan iki elektronun karşılıklı etkileşme integralini gösterir.

e) Bağlanma enerjisi,

$$E_{AB} = \sum_{k=1}^{N_A} \sum_{m=1}^{N_B} (4P_{km}\beta_{km} - 2P_{km}^2\Gamma_{AB}) + \frac{Z_A^*Z_B^*}{R_{AB}} - 2P_{AA}V_B^A + 4P_{AA}P_{BB}\Gamma_{AB}^A \quad (7.7)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Burada, E_{AB} bağlanma enerjisi, Z_A^* ve Z_B^* atom artıklarının etkin (efektif) yükü, V_B^A B atomunun k orbitalinde bulunan elektronun A atomu artığına çekim integrali, P_{AA} ve P_{BB} A ve B atomlarının yoğunlukları, Γ_{AB} A atomunun istenilen k orbitalinde bulunan elektronla B atomunun m orbitalinde bulunan elektronun karşılıklı etkileşme integrali ($\Gamma_{km}=\Gamma_{AB}$)'dir.

f) Molekülün toplam enerjisi,

$$E_T = \sum_{\alpha>\beta} \sum_{\beta=1}^k \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R\alpha\beta} + \sum_{k=1}^m \sum_{k=1}^m P_{km} (2H_{km} + \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m (2\langle km|V|pq\rangle - \langle kq|V|pm\rangle)) = \sum_{A=1}^k E_A + \sum_{A>B}^k E_{AB} \quad (7.8)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Bu denklemde, Z_α ve Z_β atomun α ve β çekirdeğini, E_A elektronik enerjiyi, E_{AB} bağlanma enerjisini, $R\alpha\beta$ α ve β çekirdekleri arası uzaklığı, P_{km} ise k ve m orbitallerinin yoğunluk matrisini ifade etmektedir. $|V|$ ise $(Z_A^* Z_B^*) / R_{AB}$ ifadesine eşittir. H_{km} k ve m orbitallerinin üst üste binme integrallerine eşit bir değer olup ($H_{km}=S_{km} \beta_{km}$)'dir. β_{km} ise $\beta_A^0 + \beta_B^0$ parametrelerinin toplamına eşittir. β_A^0 ve β_B^0 parametreleri A ve B atomlarının türüne bağlıdır.

g) Molekülün reaksiyon merkezleri,

$$RM = \sum_{i=1}^N C_i \quad (7.9)$$

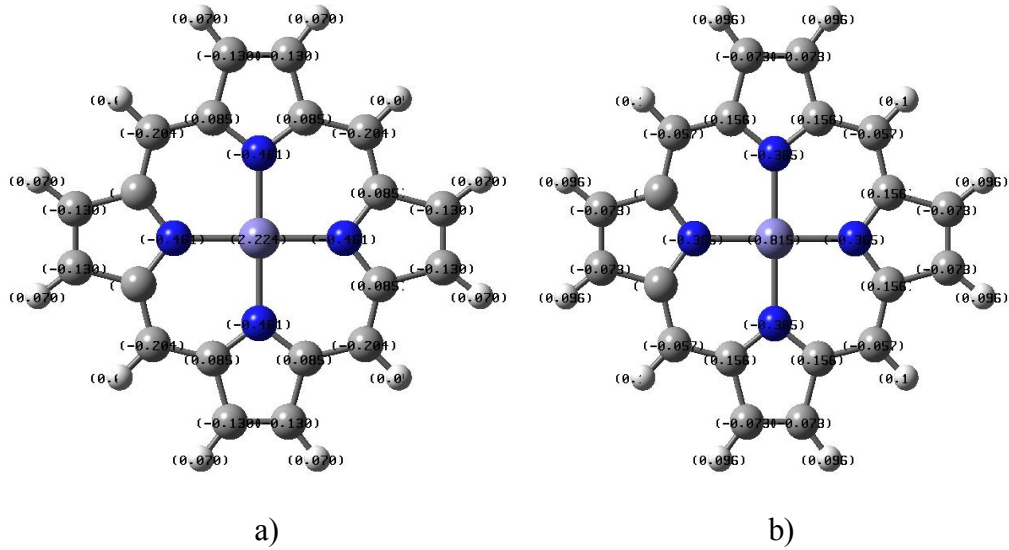
denklemini ile bulunmuştur. Burada, RM reaksiyon merkezlerini, C_i atomik orbitallerin HOMO-LUMO'larının katsayılarını ifade etmektedir.

7.1 Hesaplamalar ve mekanizma tartışması.

İncelenen bileşikler için kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılmıştır. Bu hesaplamalar Gaussian 03 paket programı kullanarak, elde edilmiştir [Gaussian 03, Revision B.04, 2003]. Her bir molekül için özfonksiyonlar ve enerji özdeğerleri bulunmuştur. Bu değerlere dayanarak, elektron yoğunluğunun dağılımı incelenmiştir.

Ek 1’de örnek olarak Fe(II)-Porfirin bileşiği için bazı kuantum kimyasal hesaplamaların sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere, Hartri-Fok-Rutan metodu bize; elektronik enerji, toplam enerji, bağ enerjisi, atom orbitallerinde elektronik yük dağılımı, dipol momenti, HOMO-LUMO enerjileri, atom yükleri gibi birçok bilgiler vermektedir.

Öncelikle *Thiobacillus ferrooxidans* modeli olarak Fe^{II} ve Fe^{III}- porfirin molekülleri incelenerek bu basit modelde sadece Fe iyonu ve ona bağlı porfirin sistemi alınmıştır. Fe^{II}- ve Fe^{III}-porfirin sistemlerinde elektron yoğunluk dağılımı Şekil 7.1’ de verilmiştir.

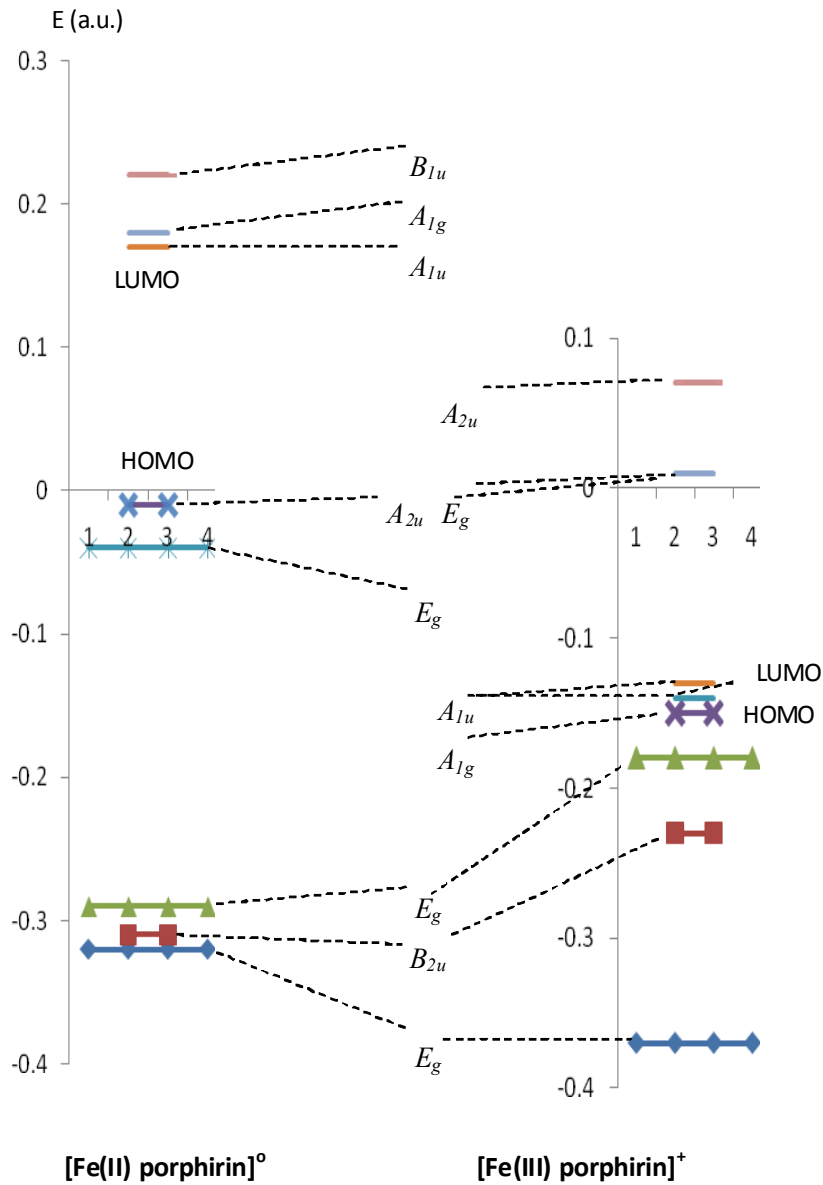


Şekil 7.1. Atomlar üzerinde elektron yoğunluğun dağılımı: a)- Fe^{II}-porfirin ve b)- Fe^{III}-porfirin moleküllerinin hesaplamaları.

Fe^{II}-porfirin sistemi bir elektron kaybedince ve Fe^{III}-porfirin duruma geçtiği zaman en büyük elektronik değişimi Fe-iyonunda ve ona bağlı azot atomlarında gözükmemektedir. Bu değişim sistemin multiplisitesine bağlıdır. Fe(II) için model sistemin yükü '0'a eşit olup, multiplisitesi 1 değerine sahiptir. Fe(III) için sistem

yükü +1 ve multiplisitesi 2'ye eşittir. Bu fark sistemin elektronik yapısından kaynaklanmaktadır. Bu elektron transferinde [Fe(II)→Fe(III)] en büyük değişim metal iyonunda ve ona bağlı azot atomlarında görülmektedir.

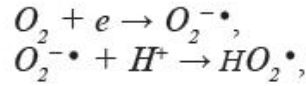
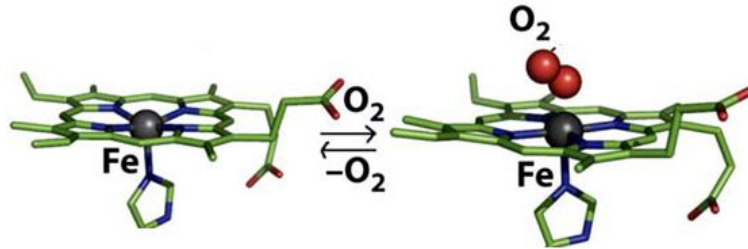
Sınır orbitalleri HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital- en yüksek dolu moleküler orbitali ve Lowest Unoccupied Molecular Orbital- en düşük boş moleküler orbitali), elektron analizi için çok önemlidir. Çünkü bunlardan biri donor, diğeri akseptör özelliği taşımaktadır. Şekil 7.2' de sınır moleküler orbitallere yakın birkaç dolu ve birkaç boş orbitalin enerjileri verilmiştir.



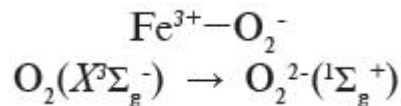
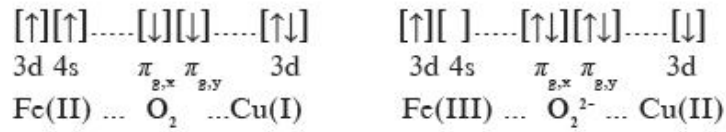
Şekil 7.2. Sınır moleküler orbitallerin enerji diyagramları.

Bu orbitaller elektron transfer mekanizması açısından çok önemlidir. Reaksiyon merkezleri HOMO-LUMO orbitallerinden hesaplanmaktadır. HOMO orbitallerinde, reaksiyon merkezleri Fe ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) ve N ($2p_z$) atomları üzerinde oluşmuştur. Fe-Porfirin sistemi gerçek sisteme yakınlaştırmak ve mekanizmayı daha detaylı incelemek için, Fe iyonuna bağlı olarak oksijen ve imidazol molekülleri hesaba katılmıştır. Bu model Fe-porfirin sistemi aşağıdaki şekilde temsil etmektedir.

Bu mekanizma aşağıdaki koşullara dayanmaktadır. Oksijen molekülü Fe(II)-iyonuna bağlandığı zaman, bir elektron porfirin sisteminden alınmaktadır ve O_2^- serbest radikal olarak reaksiyon ortamına geçmektedir. Bu prosesler aşağıda yazılan denklemler ile açıklanabilir.



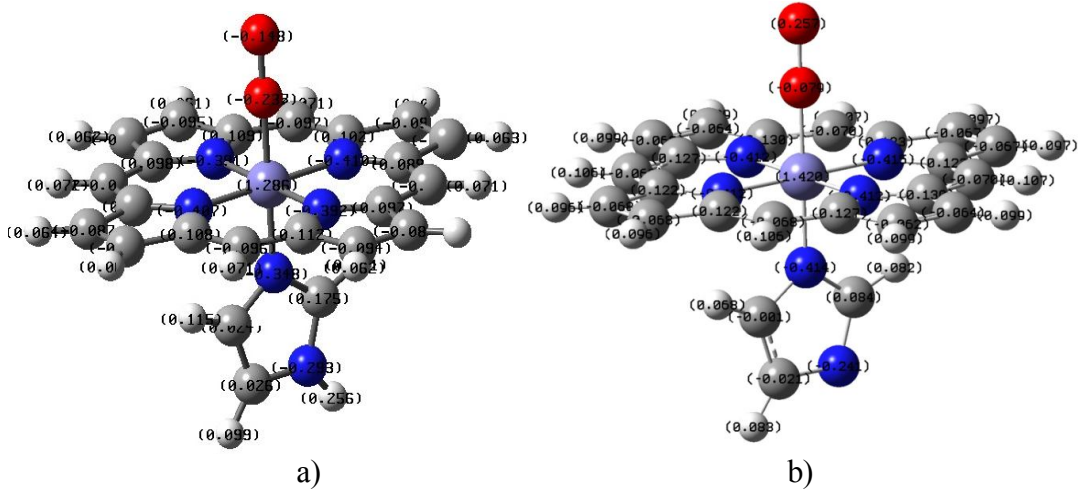
Kristallografik verilere göre (X-Ray) *Thiobacillus ferrooxidans*'ın yapısında Fe(II)-porfirin “aktif merkezine” çok yakın Cu(I) iyonu bulunmaktadır. Bu durumda ikinci bir elektron bakır iyonundan oksijen molekülüne geçmektedir.



Görüldüğü gibi, oksitlenme prosesi O_2^{2-} iyonuna kadar gerçekleşmektedir. Singlet ($^1\Sigma_g^+$) oksijen iyonu çok aktif bir parçacık ve tartışılan proses mekanizmasında rolü oldukça önemlidir.

Bu prosesleri daha detaylı incelemek için tez çalışmasında **Fe-porfirin-O₂** sisteminin elektronik durumu incelenmiştir. Aşağıdaki Şekil 7.3 de Fe(II) ve Fe(III) sistemlere göre, atomların 3-boyutlu (3D) durumu verilmiştir. Atomların koordinatları gerçek *Thiobacillus ferrooxidans* kristalografik yapı verilerinden alınmıştır [Fukumori ve ark. 1988]. Aynı zamanda, Şekil 7.3 de incelenen Fe-porfirin sistemlerinde elektronik yük dağılımı verilmiştir. Hesaplamalar aynı kuantum kimyasal yöntemler kullanılarak, Gaussian 03 programı ile yapılmıştır.

Fe-iyonuna oksijen molekülü *z-aksiyal* koordinat yönünden bağlanmaktadır. Atomlar üzerindeki elektronik yük dağılımı Şekil 7.3’de görülmektedir. Burada en büyük elektronik dağılım farkı *aksiyal* z-ekseninin üzerinden oluşmaktadır. İncelenen sistemlerde dikkat çekici nokta bağlanan oksijen molekülünde oluşan yük değişimidir.

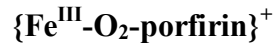
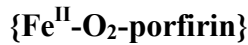
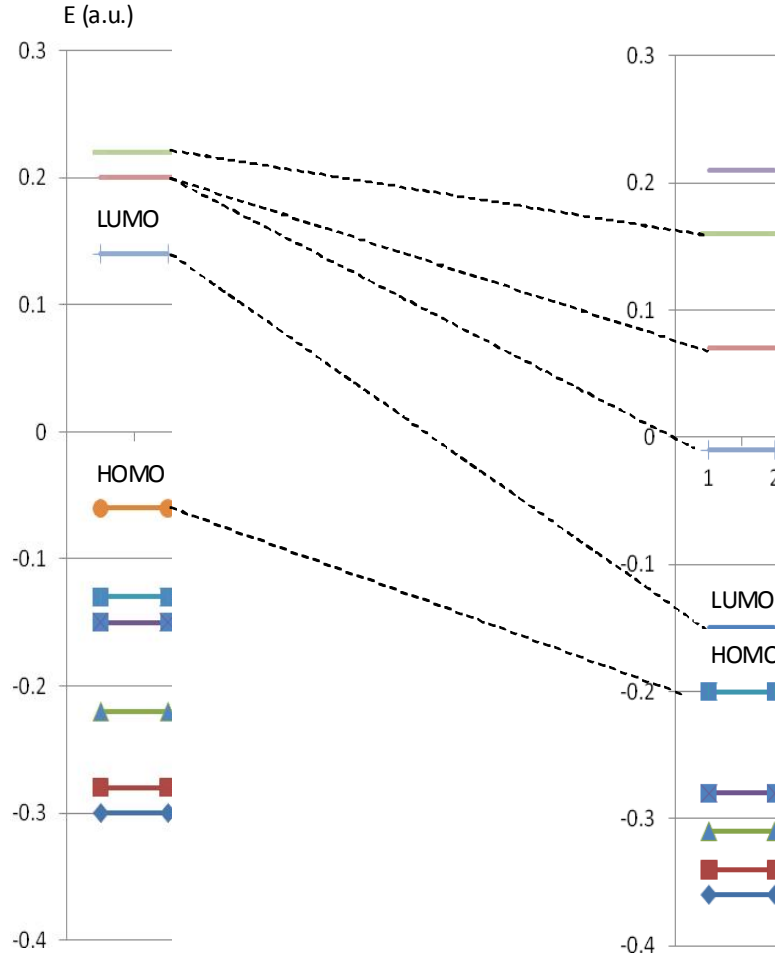


Şekil 7.3. Atomlar üzerinde elektronik yük dağılımı a)- **Fe^{II}-O₂-porfirin** ve b)- **Fe^{III}-O₂-porfirin** sistemleri.

Fe^{II}-O₂-porfirin sisteminde oksijen molekülü *akseptör* olarak elektron yoğunluğunu üzerine çekip, **O₂⁻**radikali haline geçmektedir. Tahmin edilebilir ki (a)-sistemimiz (bkz. Şekil 7.3) **Fe^{III}-O₂-porfirin** moleküler sistemine geçmektedir.

Hesaplamalara göre, alınan elektron yoğunluğu oksijen molekülünün çift bağı üzerinde birikmektedir. Aynı zamanda sistemden alınan elektron “antibonding” (bağ kırıcı) orbitale geçmektedir ve **Fe^{III}-O₂** bağı zayıflamaktadır. Uçtaki oksijen atomlarında elektronik yük azalmaktadır. Bu faktörleri göz önüne alarak, sonunda, Fe(III)-sistemi kararsız bir duruma gelmektedir ve oksijen molekülü kolayca

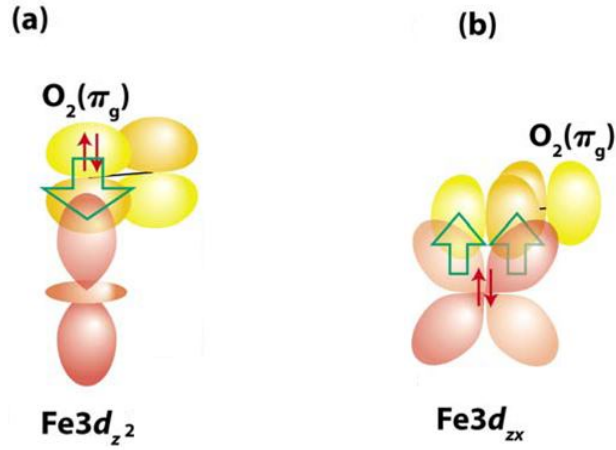
ayırılabilir. Bu durum enerji moleküler orbital diyagram şekilden de izlenebilir. HOMO/LUMO sınır moleküler orbitalleri enerji diyagramları Şekil 7.4'de verilmiştir.



Şekil 7.4. Sınır moleküler orbitallere yakın birkaç dolu ve birkaç boş orbital enerjileri.

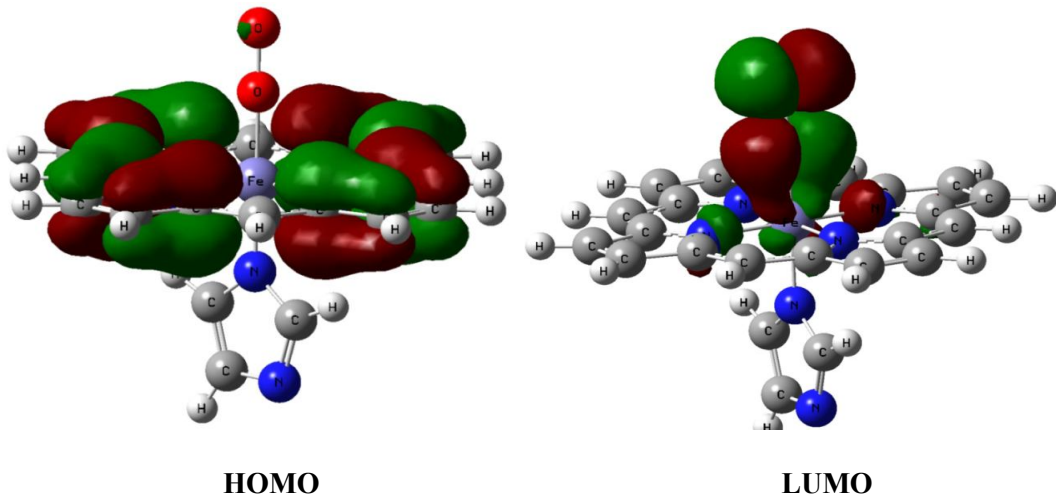
$\{\text{Fe}^{\text{II}}-\text{O}_2\text{-porfirin}\}$ sistemi için HOMO orbitalin enerjisi çok küçüktür ve elektronun oksijene zıplaması için az enerji gerekmektedir ($E_{\text{HOMO}}=-0.05$ a.u.). $\{\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}_2\text{-porfirin}\}^+$ sisteminden bir elektronun iyonize duruma geçmesi için dört kat fazla enerji gerekmektedir ($E_{\text{HOMO}}=-0.20$ a.u.). Fe(III)-porfirin sisteminin başlangıç (Fe(II)) duruma gelmesi için Fe(III) iyonu protein molekülünden bir elektron çekip, valans durumuna indirgenmektedir.

Atom orbitallerin donör-akseptör dengesi basit bir şema ile gösterilebilir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5. Fe-Oksijen orbitallerin etkileşme şeması.

Oksijen 2π -orbitallerin Fe(II) 3d-orbitallere bağlanma şekli Şekil 7.5’ te görülmektedir. Görüldüğü gibi, $3d_{z^2}$ -orbitali elektron-akseptör, diğeri ise $3d_{zx}$ – orbitali donör özellikleri göstermektedir. Hesaplanan $\{Fe^{II}-O_2\text{-porfirin}\}$ molekülün 3D-HOMO-LUMO orbitalleri Şekil 7.6’da verilmektedir.



Şekil 7.6. Hesaplanan $\{Fe^{II}-O_2\text{-porfirin}\}$ molekülün HOMO-LUMO moleküler orbitallerin 3D-şekli.

Bu moleküler orbitaller farklı atomik orbitallerden oluşmaktadır. HOMO orbitali genelde Fe^{II} -(4s, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{yz}$), N ($2p_z$) ve C ($2p_z$) atomik orbitallerden hazırlanmıştır. Şekilden görüldüğü gibi, elektronik yoğunluğu porfirin iskeleti oluşturan atomların üzerindedir.

$\{Fe^{II}-O_2\text{-porfirin}\}$ moleküllerinde LUMO reaksiyon merkezleri Fe ($3d_z^2$, $3d_{yz}$) ve O ($2p_z$) atomları üzerindedir. Fe(II) kompleksi için HOMO orbitali $-1,63$ eV, LUMO orbitali ise $+3,81$ eV’dir (1 a.u.=27,211 eV). Enerji farkı (ΔE) yaklaşık $5,44$ eV civarındadır. Fe(III) için sınır orbitallerin enerjisi ve elektron dağılımı

farklıdır. Görüldüğü gibi, HOMO orbitali $-5,44$ eV, LUMO orbitali ise $-4,08$ eV dur. Enerji farkı (ΔE) yaklaşık $1,36$ eV civarındadır.

8. SONUÇLAR

1- Bu tez çalışmasında mikrobiyolojik yakıt hücreleri ve PEM yakıt hücreleri ile ilgili performans analizi yapılmıştır ve avantaj ve dezavantajları yönünden incelenmiştir.

2- Anot ve katotta bulunan çeşitli katalizör kaplamaların analizi yapılmıştır. Magnetron saçırma yöntemi ile karbon kağıdı üzerine farklı şartlarda kaplanan katalizörlerin özellikleri incelenmiştir. Elde edilen polarizasyon eğrisi ve güç yoğunluğu sonuçları karşılaştırılarak uygun kaplama gücü saptanmıştır. Bu verilere göre en uygun kaplama gücü 25 W'tır. Bu örneğin akım yoğunluğu değeri 415 mA/cm² ve sistemden elde edilen güç yoğunluğu değeri ise 0,7 W'tır.

3- Katot bakterisi olarak *thiobacillus ferrooxidans* kullanılan MYH sisteminin performans ölçümleri yapılmıştır. Katotunda *thiobacillus ferrooxidans* ve anotunda karışık kültür anaerobik bakteri kullanılan MYH sistemi için farklı anot ve katot pH değerlerinde ve farklı anot besin maddesi kullanıldığı durumlardaki sistem açık devre potansiyeli değerleri ölçülmüştür.

4- Sistemin 0,8 V açık devre potansiyeline ulaştığı şartlar; anot pH değeri 8, katot pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Sakkaroz, glikoz ve asetatın anot besin maddesi olarak kullanıldığı durumlarda 0,7 V açık devre potansiyeline ulaşılan asetat en uygun besin maddesi olarak görülmüştür.

5- Döngüsel voltametri ve diferansiyel puls voltametri ölçümlerine göre sistemde anot: pH 8, besin maddesi asetat olduğu şartlarda farklı katot pH değerlerindeki Tafel eğrileri ve güç yoğunluğu değerleri için optimize edilmiştir. Sonuçlara göre sistem akım yoğunluğu değeri 2,5 mA/cm² ve güç yoğunluğu değeri ise 0,45 mW olarak bulunmuştur.

6- *Thiobacillus ferrooxidans*'ın elektronik yapısının model hesaplamaları ve redox mekanizmasının incelenmesi için kuantum mekanik hesaplamalar yapılmıştır. Model aktif merkezine ait Fe(II)-porfirin Fe(III)-porfirin molekülünü elektronik yapıları hesaplanmıştır ve farklı valans durumundaki elektronik yapıları incelenmiştir.

7- Hesaplamalara göre sisteme verilen oksijen *Thiobacillus ferrooxidans* enzimi yardımı ile aktif singlet şekline geçip $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ elektron transfer mekanizmasını çalıştırmaktadır. Elektron transfer mekanizması sayesinde oluşan potansiyel, mikrobiyolojik yakıt hücresinin çalışmasını sağlamaktadır.

8- Bu akademik çalışmada da gösterildiği gibi karbohidrat içeren atık sular da besin maddesi olarak MYH'lerinde kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Bu yeni çevre dostu yenilenebilir teknoloji (green technology) sayesinde atıksu arıtılırken aynı zamanda elektrik üretimine olanak sağlamaktadır. Bu sebeple gelecek yıllarda uygulama açısından büyük önem taşıyacaktır.

KAYNAKLAR

[Abergel et al., 2003] Abergel, C., Nitschke, W., Malarte, G., Bruschi, M., Claverie, J.-M., Guidici-Ortoni, M.-T., *The Structure of Acidithiobacillus ferrooxidans c4-Cytochrome: A Model for Complex-Induced Electron Transfer Tuning Structure*, Vol. 11, 547–555, May, 2003

[Advanced Lab] Advanced Lab Course, “X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)”, 2007

http://www.colorado.edu/physics/phys3340/phys3340_sp10/CourseInformation/Mo dern/XPS.pdf

[Aelterman et al., 2006] Aelterman P, Rabaey K, Pham HT, Boon N, Verstraete W. *Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells*. Environ Sci Technol 2006;40:3388–94

[Angevine et al., 1976] P.J. Angevine, J.C. Vartulli, W.N. Delgass, in: Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, vol. 1976, 1977, p. 2.

[Arico et al., 1998] A.S. Arico, P. Creti, P.L. Antonucci, J. Cho, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3729.

[Ay et al., 2006] Murat Ay, Adnan Midilli, İbrahim Dinçer, *Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells*, Journal of Power Sources 157 (2006) 104–113

[Barbir, 2005] Frano Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*, Academic Press (Book), 2005

[Barrett et al., 2006] Barrett, M.L., Harvey, I., Sundararajan, M., Surendran, R., Hall, J.F., Ellis, M.J., Hough, M.A., Strange, R.W., Hillier, I.H., Hasnain, S.S., *Atomic resolution crystal structures, EXAFS, and quantumchemical studies of rusticyanin and its two mutants provide insight into its unusual properties*, Protein Data Bank, (2006) *Biochemistry* **45**: 2927

- [Baykara, 2005] Sema Z. Baykara, Ayfer Kale , T. Nejat Veziroglu, *Possibilities for Hydrogen Production from H_2S in Black Sea*, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005
- [Brault et al., 2004] P Brault, A Caillard, A L Thomann, J Mathias, C Charles, R W Boswell, S Escribano, J Durand and T Sauvage, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 3419–3423
- [Braunstein et al., 1999] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby editors, *Metal Clusters in Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim (1999).
- [Bond et al., 2003] Bond DR, Lovley DR., *Electricity production by Geobacter sulfurreducens attached to electrodes*, *Appl Environ Microbiol* 2003;69:1548–55.
- [Briggs et al., 1990] D. Briggs and M.P. Seah, ‘Practical Surface Analysis. Volume 1 – Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy’, Second Edition, John Wiley and Sons, Chichester, 1990
- [Caburn, 2011] Caburn MDC, “Sputter and Multi-Source”, Caburn- MDC Europe Publication, www.caburn.com, 2011
- [Cameron, 2001] S. Cameron, *Platinum Met. Rev.* **45** (4) (2001) 146.
- [Ceriotti et al., 1985] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 697 (1985).
- [Chaa et al., 1999] S.Y.Chaa and W.M.Leeb, *Journal of The Electrochemical Society*, **146** (11) 4055-4060 (1999)
- [Chaudhuri et al., 2003] Chaudhuri SK, Lovley DR. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nat Biotechnol* 2003;21:1229–32
- [Cheng et al., 2006] Cheng S, Liu H, Logan BE. *Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure*. *Electrochem Commun* 2006a;8:489–94.

[Ciacchi, 2002] Lucio Colombi Ciacchi, *Growth of Platinum Clusters in Solution and on Biopolymers: The Microscopic Mechanisms*, PhD. Thesis, Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden, Germany, 2002

[Marr and Li, 1999] Curtis Marr, Xianguo Li, Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 77 1999. 17–27

[Crauser, 2008] Isabelle Crauser, Hydrogen production by H₂S decomposition using a DBD non-thermal plasma reactor., Master Thesis, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2008

[Dickinson et al., 2002] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochimica. Acta* **47** (2002) 3733.

[Granovskii et al., 2007] Mikhail Granovskii, Ibrahim Dincer, Marc A. Rosen, *Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production*, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 1777–1783

[Lee] S.-B. LEE and S.-I. PYUN, “Effect of particle size on the electrocatalytic activity of platinum dispersions in carbon matrix electrodes for phosphoric acid fuel cells”, *Journal of Applied Electrochemistry* 30: 795-801, 2000.

[Lutz, 1990] Henry Lutz Ehrlich, *Geomicrobiology*, 2nd edition, New York: Marcel Dekker, 1990

[Amphlett et. al., 1996] J.C. Amphlett, R.F. Mann, B.A. Peppley, P.R. Roberge, A. Rodrigues, A model predicting transient responses of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* Volume 61, Issues 1–2, July–August 1996, Pages 183–188

[Rioux] Robert M. Rioux, “The Synthesis, Characterization and Catalytic Reaction Studies of Monodisperse Platinum Nanoparticles in Mesoporous Oxide Materials”, Doctor of Philosophy in Chemistry Thesis, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY, 2006

[Somkhunthot et al.] Weerasak Somkhunthot, Thanusit Burinprakhon, Ian Thomas, Tosawat Seetawan and Vittaya Amornkitbamrung, "Bipolar Pulsed-DC Power Supply for Magnetron Sputtering and Thin Films Synthesis", Faculty of Electrical Engineering University Teknologi Malaysia, VOL. 9, NO. 2, 2007, 20-26

[Svrcek et al.] Jiri Svrcek, David Karhanek, Petr Kacer, Eliska Leitmannova, Jana Splichalova, Libor Cervený, "Particle size effect and its influence on the adsorbed complex stability", *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 169–175

[Ying] Qiling Ying, "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGHLY ACTIVE NANO Pt/C ELECTROCATALYST FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL", MS in Chemistry Thesis, University of the Western Cape, 2006

[Mukerjee et al.] Sanjeev Mukerjee, James McBreen, "Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448 _1998. 163–171

[Schmid, 1994] G. Schmid editor, *Clusters and Colloids*; VCH: Weinheim (1994).

[Schmidt et al., 1997] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorf, H. Haberland, *Nature* 393, 238 (1998); M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorf, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* 79, 99 (1997).

[Heiz et al., 1999] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 3214 (1999).

[Schmid et al., 1998] G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 813 (1998).

[Gogging ve ark, 1973] P. L. Gogging, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2355 (1973).

[Simon et al., 1993] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* 105, 264 (1993); *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* 32, 250 (1993).

[Mertig et al., 1999] M. Mertig, R. Kirsch, W. Pompe, H. Engelhardt, *Eur. Phys. J. D* 9, 45 (1999).

[Leung, 2002] Chi Wah Leung, *Metallic Magnetic Heterostructures*, PhD. Thesis, University of Cambridge, U.K, 2002

[Höglund, 2008] Carina Höglund, *Reactive Magnetron Sputter Deposition and Characterization of Thin Films from the Ti-Al-N and Sc-Al-N Systems*, Licentiate Thesis Linköping University, Sweden, 2008

[Harrison, 1984] Harrison, A. P., Jr. 1984. The acidophilic thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat. *Annu. Rev. Microbiol.* 38:265-292.

[Kinoshita, 1990] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* 137 _1990. 845.

[Venables, 2000] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.

[Ertl et al., 1997] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, ed. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley, 1997.)

[Hochella et al., 1988] M. F. Hochella and A. F. Carim, A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin film *Surface Science*, 1988, 197: L260-268.

[Yano et al., 1995] F. Yano, A. Hiraoka, T. Itoga, H. Kojima, K. Kanehori and Y. Mitsui, X-ray photoelectron spectroscopy study of submonolayer native oxides on HF-treated Si surfaces, *J. Vacuum Science & Technol. A*, 1995, 13(6): 2671-2675
50

[Lu et al., 1997] Z. H. Lu, J. P. McCaffrey, B. Brar, G. D. Wik, R. M. Wallace, L. C. Feldman and S. P. Tay, SiO₂ film thickness metrology by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 1997, 71(19):2764-2766.

[Morris et. al., 2007] J.M. Morris, S. Jin, J.Q. Wang, C.Z. Zhu, M.A. Urynowicz, Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells, *Electrochemistry Communications* Volume 9, Issue 7, July 2007, Pages 1730–1734

[Venezia, 2003] Anna Maria Venezia, *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization*, *Catalysis Today* 77 (2003) 359–370

[Kerkhof, et al., 1979] F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1012.

[Scofield, 1976] J.H. Scofield, *J. Electron. Spectr. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129.

[Seah et al., 1979] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2.

[Newman D.K., 2010] Dianne K. Newman, “Feasting on Minerals”, *Science* **327**, 793 (2010)

[Zeng J. et al., 2007], Jia Zeng, Meimei Geng, Yuandong Liu, Wenjie Zhao, Lexian Xia, Jianshe Liu, Guanzhou Qiu, “Expression, purification and molecular modelling of the Iro protein from *Acidithiobacillus ferrooxidans* Fe-1”, *Protein Expression and Purification* 52 (2007) 146–152

[Rosenbaum M. et al., 2011] Miriam Rosenbaum, Federico Aulenta, Marianna Villano, Largus T. Angenent, “Cathodes as electron donors for microbial metabolism: Which extracellular electron transfer mechanisms are involved?”, *Bioresource Technology* 102 (2011) 324–333

[Rzhapishevskaya I.O., 2008] Olena I. Rzhapishevskaya, “Physiology and Genetics of *Acidithiobacillus* species: Applications for Biomining”, MS Thesis, Umeå University, Umeå, Sweden 2008

[Zeliger, 1967] H. Zeliger, *J. Electrochem. Soc.* (1967), 114, 144

[Bett et al., 1973] J. Bett, J. Lundquist, E. Washington, P. Stoneheart, *Electrochimica acta.* (1973), 18, 343

[Rawlings, D.E. et al., 1994] DOUGLAS E. RAWLINGS AND TOMONOBU KUSANO, “Molecular Genetics of *Thiobacillus ferrooxidans*”, *MICROBIOLOGICAL REVIEWS*, Mar. 1994, p. 39-55

[Prasad et al., 2006] D. Prasad, T.K. Sivaram, Sheela Berchmans, V. Yegnaraman, “Microbial fuel cell constructed with a micro-organism isolated from sugar industry effluent”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 991–996

[Heijne et al., 2007] Annemiek Ter Heijne, Hubertus V. M. Hamelers, Vinnie De Wilde, Rene A. Rozendal, And Cees J. N. Buisman, “A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells”, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 5200-5205

[Stefanakos, 2005] Elias Stefanakos, Burton Krakow, Jonathan Mbah, *Hydrogen Production from Hydrogen Sulfide in IGCC Power Plants Final Scientific /Technical Report*, DOE Award #: DE-FG26-05NT42540, University of South Florida Board of Trustees, 2005

[Wang, 1998] Chi S. Wang, *Process for hydrogen production from hydrogen sulfide dissociation*, United States Patent, Patent No.: 5,843,395, 1998

[Kahriman, 2001] Kahriman, A. ve Özkan, Ş. G., *Borun Stratejik Önemi*, Radikal Gazetesi 28 Mayıs 2001, İstanbul

[Kahriman, 2011] Ali Kahriman, *Bor ve hidrojen varlığımızla enerjide anahtar ülke olacağız*, Dünya Gazetesi Online Makale, 29 Mayıs 2011

[Keçebaş ve ark., 2010] Ali KEÇEBAŞ, Engin GEDİK, Muhammet KAYFECİ, *Fosil Yakıtların Kullanımından Kaynaklanan Hava Kirliliği Üzerine Jeotermal Enerji ve Doğalgaz Kullanımının Etkisi: Afyon Örneği*, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi Cilt: 7, No: 3, 2010 (23-30)

[Midilli et al., 2005], Midilli A, Ay M, Kale A, Veziroglu TN, *Hydrogen Energy Potential of Black Sea Deep Water Based on H₂S and Importance for the Region*, Midilli A. et. al. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, 2005

[Larminie, J. ve ark, 2003] James Larminie, Andrew Dicks, *Fuel Cell Systems Explained* (Second Edition), Wiley Copyrighted Material, (Book), 2003

[Yazdi et al., 2008] Hamid Rismeni-Yazdi, Sarah M. Carver, Ann D. Christy and Olli H. Tuovinen, Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview, Journal of Power Sources Volume 180, Issue 2, 1 June 2008, Pages 683-694

[Lovley et al., 1996] Lovley DR, Coates JD, Blunt-Harris EL, Phillips EJP, Woodward JC. *Humic substances as electron acceptors for microbial respiration*, Nature 1996;382:445–8

[Clauwaert et. al., 2007] P. Clauwaert, D. Van der Ha, N. Boon, K. Verbeken, M. Verhaege, K. Rabaey, W. Verstraete, Open Air Biocathode Enables Effective Electricity Generation with Microbial Fuel Cells, Environ. Sci. Technol., 41 (2007), pp. 7564–7569

[Lovley et al., 2004] Lovley DR, Holmes DE, Nevin KP., *Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction*, Adv Microb Physiol 2004;49:219–86.

[Lovley, 1993] Lovley DR., *Dissimilatory metal reduction*, Annu Rev Microbial 1993;47:263–90.

[Du et al., 2007] Zhuwei Du, Haoran Li, Tingyue Gu, *A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy*, Biotechnology Advances 25 (2007) 464 –482

[Logan et al., 2006] Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schroder U, Keller J, Freguia S, et al. *Microbial fuel cells: methodology and technology*. Environ Sci Technol 2006;40:5181–92

[Kim et al., 1999] Kim HJ, Hyun MS, Chang IS, Kim BH. *A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens*. J Microbiol Biotechnol 1999b;9:365–7.

[Bluton, 1972] K.F. Bluton, P.Greenburg, *J. Electrochem. Soc.*, (1972), 119, 489

[Brogeli, 1978] L.J. Brogeli, *Electrochimica Acta.*, (1978), 23, 489

[Peuckert and Yoneda, 1986] M. Peuckert, T. Yoneda, *J. Electrochem, Soc.*, (1986), 113, 944

[Scholz et al., 2003] Scholz F, Schroder U., *Bacterial batteries*, Nat Biotechnol 2003;21:1151–2

[Kim et al., 2002] Kim HJ, Park HS, Hyun MS, Chang IS, Kim M, Kim BH., *A mediatorless microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, Shewanella putrefaciens*,. Enzyme Microb Tech 2002;30:145–52.

[Min et al., 2004] Min B, Logan BE. *Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell*. Environ Sci Technol 2004;38:5809–14.

[Min et al., 2005] Min B, Cheng S, Logan BE., *Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*, Water Res 2005a;39:1675–86.

[Vargas et al., 1998] Vargas M, Kashefi K, Blunt-Harris EL, Lovley DR, *Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early earth*, Nature 1998;395:65–70.

[Holmes et al., 2004] Holmes DE, Bond DR, O’Neil RA, Reimers CE, Tender LR, Lovley DR, *Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments*, Microbial Ecol 2004;48:178–90.

[Rabaey et al., 2005] Rabaey K, Boon N, Hofte M, Verstraete W., *Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells*, Environ Sci Technol 2005a;39:3401–8.

[Park et al., 2000] Park DH, Zeikus JG, *Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore*, Appl Environ Microb 2000;66:1292–7.

[Perez et al., 1998] Perez J, Gonzalez E R, Ticianelli E A. Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1998, 44: 1329-1339.

[www.liv.ac.uk] http://www.biophysics.liv.ac.uk/images/rusti_ribbon.jpg

- [Stevens and Dahn, 2003] Stevens DA, Dahn JR. Electrochemical characterization of the active surface in carbon supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *J Electrochem Soc* 2003;150:A770–5.
- [Niessen et al., 2004] Niessen J, Schroder U, Rosenbaum M, Scholz F. *Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells*. *Electrochem Commun* 2004a;6:571–5
- [Moon et al., 2006] Moon H, Chang IS, Kim BH. *Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell*. *Bioresource Technol* 2006;97:621–7.
- [Liu and Logan, 2004] H. Liu, B.E. Logan, Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004), pp. 4040–4046
- [Kargi and Eker, 2007] Kargi, F., Eker, S., 2007. Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu–Au electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82, 658–662.
- [Schrader and Holmes, 1988] Schrader, J. A., and D. S. Holmes. 1988. Phenotypic switching of *Thiobacillus ferrooxidans*. *J. Bacteriol.* 170:3915-3023.
- [Gil et al., 2003] Gil GC, Chang IS, Kim BH, Kim M, Jang JY, Park HS, et al. *Operational parameters affecting the performance of a mediatorless microbial fuel cell*. *Biosens Bioelectron* 2003;18:327–34.
- [Schroder et al., 2003] Schroder U, Nieben J, Scholz F. *A generation of microbial fuel cells with current outputs boosted by more than one order of magnitude*. *Angew Chem Int Ed* 2003;42:2880–3.
- [Wilson et al., 1993] M.S. Wilson, F.H. Farzon, K.E. Sickafus, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* (1993), 140, 2872
- [Zhao et al., 2005] Zhao F, Harnisch F, Schroder U, Scholz F, Bogdanoff P, Herrmann I. Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based

oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochem Commun* 2005;7:1405–10.

[Zhao et. al., 2006] F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, I. Herrmann, challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells, *Environ. Sci. Technol.*, 40 (2006), pp. 5193–5199

[Ringeisen et al., 2006] Ringeisen BR, Henderson E, Wu PK, Pietron J, Ray R, Little B, et al. *High power density from a miniature microbial fuel cell using Shewanella oneidensis DSP10*. *Environ Sci Technol* 2006;40:2629–34.

[Ross, 1970] P.N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, (1970), 117, 328

[Liu et al., 2004] Liu H, Ramnarayanan R, Logan BE. *Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell*. *Environ Sci Technol* 2004;28:2281–5.

[Wei et al., 2005] Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia and C.X. Sun, *Electrochimica Acta* **50**, 11, 2005, 2279-2287

[Wasa et. al., 1992] Kiyotaka Wasa, Shigeru Hayakawa, “Handbook of Sputter Deposition Technology”, Noyes Publications, 1992

[Wasmus et al., 1999] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 14.

[Mukerjee et al., 1993] Mukerjee S, Srinivasan S and Appleby A J 1993 *Electrochem. Acta* 38 1661

[Vogel, 1977] W.M. Vogel, J.M. Baris, *Electrochimica Acta*, (1977), 22, 1259

[Kunz and Gruver, 1975] H.R. Kunz, G.A. Gruver, *J. Electrochem. Soc.*, (1975), 112, 1279

[Ulusoy ve ark., 2009] I. Ulusoy, A.Ahsen, O.Öztürk, ve A.Aytaç, Yakıt Hücresi Katalizörü Olarak Magnetron Sputter Yöntemi İle Üç Farklı Kalınlıkta Ti Tabanlı Pt İnce Film Kaplamaların Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, IV. Ulusal Hidrojen Kongresi, Kocaeli, 2009

[Singer, 2004] Simcha Lev Singer, Low Platinum Loading Electrospun for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, M.S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2006

[Organov, 2010] Artem R. Oganov, *Modern Methods of Crystal Structure Prediction*, ISBN: 978-3-527-40939-6, Wiley, 2010

[Fan et. al., 2008] Yanzhen Fan , Evansharbrough, and Hong Liu, *Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells*, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 8101–8107

[Araújo et al., 2008] C Moysés Araújo, A Blomqvist and R Ahuja *Ti-induced destabilization of NaBH₄ from first-principles theory*, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 No 12 (26 March 2008) 122202 (4pp)

[Ozturk et al., 2010] Osman Ozturk, Oguz Kaan Ozdemir, Isilay Ulusoy, Ali Sems Ahsen, Evelina Slavcheva, *Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films*, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 4466–4473

[Ulusoy et al., 2009] I. Ulusoy, A. Uzunoglu, A. Ata, O. Ozturk, and M. Ider, *Hydrogen Generation from Alkaline solutions of Methanol and Ethanol by Electrolysis*, *ECS Transactions*, 19 (10) 77-94 (2009)

[Takehi et. al., 2007] Noriko Takehi, Tomohiko Yamazaki, Wakako Tsugawa, Koji Sode, *A novel wireless glucose sensor employing direct electron transfer principle based enzyme fuel cell*, *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007) 2250–2255

[Gruber et al., 2005] D. Gruber, N. Ponath, J. Muller, F. Lindstaedt, *Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells*, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 67–72

[Natarajan and Hamelin, 2010] Sadesh Kumar Natarajan, Jean Hamelin, *High-performance anode for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by multiple-layer Pt sputter deposition*, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7574–7577

[Dimoglo, Kandemirli, 2007] A. Dimoglo, F. Kandemirli, Kuantum Kimyaya Giriş, Cilt 1, 409 p. GEBZE, 2007.

[Gaussian 03, Revision B.04, 2003] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

[Fukumori, 1988] Yoshihiro Fukumori, Takahiro Yano, Akihiko Sato, Tateo Yamanaka, Fe(II)-oxidizing enzyme purified from *Thiobacillus ferrooxidans*, FEMS Microbiology Letters, Volume 50, Issues 2–3, May 1988, Pages 169–172.

[Nemati and Webb, 1999] Mehdi Nemati and Colin Webb, Combined biological and chemical oxidation of ferrous sulfate using immobilised *Thiobacillus ferrooxidans*, J Chem Technol Biotechnol 74:562±570 (1999)

EKLER

EK-1

Gaussian 03:

%chk=Porfirin.chk

%mem=6MW

%nproc=1

Will use up to 1 processors via shared memory.

Default route: MaxDisk=2000MB

rhf/sto-3g geom=connectivity int=symm

1/38=1,57=2/1;

2/17=6,18=5,40=1/2;

3/11=1,25=1,30=1/1,2,3;

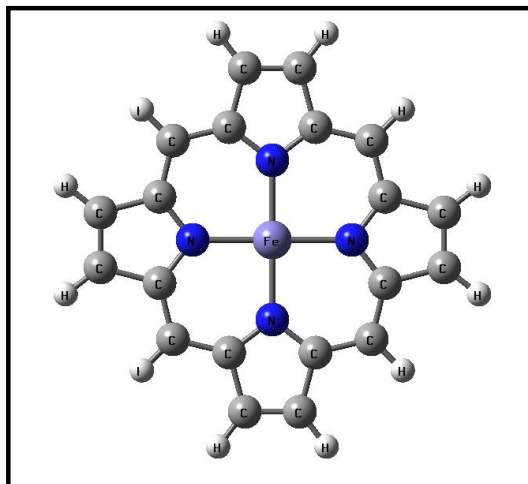
4/7=1/1;

5/5=2,32=1,38=4/2;

6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;

99/5=1,9=1/99;

-----Fe= Porfirin -----



Symbolic Z-matrix:

Charge = 0 Multiplicity = 1

C

C	1	1.3432					
C	1	1.49357	2	104.78566			
N	3	1.32625	1	112.67307	2	0.	0
C	4	1.32625	3	105.08255	1	0.	0
C	3	1.41081	1	118.22446	2	-180.	0
C	6	1.41081	3	116.8776	1	-180.	0
C	5	1.41081	4	129.10247	3	180.	0
C	8	1.41081	5	116.8776	4	0.	0
N	7	1.32625	6	129.10247	3	0.	0

C	7	1.49357	6	118.22446	3	180.	0
C	9	1.49357	8	118.22446	5	180.	0
N	9	1.32625	8	129.10247	5	0.	0
C	10	1.32625	7	105.08255	6	-180.	0
C	11	1.3432	7	104.78566	6	180.	0
C	13	1.32625	9	105.08255	8	-180.	0
C	12	1.3432	9	104.78566	8	180.	0
C	16	1.41081	13	129.10247	9	-180.	0
C	14	1.41081	10	129.10247	7	-180.	0
C	18	1.41081	16	116.8776	13	0.	0
C	19	1.41081	14	116.8776	10	0.	0
N	20	1.32625	18	129.10247	16	0.	0
C	20	1.49357	18	118.22446	16	-180.	0
C	23	1.3432	20	104.78566	18	180.	0
Fe	10	1.94621	7	127.45873	6	0.	0
H	1	1.07	2	127.60717	5	180.	0
H	2	1.07	1	127.60717	3	180.	0
H	12	2.16869	9	127.79412	8	180.	0
H	23	2.16869	20	127.79412	18	-180.	0
H	11	2.16869	7	127.79412	6	180.	0
H	7	2.30784	6	96.6753	3	180.	0
H	9	2.30784	8	96.6753	5	180.	0
H	20	2.30784	18	96.6753	16	-180.	0
H	5	B1	4	A1	3	D1	0
H	16	B2	13	A2	9	D2	0
H	14	B3	10	A3	7	D3	0
H	3	B4	1	A4	2	D4	0

Variables:

B1	2.17152
B2	2.17152
B3	2.17152
B4	2.17152
A1	153.928

A2	153.928
A3	153.928
A4	93.39894
D1	180.
D2	-180.
D3	-180.
D4	-180.

Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)

CD Cent Atom	N1	Length/X	N2	Alpha/Y	N3	Beta/Z	J
1	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
2	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
3	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
4	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
5	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
6	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
7	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
8	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
9	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
10	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
11	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
12	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
13	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
14	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
15	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
16	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
17	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
18	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
19	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
20	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
21	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
22	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
23	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
24	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
25	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
26	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
27	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
28	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
29	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
30	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
31	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
32	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
33	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
34	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
35	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
36	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
37	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
38	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
39	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
40	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
41	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
42	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
43	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
44	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
45	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
46	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
47	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
48	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
49	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
50	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1
51	1	1.0000	2	1.0000	3	1.0000	1</

1	1 C
2	2 C 1 1.343200(1)
3	3 C 1 1.493567(2) 2 104.786(37)
4	4 N 3 1.326247(3) 1 112.673(38) 2 0.000(72) 0
5	5 C 4 1.326247(4) 3 105.083(39) 1 0.000(73) 0
6	6 C 3 1.410805(5) 1 118.224(40) 2 -180.000(74) 0
7	7 C 6 1.410805(6) 3 116.878(41) 1 -180.000(75) 0
8	8 C 5 1.410805(7) 4 129.102(42) 3 180.000(76) 0
9	9 C 8 1.410805(8) 5 116.878(43) 4 0.000(77) 0
10	10 N 7 1.326247(9) 6 129.102(44) 3 0.000(78) 0
11	11 C 7 1.493567(10) 6 118.224(45) 3 180.000(79) 0
12	12 C 9 1.493567(11) 8 118.224(46) 5 180.000(80) 0
13	13 N 9 1.326247(12) 8 129.102(47) 5 0.000(81) 0
14	14 C 10 1.326247(13) 7 105.083(48) 6 -180.000(82) 0
15	15 C 11 1.343200(14) 7 104.786(49) 6 180.000(83) 0
16	16 C 13 1.326247(15) 9 105.083(50) 8 -180.000(84) 0
17	17 C 12 1.343200(16) 9 104.786(51) 8 180.000(85) 0
18	18 C 16 1.410805(17) 13 129.102(52) 9 -180.000(86) 0
19	19 C 14 1.410805(18) 10 129.102(53) 7 -180.000(87) 0
20	20 C 18 1.410805(19) 16 116.878(54) 13 0.000(88) 0
21	21 C 19 1.410805(20) 14 116.878(55) 10 0.000(89) 0
22	22 N 20 1.326247(21) 18 129.102(56) 16 0.000(90) 0

23	23	C	20	1.493567(22)	18	118.224(57)	16	-180.000(91)	0
24	24	C	23	1.343200(23)	20	104.786(58)	18	180.000(92)	0
25	25	Fe	10	1.946210(24)	7	127.459(59)	6	0.000(93)	0
26	26	H	1	1.070000(25)	2	127.607(60)	5	180.000(94)	0
27	27	H	2	1.070000(26)	1	127.607(61)	3	180.000(95)	0
28	28	H	12	2.168687(27)	9	127.794(62)	8	180.000(96)	0
29	29	H	23	2.168687(28)	20	127.794(63)	18	-180.000(97)	0
30	30	H	11	2.168687(29)	7	127.794(64)	6	180.000(98)	0
31	31	H	7	2.307840(30)	6	96.675(65)	3	180.000(99)	0
32	32	H	9	2.307840(31)	8	96.675(66)	5	180.000(100)	0
33	33	H	20	2.307840(32)	18	96.675(67)	16	-180.000(101)	0
34	34	H	5	2.171522(33)	4	153.928(68)	3	180.000(102)	0
35	35	H	16	2.171522(34)	13	153.928(69)	9	-180.000(103)	0
36	36	H	14	2.171522(35)	10	153.928(70)	7	-180.000(104)	0
37	37	H	3	2.171522(36)	1	93.399(71)	2	-180.000(105)	0

Z-Matrix orientation:

Center	Atomic	Atomic		Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type		X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	0	0.000000	0.000000	1.343200	
3	6	0	1.444111	0.000000	-0.381164	
4	7	0	2.250721	0.000000	0.671600	
5	6	0	1.444111	0.000000	1.724364	
6	6	0	1.771991	0.000000	-1.753339	
7	6	0	3.144167	0.000000	-2.081220	
8	6	0	1.771991	0.000000	3.096539	
9	6	0	3.144167	0.000000	3.424420	
10	7	0	4.196931	0.000000	-1.274610	
11	6	0	3.525331	0.000000	-3.525331	
12	6	0	3.525331	0.000000	4.868531	
13	7	0	4.196931	0.000000	2.617810	

14	6	0	5.249694	0.000000	-2.081220
15	6	0	4.868531	0.000000	-3.525331
16	6	0	5.249694	0.000000	3.424420
17	6	0	4.868531	0.000000	4.868531
18	6	0	6.621870	0.000000	3.096539
19	6	0	6.621870	0.000000	-1.753339
20	6	0	6.949750	0.000000	1.724364
21	6	0	6.949750	0.000000	-0.381164
22	7	0	6.143140	0.000000	0.671600
23	6	0	8.393861	0.000000	1.343200
24	6	0	8.393861	0.000000	0.000000
25	26	0	4.196931	0.000000	0.671600
26	1	0	-0.847668	0.000000	-0.652961
27	1	0	-0.847668	0.000000	1.996161
28	1	0	5.521492	0.000000	5.716199
29	1	0	9.241529	0.000000	-0.652962
30	1	0	5.521492	0.000000	-4.372999
31	1	0	2.872369	0.000000	-4.372999
32	1	0	2.872369	0.000000	5.716199
33	1	0	9.241529	0.000000	1.996162
34	1	0	1.015387	0.000000	3.853144
35	1	0	7.378474	0.000000	3.853144
36	1	0	7.378474	0.000000	-2.509944
37	1	0	1.015387	0.000000	-2.509944

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 C	0.000000				
2 C	1.343200	0.000000			
3 C	1.493567	2.249197	0.000000		
4 N	2.348785	2.348785	1.326247	0.000000	
5 C	2.249197	1.493567	2.105528	1.326247	0.000000
6 C	2.492820	3.567704	1.410805	2.471743	3.493125

7 C	3.770578	4.648918	2.404242	2.894177	4.168052
8 C	3.567703	2.492820	3.493125	2.471743	1.410805
9 C	4.648917	3.770578	4.168052	2.894177	2.404242
10 N	4.386212	4.946428	2.894177	2.752356	4.070855
11 C	4.985570	6.010869	3.770578	4.386212	5.647191
12 C	6.010869	4.985570	5.647191	4.386212	3.770578
13 N	4.946428	4.386212	4.070855	2.752356	2.894177
14 C	5.647191	6.267850	4.168052	4.070855	5.381908
15 C	6.010869	6.885142	4.648918	4.946428	6.267850
16 C	6.267850	5.647191	5.381908	4.070855	4.168052
17 C	6.885142	6.010869	6.267850	4.946428	4.648918
18 C	7.310110	6.850063	6.237275	4.998727	5.356496
19 C	6.850063	7.310110	5.356496	4.998727	6.237275
20 C	7.160479	6.960195	5.894515	4.815515	5.505639
21 C	6.960195	7.160479	5.505639	4.815515	5.894515
22 N	6.179743	6.179743	4.815515	3.892420	4.815515
23 C	8.500652	8.393861	7.160479	6.179743	6.960195
24 C	8.393861	8.500652	6.960195	6.179743	7.160479
25 Fe	4.250326	4.250326	2.947258	1.946210	2.947258
26 H	1.070000	2.168687	2.307840	3.369641	3.302109
27 H	2.168687	1.070000	3.302110	3.369641	2.307840
28 H	7.947440	7.043436	7.335044	6.012148	5.706118
29 H	9.264568	9.454656	7.802154	7.115186	8.151773
30 H	7.043436	7.947440	5.706118	6.012148	7.335044
31 H	5.231981	6.397299	4.239654	5.082757	6.262408
32 H	6.397299	5.231981	6.262408	5.082757	4.239654
33 H	9.454656	9.264568	8.151773	7.115186	7.802154
34 H	3.984686	2.707550	4.255956	3.412956	2.171522
35 H	8.323977	7.793696	7.290132	6.034573	6.304631
36 H	7.793696	8.323977	6.304631	6.034573	7.290132
37 H	2.707550	3.984687	2.171522	3.412956	4.255956
	6	7	8	9	10
6 C	0.000000				
7 C	1.410805	0.000000			

8	C	4.849878	5.356496	0.000000	
9	C	5.356496	5.505639	1.410805	0.000000
10	N	2.471743	1.326247	4.998727	4.815515
11	C	2.492820	1.493567	6.850063	6.960195
12	C	6.850063	6.960195	2.492820	1.493567
13	N	4.998727	4.815515	2.471743	1.326247
14	C	3.493125	2.105528	6.237275	5.894515
15	C	3.567704	2.249197	7.310110	7.160479
16	C	6.237275	5.894515	3.493125	2.105528
17	C	7.310110	7.160479	3.567704	2.249197
18	C	6.858764	6.237275	4.849878	3.493125
19	C	4.849878	3.493125	6.858764	6.237275
20	C	6.237275	5.381908	5.356496	4.168052
21	C	5.356496	4.168052	6.237275	5.381908
22	N	4.998727	4.070855	4.998727	4.070855
23	C	7.310110	6.267850	6.850063	5.647191
24	C	6.850063	5.647191	7.310110	6.267850
25	Fe	3.429382	2.947258	3.429382	2.947257
26	H	2.841381	4.239654	4.573988	5.706118
27	H	4.573989	5.706118	2.841381	4.239654
28	H	8.357796	8.151773	4.573989	3.302110
29	H	7.550154	6.262408	8.357796	7.335044
30	H	4.573989	3.302110	8.357796	8.151773
31	H	2.841381	2.307840	7.550154	7.802154
32	H	7.550154	7.802154	2.841381	2.307840
33	H	8.357796	7.335044	7.550154	6.262408
34	H	5.657305	6.304631	1.070000	2.171522
35	H	7.928764	7.290132	5.657305	4.255956
36	H	5.657305	4.255956	7.928764	7.290132
37	H	1.070000	2.171522	5.657305	6.304631
		11	12	13	14
11	C	0.000000			
12	C	8.393861	0.000000		
13	N	6.179743	2.348785	0.000000	

14	C	2.249197	7.160479	4.815515	0.000000	
15	C	1.343200	8.500652	6.179743	1.493567	0.000000
16	C	7.160479	2.249197	1.326247	5.505639	6.960195
17	C	8.500652	1.343200	2.348785	6.960195	8.393861
18	C	7.310110	3.567703	2.471743	5.356496	6.850063
19	C	3.567703	7.310110	4.998727	1.410805	2.492820
20	C	6.267850	4.648917	2.894177	4.168052	5.647191
21	C	4.648917	6.267850	4.070855	2.404242	3.770578
22	N	4.946428	4.946428	2.752356	2.894177	4.386212
23	C	6.885142	6.010869	4.386212	4.648918	6.010869
24	C	6.010869	6.885142	4.946428	3.770578	4.985570
25	Fe	4.250326	4.250326	1.946210	2.947258	4.250326
26	H	5.231981	7.043436	6.012148	6.262408	6.397299
27	H	7.043436	5.231981	5.082757	7.335044	7.947440
28	H	9.454656	2.168687	3.369641	7.802154	9.264568
29	H	6.397299	7.947440	6.012148	4.239654	5.231981
30	H	2.168687	9.454656	7.115186	2.307840	1.070000
31	H	1.070000	9.264568	7.115186	3.302109	2.168687
32	H	9.264568	1.070000	3.369641	8.151773	9.454656
33	H	7.947440	6.397299	5.082757	5.706118	7.043436
34	H	7.793696	2.707550	3.412956	7.290132	8.323977
35	H	8.323977	3.984686	3.412956	6.304631	7.793696
36	H	3.984686	8.323977	6.034573	2.171522	2.707550
37	H	2.707550	7.793696	6.034573	4.255956	3.984686
		16	17	18	19	20
16	C	0.000000				
17	C	1.493567	0.000000			
18	C	1.410805	2.492820	0.000000		
19	C	5.356496	6.850063	4.849878	0.000000	
20	C	2.404242	3.770578	1.410805	3.493125	0.000000
21	C	4.168052	5.647191	3.493125	1.410805	2.105528
22	N	2.894177	4.386212	2.471743	2.471743	1.326247
23	C	3.770578	4.985570	2.492820	3.567704	1.493567
24	C	4.648918	6.010869	3.567704	2.492820	2.249197

25	Fe	2.947257	4.250326	3.429382	3.429382	2.947258
26	H	7.335044	7.947440	8.357796	7.550154	8.151773
27	H	6.262408	6.397299	7.550154	8.357796	7.802154
28	H	2.307840	1.070000	2.841381	7.550154	4.239654
29	H	5.706118	7.043436	4.573989	2.841381	3.302110
30	H	7.802154	9.264568	7.550154	2.841381	6.262408
31	H	8.151773	9.454656	8.357796	4.573989	7.335044
32	H	3.302109	2.168687	4.573989	8.357796	5.706118
33	H	4.239654	5.231981	2.841381	4.573989	2.307840
34	H	4.255956	3.984686	5.657305	7.928764	6.304631
35	H	2.171522	2.707550	1.070000	5.657305	2.171522
36	H	6.304631	7.793696	5.657305	1.070000	4.255956
37	H	7.290132	8.323977	7.928764	5.657305	7.290132
		21	22	23	24	25
21	C	0.000000				
22	N	1.326247	0.000000			
23	C	2.249197	2.348785	0.000000		
24	C	1.493567	2.348785	1.343200	0.000000	
25	Fe	2.947258	1.946210	4.250326	4.250326	0.000000
26	H	7.802154	7.115186	9.454656	9.264568	5.215596
27	H	8.151773	7.115186	9.264568	9.454656	5.215596
28	H	6.262408	5.082757	5.231981	6.397299	5.215596
29	H	2.307840	3.369641	2.168687	1.070000	5.215596
30	H	4.239654	5.082757	6.397299	5.231981	5.215596
31	H	5.706118	6.012148	7.947440	7.043436	5.215596
32	H	7.335044	6.012148	7.043436	7.947440	5.215596
33	H	3.302110	3.369641	1.070000	2.168687	5.215596
34	H	7.290132	6.034573	7.793696	8.323977	4.499382
35	H	4.255956	3.412956	2.707550	3.984686	4.499382
36	H	2.171522	3.412956	3.984687	2.707550	4.499382
37	H	6.304631	6.034573	8.323977	7.793696	4.499382
		26	27	28	29	30
26	H	0.000000				
27	H	2.649123	0.000000			

28 H 9.007353 7.375967 0.000000
 29 H 10.089198 10.431192 7.375966 0.000000
 30 H 7.375967 9.007353 10.089198 5.260927 0.000000
 31 H 5.260927 7.375966 10.431192 7.375966 2.649123
 32 H 7.375966 5.260927 2.649123 9.007353 10.431192
 33 H 10.431192 10.089197 5.260927 2.649123 7.375966
 34 H 4.876060 2.630467 4.876060 9.379467 9.379467
 35 H 9.379467 8.433137 2.630467 4.876060 8.433137
 36 H 8.433137 9.379467 8.433137 2.630467 2.630467
 37 H 2.630467 4.876060 9.379467 8.433137 4.876060
 31 32 33 34 35
 31 H 0.000000
 32 H 10.089197 0.000000
 33 H 9.007353 7.375966 0.000000
 34 H 8.433137 2.630467 8.433137 0.000000
 35 H 9.379467 4.876060 2.630467 6.363087 0.000000
 36 H 4.876060 9.379467 4.876060 8.998764 6.363087
 37 H 2.630467 8.433137 9.379467 6.363087 8.998764
 36 37
 36 H 0.000000
 37 H 6.363087 0.000000

Interatomic angles:

C2-C1-C3=104.7857 C1-C3-N4=112.6731 C3-N4-C5=105.0825
 C1-C3-C6=118.2245 N4-C3-C6=129.1025 C3-C6-C7=116.8776
 N4-C5-C8=129.1025 C5-C8-C9=116.8776 C6-C7-N10=129.1025
 C6-C7-C11=118.2245 N10-C7-C11=112.6731 C8-C9-C12=118.2245
 C8-C9-N13=129.1025 C12-C9-N13=112.6731 C7-N10-C14=105.0825
 C7-C11-C15=104.7857 C9-N13-C16=105.082 C9-C12-C17=104.7857
 N13-C16-C18=129.105 N10-C14-C19=129.1025 C16-C18-C20=116.8776
 C14-C19-C21=116.877 C18-C20-N22=129.1025 C18-C20-C23=118.2245
 N22-C20-C23=112.67 C20-C23-C24=104.7857 C7-N10-Fe25=127.4587
 C14-N10-Fe25=127.4587 C2-C1-H26=127.6072 C3-C1-H26=127.6072
 C1-C2-H27=127.6072 C9-C12-H28=127.7941 C17-C12-H28= 23.0085

C20-C23-H29=127.7941 C24-C23-H29= 23.0085 C7-C11-H30=127.7941
 C15-C11-H30= 23.0085 C6-C7-H31= 96.6753 N10-C7-H31=134.2222
 C11-C7-H31= 21.5492 C8-C9-H32= 96.6753 C12-C9-H32= 21.5492
 N13-C9-H32=134.222 C18-C20-H33= 96.6753 N22-C20-H33=134.2222
 C23-C20-H33= 21.5492 N4-C5-H34=153.928 C8-C5-H34= 24.8255
 N13-C16-H35=153.92 C18-C16-H35= 24.8255 N10-C14-H36=153.928
 C19-C14-H36= 24.825 C1-C3-H37= 93.3989 N4-C3-H37=153.928
 C6-C3-H37= 24.8255

Stoichiometry C₂₀H₁₂FeN₄

Framework group D₄H[O(Fe),2C₂'(N.N),2C₂"(HC.CH),SGH(C₁₆H₈)]

Deg. of freedom 9

Full point group D₄H NOp 16

Largest Abelian subgroup D₂H NOp 8

Largest concise Abelian subgroup D₂ NOp 4

Standard orientation:

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
Number	Number	Type	X	Y	Z

1	6	0	-0.671600	4.196931	0.000000
2	6	0	0.671600	4.196931	0.000000
3	6	0	-1.052764	2.752820	0.000000
4	7	0	0.000000	1.946210	0.000000
5	6	0	1.052764	2.752820	0.000000
6	6	0	-2.424939	2.424939	0.000000
7	6	0	-2.752820	1.052764	0.000000
8	6	0	2.424939	2.424939	0.000000
9	6	0	2.752820	1.052764	0.000000
10	7	0	-1.946210	0.000000	0.000000
11	6	0	-4.196931	0.671600	0.000000

12	6	0	4.196931	0.671600	0.000000
13	7	0	1.946210	0.000000	0.000000
14	6	0	-2.752820	-1.052764	0.000000
15	6	0	-4.196931	-0.671600	0.000000
16	6	0	2.752820	-1.052764	0.000000
17	6	0	4.196931	-0.671600	0.000000
18	6	0	2.424939	-2.424939	0.000000
19	6	0	-2.424939	-2.424939	0.000000
20	6	0	1.052764	-2.752820	0.000000
21	6	0	-1.052764	-2.752820	0.000000
22	7	0	0.000000	-1.946210	0.000000
23	6	0	0.671600	-4.196931	0.000000
24	6	0	-0.671600	-4.196931	0.000000
25	26	0	0.000000	0.000000	0.000000
26	1	0	-1.324561	5.044599	0.000000
27	1	0	1.324561	5.044599	0.000000
28	1	0	5.044599	-1.324561	0.000000
29	1	0	-1.324561	-5.044599	0.000000
30	1	0	-5.044599	-1.324561	0.000000
31	1	0	-5.044599	1.324561	0.000000
32	1	0	5.044599	1.324561	0.000000
33	1	0	1.324561	-5.044599	0.000000
34	1	0	3.181544	3.181544	0.000000
35	1	0	3.181544	-3.181544	0.000000
36	1	0	-3.181544	-3.181544	0.000000
37	1	0	-3.181544	3.181544	0.000000

Rotational constants (GHZ): 0.2772422 0.2772422 0.1386211

Isotopes: C-12,C-12,C-12,N-14,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,N-14,C-12,C-12,N-14,C-12,

C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,C-12,N-14,C-12,C-12,Fe-56,H-1,H-1,H-1,H-1,H-1,H-1,

H-1,H-1,H-1,H-1,H-1,H-1

Standard basis: STO-3G (5D, 7F)

There are 35 symmetry adapted basis functions of AG symmetry.
 There are 26 symmetry adapted basis functions of B1G symmetry.
 There are 7 symmetry adapted basis functions of B2G symmetry.
 There are 7 symmetry adapted basis functions of B3G symmetry.
 There are 5 symmetry adapted basis functions of AU symmetry.
 There are 10 symmetry adapted basis functions of B1U symmetry.
 There are 30 symmetry adapted basis functions of B2U symmetry.
 There are 30 symmetry adapted basis functions of B3U symmetry.
 Crude estimate of integral set expansion from redundant integrals=1.003.
 Integral buffers will be 262144 words long.

Raffenetti 1 integral format.

Two-electron integral symmetry is turned on.

150 basis functions 453 primitive gaussians

93 alpha electrons 93 beta electrons

nuclear repulsion energy 2533.9467096919 Hartrees.

One-electron integrals computed using PRISM.

NBasis= 150 RedAO= T NBF= 35 26 7 7 5 10 30 30

NBsUse= 150 1.00D-04 NBFU= 35 26 7 7 5 10 30 30

Projected Huckel Guess.

Initial guess orbital symmetries:

Occupied (A1G) (A1G) (EU) (EU) (A2U) (A1G) (EU) (EU) (A2U)
 (EU) (EU) (A1G) (B1G) (B2G) (EU) (EU) (A2G) (A1G)
 (EU) (EU) (B2G) (B1G) (EU) (EU) (A2G) (A1G) (EU)
 (EU) (B2G) (B1G) (EU) (EU) (A1G) (B1G) (A1G) (B2G)
 (EG) (EG) (A1G) (EU) (EU) (B1G) (B2G) (A1G) (EU)
 (EU) (B1G) (EU) (EU) (A1G) (A2G) (EU) (EU) (B2G)
 (EU) (EU) (A2G) (B2G) (A1G) (B1G) (EU) (EU) (A1G)
 (EU) (EU) (B1G) (A2U) (EG) (EG) (A1G) (B2U) (A2G)
 (EU) (EU) (EU) (EU) (B2G) (B2G) (EU) (EU) (A1G)
 (B1G) (B1U) (A2U) (EG) (EG) (B2U) (EG) (EG) (EU)
 (EU) (A2G) (B1G)
 Virtual (A2U) (A1U) (EG) (EG) (B1U) (B2U) (EG) (EG) (A1U)
 (A2U) (B1U) (EG) (EG) (A2U) (EU) (EU) (A1G) (B1G)

(A2G) (B2G) (EU) (EU) (B2G) (EU) (EU) (A2G) (A1G)
 (A1G) (B1G) (EU) (EU) (EU) (EU) (A2G) (B2G) (EU)
 (EU) (A1G) (B2G) (EU) (EU) (A2G) (B1G) (EU) (EU)
 (A1G) (EU) (EU) (B2G) (B1G) (A1G) (EU) (EU) (A2G)
 (B2G) (EU) (EU)

Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-04 within 64 cycles.

Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-02.

Requested convergence on energy=5.00D-05.

Virtual orbitals will be shifted by 0.200 hartree.

Restarting incremental Fock formation.

SCF Done: E(RHF) = -2217.98994168 A.U. after 30 cycles

Conv = 0.7267D-04 -V/T = 2.0079

S**2 = 0.0000

Population analysis using the SCF density.

Orbital Symmetries:

Occupied (A1G) (A1G) (A2U) (EU) (EU) (EU) (EU) (A1G) (B1G)
 (A2G) (EU) (EU) (B2G) (B1G) (EU) (EU) (A1G) (EU)
 (EU) (B1G) (A1G) (EU) (EU) (A2G) (B2G) (EU) (EU)
 (A1G) (B2G) (A1G) (A2U) (EU) (EU) (A1G) (EU) (EU)
 (B1G) (B2G) (A1G) (EU) (EU) (EU) (EU) (B1G) (A1G)
 (A2G) (EU) (EU) (B2G) (EU) (EU) (B2G) (A1G) (B1G)
 (A2G) (EU) (EU) (B1G) (EU) (EU) (A1G) (A2U) (A1G)
 (A2G) (EG) (EG) (EU) (EU) (B2G) (EU) (EU) (B2G)
 (B2U) (B1G) (A1G) (EU) (EU) (B2G) (A2G) (EU) (EU)
 (B1G) (B1U) (A1G) (A2U) (EG) (EG) (B2U) (EG) (EG)
 (A2U) (EG) (EG)

Virtual (A1U) (A1G) (B1U) (A2U) (B2U) (EG) (EG) (EG) (EG)
 (A1U) (B1U) (EG) (EG) (A2U) (EU) (EU) (B1G) (A1G)
 (EU) (EU) (B1G) (B2G) (A2G) (EU) (EU) (A1G) (EU)
 (EU) (B1G) (A1G) (B2G) (EU) (EU) (B1G) (EU) (EU)
 (B2G) (A2G) (EU) (EU) (A2G) (B2G) (EU) (EU) (A1G)
 (A1G) (EU) (EU) (A2G) (B2G) (EU) (EU) (A2G) (B1G)

(EU) (EU) (B2G)

The electronic state is 1-A1G.

Alpha occ. eigenvalues -- -258.866 -31.54 -27.49 -27.49177 -27.49177
Alpha occ. eigenvalues -- -15.337 -15.337 -15.33786 -15.33752 -11.08556
Alpha occ. eigenvalues -- -11.085 -11.085 -11.08547 -11.08530 -11.08527
Alpha occ. eigenvalues -- -11.085 -11.0852 -11.01482 -11.01482 -11.01482
Alpha occ. eigenvalues -- -11.014 -11.0140 -11.01407 -11.01407 -11.01407
Alpha occ. eigenvalues -- -10.968 -10.96858 -10.96858 -10.96858 -4.12605
Alpha occ. eigenvalues -- -2.73084 -2.72597 -2.72597 -1.25671 -1.24300
Alpha occ. eigenvalues -- -1.24300 -1.23033 -1.02682 -1.00044 -0.99328
Alpha occ. eigenvalues -- -0.99328 -0.98874 -0.98874 -0.98840 -0.92136
Alpha occ. eigenvalues -- -0.88789 -0.80620 -0.80620 -0.74531 -0.72544
Alpha occ. eigenvalues -- -0.72544 -0.71396 -0.71083 -0.70894 -0.69382
Alpha occ. eigenvalues -- -0.67346 -0.67346 -0.64091 -0.60390 -0.60390
Alpha occ. eigenvalues -- -0.56215 -0.55621 -0.54263 -0.53712 -0.52777
Alpha occ. eigenvalues -- -0.52777 -0.52461 -0.52461 -0.50613 -0.50529
Alpha occ. eigenvalues -- -0.50529 -0.50021 -0.49461 -0.48681 -0.48387
Alpha occ. eigenvalues -- -0.46355 -0.46355 -0.45478 -0.41069 -0.39351
Alpha occ. eigenvalues -- -0.39351 -0.37616 -0.36383 -0.34188 -0.32733
Alpha occ. eigenvalues -- -0.31254 -0.31254 -0.30707 -0.28941 -0.28941
Alpha occ. eigenvalues -- -0.00446 0.03353 0.03353
Alpha virt. eigenvalues -- 0.00183 0.18466 0.21474 0.23375 0.30013
Alpha virt. eigenvalues -- 0.30665 0.30665 0.36854 0.36854 0.38085
Alpha virt. eigenvalues -- 0.44544 0.45808 0.45808 0.48824 0.55329
Alpha virt. eigenvalues -- 0.55329 0.56462 0.56466 0.59888 0.59888
Alpha virt. eigenvalues -- 0.63052 0.64209 0.65892 0.66496 0.66496
Alpha virt. eigenvalues -- 0.67094 0.67437 0.67437 0.67701 0.70452
Alpha virt. eigenvalues -- 0.70836 0.74295 0.74295 0.75212 0.76862
Alpha virt. eigenvalues -- 0.76862 0.77508 0.79408 0.82626 0.82626
Alpha virt. eigenvalues -- 0.86277 0.86663 0.90725 0.90725 0.94619
Alpha virt. eigenvalues -- 0.99526 1.00953 1.00953 1.03038 1.03198
Alpha virt. eigenvalues -- 1.10391 1.10391 1.10401 1.10955 1.12303
Alpha virt. eigenvalues -- 1.12303 1.14744

Condensed to atoms (all electrons):

	1	2	3	4	5	6
1 C	4.901461	0.551020	0.433655	-0.035712	-0.063536	-0.033552
2 C	0.551020	4.901461	-0.063536	-0.035712	0.433655	0.001077
3 C	0.433655	-0.063536	4.841395	0.412754	-0.084809	0.482126
4 N	-0.035712	-0.035712	0.412754	6.551095	0.412754	-0.023789
5 C	-0.063536	0.433655	-0.084809	0.412754	4.841395	0.002458
6 C	-0.033552	0.001077	0.482126	-0.023789	0.002458	4.957207
7 C	0.000968	-0.000017	-0.035880	-0.002064	-0.000006	0.482126
8 C	0.001077	-0.033552	0.002458	-0.023789	0.482126	-0.000011
9 C	-0.000017	0.000968	-0.000006	-0.002064	-0.035880	0.000000
10 N	-0.000001	-0.000002	-0.002064	-0.007453	0.000084	-0.023789
11 C	-0.000007	0.000000	0.000968	-0.000001	0.000000	-0.033552
12 C	0.000000	-0.000007	0.000000	-0.000001	0.000968	0.000000
13 N	-0.000002	-0.000001	0.000084	-0.007453	-0.002064	0.000001
14 C	0.000000	0.000000	-0.000006	0.000084	0.000000	0.002458
15 C	0.000000	0.000000	-0.000017	-0.000002	0.000000	0.001077
16 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000084	-0.000006	0.000000
17 C	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000002	-0.000017	0.000000
18 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000001	0.000000	0.000000
19 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000001	0.000000	-0.000011
20 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
21 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
22 N	0.000000	0.000000	0.000000	0.000096	0.000000	0.000001
23 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
24 C	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
25 Fe	0.002904	0.002904	-0.032963	0.219019	-0.032963	-0.011038
26 H	0.396320	-0.021509	-0.017387	0.000677	0.001991	-0.001303
27 H	-0.021509	0.396320	0.001991	0.000677	-0.017387	-0.000020
28 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
29 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
30 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.000020
31 H	0.000000	0.000000	0.000011	0.000000	0.000000	-0.001303

32 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000011	0.000000
33 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
34 H	0.000051	-0.003519	-0.000040	0.000748	-0.023256	0.000000
35 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
36 H	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
37 H	-0.003519	0.000051	-0.023256	0.000748	-0.000040	0.403811

Total atomic charges:

1	
1 C	-0.129601
2 C	-0.129601
3 C	0.084522
4 N	-0.460695
5 C	0.084522
6 C	-0.203955
7 C	0.084522
8 C	-0.203955
9 C	0.084522
10 N	-0.460695
11 C	-0.129601
12 C	-0.129601
13 N	-0.460695
14 C	0.084522
15 C	-0.129601
16 C	0.084522
17 C	-0.129601
18 C	-0.203955
19 C	-0.203955
20 C	0.084522
21 C	0.084522
22 N	-0.460695
23 C	-0.129601
24 C	-0.129601
25 Fe	2.224364

26	H	0.070016
27	H	0.070016
28	H	0.070016
29	H	0.070016
30	H	0.070016
31	H	0.070016
32	H	0.070016
33	H	0.070016
34	H	0.058684
35	H	0.058684
36	H	0.058684
37	H	0.058684

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms: 1

1	C	-0.059585
2	C	-0.059585
3	C	0.084522
4	N	-0.460695
5	C	0.084522
6	C	-0.145271
7	C	0.084522
8	C	-0.145271
9	C	0.084522
10	N	-0.460695
11	C	-0.059585
12	C	-0.059585
13	N	-0.460695
14	C	0.084522
15	C	-0.059585
16	C	0.084522
17	C	-0.059585
18	C	-0.145271
19	C	-0.145271

20 C 0.084522
 21 C 0.084522
 22 N -0.460695
 23 C -0.059585
 24 C -0.059585
 25 Fe 2.224364
 26 H 0.000000
 27 H 0.000000
 28 H 0.000000
 29 H 0.000000
 30 H 0.000000
 31 H 0.000000
 32 H 0.000000
 33 H 0.000000
 34 H 0.000000
 35 H 0.000000
 36 H 0.000000
 37 H 0.000000

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Electronic spatial extent (au): $\langle R^2 \rangle = 7397.1568$

Charge= 0.0000 electrons

Dipole moment (Debye):

X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.0000 Tot= 0.0000

Quadrupole moment (Debye-Ang):

XX= -169.2274 YY= -169.2274 ZZ= -143.9286

XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000

Octapole moment (Debye-Ang²):

XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= 0.0000 XYY= 0.0000

XXY= 0.0000 XXZ= 0.0000 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000

YYZ= 0.0000 XYZ= 0.0000

Hexadecapole moment (Debye-Ang³):

XXXX= -4901.5887 YYYY= -4901.5887 ZZZZ= -118.2864 XXXY= 0.0000

XXXZ= 0.0000 YYYYX= 0.0000 YYYZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000

ZZZY= 0.0000 XXYY= -1582.8645 XXZZ= -870.5423 YYZZ= -870.5423
 XXYZ= 0.0000 YYXZ= 0.0000 ZZXY= 0.0000
 N-N= 2.533946709692D+03 E-N=-1.027018638065D+04 KE=
 2.200536139755D+03
 Symmetry AG KE= 1.107156163622D+03
 Symmetry B1G KE= 1.964278907444D+02
 Symmetry B2G KE= 1.195437549334D+01
 Symmetry B3G KE= 1.195437549334D+01
 Symmetry AU KE= 2.425274334602D+00
 Symmetry B1U KE= 1.445328843617D+02
 Symmetry B2U KE= 3.630425878527D+02
 Symmetry B3U KE= 3.630425878527D+02

1|1|UNPC-UNK|SP|RHF|STO-3G|C20H12Fe1N4|PCUSER|30-Jan-2012|0|
 #
 RHF/STO

-3G GEOM=CONNECTIVITY

INT=SYMM||Porfirin||0,1|C|C,1,1.3432|C,1,1.49356
 7,2,104.785658|N,3,1.326247,1,112.673068,2,0.,0|C,4,1.326247,3,105.082
 548,1,0.,0|C,3,1.410805,1,118.224459,2,-180.,0|C,6,1.410805,3,116.8776 03,1,-
 180.,0|C,5,1.410805,4,129.102473,3,180.,0|C,8,1.410805,5,116.877
 603,4,0.,0|N,7,1.326247,6,129.102473,3,0.,0|C,7,1.493567,6,118.224459,
 3,180.,0|C,9,1.493567,8,118.224459,5,180.,0|N,9,1.326247,8,129.102473,
 5,0.,0|C,10,1.326247,7,105.082548,6,-180.,0|C,11,1.3432,7,104.785658,6
 ,180.,0|C,13,1.326247,9,105.082548,8,-180.,0|C,12,1.3432,9,104.785658,
 8,180.,0|C,16,1.410805,13,129.102473,9,-180.,0|C,14,1.410805,10,129.10
 2473,7,-180.,0|C,18,1.410805,16,116.877603,13,0.,0|C,19,1.410805,14,11
 6.877603,10,0.,0|N,20,1.326247,18,129.102473,16,0.,0|C,20,1.493567,18,
 118.224459,16,-180.,0|C,23,1.3432,20,104.785658,18,180.,0|Fe,10,1.9462
 1,7,127.458726,6,0.,0|H,1,1.07,2,127.607171,5,180.,0|H,2,1.07,1,127.60
 7171,3,180.,0|H,12,2.168687,9,127.794115,8,180.,0|H,23,2.168687,20,127
 .794115,18,-180.,0|H,11,2.168687,7,127.794115,6,180.,0|H,7,2.30784,6,9
 6.675297,3,180.,0|H,9,2.30784,8,96.675297,5,180.,0|H,20,2.30784,18,96.
 675297,16,-180.,0|H,5,2.171522,4,153.927995,3,180.,0|H,16,2.171522,13,
 153.927995,9,-180.,0|H,14,2.171522,10,153.927995,7,-180.,0|H,3,2.17152

2,1,93.398937,2,-180.,0||Version=x86-Win32-G98RevA.9|State=1-A1G|HF=-2
217.9899417|RMSD=7.267e-005|Dipole=0.,0.,0.|PG=D04H [O(Fe1),2C2'(N1.N1
,2C2"(H1C1.C1H1),SGH(C16H8))||@

Job cpu time: 0 days 0 hours 1 minutes 45.0 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 20 Int= 0 D2E= 0 Chk= 7 Scr= 1

ÖZGEÇMİŞ

Işıl Y ULUSOY 1979 yılında Bursa’da doğdu. 1996 yılında Bursa Cumhuriyet Lisesi’nden mezun oldu. 2001 yılında Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Enerji Öğretmenliği Bölümü’nden mezun olarak lisans eğitimini tamamladı. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü’nde Doktora eğitimine başladı.

