



**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ KATOT KATALİZÖRÜ OLARAK BOR
KATKILI DÜZENLİ MEZO GÖZENEKLİ KARBON SENTEZİ**

Taner TÜRKER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Taner TÜRKER

11/01/2022

MİKROBİYAL YAKIT HÜCRESİ KATOT KATALİZÖRÜ OLARAK BOR KATKILI DÜZENLİ MEZO GÖZENEKLİ KARBON SENTEZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Taner TÜRKER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2022

ÖZET

Mezo gözenekli karbonlar, nispeten üstün kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı yakıt pili uygulamalarında son zamanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle düzenli mezo gözenekli karbonlar (DMK'lar), yakıt hücresi elektrotundaki potansiyel uygulamaları için büyük ilgi görmüştür. Özellikle, metalik olmayan atomlarla katkılı DMK'ların, pahalı metallerle yüklenmeleri gerekmediğinden ve bir yakıt hücresinin maliyetini düşürme potansiyeline sahip olduklarından umut verici olduğu düşünülmektedir. Çalışmanın amacı, oksijen indirgeme reaksiyonunu arttırmak için bor katkılı düzenli mezo gözenekli karbonun sentezidir. Karbon kaynağı olarak resorsinol (Benzen-1,3-diol) ve formaldehitin, bor kaynağı olarak borik asidin ve yapı yönlendirici ajan olarak üç bloklu kopolimer Pluronic F127'nin kullanıldığı üç bileşenli bir kendi kendine montaj yöntemi kullanılmıştır. Son sentezlenen malzeme üzerinde sıcaklığın ($T = 17\text{ }^{\circ}\text{C} - 77\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik adımlarla) ve bor kaynağının başlangıç miktarının ($w = \%0,5 - \%2,0$, $\%0,5$ 'lik adımlarla) etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen malzemelerin DMK düzenliliğine sahip olduğunu gözlemlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve BET azot adsorpsiyon desorpsiyon yüzey alanı analiz yöntemleri kullanılmıştır. TEM görüntülerindeki düzenli yapı ve BET yüzey alanındaki yüksek değerler sentezlenen malzemenin DMK olduğunu göstermiştir. Bor içeriğinin analizi için endüktif olarak eşleştirilmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) kullanılmıştır. Sentezlenen karbondaki bor içeriğinin sıcaklık ve bor kaynağı miktarı arttıkça arttığı gözlenmiştir. $T = 37^{\circ}\text{C}$ dışındaki tüm sıcaklıklar için, başlangıç bor kaynağı arttıkça karbondaki bor içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen bor katkılı karbon malzemelerle oksijen indirgenme performansının incelenmesi için döngülü voltametri analizi yapılmıştır. Döngülü voltametri analizi, en iyi performansın ($3,17\text{ mA}$) ağırlıkça en yüksek bor içeriği ($\%0,287$) ile $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%2,0$ bor kaynağı başlangıç miktarı için elde edildiğini göstermiştir. Bu sonuçlar bor katkılı DMK'nın mikrobiyal yakıt hücresi katodu katalizörü olarak kullanımı için umut verici bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Bor katkılı düzenli mezo gözenekli karbon, DMK, Oksijen indirgenme reaksiyonu, Tribloklu kopolimer

Sayfa Adedi : 57

Danışman : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

SYNTHESIS OF BORON DOPED ORDERED MESOPOROUS CARBONS FOR MICROBIAL FUEL CELL CATHODE CATALYST

(M.Sc. Thesis)

Taner TÜRKER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2022

ABSTRACT

Mesoporous carbons have recently been frequently used in fuel cell applications due to their relatively superior chemical and physical properties. Especially the ordered mesoporous carbons (OMCs) have attracted considerable attention for their potential applications in fuel cell electrode. In particular, OMCs doped with non-metallic atoms are considered to be promising since they do not need to be loaded with costly metals and have the potential to reduce the cost of a fuel cell. Aim of the study is synthesis of boron doped ordered mesoporous carbon with large pores to enhance the oxygen reduction reaction. A triconstituent self-assembly method was employed, where resorcinol (Benzene-1,3-diol) and formaldehyde were used as carbon sources, boric acid was used as a boron source and triblock copolymer Pluronic F127 was used as a structure directing agent. The influence of temperature ($T=17\text{ }^{\circ}\text{C} - 77\text{ }^{\circ}\text{C}$, in steps of $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) and the starting quantity of boron source ($w= 0.5\% - 2.0\%$, in steps of 0.5%) on the final synthesized material were investigated. Scanning electron microscopy (TEM) and BET surface area analysis methods were used for proving that the final materials were OMC. The regular structure in the SEM images and high values in the BET surface area showed that the synthesized material was OMC. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) was used for analysis of boron content. It was observed that the boron content in synthesized carbon increased when the temperature and the boron source quantity were increased. For all temperatures except $T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$, it was observed that boron content in carbon increased with higher starting boron source content. Cyclic voltammetry analysis was performed with the synthesized boron doped carbon materials. The cyclic voltammetry analysis indicated that the best performance (3.17 mA) was achieved with highest boron content by weight (0.287%) for a temperature of $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ and starting quantity of boron source of 2.0% . These results show that the boron doped OMC is a promising alternative for microbial fuel cell cathode.

Science Code : 91209

Key Words : Boron doped ordered mesoporous carbon, OMC, Oxygen reduction reaction, Self-assembly, Triblock copolymer

Page Number : 57

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın oluşturulmasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışma boyunca desteklerini benden esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışma boyunca yardımlarını benden esirgememiş olan lisans üstü çalışma grubundaki arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim. Son olarak, çalışma arkadaşlarım ve yöneticilerime ve motivasyonumun üst seviyede kalması için çaba sarf eden arkadaşlarıma teşekkür ederim. Hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan aileme....

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. YAKIT HÜCRELERİ.....	3
2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi ve Çeşitleri	4
2.1.1. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)	6
2.1.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC)	7
2.1.3. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)	9
2.1.4. Alkali yakıt hücresi (AFC).....	9
2.1.5. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)	11
2.1.6. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC).....	12
2.2. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) ve Özellikleri.....	13
2.3. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) Donanımları	16
2.3.1. Anot.....	16
2.3.2. Ayırıcı ve membranlar	17
2.3.3. Katot.....	17

	Sayfa
2.4. Performans ve Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (OİR)	18
2.4.1. Oksijen indirgenme reaksiyonu	18
2.4.2. Bor ve oksijen indirgenme reaksiyonu	19
2.5. Katalizörler ve Destek Malzemeleri	20
2.5.1. Platin ve platin tabanlı oksijen indirgenme katalizörleri	21
2.5.2. Karbon tabanlı OİR katalizörleri	23
3. DÜZENLİ MEZO GÖZENEKLİ KARBON	25
3.1. Düzenli Mezo Gözenekli Karbon Sentez Yöntemleri	26
3.1.1. Katı (sert) şablon yöntemi.....	26
3.1.2. Yumuşak şablon (organik-organik)	27
3.1.3. Yumuşak şablon (organik-inorganik)	28
3.2. Bor Katkılı Düzenli Mezo Gözenekli Karbon	29
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	33
4.1. Bor katkılı DMK sentezi.....	33
4.1.1. Bor katkılı polimer sentezi.....	33
4.1.2. Isıl işlem ile piroliz	35
4.2. Karakterizasyon Çalışmaları.....	35
4.2.1. Yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM).....	35
4.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)	36
4.2.3. Azot adsorpsiyon desorpsiyon (BET).....	37
4.2.4. Döngülü voltametri (CV).....	37
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	39
5.1. Yapısal Düzenlilik	39

	Sayfa
5.2. Bor İçeriği	41
5.3. Gözenek Boyutları ve Dağılımı	41
5.4. Elektriksel zellikler ve OİR Performansı	41
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŐ	57

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Karbon Tabanlı Katalizörler ve Destek Malzemeleri	24
Çizelge 4.1. Sentez Parametreleri	34
Çizelge 5.1. ICP-OES Analiz Sonuçları	41
Çizelge 5.2. Yüzey Alan Sonuçları	43
Çizelge 5.3. Numunelerin OİR Aktivite Sonuçları	44

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. PEM Yakıt Hücresi.....	3
Şekil 2.2. Hava Katot ve Geleneksel Mikrobiyal Yakıt Hücreleri	14
Şekil 2.3. Mikrobiyal Yakıt Hücresindeki Oksijen İndirgenme Reaksiyonu	15
Şekil 2.4. MYH Elektron Aktarım Çeşitleri	16
Şekil 2.5. Oksijen İndirgenme Yolları	19
Şekil 2.6. (a) Çeşitli Metallerin OİR Katalitik Aktivitesi (b) Platin Alaşımlarının OİR için Volkan Grafiği	23
Şekil 3.1. Katı Şablon ile Mezo Gözenekli Karbon Sentezi (A) Düzenli Mezo Gözenekli Karbon (B) Mezo Gözenekli Karbon	26
Şekil 3.2. Triblock kopolimer yapısı.....	27
Şekil 3.3. Yumuşak Şablon ile DMK sentezi Adımları	28
Şekil 3.4. Organik-İnorganik Yumuşak Şablon ile DMK Sentezi Adımları	29
Şekil 4.1. Bor Modifiyeli Fenolik Reçine Sentezi Gösterimi	33
Şekil 4.2. Bor Katkılı Polimer Sentez Aşamaları	34
Şekil 4.3. Bor Katkılı Polimer Kalsinasyon İşlemi.....	35
Şekil 5.1. Sıcaklık-Bor İçeriği Değişimi.....	42
Şekil 5.2. DMK77-B20 Numunesi İçin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	43
Şekil 5.3. DMK77-B20 Numunesi İçin Gözenek Dağılımı	44
Şekil 5.4. Döngülü Voltametri Ölçümleri.....	46

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Elektrokimyasal Hücre ve Döngülü Votametri Düzeneği	38
Resim 5.1. 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü	39
Resim 5.2. 200 nm ölçekli CTEM görüntüsü	40
Resim 5.3. 50 nm ölçekli CTEM görüntüsü	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

cm³

Santimetreküp

mV

Milivolt

nm

Nanometre

Kısaltmalar

Açıklamalar

AFC

Alkali Yakıt Hücresi

DMFC

Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi

MCFC

Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi

MYH

Mikrobiyal Yakıt Hücresi

OİR

Oksijen İndirgenme Reaksiyonu

PAFC

Fosforik Asit Yakıt Hücresi

PEMFC

Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi

SOFC

Katı Oksit Yakıt Hücresi

1. GİRİŞ

Dünyada kullanılan enerji çoğunlukla fosil yakıtlardan çeşitli süreçler kullanılarak üretilmektedir. Fosil yakıtların sınırlı olması ve ülkeler arasında enerjide söz sahibi olmak açısından politik problemleri getirmesi, alternatif enerji kaynakları arayışını doğurmuştur. Bu araştırmalar neticesinde çevresel etkileri bakımından fosil yakıtlar ile kıyaslanmayacak kadar zararsız bazı enerji üretim teknikleri geliştirilmiştir. Yenilenebilir enerjilerden olan hidroelektrik, güneş ve rüzgâr bunlardan bazılarıdır. 1800'lü yıllarda suyun elektrolizi ve oluşumunu gözlemlenerek üretilen enerji sonucunda yakıt hücresi kavramı ortaya çıkmıştır.

Yakıt hücreleri, suyun elektrolizi işleminin tersine hidrojen kullanılarak ve oksijenin indirgenmesi ile enerji üretimini sağlayan elektro kimyasal araçlar olarak tanımlanabilmektedirler. Yapısal olarak üç ana kısımdan oluşan yakıt hücrelerinde; anot hidrojenin yükseltgendiği, katot oksijenin indirgendiği ve membran yükseltgenmiş hidrojenin katot bölümüne aktarıldığı yapılar olarak tanımlanmaktadır. Genel olarak yakıt hücrelerindeki ana amaç, kolaylıkla gerçekleşemeyen hidrojen ve oksijenin suya dönüşmesi reaksiyonundan faydalanarak dış devre vasıtası ile enerji elde etmektedir. Dünyada bu reaksiyonu kolaylaştırmak üzere çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Hidrojenin yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi konusundaki bu zorlukların üstesinden gelmek üzere hem anot hem de katot katalizörleri ve destek malzemeleri bu çalışmaların konuları arasında yer almıştır.

Mikrobiyal yakıt hücreleri, yakıt hücrelerinin özel bir tipi olarak atık suların arıtılması ve enerji üretimini aynı zamandan gerçekleştiren cihazlardır. Bu işlemlerin gerçekleşmesinde atık sudaki organik kirlilikler hidrojen kaynağı olarak kullanılmakta ve bu kirliliklerin bakteri kültürleri ile tüketimi sonucu hidrojen elde edilmektedir. Canlı bir yapıya sahip olan bu cihazlarda kullanılan bileşenlerin de canlı yapısı ile uyumlu şekilde hareket etmeleri gerekmektedir. Bu uyumu sağlamak için hücre bileşenlerindeki gereklilikler de çalışma şartları ve mikroorganizmaların yaşam şartlarına göre düzenlenmek durumunda kalmıştır.

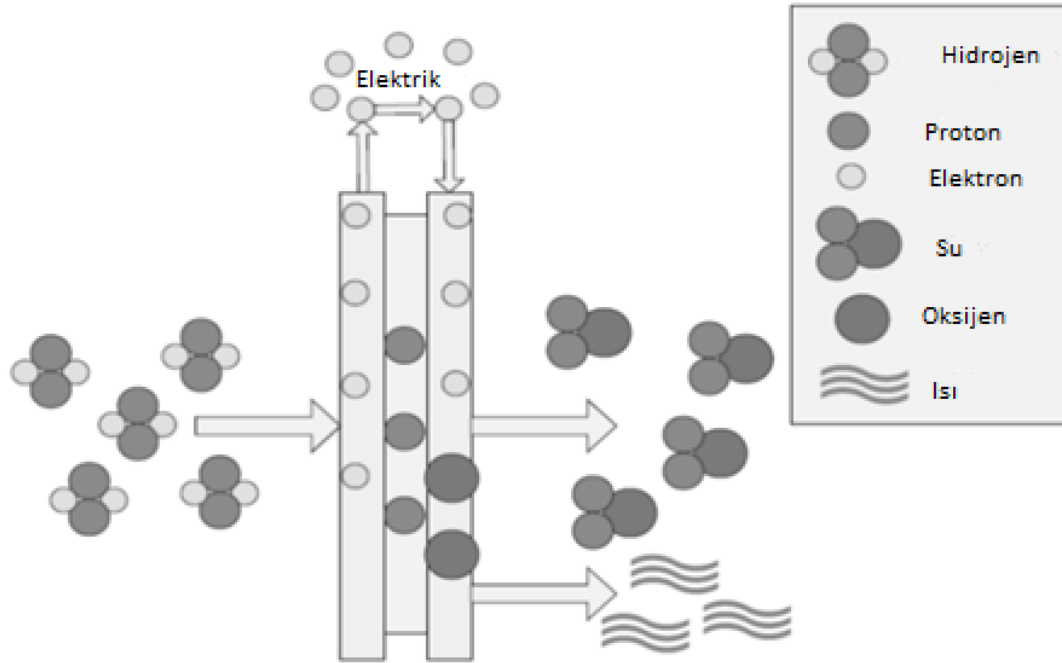
Oksijen indirgenme reaksiyonun gerçekleştiği katot bölümünde çeşitli yollar ile oksijen bazı ara moleküllerin oluşumu basamaklarından geçerek ve hidrojen ile reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır. Bu basamaklardan biri olan hidrojen peroksit ve sonrasında suya dönüşüm

katalizör çeşidi ve destek malzemesinin yapısı ile ilgilidir. Genel olarak platin ve benzeri nadir toprak elementleri bu reaksiyonun gerçekleşmesi için katalizör olarak kullanılmaktadır. Pahalı olan nadir toprak elementlerinin kullanımı yakıt hücrelerinin maliyetlerini arttırmakta ve diğer enerji üretim yöntemleri ile rekabetini kötü etkilemektedir. Bu yaklaşım ile nadir toprak elementlerinin katalizör yapısında daha az kullanılması ile oluşturulan alaşım katalizörler ve bu elementlerin hiç kullanılmaması ile sentezlenen ametal katalizörler araştırma konusu olmuştur.

Sonuç olarak yakıt hücreleri ve mikrobiyal yakıt hücrelerinin performansı, katalizör ve katalizör destek malzemelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri ile doğrudan ilgili olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada mikrobiyal yakıt hücresinde kullanılmak üzere alternatif bir katalizör ve bu katalizörün destek malzemesi yapısına katkılanması araştırılmıştır. Araştırma kapsamında, bor katkılı düzenli mezo gözenekli karbon katodu, organik-organik kendiliğinden düzenleme ve yumuşak şablon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katot malzemesi karakterizasyon ve denemelerinde olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

2. YAKIT HÜCRELERİ

Yakıt hücreleri, kimyasal reaksiyonların serbest enerjilerini elektrik enerjisine çeviren elektro kimyasal araçlardır. Bu süreç sonunda kullanılan yakıt türüne göre su, karbon dioksit ve çeşitli hidrokarbonlar açığa çıkabilmektedir. Çevresel etkileri bakımından tercihen hidrojen kullanılan ve enerji üretim süreci son ürünü olarak su açığa çıkartan yakıt hücreleri kullanılmaktadır. Ancak enerjinin verimliliği bakımından enerji elde edilme yöntemlerine göre görece daha az kirletici ve daha yüksek verime sahip fosil kökenli yakıtları kullanan yakıt hücreleri de tercih edilebilmektedir. Yakıt hücresi süreçlerinde yanma olayı olmadığı için NO_x 'ler açığa çıkmaz bu da emisyonlar açısından büyük önem arz etmektedir (Basu, 2007: 1,3).



Şekil 2.1. PEM Yakıt Hücresi (Spiegel, 2007:3)

Piller ve bataryaların aksine yakıt hücreleri, yakıt ve oksijen akışının sağlandığı durumlarda sürekli olarak elektrik enerjisini üretebilmektedirler Şekil 2.1'deki PEM yakıt hücresi bu akışıta elektriğin nasıl üretildiğine örnektir. Bataryaların tekrar kullanımı için uzun şarj süreleri gerekmektedir ancak yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtların dolumu günümüz içten yanmalı motorlu taşıtlarinkine benzer sürelerde gerçekleşmektedir. Bu özellikleri sayesinde

içten yanmalı motorların yerini alabilecek kapasite ve özelliklere sahip olduğu görülmektedir (Basu, 2007: 1,3).

Yakıt hücreleri temel olarak anot, anot katalizör katmanı, elektrolit, katot katalizör katmanı, katot ve anot ve katot arasında elektron akışını sağlayan dış devre bölümlerinden oluşur. Anot kısmında hidrojen yükseltgenmesi, katot kısmında ise oksijen indirgenmesi gerçekleşir. Hidrojen yükseltgenmesi sonucu oluşan elektron dış devre ile katoda aktarılır ve burada oksijen indirgenerek su oluşur. Dış devreden geçen elektronlar enerjinin kaynağıdır. Bu tek hücrelerin seri ya da paralel bağlanmaları ile yığın hücreler oluşturulur ve erişilmek istenilen voltaj ve akıma ulaşılır (Basu, 2007: 1,3).

2.1. Yakıt Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi ve Çeşitleri

Yakıt hücreleri tarihi incelendiğinde araştırmacıların, yüksek teorik verimli elektrokimyasal enerji çevirimlerini fark ettikleri ve bu verimli durumdan yararlanmak için çalışmalar başlattıkları görülür. Bu çalışmalar neticesinde temel bileşenlerin (elektrotların tasarımı, elektrolit seçimi, çeşitli donanım parçaları) elektrokimyasal reaksiyonları destekler niteliğe ulaşabilmeleri için geliştirmeye çalışmışlardır (Spiegel, 2007:8-12).

William Nicholson ve Anthony Carlisle 1800’de suyun elektrik akımı vasıtası ile hidrojen ve oksijene parçalanmasını açıklamışlardır. William Grove 1839’da Nicholson ve Carlisle’nin araştırmalarını inceleyerek suyun yeniden oluşmasını sağlayan “Gaz Pili” olarak da bilinen düzeneği açıklamıştır. Bu düzende oksijen ve hidrojen gazlarının seyreltik olarak bulunduğu sülfürik asit çözeltilerine ayrı iki platin elektrotu bağlanması ile su seviyesinin yükseldiği ve akım elde edildiği gözlenmiştir. Bu çalışmanın geliştirilmesi ile “Grove Hücresi” adı verilen düzeneğe; platin elektrotlu, nitrik asit çözeltisi ve çinko elektrotlu, çinko sülfat çözeltisi yarı hücreler yardımı ile 1,8 volt 12 amper değerlerine ulaşılmıştır (Spiegel, 2007:8-12).

Çalışmalarında çoğunlukla soda üretimi ve nikel saflaştırması konuları ile ilgilenen Ludwig Mond ve asistanı 1839 yılında kömürden elde ettikleri gazlar ve platin elektrotlar ile 0,73 voltta 6 amper değerlerine ulaşmışlardır. Aynı yıl Charles R. Alder Wright ve C. Thompson, benzer bir yakıt hücresi ile çalışmalar yürüterek yarı hücreler arasında gaz sızıntısı problemi ile karşılaşmışlardır. Fizikokimyanın kurucularından Friedrich Wilhelm Ostwald, 1893

yılında yakıt hücrelerinin ne şekilde çalıştığının ve donanım bileşenlerinin çalışma prensipleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır (Spiegel, 2007:8-12).

Fransız araştırmacılar Louis Paul Cailletet ve Louis Joseph Colardeau değerli metallere gereksinim duyulduğu ve diğer araştırmacıların karşılaştığı sorunlar nedeni ile teknolojinin uygulanabilir olmadığı kanısına varmışlardır. Elektrik mühendisi ve kimyager olan William W. Jacques, bu sorunlar ve çağın daha çok ilgi gören kömürün yakılarak enerji elde edilmesi konularını dikkate almamış ve “Karbon Pili”ni 1896 yılında yapmıştır. Yaptığı çalışmada alkali bir elektrolite havayı enjekte ederek karbon elektrot ile enerji üretimini %82 verim ile gerçekleştirmeyi amaçlamıştır fakat sadece %8’lik bir verim elde edebilmiştir (Spiegel, 2007:8-12).

İsviçreli bilim adamı Emil Baur ve öğrencileri 1900’lü yılların başlarında çeşitli yakıt hücrelerinde çalışmalar yürütmüşlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağlayan seramik ve metal-oksit elektrolitlere araştırmalarında yer vermişlerdir (Spiegel, 2007:8-12).

Sovyetler Birliği’nden araştırmacı O. K. Davtyan 1940’larda elektrolitlerin iletkenlikleri ve fiziksel dayanıklılıklarını geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmıştır. Gerekli iyileşmeyi sağlayamayan bu çalışmalar günümüzde Katı-oksit Yakıt Hücreleri ve Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri için başlangıç niteliğinde çalışmalar olmuştur (Spiegel, 2007:8-12).

Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi ilk kez 1960 yılında Broers ve Ketelaar tarafından yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. Çalışmalarında magnezyum oksit diski içinde tutulan, alkali metal karbonat karışımı içeren bir elektrolit kullanmışlardır. Tasarladıkları yakıt hücresi 6 hafta boyunca karbonatların erime sıcaklıklarının üzerinde çalışmıştır. Çalışmaları neticesinde, bu sıcaklıklarda karbonat iyonlarının elektrolit içinde yük taşınımında rol oynadığını açıklamışlardır (Rashidia, 2008).

Thomas Grubb ve Leonard Niedrach tarafından 1960’lı yılların başlarında General Elektrik bünyesinde yapılan çalışmalar ile PEM yakıt hücrelerini icat edildi. General Elektrik A.B.D. Donanması ve Askeri ihtiyaçları için küçük ve hidrojen yakıtlı bir yakıt hücresi tasarladı. Yakıt LiH ile suyun karışması ile üretiliyordu. Hücre küçük ve verimliydi fakat platin katalizör sebebi ile maliyetler yüksekti (Spiegel, 2007:8-12).

Bakterileri kullanarak elektrik elde edilmesi fikri Potter tarafından 1911 yılında ortaya atılmıştır ancak bu canlı oluşumlarından elektrik üretme çalışmaları 1800’lü yıllarda kurbağa bacakları ile çalışan Galvani ile başladığı görülmektedir. Karuben’nin 1960’lardaki katalizör çalışmaları ve Benetto’nun 1980-1990 yılları arasında yaptığı sentetik mediator (aracı) çalışmaları günümüzde de kullanım ve geliştirmelerin yoğunlaştırıldığı “Analitik Mikrobiyal Yakıt Hücresi” kavramını tanımlamış oldu (Santoro, 2017).

2.1.1. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)

Elektrolit olarak fosforik asit çözeltisi kullanılan yakıt pillerine fosforik asit yakıt hücresi (PAFC) denir. Sulu çözeltideki fosforik asit, fosfat iyonlarına ve hidrojen iyonlarına ayrışır ve hidrojen iyonları yük taşıyıcı görevi görür (Ohta, 2009: 296). Fosforik asit yakıt hücresinde, sıvı fosforik asit elektroliti (saf veya yüksek konsantrasyonlu), platin katalizör ile kaplanmış iki gözenekli grafit elektrotlar arasında ince bir silisyum-karbür matrisinde bulunur (O’Hayre, 2016: 274-275). Yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak hava veya oksijen kullanılabilir. (Li, 2006: 396). Saf fosforik asit 42°C’de katılaşır. Bu nedenle, PAFC’ler bu sıcaklığın üzerinde çalıştırılmalıdır. Donma-çözülme döngüleri ciddi stres sorunlarına neden olabileceğinden, devreye alınan PAFC’ler genellikle çalışma sıcaklığında tutulur. En iyi performans 180–210 °C sıcaklıklarda gerçekleşir ve 210 °C’nin üzerinde fosforik asit elektrolit olarak uygun olmayan bir faz geçişine uğrar.

Elektroliti kapiler hareketle hareketsiz hale getirmek için genellikle gözenekli bir silikon-karbür matrisi kullanılır. Kullanılan asit elektrolit nedeniyle PAFC’lerin iç kısımları yüksek korozyon ortamlara dayanabilmelidir. Ayrıca silikon-karbür matris, yaklaşık %1,5 karbon monoksit konsantrasyonundan etkilenmemekte, katalizör zehirlenmesi gerçekleşmemekte ve bu nedenle yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Nigel, 2004). Silikon-karbür matrisi elektrolite mekanik güç sağlar, iki elektrotu ayrı tutar ve reaktan gaz geçişini en aza indirir. Çalışma sırasında fosforik asit, kademeli olarak çevreye buharlaşmasından dolayı (özellikle yüksek çalışma sıcaklıklarında) sürekli olarak yenilenmelidir. PAFC ünitelerinin elektriksel verimleri %40’tır ve kombine ısı ve güç üniteleri ile %70’e ulaşır. Fosforik asit yakıt hücresinde platin katalizörleri kullandığından, anotta karbon monoksit ve kükürt zehirlenmesine karşı hassastırlar. Bu, saf hidrojenle çalışırken bir sorun değildir, ancak yenilenmiş veya saf olmayan hammaddelerle çalışırken sorun teşkil edebilir (O’Hayre R, 2016: 274,275). Duyarlılık sıcaklığa bağlıdır; PAFC, polimer elektrolit yakıt hücrelerinden

daha yüksek sıcaklıklarda çalıştığından, biraz daha fazla tolerans sergiler. Anottaki karbon monoksit toleransı, kesin koşullara bağlı olarak %0,5-1,5 kadar yüksek olabilir.

PAFC avantajları arasında; oturmuş teknolojisi, güvenilirlik ve uzun vadeli performans elektrolit maliyetinin düşük olması olarak sıralanabilir. Dezavantajları ise; pahalı platin katalizör, karbon monoksit ve kükürt zehirlenmesine duyarlılık, elektrolit çalışması sırasında yenilenmesi gereken aşındırıcı bir sıvı olması yer almaktadır (O'Hayre R, 2016: 274,275).

2.1.2. Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMFC)

Proton değişim membranlı yakıt hücreleri olarak da bilinen PEMFC'ler, platin veya rutenyum katalizörü içeren gözenekli bir karbon elektrot ve katı polimer formunda bir proton ileten polimer elektrolit membrandan oluşur (Sudhakar, 2018: 151-156). Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin incelenmesi, kimyasal sensörler, elektrokimyasal cihazlar, piller, süper kapasitörler ve güç üretimindeki geniş ve çeşitli uygulamaları nedeniyle farklı yakıt hücresi tiplerinde çalışan membran elektrot düzeneklerinin tasarımına yol açmıştır ve yoğun ilgi görmüştür (Tellez-Cruz, 2021).

Kullanılan polimer membran bir proton iletkenidir ve protonların anottan katoda taşınmasından sorumludur ve elektrokimyasal cihazın temel ve en önemli bileşenini oluşturur (Haile, 2001). Nafion gibi perflorosülfonik asit polimerlerine dayalı membranlar, yüksek iletkenlikleri, iyi kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle başarıyla membran olarak bu tür yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Bu membranlar 90°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve yüksek bağıl nem koşullarında kullanılmaktadırlar (Samms, 1996). Nafion, 1960'ların sonlarında DuPont tarafından geliştirilmiştir ve halen en son teknoloji ürünü olup düşük sıcaklıklarda çalışan polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Bu sülfonatlı tetrafloroetilen bazlı polimer, yüksek performanslı kimyasal ve mekanik özellikleri ile 90 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ve yüksek bağıl nem koşullarında mükemmel hidrojen iletkenliği göstermektedir. Bu çalışma koşulları altında, Nafion membranının proton iletkenliği, sıcaklığa ve bağıl neme bağlı olarak 0,1-0,2 S/cm'ye kadar ulaşabilmektedir. Bununla birlikte, bu değer, esas olarak Nafion'daki su moleküllerinin kaybı nedeniyle 90°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde azalmaktadır (Casciola, 2006).

Düşük sıcaklıklarda çalışan PEMFC'ler hafif olma, yüksek güç yoğunluğu sağlama ve aşındırıcı sıvı içermeme avantajına sahiptir; bu, diğer yakıt hücrelerine kıyasla daha uzun hücre ömrüne sahip olmasını sağlamaktadır (Li, 2006: 415).

Kullanılan diğer membranlar ise sülfonatlı polietar eter keton ve polibenzimidazollere dayalı çeşitli yakıt hücrelerinin geliştirilmesinde ve yakıt hücrelerin performansını optimize edilmesinde kullanılmıştır. Bu membranlar diğer membranlara göre orta ve yüksek sıcaklıklarda çalışılabilmesi ve susuz koşullar altında yüksek iletkenliğe ulaşılabilmesi için umut verici adaylar olarak ortaya çıkmışlardır (Tellez-Cruz, 2021).

Genel olarak polibenzimidazol bazlı polimerler, yüksek camsı geçiş sıcaklıkları (425–436 °C), mükemmel termal ve mekanik kararlılık ile asidik ve bazik inorganik reaktiflere karşı yüksek bir dirence sahiptir (Aili, 2020). Yükseltilmiş termal kararlılıkları göz önüne alındığında, bu polimerler ve türevleri, yüksek sıcaklıkta çalışan PEMFC'lerde kullanılmak üzere potansiyel adaylar olarak ortaya çıkmıştır.

PEMFC'lerde kullanılan polimer membranlar ince (20–200 µm), esnek ve şeffaftır. Her iki tarafta ince bir platin bazlı katalizör ve gözenekli karbon elektrot destek malzemesi tabakası ile kaplanmıştır. Bu elektrot–katalizör–membran–katalizör–elektrot sandviç yapısı, membran elektrot düzeneği olarak adlandırılır. Membran elektrot düzeneğinin tamamı 1 mm'den daha az kalınlıktadır (O'Hayre, 2016: 275-277).

Yeterli iletkenliği sağlamak için polimer membranın sıvı su ile hidratlanması gerektiğinden, PEMFC'nin çalışma sıcaklığı 90°C veya daha düşük ile sınırlıdır. Düşük çalışma sıcaklığı nedeniyle, şu anda mevcut olan tek pratik katalizörler platin bazlı malzemelerdir. Hidrojen tercih edilen yakıt olmakla birlikte, düşük güçlü taşınabilir uygulamalar için metanol ve formik asit gibi sıvı yakıtlar da değerlendirilmektedir. Elektrik üretimi için metanolü doğrudan oksitleyen doğrudan metanol yakıt hücresi de bir PEMFC'dir (O'Hayre R, 2016: 275-277).

PEMFC şu anda tüm yakıt hücresi türleri arasında en yüksek güç yoğunluğu sergileyen türler arasındadır. Aynı zamanda en iyi hızlı başlatma ve açma-kapama çevrim özelliklerini sağlar. Bu nedenlerle, taşınabilir yakıt hücreleri uygulamaları için çok uygundur ve bundandır ki

büyük otomobil şirketlerinin çoğunda yakıt hücresi geliştirme, neredeyse yalnızca PEMFC'ye odaklanmıştır.

PEMFC avantajları; tüm yakıt hücreleri arasında en yüksek güç yoğunluğu, iyi durma-başlama yetenekleri, düşük sıcaklıkta çalışma, taşınabilir uygulamalar için uygun olması olarak sıralanabilir. Dezavantajları ise; pahalı platin katalizör kullanımı, polimer membran ve yardımcı bileşenler pahalı olması, genellikle aktif su yönetiminin gerekli olması ve çok zayıf karbonmonoksit ve kükürt toleransına sahip olması gösterilmektedir (O'Hayre R, 2016: 275-277).

2.1.3. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)

DMFC, yakıt olarak hidrojen veya hidrojen açısından zengin gaz yerine metanol kullanan bir PEMFC türüdür. Metanol ve sulu çözeltisi, katalizör tarafından dahili olarak dönüştürülmekte ve elektronları ve protonları serbest bırakmak için anotta oksitlenmektedir. DMFC için katot reaksiyonu, yakıt olarak hidrojenin kullanıldığı yakıt hücrelerine benzer özelliktedir (Kreuer, 2001).

DMFC, yakıt dağıtımı, depolanması, düşük metanol maliyeti, düşük sıcaklık ve basınçta çalışması, nemlendirme gereksinimlerinin olmaması, azaltılmış tasarım karmaşıklığı ve yüksek güç yoğunluğu nedeniyle HFC'ye göre umut verici bir enerji kaynağı olarak çeşitli avantajlara sahiptir (Othman, 2010).

Yakıt hücresi verimliliği ve güç yoğunluğu, elektrolitlerin iletkenliğine büyük ölçüde bağlı olduğundan, bir DMFC'de karbondioksitin etkisinin düşürülmesine yardımcı olmak için yalnızca asidik elektrolitler kullanılabilir. Ayrıca sınırlı çalışma sıcaklıkları, ozmotik şişmeye karşı duyarlılık, metanol geçişi ve yüksek ekipman maliyetleri, DMFC'nin ticarileştirilmesini engelleyen faktörler olarak görülmektedir.

2.1.4. Alkali yakıt hücresi (AFC)

Alkali yakıt hücresinde, yüksek alkali hidroksit iletkenliği nedeniyle sıvı elektrolit potasyum hidroksit çözeltisi kullanır (Merle, 2011). Protonun anottan katoda iletildiği asidik yakıt hücrelerinin aksine, potasyum hidroksitten hidroksil iyonu, katottan anoda doğru hareket

eder. Anotta, hidrojen gazının OH^- iyonları ile reaksiyona girmesi nedeniyle elektronlar serbest bırakılır ve su üretilir (Sopian, 2006).

Üretilmekte olan fazla su sistemden atılmazsa, potasyum hidroksit elektrolitini seyrelterek performansın düşmesine neden olabilir. AFC'nin bir uygulaması Apollo görevinde NASA tarafından kullanılmıştır (O'Hayre, 2016: 278-280).

Hala tam olarak anlaşılamayan nedenlerden dolayı, bir AFC'deki katot aktivasyon aşırı gerilimi, benzer sıcaklıktaki asidik bir yakıt hücresindekinden önemli ölçüde daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, daha birçok metal bazlı katalizör alkali ortamda stabildir. Bu nedenle, bazı koşullar altında, katot katalizörü olarak nikel (platin yerine) katalizörler kullanılabilir. Oksijen indirgenme reaksiyonu kinetiği, alkali bir ortamda asidik bir ortama göre çok daha hızlı ilerlediğinden, AFC'ler 0,875 V' a kadar yüksek çalışma voltajlarına ulaşabilir.

Elektrolitteki potasyum hidroksit konsantrasyonuna bağlı olarak, AFC 60-250°C arasındaki sıcaklıklarda çalışabilir. Kullanılan sıvı elektrolit potasyum hidroksit çözeltisi karbondioksit varlığına karşı çok hassastır ve bu nedenle AFC'lerin çok saf reaktantlara ihtiyaç duyması büyük bir dezavantajdır (Merle, 2011).

Oksijen yerine hava kullanılırsa, potasyum hidroksit havadaki karbondioksit ile reaksiyona girerek katı potasyum karbonat bileşimini oluşturur ve yakıt hücresi içindeki diğer reaksiyonları engeller (Gülzow, 2004).

AFC'ler ayrıca oldukça özel bir sıvı elektrolit miktarına ihtiyaç duyar, çünkü daha yüksek veya daha düşük herhangi bir şey elektrot taşmasına veya elektrot kurumasına neden olabilir (Merle, 2011).

AFC Avantajları; geliştirilmiş katot performansı, değerli olmayan metal katalizörler için potansiyel, düşük malzeme maliyetleri, son derece düşük maliyetli elektrolit olarak sıralanabilirken dezavantajları; saf toleransının düşüklüğü nedeni ile saf hidrojen ve oksijen kullanılma gerekliliği, potasyum hidroksit elektrolitinin yenilenmesi gerekmesi ve anottan çıkan suyun uzaklaştırılması olarak gösterilebilir (O'Hayre, 2016: 278-280).

2.1.5. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)

Eriyik karbonat yakıt hücreleri, gözenekli, kimyasal olarak inert bir seramik lityum alüminyum oksit matrisinde süspanse edilmiş erimiş bir karbonat tuzu karışımından (sodyum veya magnezyum karbonat tuzu) oluşan bir elektrolit kullanılarak yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleridir (Bischoff, 2006). Karbonat iyonu, MCFC'de hareketli yük taşıyıcısı olarak görev yapar. Erimiş karbonat yakıt hücresinde, karbondioksit anotta üretilir ve katotta tüketilir. Anotta hidrojen karbonat iyonlarıyla birleşerek su ve karbon dioksit üretir ve elektronları dış devreye aktarır. Katotta oksijen, karbondioksit ve elektronlar tarafından karbonat iyonlarına indirgenir (Li, 2006: 433).

Bu nedenle, MCFC sistemleri karbondioksiti anottan çıkarmalı ve onu katotta yeniden çevrime sokmalıdır. Çevrim işlemi, anottan gelen atık yığınının fazla yakıtın yandığı bir brülöre beslenmesi ile elde edilen buhar ve karbondioksit karışımı daha sonra temiz hava ile karıştırılıp ve katoda tekrar verilmesi ile gerçekleşir. Yanan yakıt sonucunda açığa çıkan ısı, beslenecek havayı önceden ısıtır, böylece verimliliği artırır ve MCFC'nin çalışma sıcaklığını korunmaktadır (O'Hayre, 2016: 280-282).

Tipik bir MCFC'deki elektrotlar nikel bazlıdır; anot genellikle bir nikel/krom alaşımından oluşurken, katot bir lityumlu nikel oksitten oluşmaktadır. Her iki elektrotta da nikel, katalitik aktivite ve iletkenlik sağlamaktadır. Katotta, lityumlu nikel oksit, yakıt hücresi performansını olumsuz yönde etkileyebilecek olan nikel çözünmesini en aza indirmektedir. MCFC'nin nispeten yüksek çalışma sıcaklığı (650°C) yakıt esnekliği sağlar. MCFC hidrojen, basit hidrokarbonlar ve basit alkoller üzerinde çalışabilir. Karbon monoksit toleransı MCFC'ler için bir sorun değildir; karbonmonoksit bir zehir gibi davranmak yerine yakıt görevi görmektedir. Başlatma/kapatma döngüleri sırasında elektrolitin donma-çözülme döngüsü tarafından oluşturulan gerilimler nedeniyle, MCFC sabit, sürekli güç uygulamaların kullanılmaktadır. MCFC avantajları; yakıt esnekliği, ucuz metal katalizörü, kojenerasyon uygulamaları için yüksek kaliteli atık ısı olarak gözlemlenmiş ve MCFC dezavantajları; karbondioksit geri dönüşümünün gereksinimi, aşındırıcı ve erimiş elektrolit, bozulma/kullanım ömrü sorunları, nispeten pahalı malzemeler olarak sıralanabilmektedir. (O'Hayre, 2016: 280-282)

2.1.6. Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)

Katı oksit yakıt hücresi, bir metalik oksit olan katı seramik elektrolite sahip olmasıyla tanımlanmaktadır (Ormerod, 2003). En popüler SOFC elektrolit malzemesi, bir oksijen iyonu iletkeni olan stabilize edilmiş zirkonyumdur (O'Hayre, 2016: 282-284).

SOFC'ler, fabrikalara ve orta ölçekli yerleşim yerlerine elektrik sağlamak için büyük ölçekli sabit jeneratörlerde uygulanan yaklaşık 1000 °C'lik çok yüksek sıcaklıklarda çalışan yakıt hücreleridir. SOFC'nin temel bileşenleri; oksijenin oksijen iyonlarına indirgendiği ve daha sonra elektrik yükü altında katı elektrolitten anoda geçtiği katot ve bu iyonların yakıtla (genellikle hidrojen) ve karbon monoksit ile reaksiyona girerek su ve karbondioksit ile elektrik ve ısı ürettiği anottur (Ormerod, 2003). Katı yakıt hücresi PEMFC'de olduğu gibi katottan ziyade anotta su üretilir. Katı oksit yakıt hücresinde anot ve katot elektrot malzemeleri farklıdır. Yakıt elektrotu, anotun azaltıcı yüksek sıcaklık ortamına, hava elektrotu ise katodun yüksek oranda oksitleyici yüksek sıcaklık ortamına dayanabilmelidir. SOFC'deki anot elektrotu için kullanılan en yaygın malzeme nikel-zirkonyum-seramik alaşımıdır ve nikel iletkenlik, katalitik aktivite sağlama görevlerini yerine getirmektedir (O'Hayre, 2016: 282-284).

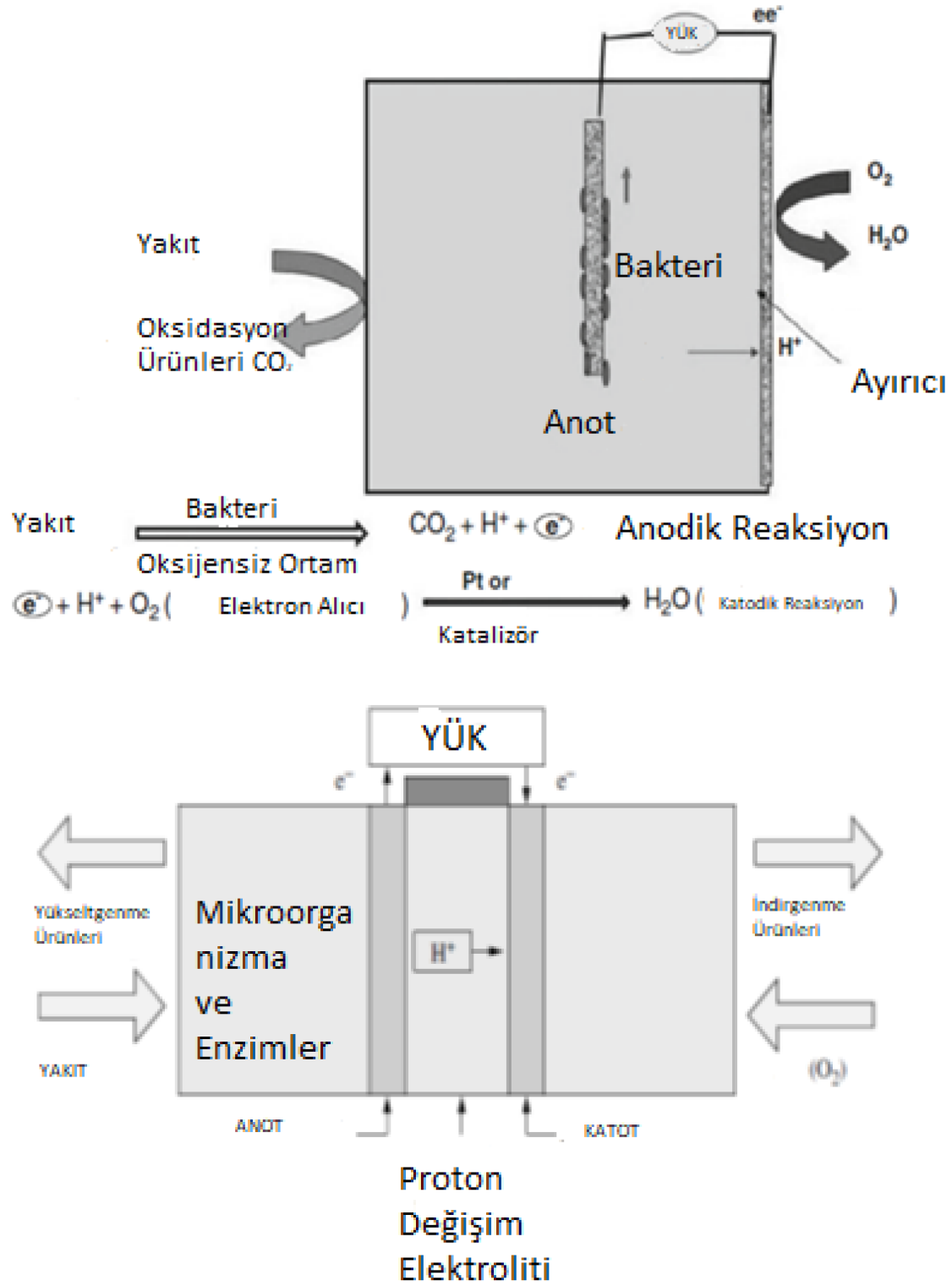
Stabilize edilmiş zirkonyum; iyon iletkenliği, termal genleşme uyumluluğu, mekanik stabilite sağlar ve anot yapısının yüksek gözenekliliğini, yüzey alanını korur. Katot elektrotu genellikle karışık iyon iletken ve elektronik iletken olan seramik bir malzemedir. Tipik katot malzemeleri stronsiyum katkılı lantan manganit, lantan-stronsiyum ferrit, lantan-stronsiyum kobaltit ve lantan-stronsiyum kobaltit ferrit içermektedir. Bu malzemeler, katot ortamında iyi oksidasyon direnci ve yüksek katalitik aktivite gösterir. Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı 600-1000 °C arasındadır. Yüksek çalışma sıcaklıkları yakıt esnekliği, yüksek verimlilik ve üretilen yüksek kaliteli atık ısıyı kullanarak kojenerasyonda kullanma yeteneği gibi avantajlar sağlamaktadır ancak yığın donanımı, sızdırmazlık ve hücre ara bağlantı sorunlarına neden olabilmektedir ve malzeme gereksinimlerini, mekanik sorunları, güvenilirlik endişelerini ve termal genleşmeye karşı toleransı azaltmaktadır. SOFC'nin elektriksel verimliliği yaklaşık %50-60'tır ve kombine ısı ve güç uygulamalarında verimler %90'a ulaşabilmektedir (O'Hayre, 2016: 282-284).

SOFC avantajları arasında; yakıt esnekliği, değersiz metal katalizörü, kojenerasyon uygulamaları için yüksek kaliteli atık ısı, katı elektrolit, nispeten yüksek güç yoğunluğu olarak gözlemlenebilmektedir. SOFC dezavantajları; önemli yüksek sıcaklık malzemeleri sorunları, yüksek sıcaklık dolayısı ile sızdırmazlık sorunları, nispeten pahalı bileşenler olarak sıralanabilmektedir (O'Hayre, 2016: 282-284).

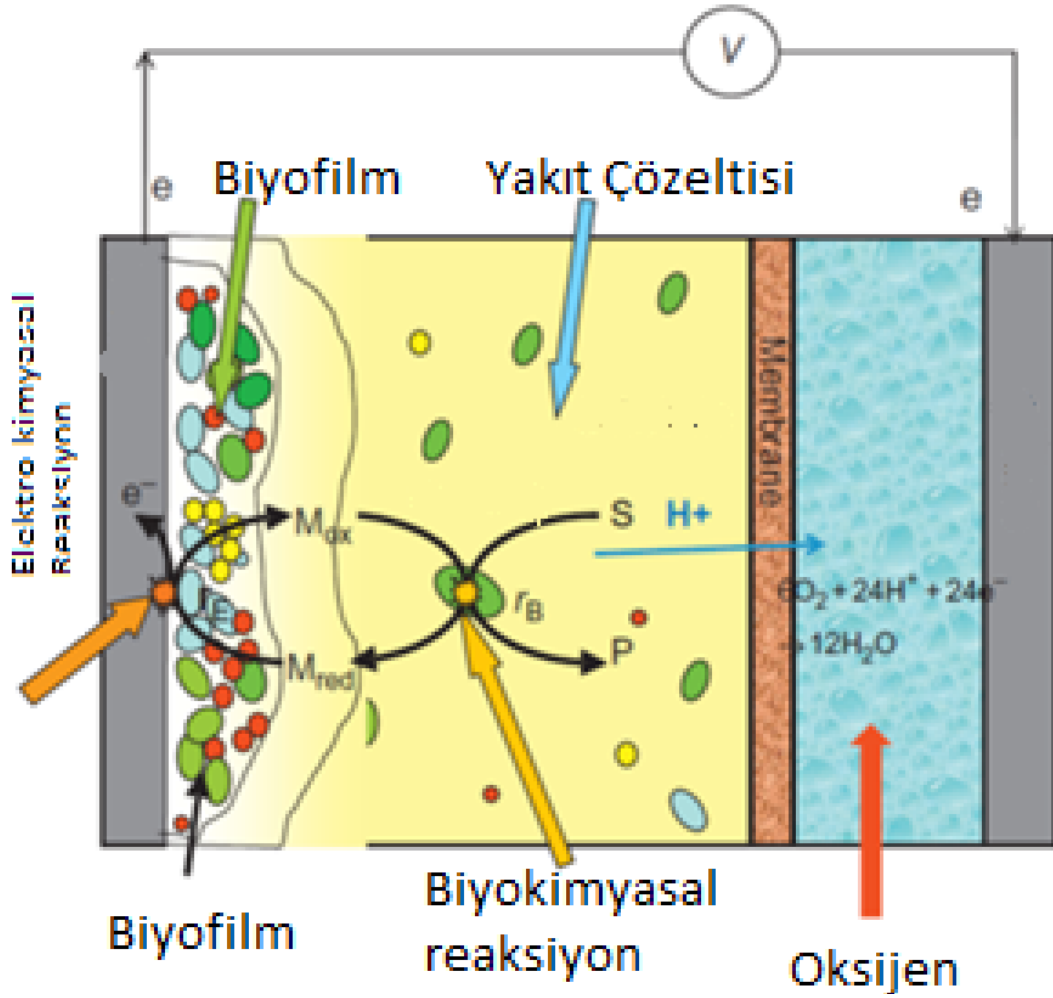
2.2. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) ve Özellikleri

Biyolojik yakıt hücreleri, kimyasal yakıt hücrelerine benzer şekilde anot bölümüne yakıt olarak kullanılacak maddelerin beslenmesi ve katot bölümünde yükseltgen maddelerin elektron alarak indirgenmesi yoluyla çalışırlar. Biyolojik yakıt hücreleri; şeker, alkol gibi karbonhidratların yapılarında bulundurdıkları kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirirler. Çevrim sırasında karbonhidratlardan gelen H^+ ve e^- aracılığı ile akım elde edilir (Scott, 2016:9-11).

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), anaerobik anot, aerobik katot ve anyon değişim membranının oluşturduğu; elektrik üretiminde ve atık su artımında kullanılan biyo-elektro kimyasal araçlardır. Tipik bir MYH'de bakteriler, anot kısmında organik atıkları yakıt olarak kullanır ve yükseltgenme sırasında açığa çıkan elektron dış devre vasıtası ile katoda iletilir. Dış devreye elektron iletilmesi kısmında mediatör kullanılan ya da kullanılmayan MYH çeşitleri mevcuttur. Organik atıkların yükseltgenmesi ile açığa çıkan diğer ürün H^+ anyonları ise anot ve katodu birbirinden ayıran elektrolit membran ile katoda aktarılır. Katot kısmında ise anoda benzer şekilde elektrot ve katalizör bölümleri mevcuttur. Dış devreden aktarılan elektron, anottan membran yardımı ile aktarılan H^+ ve havadan alınan O_2 burada katalizör yardımı ile indirgenerek su oluşumu ve elektrik üretimi gerçekleşir (Das, 2018:2-5). Şekil 2.2'de MYH'nin özel bir çeşidi olan hava katot ve geleneksel bir MYH nin açıklaması verilmiştir. Şekil 2.3'de oksijenin indirgenmesi açıklanmıştır.

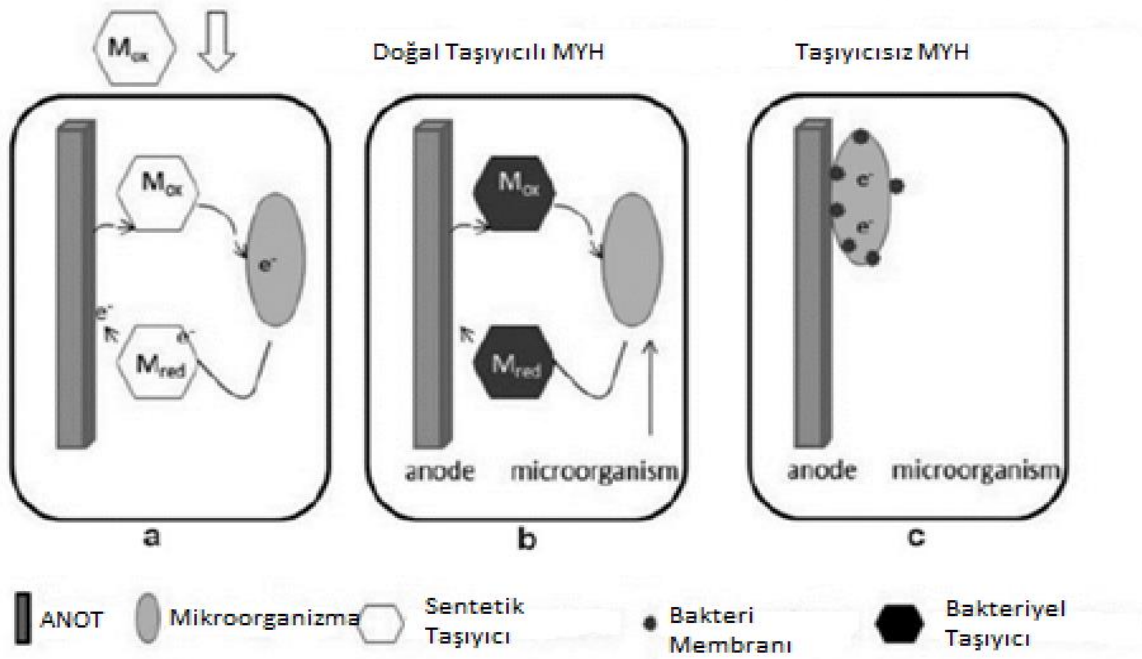


Şekil 2.2. Hava Katot ve Geleneksel Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (Spiegel, 2007:8-12).



Şekil 2.3. Mikrobiyal Yakıt Hücresindeki Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (Scott, 2016:12)

MYH’de bakterilerin elektron transfer mekanizmaları temel olarak iki farklı şekilde ele alınmıştır. Bu mekanizmalar doğrudan ve dolaylı olarak tanımlanmıştır. Dolaylı mekanizmada kullanılan mikroorganizmalar, elektronları bulundukları ortama verirler ve bu elektronların elektrotta taşınması için dışarıdan anot bölmesine konulacak sentetik ya da bakterinin kendisinin ürettiği mediatör adı verilen taşıyıcılara ihtiyaç vardır. Doğrudan elektron taşınması mekanizmasında ise anodofilik ya da elektro kimyasal olarak aktif elektron verebilme özelliğine sahip mikroorganizmalar anot üzerinde biyo-film oluşturarak doğrudan elektronları transfer edebilmektedirler (Das, 2018:2-5). Şekil 2.4’de elektron aktarım mekanizmaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4.MYH Elektron Aktarım Çeşitleri (Das, 2018:2-5)

2.3. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) Donanımları

Kimyasal yakıt hücrelerine benzer şekilde MYH de anot, katot, ayırıcı membran ve dış devreden oluşmaktadırlar. Uygulama şekillerine göre iki ya da tek bölmeli MYH geliştirilmiştir fakat temel prensipler olarak aynı şekilde çalışmaktadırlar. Modern sistemlerin bulunması ile MYH'nin performansını arttırmak üzere donanımlar üzerinde geliştirmeler araştırmacıların ilgi konusu olmuştur.

2.3.1. Anot

Anot MYH de elektro aktif mikroorganizmaların biyo-film oluşturmalarını sağlamaları konusunda önem arz etmektedir. Anot malzemesinin kalitesi biyo-uyumluluk ve yüksek iletkenlik gibi özellikleri ile değerlendirilir. Bunların dışında hücrenin performansına ve ömrüne etki eden kimyasal kararlılık, mekanik dayanım ve güç, korozyon dayanımı gibi etkenler de malzeme seçiminde etkili olur. Anot, adezyon ve biyo-film oluşumu performansı için yüksek yüzey alanına da sahip olmalıdır. Bu özellikler göz önünde bulundurularak çoğunlukla grafit çubuk, karbon keçe, fiber fırçalar gibi karbon malzemeler tercih edilmektedir (Das, 2018:22).

MYH performansı, anot kısmında bulunan mikroorganizmaların elektron üretmesi ve üretilen elektronun iletilmesini sağlayan elektron taşınım zincirine doğrudan bağlıdır. Elektron taşınım zincirinde enerji rejiminde görev alan proteinlerin bulunduğu hücrenin duvarı büyük önem arz etmektedir. Oksijenli solunumda ana reaksiyon glikoz gibi kompleks karbonhidratların yükseltgenmesidir, yükseltgenen karbonhidrattan gelen e⁻ yardımıyla NAD⁺ (nikotin amit dinükleotid) NADH'a indirgenir ve NADH yükseltgenerek elektronu ATP (adenozin trifosfat)'a aktarılır. Oksijensiz solunumda ise elektron alıcısı olarak Asetil-koenzim görev alır ve ATP üretebilmek için sitrik asit döngüsünde işlenir. MYH de elektronları, ATP elektronu almadan hemen önce alır ve anot kısmına aktarır. Mikrobiyal bir membran ile çevrili olan ve indirgen maddelerin oluştuğu bu mikro organizmaların anot ile bağlantısı bazı özel durumların dışında az miktarlarda elektron transferine olanak sağlamaktadır. Mikrobiyal hücrelerde bulunan enzimlerin redoks aktivitesinden sorumlu elektro aktif gruplar, organizma içine derinlemesine gömülüdür ve bu da genellikle hücreler ve elektrot yüzeyi arasında zayıf elektriksel iletkenliğe yol açar (Scott, 2016:12).

2.3.2. Ayırıcı ve membranlar

Membran ve ayırıcılar MYH de anot ve katot bölümünü fiziksel olarak ayırırken elektriksel ve iyonik olarak bağlı tutmaktadırlar. Bu görevleri nedeniyle anot çözeltisinin sızıntı yaparak katot bölümüne geçmemesinde önem arz etmektedirler. Membranların bu gibi yararlı özelliklerine rağmen genellikle tam verimli çalışamazlar ve anot ve katodu temas haline getirerek karışık potansiyellere sebebiyet verirler. Bu performans düşüklüğü sebebi ile tek bölmeli membransız MYH tasarlanmıştır. Ayırıcının olmaması H⁺ ve O₂'nin katoda daha iyi nüfuz etmesi ve bu sebeple performansının artmasını sağlamıştır (Das, 2018:23).

2.3.3. Katot

Katot bölgesi oksijen indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği bölgedir. Bu bölgede çözünmüş oksijenin artması, anot bölümünden gelen elektron ve hidrojenlerin oksijen tarafından tutularak indirgenmesini kolaylaştırır. Katot, Oksijen indirgenme reaksiyonunun yavaş kinetiğinden ötürü yakıt hücresinin performansında belirleyicidir. Bu özelliği sebebi ile reaksiyonun hızlanması için katalizörler kullanır. Bu katalizörler ile etkileştirilmiş grafit çubuk, karbon keçe, fiber fırçalar, karbon kağıtlar gibi karbon materyaller çoğunlukla tercih edilir (Das, 2018:24).

2.4. Performans ve Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (OİR)

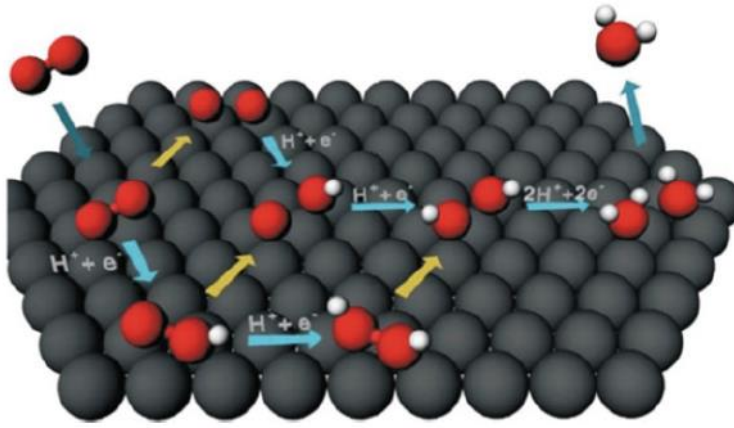
Elektrotlar yakıt hücrelerinin temel bileşenlerindendirler. Anot yüzeyinde yükseltgenen yakıttan elde edilen elektron dış devre yardım ile katoda transfer edilir. Katot yüzeyinde ise bu elektron, proton ve oksijen indirgenerek nihai ürün su ve enerji elde edilmiş olur. Oksijen indirgenme reaksiyonunun yavaş olmasından kaynaklı, MYH'nin performansı büyük ölçüde katot yarı hücresinin performansına bağlıdır. İndirgenme reaksiyonu yüzey elektro kimyası ile yakından alakalıdır ancak daha önceki bölümlerde belirtilen karbon malzemeler bu konuda yeterince iyi değillerdir ve araştırmacıları indirgenmenin daha hızlı olmasını sağlayacak elektro katalizörler bulunması konusunda çalışmalar yapmaya yönlendirmiştir (Das, 2018:142).

2.4.1. Oksijen indirgenme reaksiyonu

Oksijen katalitik indirgenme ile suya dönüşmek için 4 elektron ve 4 protona ihtiyaç duyar (Eş. 2.1).



Oksijen indirgenmek için Eş. 2.1'de de görüneceği üzere aşırı gerilime (overpotential) ihtiyaç duyar. Katalizör araştırmalarında da aktif metaller ve benzeri maddeler kullanılarak bu aşırı gerilim değeri düşürülmeye ve oksijenin daha kolay ve hızlı indirgenmesine odaklanılmıştır. İndirgenme sürecinin başlaması için oksijen molekülünün katalizör yüzeyinde adsorblanması gerekir. Adsorblanan oksijen ardışık bağ kopmaları ile indirgenme sürecine girer. Süreç bağların kopma şekillerine göre üç değişik yol izler. İlk yolda çözünmüş O_2 doğrudan ayrılıp çözünmüş tekli O'leri oluşturur. Bu O bir proton ve elektron alıp HO ya ve tekrar bir proton ve elektron alıp H_2O ya indirgenir. İkinci yolda ise çözünmüş O_2 bir proton ve bir elektron ile OOH ye indirgenir, bu bileşikteki O-O bağı parçalanıp O ve OH üretir, OH bir proton ve bir elektron ile H_2O ya indirgenir. Üçüncü yol ise peroksit yolu olarak adlandırılır. Bu yolda ise çözünmüş O_2 OOH a indirgenir ve OH a parçalanmadan önce bir proton daha alarak HOOH a dönüşür. Şekil 2.5.'te OİR yolları gösterilmiştir. (Das, 2018:144).



Şekil 2.5. Oksijen İndirgenme Yolları

Bu yolların hangilerinin ya da hangisinin gerçekleşeceği katalizör yüzeyinin seçiciliğine dolayısıyla katalizörün yüzeyinin fiziko kimyasal özelliklerine ve çevrenin şartlarına bağlıdır. Verimli indirgenmenin gerçekleşmesi için üçüncü yol olan peroksit yolu, korozif özellikleri ve reaksiyon performansını düşürücü özellikleri sebebiyle istenmemektedir. Katalizör yüzeyi ve O_2 miktarı yolların seçiciliği için belirleyicidir. Ancak yapılan çalışmalar katalizör yüzey özelliğinin yani katalizör materyalinin seçicilikteki rolünün daha aktif olduğunu göstermiştir. Yüzeydeki bağlanma özelliğinin optimum değerde olması büyük önem taşımaktadır. Bu bağlama enerjisi az olursa yüzeyde O_2 tutma kararlılığı azalır ve elektron-proton transferi zorlaşır, fazla olursa yüzeyde tutulan O_2 'den indirgenen H_2O 'nun desorplanması zorlaşır ve katalizörün aktif bölgeleri işgal edilerek indirgenme performansı düşer (Das, 2018:145).

2.4.2. Bor ve oksijen indirgenme reaksiyonu

Yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonları için yapılan çalışmalarda bazı karbonların bor ile kullanımına odaklanılmıştır. Bu çalışmalarda borun yalnız başına kullanımından ziyade platin nano parçacıkları ile kullanımı incelenmiştir. Çalışmalarda borun katkısı araştırıldığında; 3000 elektrokimyasal çevrim sonucunda bor katkılı katalizör aktif yüzeyinin %47,7'sini korurken bor katkısız olan platin nano parçacıklı katalizör sadece %13,2'sini koruyabilmiştir (Wang, 2011). Bu özelliklerinin yanında platinin düzgün ve homojen dağılımı ve kimyasal kararlılığının arttığı görülmüştür (Wang, 2012). Bor katkılı karbon materyaller sadece klasik metal katalizörlerin yanında kendileri de oksijen

indirgenme reaksiyonları için tek başlarına katalizör görevi görmektedirler. Bor katkılı karbon nano tüpler ile yapılan çalışmalarda bor katkı oranının artması ile OİR aktivitesinin de arttığı gözlemlenmiştir. Borun katkısı araştırıldığında elementin iki özelliğinin ön plana çıktığı gözlemlenmiştir. İlk olarak bor atomları karbona göre daha düşük elektro negatifliğe sahiptir; bu sebeple pozitif polarize bor atomları negatif polarize olan oksijen atomlarına tutunur ve oksijenin yüzeye adsorblanmasını kolaylaştırır. İkinci özelliği ise bor bölgelerinin OİR için elektron verici özellikte olmasıdır. Karbon malzemenin elektron yoğunluğundan kaynaklı elektronlar bor atomunun boş olan p_z yörüngesine transfer olurlar (Paraknowitsch, 2013).

2.5. Katalizörler ve Destek Malzemeleri

Oksijenin katalitik indirgenmesi farklı yakıt türleri için enerji üretiminde önemli problemlerdendir. Çoğunlukla kullanılan karbon materyaller ve grafit gibi malzemeler OİR için yavaş kalmaktadır. Bu problemleri çözmek için, OİR için katalizör geliştirilmesi çalışmaları yoğunlaşmıştır. Nadir toprak metalleri özellikle de Platin çoğunlukla katalizör olarak kullanılmıştır fakat yüksek maliyeti ve katalizör zehirlenmesi çokça platinsiz katalizör denemesine yol açmıştır. Bu çalışmalar ışığında üç farklı yaklaşımda katalizör geliştirilmesine devam edilmiştir; (Das, 2018:140-160).

- Platin nano yapılarının boyutları, şekilleri, yüzey özelliklerinin ayarlanması
- Platin tabanlı çok metalli katalizörler geliştirilmesi
- Nadir olmayan elementlerden yüksek verimli katalizör üretmek

Bu yaklaşımlar sonucunda OİR için katalizörleri aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır;

- Platin tabanlı katalizörler
- Platin içermeyen katalizörler
- Metal ve Çoklu metaller/alaşımlar
- Metal oksit tabanlı
- Metal makro halkalı
- Metal karbitleri
- Elektriksel iletkenliği olan polimerler
- Biyo katalizörler
- Karbon tabanlı katalizörler (Das, 2018:140-160).

2.5.1. Platin ve platin tabanlı oksijen indirgenme katalizörleri

OİR, yüksek miktarda enerji kaybının olduğu geri döndürülemez bir elektrokimyasal reaksiyondur. Ayrıca, yüksek standart indirgeme potansiyeli, katalizörlerin çoğu için OİR'nin ana sınırlayıcı nedenidir. Birkaç soy metal dışında, malzemelerin çoğu, OİR katalizörlerinin uygulanabilirliğini kısıtlayan yüksek potansiyelde kararsızdır. (Singh, 2014). Farklı soy metallerle (Hg, Au, Ag, Cu, Pd, Pt vb.) yapılan elektrokatalitik çalışma, platinin diğer metallere kıyasla daha az hidrojen peroksit üretimi ile yarı $4e^-$ OİR reaksiyonunu gerçekleştirdiğini ortaya çıkarmış (Sanchez, 2009) olup OİR katalizörü olarak platinin önemini göstermiştir. Asidik ortamda, metal katalizörler OİR'yi en uygun iki yolla katalize etmektedir; peroksit yolu ve metal oksit (MO) yolu. İlk yol, hidrojen peroksit üretmek için art arda proton ve elektron ile birleşen bir süper oksit iyonunun üretilmesiyle başlamakta olup önerilen mekanizma, aşağıda gösterilmektedir (Eş. 2.2, 2.3 ve 2.4).



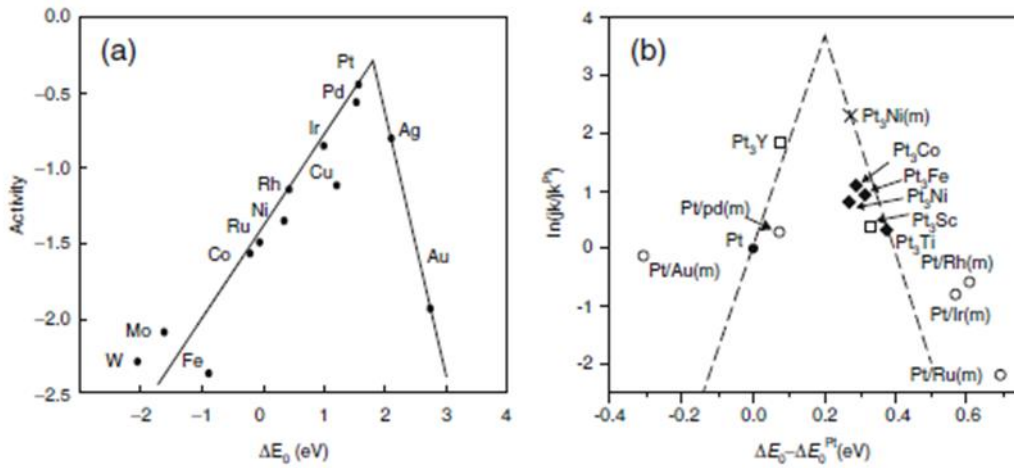
İkinci yol, moleküler oksijenin reaksiyon ile MO oluşumu ve ardından MO'nun, ilk metale (M) indirgenmesini içerir. Burada MO, OİR için aktif bir ara madde olup 2.5 ve 2.6 denklemleri, MO tabanlı OİR yolunu temsil etmektedir.



Önerilen iki yolda aynı anda katalizör yüzeyinde ilerler ve karışık OİR yolu olarak adlandırılmaktadır. Farklı temel reaksiyonların kombinasyon yolları, farklı miktarda hidrojen peroksit üretimine ve genel OİR için farklı elektron değerlerine yol açarken iki temel reaksiyonun kombinasyonları (Eş. 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, ve 2.6) genel bir $4e^-$ indirgeme yoluna yol açmaktadır. Böylece, MO tabanlı OİR yolu, oksijenin verimli $4e^-$ indirgenmesi yoluyla ilerlemesini sağlarken aşındırıcı H_2O_2 oluşumunu engellemektedir. Buna ek olarak, MO yolunun olasılığı, MO oluşum eğilimine ve MO'nun M'ye etkin bir şekilde indirgenmesine bağlıdır. MO oluşturma eğilimi, metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonuna

bağlıyken MO'nun M'ye indirgenmesi yalnızca indirgeme işleminin termodinamiğine bağlıdır. Platinin +2 katyonunun optimum oksijen adsorpsiyon enerjisi ve yüksek indirgeme potansiyeli, üstün OİR katalitik aktivitesine katkı sağlamaktadır. Norskov ve diğerleri metalik OİR katalizörlerinin aktivitesinin esas olarak oksijen ve farklı ara maddelerin adsorpsiyon enerjilerine bağlı olduğunu ve platinin diğer metallere göre daha yüksek OİR aktivitesi olduğunu göstermişlerdir (Norskov, 2004). Şekil 2.6 (a), platinin diğer metaller arasındaki üstünlüğünü açıkça ifade eden, oksijen bağlama enerjisinin bir fonksiyonu olarak farklı metallerin OİR aktivitesini göstermektedir (Liu, 2004).

Liu ve arkadaşları hava katodik OİR için platin katalizörü ($0,5 \text{ mg/cm}^2$) kaplı karbon kumaş geliştirmişlerdir (Liu, 2004). Aktif karbon üzerinde desteklenen ve ticari olarak temin edilebilen platin, mikrobiyal yakıt hücresinde ve diğer tip yakıt hücrelerinde en yaygın kullanılan standart katot katalizörüdür. Ancak platinin yüksek maliyeti ve bulunma azlığı, yüksek ölçekli uygulamaları kısıtlamakta olup, uzun süreli kullanımlarda çözünme, aglomerasyon ve sinterleme gibi nedenlerden dolayı düşük kararlılıktadır (Xia, 2016). Pt'nin toprakta bol miktarda bulunan metallerle alaşımları, kullanılan platin maliyetini azaltmakla birlikte saf platin ile karşılaştırıldığında katalitik aktiviteyi önemli ölçüde geliştirmektedir. Metal alaşımları, daha aktif bölgelerin yaratılmasıyla birlikte malzemenin atomik ve elektronik yapısında değişikliğe yol açmakta olup adsorplanan türlere bağlanma afinitesi, alaşım katalizörlerinin uygun kompozisyon tasarımı ile kolayca ayarlanabilmektedir. Şekil 2.6(b), oksijen adsorpsiyon enerjilerinin bir fonksiyonu olarak farklı bazlı alaşımların grafiğini göstermektedir (Xia, 2016). Birkaç bimetalik katalizör, platinin karbona göre daha yüksek veya karşılaştırılabilir katalitik aktiviteye sahip yakıt hücrelerinde test edilmiştir. Platin ve nikel metallerinin farklı bileşimleri arasında platin-nikel-karbon katalizörü (1724 mW m^{-2}) ile yüksek kütle aktivitesi elde edilirken, platin-karbon dan (1413 mW m^{-2}) daha iyi performans göstermiştir (Wang, 2015). Çok düşük platin içeriğine (%15) sahip platin-kobalt-grafen kompoziti, 1378 mW m^{-2} ile %20 içerikli platin-karbon (1406 mW m^{-2}) arasında karşılaştırılabilir güç yoğunluğu sağlamıştır (Yan, 2013). Demir-platin katalizörleri, asit ortamında olduğu kadar nötr ortamda da yüksek OİR katalitik aktiviteler sergilemekte olup en iyi performans, platin-karbon'dan (1422 mW m^{-2}) %18 yüksek güç sağlayan paltin3-demir-karbon katalizörü (1680 mW m^{-2}) ile elde edilmiştir (Yan, 2014). Bu çalışmalar, bimetalik katalizörlerin verimliliğinin, alaşımların kimyasal bileşimi ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.6 (a) Çeşitli Metallerin OİR Katalitik Aktivitesi (b) Platin Alaşımlarının OİR için Volkan Grafiği (Das, 2018: 151)

2.5.2. Karbon tabanlı OİR katalizörleri

Yakıt hücreleri uygulamalarında karbon nanotüpler, grafen gibi karbon materyaller çok önemli bulunmuştur. Bu malzemelerin nano horn, nano fiber, nano anyon gibi çeşitlendirilmesi uygulanabilirliğine yeni bir boyut kazandırmıştır. Mükemmel elektriksel iletkenlik, kimyasal kararlılık ve mekanik dayanımları da elektro kimyasal süreçlerde nano karbonların kullanımını arttırmıştır. Bu nano karbonlar mezo gözenekli karbon ailesine dahildir. Mezo gözenekli bu karbon desteklerin bir alt sınıfı olarak düzenli mezo gözenekli karbonlar son dönemlerde düzenli ve tek tip gözenek yapısı ile destek malzemesi olarak tercih edilmektedir. Gaz ayrıştırma, kromatografik ayrıştırma, elektrokimyasal kapasitörler, ilaç salımı, hidrojen depolama ve katalitik prosesler gibi birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Çizelge 2.1 çeşitli amaçlarla kullanılan karbon tabanlı katalizörler ve destek malzemelerine yer verilmiştir (Das, 2018:155-156).

Çizelge 2.1 Karbon Tabanlı Katalizörler ve Destek Malzemeleri

Çalışmacılar	Kullanılan Destek	Kullanılan Katalizör
Santoro ve Serov, 2016	Karbon Siyahı, Aktif Karbon Teflon	Demir
ShuaiLuo ve ZhenHe, 2016	Karbon Fiber	Nikel Kaplama
Choi ve Cui, 2012	Karbon Kumaşı	Titanium
Ter Heijne ve arkadaşları 2010	Grafit Folyo	-
Tandukar ve arkadaşları, 2009	Grafit	Biyofilm
Roche ve K. Katuri, 2010	Cam Karbon elektrot	MnOx/C

3. DÜZENLİ MEZO GÖZENEKLİ KARBON

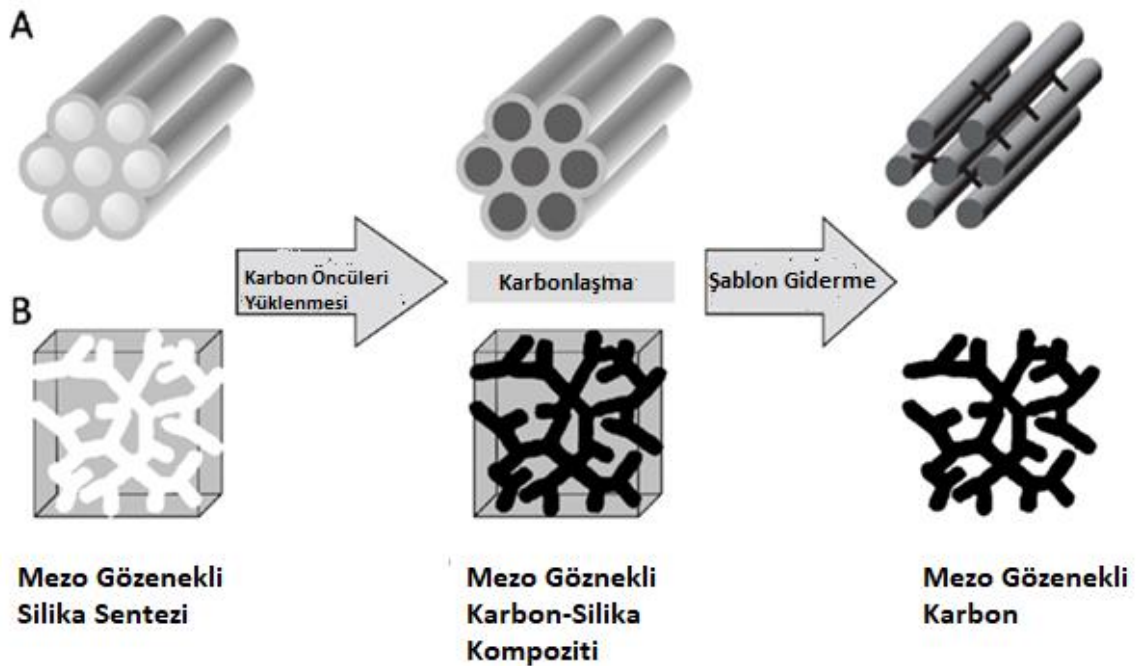
Düzenli mezo gözenekli karbonlar son dönemde görece üstün kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde yakıt hücreleri uygulamalarında sıklıkla kullanılmıştır. IUPAC tanımlamasına göre 2-50 nm gözenek boyutlarına sahip düzenli gözenekli karbon malzemelere düzenli mezo gözenekli karbonlar denir. Yakıt hücresi uygulamaları için karbon destekler, katalitik metal partikülleri ince bir şekilde dağıtmak için yüksek yüzey alanı, elektrik yolları sağlamak için yüksek elektriksel iletkenlik, reaktanların ve yan ürünlerin kolay difüzyonu için mezoporozite ve üretilen suyun uzaklaştırılması için su işleme kapasitesi gibi çeşitli özelliklere sahip olmalıdır. Son zamanlarda, karbon da dahil olmak üzere nano yapıları karbonlar, karbon nanofiber, karbon nanotüp, makro gözenekli karbon, grafitli karbon nano bobin ve düzenli mezo gözenekli karbon (DMK), yakıt hücreleri için katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Elektro katalizörlerde bu tür nanokarbon desteklerin kullanılması, metanol oksidasyonu ve oksijen indirgemesine yönelik katalitik aktiviteler için benzersiz yapısal özelliklere atfedilen reaksiyonlar, yüksek iletkenlik, gözenek yapısı ve yüksek özgül yüzey alanı ile umut verici materyallerdir (Joo, 2006).

Mezo gözenekli karbon malzemeleri sentezleme fikri olarak şablon tabanlı yöntemleri kullanmak, ilk olarak Knox ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir ve şablon olarak silika jeli kullanılmıştır. 1999'da Ryoo ve arkadaşları bu yaklaşımı düzenli mezo gözenekli silika şablonuna uyguladılar, uygulama sonraları hem düzenli mezo gözenekli materyaller hem de DMC'nin sentezi için çığır açan bir yöntem olmuştur. Günümüzde sentez yöntemlerinde ilerleme sağlanarak, çeşitli mezo yapılar, gözenek çapları, parçacık morfolojileri ve destek mikro yapıları olan materyaller üretilmiştir. DMC uygulamaları çeşitli alanlarda araştırılmış, katalitik nanopartiküller için destek, biyomoleküller ve boyalar için adsorban, yakıt hücreleri ve piller için elektrot malzemesi ve mezo gözenekli metal oksitler için şablon olarak kullanılmışlardır (Chang, 2007; Salgado, 2010; Park, 2013; Anbia, 2014; Fu, 2019).

3.1. Düzenli Mezo Gözenekli Karbon Sentez Yöntemleri

3.1.1. Katı (sert) şablon yöntemi

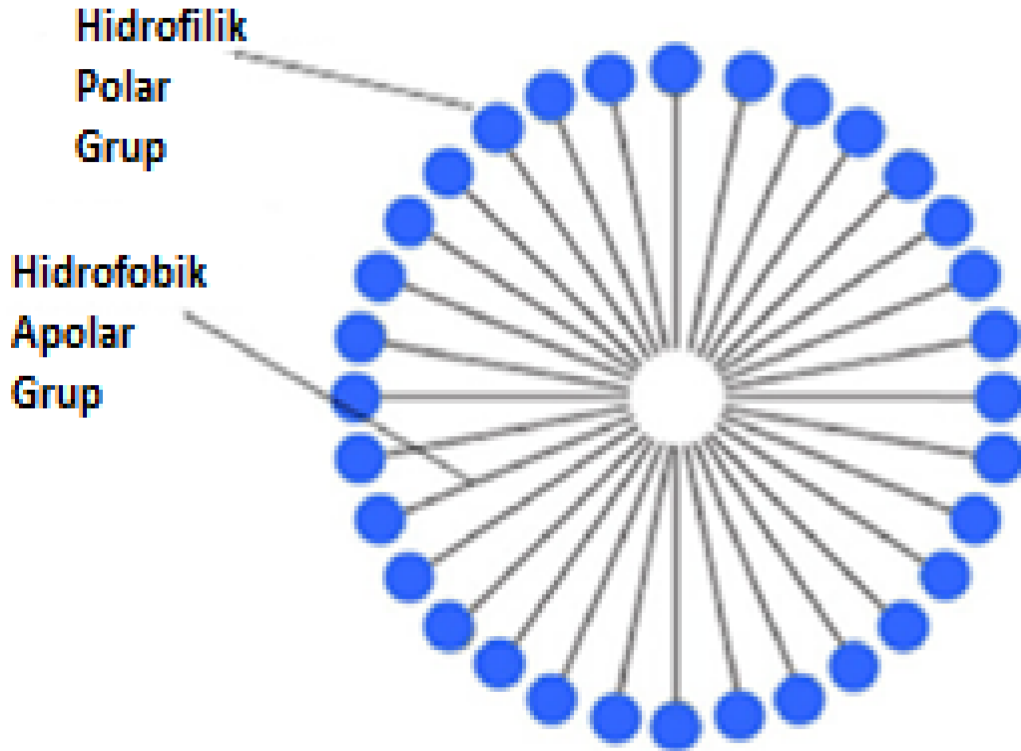
Bir nano döküm (katı şablon) prosesi ile DMK'nın sentez stratejisi Şekil 3.1 'de açıklanmıştır. İlk adımda özel gözenek topolojisine sahip bir düzenli mezo gözenekli silika, şablon olarak seçilir. Sükroz, furfuril alkol, fenolik reçine, asetilen gazı gibi bir karbon öncüsü, şablonunun gözeneklerine doldurulur. Karbon kaynak daha sonra polimerize edilir ve sert bir yapıya dönüştürülür. Oksitleyici olmayan bir atmosferde piroliz ile yapı (N_2 veya Ar gibi bir inert gaz akışında) silika-karbon kompozitine dönüştürülür. Son adımda, mezo gözenekli karbon kopyasını şablondan ayırmak için HF-su ya da NaOH-su çözeltisi ile silikadan arındırılır. Bu sentez şemasını takiben, sentez koşullarına bağlı olarak iki tip DMK ürünü üretilebilir; birincisi karbon öncülerinin şablon gözeneklerini tamamen doldurulduğu ve ikinci olarak da şablon gözeneklerinin yüzeyinin karbon öncüsü ile ince film şeklinde kaplandığı durumdur. İlk durumda, çubuk tipi içi dolu DMK, ikincisinde ise tübüler yapılar üretilir (Chang, 2007).



Şekil 3.1. Katı Şablon ile Mezo Gözenekli Karbon Sentezi (A) Düzenli Mezo Gözenekli Karbon (B) Mezo Gözenekli Karbon (Walcarius, 2013)

3.1.2. Yumuşak şablon (organik-organik)

Sert şablon yönteminde yapıldığı gibi şablonu aşındırmak yerine, yapı düzenleyici kopolimer ve bu yapı etrafında polimerizasyonu gerçekleşen karbon öncüleri ile de DMK sentezi mümkündür. Bu yöntemin avantajı ise şablon giderme işleminden ve bu işlem sırasında DMK'nın gördüğü zarardan kurtulmaktır. Yöntemde gözenek yapısını, yumuşak şablonun oluşmasını sağlayan yapı düzenleyici kopolimer ve karbon öncülerinin etkileşimi belirlemektedir. Yapı düzenleyici kopolimer iki ucunda hidrofilik ve ortasında hidrofobik gruplardan oluşmaktadır. Kopolimerin sulu ortamda çözünmesi sonucunda misel adı verilen yapılar oluşmaktadır. Oluşan misellerin ve karbon öncüsü maddelerin zayıf hidrojen bağı etkisi ile kondenzasyonu sonucu misellerin etrafında polimerleşme oluşmaktadır. Oluşan polimer-misel kompozitlerinin çözeltideki diğer kompozitlerle etkileşime girerek (self assembly) oluşturdukları yapıya yumuşak şablon adı verilmektedir. Oluşan şablondan çözeltinin uzaklaştırılması ve ardından piroliz işlemi ile karbonlaştırmanın gerçekleştirilmesi sonucu DMK elde edilmektedir.



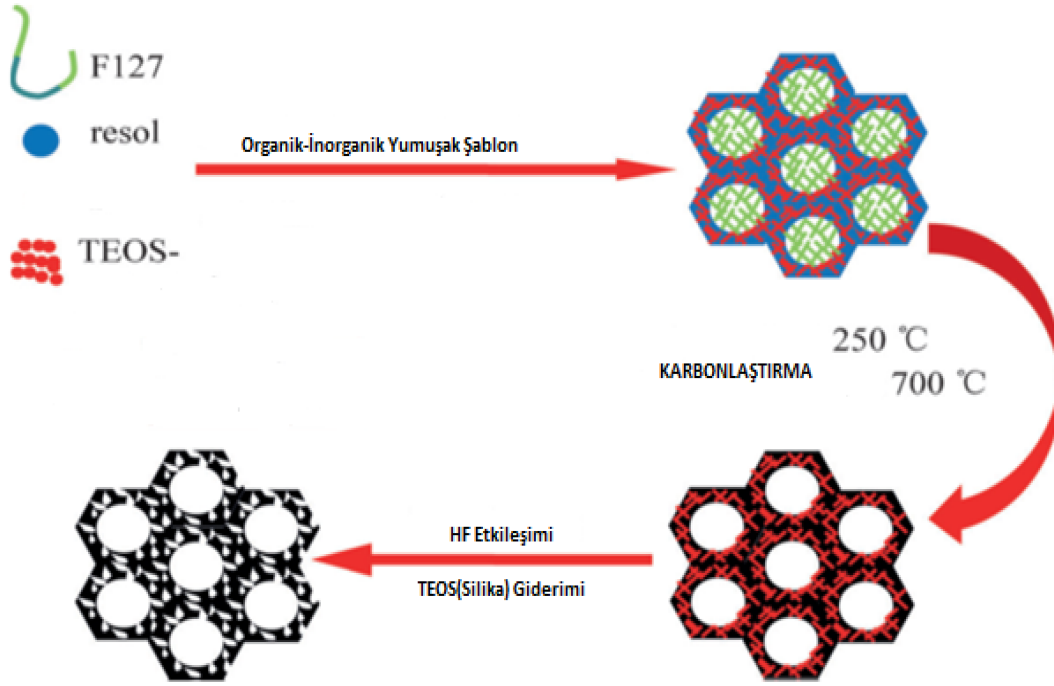
Şekil 3.2. Triblock kopolimer yapısı (Vincent, 2014).



Şekil 3.3. Yumuşak şablon ile DMK sentezi adımları (Eftekhari, 2017).

3.1.3. Yumuşak şablon (organik-inorganik)

Organik-inorganik yumuşak şablon yönteminde genel yaklaşım mikro gözeneklerin sayısını arttırarak sentezlenecek karbonun yüzey alanının arttırılmasını sağlamaktır. Elektro kimyasal uygulamalarda çokça kullanılan aktif karbon yüksek yüzey alanı ve kapasitans değeri dolayısı ile tercih edilmektedir. Düzenli mezo gözenekli karbonlardaki mikro gözeneklerin arttırma fikri, aktif karbondaki kadar yüksek yüzey alana ve mezo gözenekler-mikro gözenekler arasındaki düzenli bağlantı ile ortamdaki elektrolit çözeltinin elektriksel iletiminin arttırılmasına dayanmaktadır. Aktif karbonda mezo-mikro gözenek bağlantıları düzensiz yapı dolayısı ile ulaşılmaz durumdadır. Bu durum iletkenlik açısından malzemeyi kötü etkilemektedir. Mikro gözeneklerin arttırılması için kondenzasyon öncesinde polimer ve misel kompozitine inorganik bir bileşen olan TEOS (*tetraethyl orthosilicate*) eklenir. Kondenzasyonun başlaması için ikincil karbon kaynağı olan momomerin eklenmesinden sonra sentez ortamında üçlü polimer-TEOS-misel kompoziti oluşur. Sonraki aşamalarda çözücü ve misellerin buharlaştırılarak uzaklaştırılması ve ardından karbonlaştırma işlemi ile karbon-TEOS polimeri elde edilir. DMK'yı elde etmek için sert şablondaki adıma ile benzer şekilde aşındırma(*etching*) işlemi ile TEOS yapıdan uzaklaştırılır. Yine sert şablon yönteminde olduğu gibi bu işlem sonunda elde edilen DMK yapısında aşındırma kaynaklı yapıda bozulmalarda gözlenir. Sentez aşamaları ve sentezlene DMK yapısı Şekil 3.4'.de belirtilmiştir (Song, 2014).



Şekil 3.4 Organik-inorganik yumuşak şablon ile DMK sentezi adımları (Song, 2014).

3.2. Bor Katkılı Düzenli Mezo Gözenekli Karbon

Oksijen moleküllerinin katot yüzeyindeki elektrokimyasal indirgenmesi çoğu yakıt hücresinde olduğu gibi mikrobiyal yakıt hücrelerinde de enerji üretiminde performans açısından önemli bir reaksiyondur (Khilari, 2014). Oksijenin indirgenmesi için kullanılan karbon materyallerde reaksiyonun hızı genellikle yavaştır (Kannan, 2016; Xia, 2016). Reaksiyonun hızının geliştirilmesi için nadir toprak elementleri katot malzemeleri ile katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır (Wang, 2015). Bu elementlerin başında platin yer almaktadır ancak platin ve diğer nadir toprak elementlerinin yüksek maliyeti ve katalizör zehirlenmelerinden kaynaklanan efektif kullanılamamaları, platin ve nadir toprak elementleri içermeyen katalizörlerin araştırmalarına da başlanılmıştır (Xia, 2016). Daha verimli katalizörlerin kullanımını gerçekleştirmek için; Pt içeren katalizörlerin boyut ve yapısal özelliklerinin geliştirilmesi, platin tabanlı çok metalli alaşım katalizörlerin geliştirilmesi, nadir toprak elementleri dışındaki materyaller ile katalizör geliştirilmesi konularına odaklanılmıştır.

Platin ve platin içeren sistemler; kritik öneme sahip olan yüzey yapısı, elektronik özellikler, geometrik yapı ve moleküler yapılarının oksijenin bağlanmasındaki rolleri konusunda hem teorik hem de deneysel olarak son yıllarda fazlaca araştırılmıştır (Stamenkovic, 2006; Bing,

2010; Stephens, 2012). Bununla birlikte günümüzde ve yakın geçmişte platin içermeyen ve yüksek OİR performansına sahip nadir olmayan elementler, yüksek yüzey alanlı ve aktif bölgelerin fazla olduğu nano yapılarda kullanılmaya başlanmıştır (Nie, 2015) (Chen, 2011). Ancak kullanılan bu elementlerin katalitik aktiviteleri platine görece düşüktür ve bu durum destek malzemesine fazlaca katalizör yüklenmesi gerekliliğini doğurmuştur. Yükleme miktarının fazla olması elektrotun ağırlaşması ve birim elektrottaki kütle aktarımının azalması sorunlarını doğurmuştur. Bu sorunlar ile başa çıkmak için klasik katalizör yükleme yöntemlerine alternatif olarak destek yapı ile doğrudan bağlar yapılmasına olanak veren katkılama (*doping*) yöntemi araştırma konusu olmuştur.

Yakıt hücreleri OİR geliştirme çalışmalarında metal olmayan katalizörlere yoğunlaşılırken bor katkılı karbon nano iplikler Wang ve arkadaşları tarafından sprey pirolizli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile elde edilmiştir. Bu çalışmadaki bor direkt katalizör olarak kullanılmak yerine platin katalizörünün dayanımının ve aktivitesinin artırılmasına katkıda bulunmuştur. Bor içermeyen katalizör de 3000 çevirimden sonra katalizör yüzeyinin %13,2 si korunurken bor katkılama sonrasında korunan alan %47,7 ye çıkmıştır (Wang, 2011). Yine aynı düşünce ile toluen ve trietil borat bileşiklerini karbon öncüsü olarak kullanarak ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen katalizörde platin parçacıklarının katalizör yüzeyindeki düzenli dağılımı sağlanmıştır. Metanolün oksitlenmesinde kullanılan bu katalizörde ayrıca katalizörün karbon monoksit ile tutunması yerine bor atomlarına tutunması sağlanmış ve katalizör zehirlenmesinin önüne geçilmiştir (Wang, 2012).

Bor katkılı OİR katalizörleri nadir toprak elementi içeren katalizörler kadar iyi olmasa da tek başlarına OİR için katalizör olarak kullanılmışlardır. Bu çalışmalarda gözlemlenen durum bor içeriğinin artması ile reaksiyon performansının da arttığı yönündedir. Borun tek başına katalizör olarak kullanılmasında ve performansının iyi olmasında iki etken yürütücü kuvvet olmuştur. Bunlardan biri karbon-bor bağı söz konusu olan katalizörlerde borun karbondan daha düşük elektro negatifliğe sahip olması nedeni ile bor atomları pozitif polarize olmuş durumdadır, bu özellik ile negatif polarize olan oksijen moleküllerinin kendisine tutunmasını sağlamakta ve adsorpsiyonu kolaylaştırmaktadır. Diğer özellik ise karbon materyallerin elektron yoğun sistemlerindeki elektronların borun p_z yörüngesine taşınip kolaylıkla elektron verici rolü üstlenerek indirgenme reaksiyonunu kolaylaştırmasıdır (Yang, 2011). Bu çalışmalar sonucu bor katkılı karbonların OİR için direkt katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Borik asit ve grafen oksit in tavlama ile oluşan bor katkılı

grafen alkali ortamlarda OİR için uzun süreli dayanımı ile öne çıkan bor katkılı OİR katalizörlerindendir (Sheng, 2013).

Bor içerikli DMK'lar, karbon materyallerin üstün elektrokimyasal özellikleri ve bor katkılamanın bu özellikleri geliştirmesi ile çeşitli alanlarda araştırma konusu olmuşlardır. Enterria ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yumuşak şablon yöntemiyle üretilen bor katkılı DMK ile kapasitans değerleri incelenmiş ve katkı içermeyen DMK ya göre kapasitans değerinin bor içeriği ile doğru orantılı şekilde iyileştiği gözlemlenmiştir (Enterria, 2015). Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yine yumuşak şablon yöntemi kullanılmış ve bor içerikli DMK sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerde en yüksek bor içeriği %1,64 iken kapasitans değeri 0,39 Fm⁻² olarak ölçülmüştür (Zhao, 2013). Yan Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise bor kaynağı olarak 4-hidroksi fenil borat kullanılarak bor katkılı DMK sentezlenmiştir. Araştırmacıların raporuna göre %3,96'lık bor içeriği ve 183 F g⁻¹ kapasitans değerine ulaşılmıştır (Zhang, 2020). Daems ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor, fosfor, azot katkılı DMK'lar üretmişlerdir. Çalışma sonucunda bor katkılı DMK'nın, doğrusal taramalı voltagram sonuçlarında en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Daems, 2018). Zeng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada bor ve azot katkılı DMK sentezlemişlerdir ve bu çalışmanın bir parçası olan sadece bor katkılı olan DMK ürünü ile OİR'nun 4e⁻ yolunu seçtiğini gözlemlemişlerdir (Zeng, 2020).

Sonraki çalışmalarda bor içeriğinin yükselmesi ile elektrokimyasal performansın artmasından dolayı bor içeriğini arttırma, yapıdaki düzenlilik ile etkileşimin doğru orantılı olmasından dolayı daha düzenli bir yapı oluşturma, gözenek boyutunun artması ile adsorpsiyon ve etkileşimin artmasından ötürü görece büyük mezo gözenekli yapılar oluşturmaya odaklanılmıştır. Jing Song ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada bor katkılı DMK sentezlenirken polimer öncüleri olan fenol ve formaldehitin oranının son ürün bor içeriği ve gözenek boyutlarına etkisi gözlemlenmiştir. Bu oran arttıkça bor miktarı ve gözenek boyut önce artmış ve sonra düşmüştür (Song, 2015). Wickramaratne ve arkadaşları sentezi gerçekleştirirken organik-inorganik yumuşak şablon tekniğini izleyerek sentez sırasında silika kaynağını da kullanmışlardır. Çalışma sonucunda 1400 m²/g yüzey alana sahip %1,8 bor içerikli DMK'yı elde edilmiştir (Wickramaratne, 2012). Yan Zhang ve arkadaşları ortam pH'mın; gözeneklerin düzenliliği, birim yüzey alan ve bor içeriğine etkisini araştırmıştır. Bor katkılı DMK'nın en yüksek bor içeriği %1,96 ve pH=4'te verdiğini raporlanmıştır. Ancak pH'ın azalması ile önce artış eğiliminde olan gözenek boyutu en

yüksek değerini aldıktan sonra tekrar düşüş göstermiştir (Zhang, 2017). Jianmin Su ve arkadaşları bor katkılı DMK sentezi çalışmalarında yumuşak şablon yöntemini kullanarak %1 den büyük bor içeriğine sahip DMK'lar elde etmişlerdir. Numunelerin performansı ile ilgili çalışmaları neticesinde yapının düzenliliği, gözenek boyutu ve bor içeriğinin elektro kimyasal uygulamalarda sinerjik etki gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır (Su, 2016).

Literatür araştırmalarında görüldüğü üzere yakıt hücresi uygulamalarında başa çıkılması gereken önemli sorunlardan biri de OİR performansının arttırılmasıdır. OİR'nin gerçekleşmesinde oksijenin reaksiyona girme isteksizliği performansı doğrudan etkileyen en önemli konudur. Heterojen katalizör yüzeyi ve hetero atomlu katalizörler ile bu problemin üstesinden gelmek için çalışmalar yürütülmüştür. Konu üzerindeki çalışmalar genellikle nadir toprak elementlerine yoğunlaşmış ve bu elementlerin ticari katalizörlere dönüştürülmesindeki ekonomik zorluklar ele alınmıştır. Pahalı olan platin için alternatif olarak kullanılması olası nadir olmayan elementleri içeren katalizörler araştırmalara konu olmuştur.

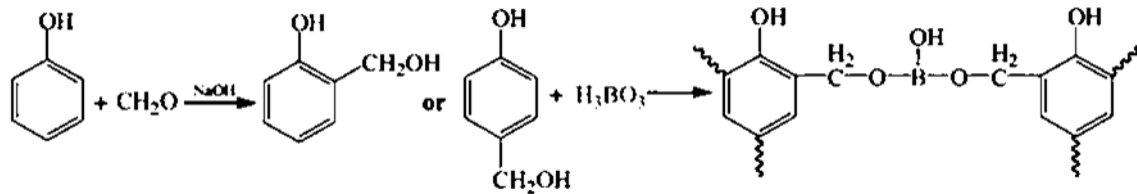
Bu bilgiler ışığında ülkemizin, dünyadaki rezervlerin yaklaşık %73'üne sahip olduğu bor elementi ile alternatif OİR katalizörünün sentezlenmesine karar verilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışma; bor katkılı düzenli mezo gözenekli karbon sentezi, karakterizasyon çalışmaları ve döngülü voltametri ile performans analizi olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Sentez yöntemi, prosedürü ve araştırılan parametreler (Sıcaklık, başlangıç bor kaynağı miktarı) ilgili bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.1. Bor katkılı DMK sentezi

Bor katkılı DMK katalizör uygulamalarında; Bölüm 3.2’de bahsedildiği üzere bor miktarı, gözenek boyutları ve düzenlilik sinerjik etki göstermektedir. Çalışmada üretilen katalizördeki bor miktarının artırılmasına yönelik, farklı sentez sıcaklıklarında ve farklı bor kaynağı başlangıç miktarlarında çalışılmıştır. Sıcaklık dolayısıyla polimer öncüsü materyallerin hidroksil gruplarının, borik asit ile etkileşimi gözlemlenmiştir. Şekil 4.1’de bor ve hidroksil gruplarına sahip polimer öncülerinin katılma reaksiyonu açıklanmıştır. Sentezler 17-37-57-77 °C de gerçekleştirilmiştir ve bor kaynağının başlangıçtaki kütlece oranları %0,5 %1,0 %1,50 ve %2,0 olarak değiştirilmiştir.

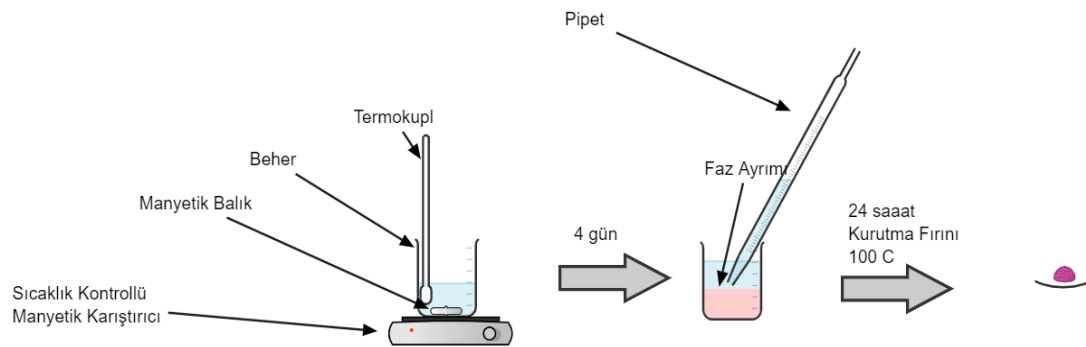


Şekil 4.1 Bor Modifiyeli Fenolik Reçine Sentezi Gösterimi

4.1.1. Bor katkılı polimer sentezi

Bor katkılı DMK sentezi klasik katalizör sentezleme yöntemlerinin dışında aynı anda hem destek malzemesi hem de katalizörün beraber üretildiği yumuşak şablon tekniği ve katılama tekniği ile üretilmiştir. Sentez, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı düzeneğinde her bir sıcaklık ve bor kaynağı miktarı için aynı prosedürde gerçekleşmiştir. 20 ml de iyonize su ve 46ml etil alkol ile bir beherde karıştırılmış ve ardından 1,25 g yapı yönlendirici ajan olan üç bloklu kopolimer F127 (Sigma-Aldrich, $(C_3H_6O \cdot C_2H_4O)_x$, CAS No: 9003-11-6) eklenerek karıştırılmaya 30 dakika boyunca devam edilmiştir. F127’nin uç ve orta kısmı suyu sevme

yönünden zıt karakterde olmalarında ötürü su-alkol çözeltisinde misel denilen yapılar oluşmuştur. Misellerin oluşması ardından polimer öncüsü olan 1,25 g resolsinol (Sigma-Aldrich, $C_6H_4-1,3-(OH)_2$, CAS No:108-46-3) behere eklenmiştir ve 30 dakika boyunca çözünmesi için karıştırılmıştır. Resolsinolün çözünmesi ardından bor kaynağı olarak borik asit (Sigma-Aldrich, H_3BO_3 , CAS No: 10043-35-3) farklı başlangıç miktarları ile çözeltiye eklenmiş ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışıma 1,1 ml hidroklorik asit polimerizasyon katalizörü olarak eklenmiş ve karıştırılmıştır. Hidroklorik asit miktarı literatürdeki pH-gözenek boyutu çalışmalarından en yüksek gözenek boyutunun alındığı değere göre belirlenmiştir. Katılma tepkimesinin gerçekleşmesi için son adım olarak 3,4 ml %37'lik formaldehit (Sigma-Aldrich, CH_2O , CAS No:50-00-0) çözeltisi behere eklenmiştir ve karıştırmaya devam edilmiştir. Katılma tepkimesi gerçekleştikten sonra beher faz ayrımının gerçekleşmesi 4 gün boyunca bekletilmiştir. Faz ayrımı sonrasında üst fazda etanolce zengin alt fazda polimer kompozitinin olduğu gözlemlenmiştir. Üst faz pipet ile ayrılarak polimer kompoziti saat camına alınmış ve kuruması için kurutma fırınında 100 °C'de 24 saat boyunca bekletilmiştir. Kurutma sonrası polimer kompozitinden yapı yönlendirici ajan ve çözücü uzaklaşmış ve camsı bir yapı kalmıştır. Camsı polimer yapı bir sonraki işleme için havanda öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir. Polimer sentez aşamaları Şekil 4.2'de ve sentez parametreleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



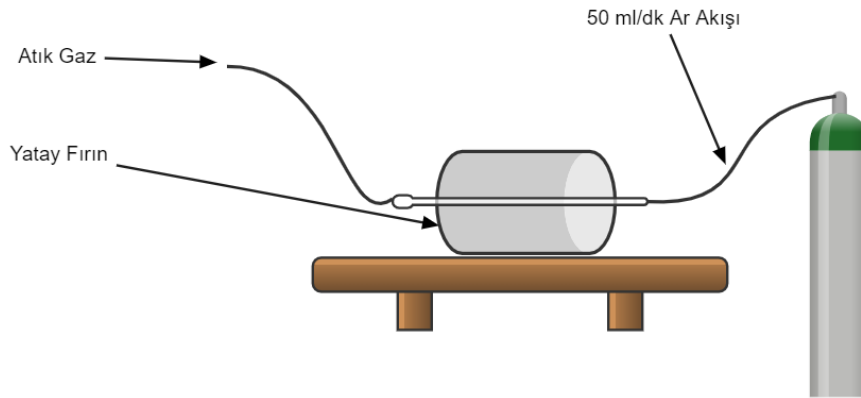
Şekil 4.2 Bor Katkılı Polimer Sentez Aşamaları

Çizelge 4.1. Sentez Parametreleri

Parametre/Numune	DMK17-B00	DMK-17-B05	DMK37-B05	DMK37-B10	DMK57-B05	DMK57-B15	DMK77-B05	DMK77-B20
Sıcaklık (°C)	17	17	37	37	57	57	77	77
Borik asit başlangıç Yüzdesi (w:w) (g:g) (%)	0,0	0,5	0,5	1,0	0,5	1,5	0,5	2,0

4.1.2. Isıl İşlem ile Piroliz

Bor katkılı polimerden bor katkılı karbon yapıya geçmek için yüksek sıcaklıkta piroliz işlemi toz yapıdaki polimere uygulanmıştır. İşlem uygulanırken yüksek sıcaklığa dayanıklı kuvars tüp ve yatay fırın kullanılmıştır. Tüplerin içi toz polimer ile doldurulmuş ve inert ortamı sağlayan argon gazı akışından etkilenmemesi için tüpün bir ucu cam elyafı ile doldurulmuştur. İşlem sırasında argon akışı 50 ml/dakika olarak tutulmuştur. Sıcaklık basamakları 180 °C 5 saat, 400 °C 2 saat, 850 °C 2 saat ve sıcaklık artış hızı ise 30 °C/dakika olarak uygulanmıştır. Deney düzeneği Şekil 4.3’de gösterilmiştir. İşlemler sonunda elde edilen bor katkılı DMK’lar havanda öğütülerek karakterizasyon çalışmaları için analiz işlemleri yapılmıştır.



Şekil 4.3 Bor Katkılı Polimer Kalsinasyon İşlemi

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Sentezlenmiş olan bor katkılı DMK’ların; yapısal örgü, bor yüzdesi, yüzey alan ve elektriksel performansı ile ilgili çeşitli analiz araçları kullanılarak tayin edilmiştir. Kullanılan cihazlar, prensipleri, analiz şartları ve analiz için önemli olan parametreler ve prosedürler analiz yöntemleri içerisinde belirtilmiştir.

4.2.1. Yüksek kontrastlı geçirimli elektron mikroskobu (CTEM)

Geçirimli elektron mikroskobu, çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri

sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır.

Lantan hekzaborür elektron tabancalı, 20-120 kV aralığında hızlandırıcı voltaj altında çalışan “FEI” marka “Tecnai G² Spirit Biotwin” model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM), özellikle biyolojik ve polimerik malzemelerin yüksek kontrastlı görüntüleme ile incelenmeleri amacıyla kullanılmaktadır. Cihaz özel lens konfigürasyonu sayesinde düşük kontrast veren numunelerden maksimum kontrast elde etmek için dizayn edilmiştir. CTEM’in 20 kV ile 120 kV arasında değişen hızlandırıcı voltaj ile hızlı bir geçiş ile çalışabilmesi biyolojik ve polimerik örneklerde elektron demeti hasarını azaltmak için ideal bir özelliktir. Mikroskopta aydınlık alan, karanlık alan ve seçilmiş alan kırım görüntülemesi yöntemleri kullanılabilir. Ayrıca tomografi opsiyonu yardımıyla numuneden farklı eğme (tilt) açılarıyla alınan görüntüler “Xplore 3D” programı ile birleştirilerek numunenin üç boyutlu görüntüleri elde edilebilmektedir.

TEM numune hazırlama yöntemleri metalik, toz, polimerik ve biyolojik örnekler için farklıdır. Toz örnekler emporf içinde uygun sıvıda süspansiyona alınır ve homojen bir şekilde dağılana kadar ultrasonik banyoda tutulduktan sonra mikro pipet ya da şırınga yardımıyla ızgara üzerine 5-10 µL damlatılıp kurutulur. Kurutulan bu ızgara numune ikilisi elektron demetinin geçmesine ve dolayısı ile analize olanak vermektedir.

4.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

İndüktif Eşleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES), elementlerin yüksek sıcaklıktaki bir plazma içinde uyarılması ve uyarılan elementlerin emisyon spektrumlarından analitik verileri analiz eden bir tekniktir. Cihazın amacı numuneden elementlerin kendilerine özgü olan dalgalarını ayırt etmektir.

Numune hazırlama çalışmalarında belirli bir miktar numune tartılarak mikrodalga kaplarına koyulmuştur. Numunelerin üzerine nitrik asit ve hidroklorik asit eklenmiştir. “Cem” marka “Mars6” model mikrodalgada 175 °C dereceye kadar ısıtılmıştır ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilerek numunenin çözünmesi sağlanmıştır. Mikrodalgadan çıkan numuneler seyreltilerek analize hazır hale getirilmiştir.

4.2.3. Azot adsorpsiyon desorpsiyon (BET)

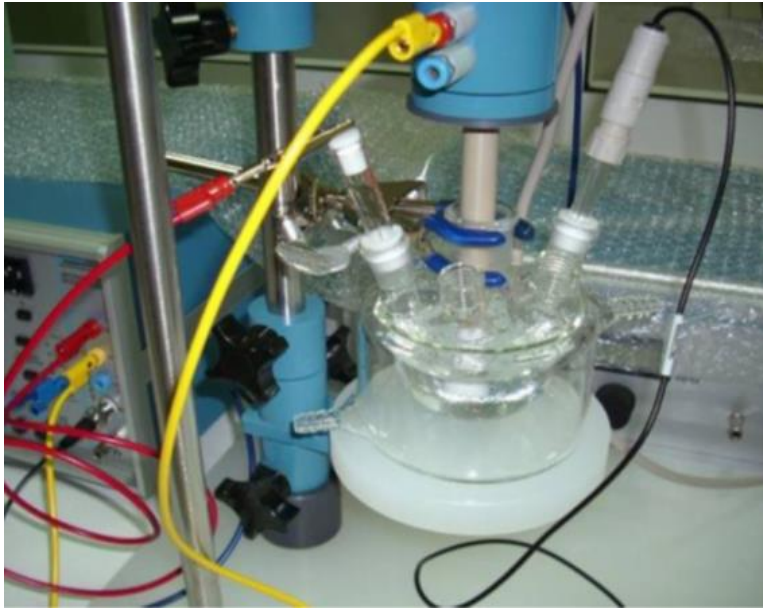
Yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümleri için malzemelerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Quantachrome Instruments, Autosorb 1 marka ve modele sahip olan cihaz ile 77 °K'de ölçülmüştür. Ölçümler öncesi numuneler 150 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca degaz işlemlerine tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon desorpsiyon izotermi 31 nokta alınarak tamamlanmıştır. Temel adsorpsiyon prosedürü gaz basınç kontrolü ve adsorplanan gaz miktarının ölçümü temellerine dayanmaktadır. P/P_0 bağıl basıncı vakum sayesinde sağlanır. P_0 kullanılan gazın ortam sıcaklığındaki yoğunlaşmaya başladığı noktayı ifade etmektedir. Adsorpsiyon işleminden doğan basınç değişiklikleri hassas ve yüksek doğrulukta basınç sensörleri vasıtası ile izlenir. Adsorpsiyon işlemi basınç ile doğru, sıcaklık ile ters orantılıdır. Azot gazı moleküllerinin numune yüzeyine tutunmasına gaz adsorpsiyon denilir. Gaz adsorpsiyonu tüm yüzey üzerindeki gözenek ve düzensizliklerin derinlemesine analizini sağlamaktadır. Gaz adsorpsiyonu fiziksel bir işlem olduğundan dolayı genellikle zayıf ve geri alınabilir bir olaydır ve bu olaya da desorpsiyon denir.

Örnek hazırlama işlemlerinde degaz işleminin yapılma sebebi hava ortamındaki örneğin gözeneklerinin kirlenmesi ve nem ile kapalı olmasıdır. İşlem sonrasında temizlenen ve açılan bu gözeneklere azot gazının tutunması amaçlanmaktadır.

4.2.4. Döngülü Voltametri (CV)

Sentezlenen numunelerin oksijen indirgenme reaksiyonu aktiviteleri döngülü voltametri (CV) ile incelenmiştir. Döngülü voltametri analizindeki amaç yüzeyi katalizör ile kaplı olan çalışma elektrotunun üzerinde potansiyel değişimine bağlı olarak indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını ve akım değişimini izlemektir. Bor katkılı DMK yüzeyinde uygulanan potansiyele karşı oluşan her türlü indirgenme yükseltgenme aktiviteleri bir akım oluşturur. Bu teknik ile elektro aktif yüzey alanı, OİR kütle aktivitesi ve spesifik aktivite belirlenebilir. Elektro aktif yüzey alanı, azot adsorpsiyonu ile elde edilen toplam yüzey alanından farklı olarak yalnızca elektrokimyasal reaksiyona katkısı olan yüzey alanını tanımlamaktadır. Ölçümler Pine marka AFCBP1 model bipotansiyostat ve üç elektrot hazneli reaksiyon hücresi kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak doygun kalomel elektrot (DKE, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak ise camı karbon üzerine kaplanan katalizör filmi kullanılmıştır.

Çalışma elektrotunun hazırlanışında 10 mg numune, 250 μL nafion çözeltisi (%5) ile karıştırılarak katalizör mürekkebi haline getirilmiş, pipet ucu yardımı ile saat camı üzerinde karışımın homojenize edilmesi sağlanmıştır. Bu karışımdan 10 μL alınarak mikro pipet yardımıyla camsı karbon üzerine damlatılmış ve 15 dakika açık havada kuruması sağlanarak elektrot üzerinde ince katalizör filmi elde edilmiştir. Çalışma elektrotu her ölçüm öncesinde ve sonrasında alümina pasta ile temizlenmiştir. Elektrolit olarak 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümlerden önce çözünmüş haldeki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla elektrolit içerisinden 15 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Potansiyel taraması -0,2 V ile 1,0 V arasında (önce ileri daha sonra geri yönlü olmak üzere) 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Her bir katalizör için olabildiğince fazla döngü yapılarak voltamogramın sabit hale geldiği ölçümler esas alınmıştır. Elektrokimyasal hücre Resim 4.1’de görülmektedir.



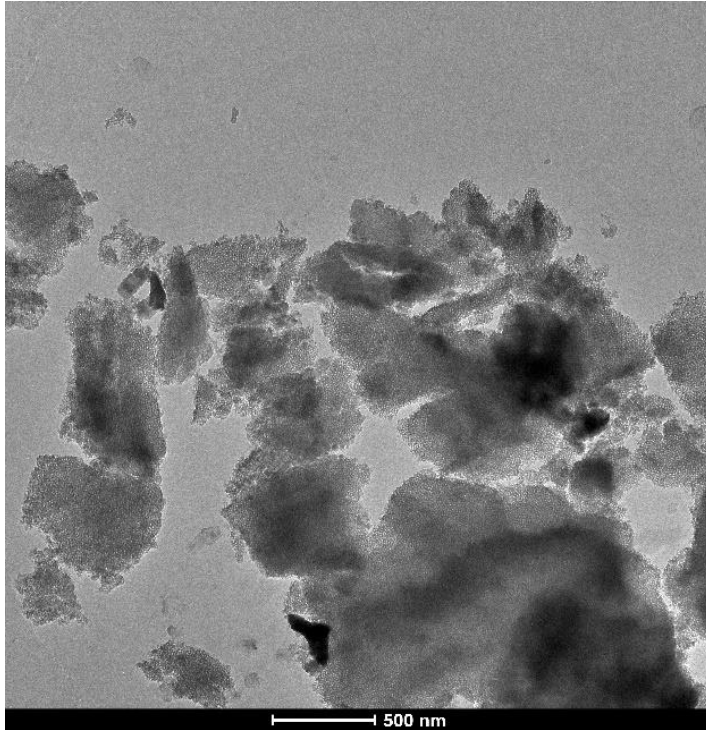
Resim 4.1 Elektrokimyasal Hücre ve Döngülü Voltametri Düzeneği

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

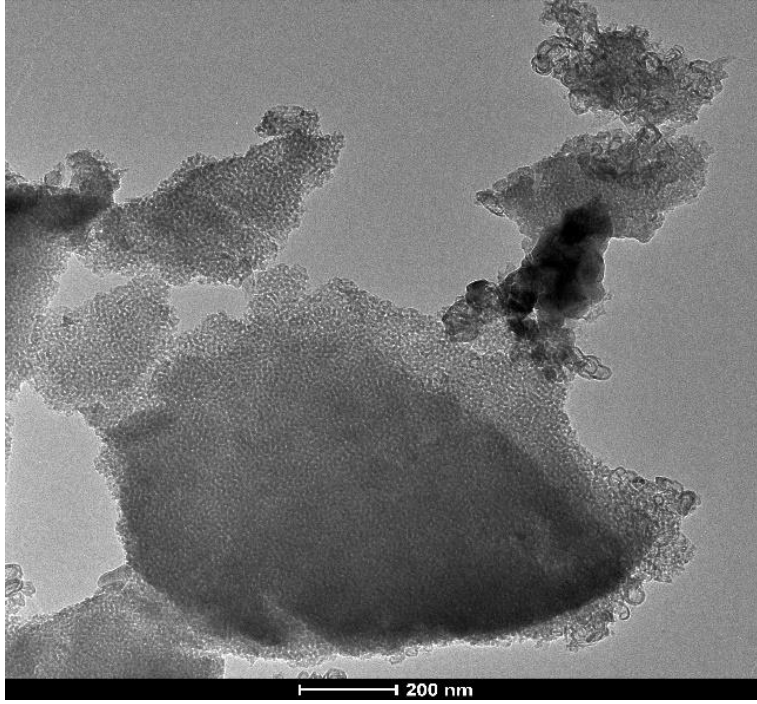
Mikrobiyal yakıt hücresinde kullanılabilmesi amaçlanan bor katkılı DMK'ların sentezi için en uygun koşullar araştırılmış ve değişen sıcaklıklarda (DMK17, DMK37, DMK57, DMK77) ve değişen başlangıç bor kaynağı miktarlarında (%0,5 %1,0 %1,5 %2,0) numuneler sentezlenmiştir. Örneklerin fiziksel özellikleri CTEM, ICP-OES, BET azot adsorpsiyon yöntemleri ile analiz edilmiştir.

5.1. Yapısal Düzenlilik

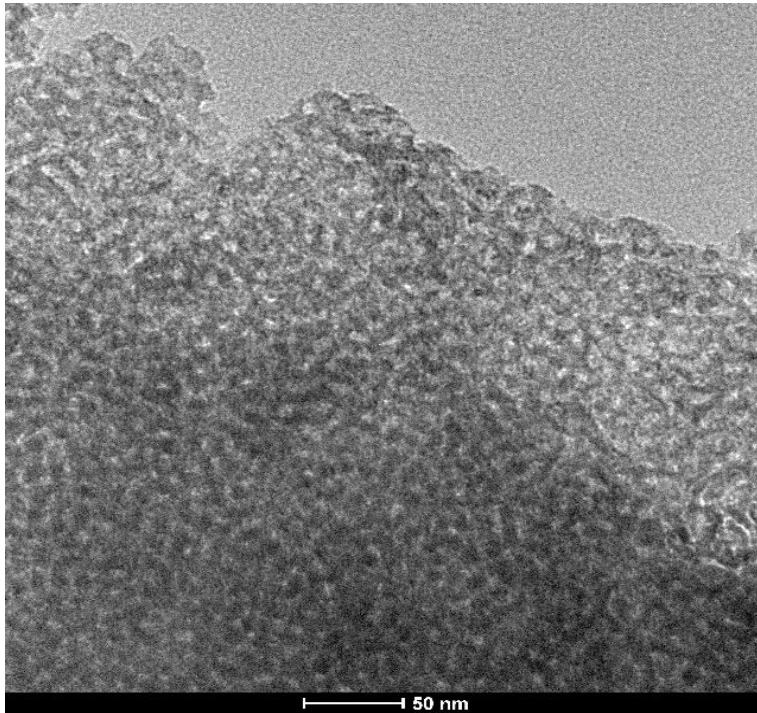
Sentezlenen numuneler yapısal düzenlilik ve amaçlanan gözenek boyutları hakkında bilgi sahibi olmak üzere CTEM analizi ile görüntüleri elde edilmiştir. Değişik ölçeklerde alınan görüntüler sayesinde hem yapının genelinde hem de küçük birimlerinde düzenlilik gözlemlenmiştir. Resim 5.1, 5.2 ve 5.3'te 500 nm, 200 nm ve 50 nm ölçekli görüntüler yer almaktadır.



Resim 5.1 500 nm ölçekli CTEM görüntüsü



Resim 5.2 200 nm ölçekli CTEM görüntüsü



Resim 5.3 50 nm ölçekli CTEM görüntüsü

Cihazın yüksek kontrastlı görüntüler vermesi sebebi ile hem büyük hem de küçük ölçeklerdeki görüntülerde düzenli mezo gözenekli yapının elde edildiği tahmin edilmektedir. 50 nm ölçeğindeki görüntülerdeki gözenek boyutları dikkate alındığında gözenek

boyutlarının mezo gözenek boyutuna yakın olduğu söylenebilir. Zhang ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada aynı yöntem ile elde edilen görüntülerin benzer düzenlilik ve boyutlarda olduğu görülmektedir (Zhang, 2016).

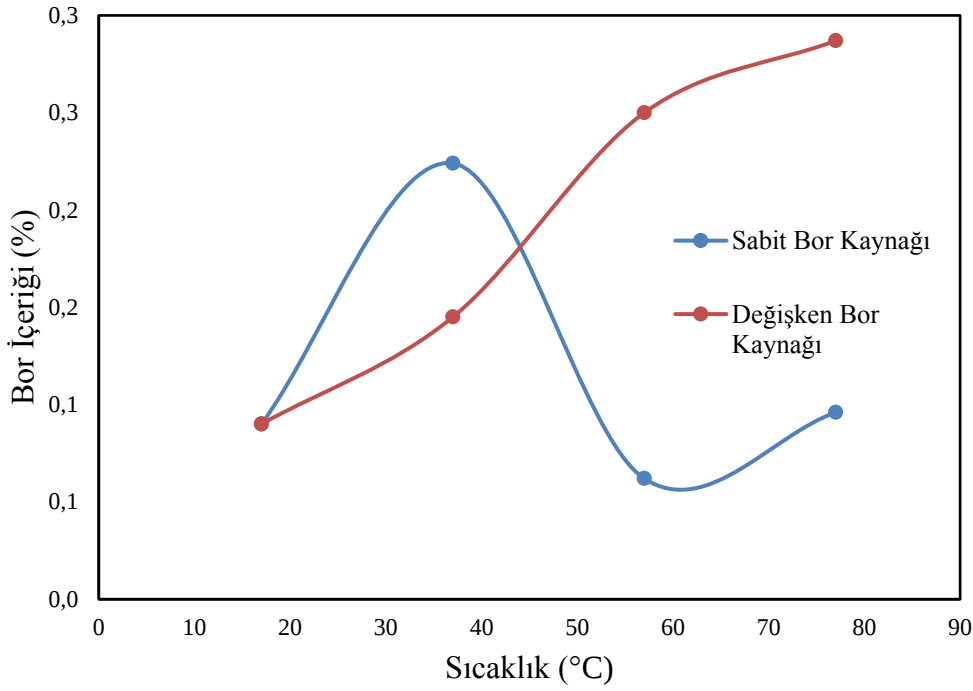
5.2. Bor İçeriği

Sentezlenen numunelerin içeriği bor ve karbondan oluşması öngörülmekte olduğu için elementel analiz yöntemlerin biri olan ICP-OES ile yapıdaki bor ve karbon yüzdeleri tayin edilmiştir. Bu analizlerin sonuçları Çizelge 5.1’de sentez şartları ile verilmiştir.

Çizelge 5.1. ICP-OES analiz sonuçları.

Parametre / Numune	DMK17 -B00	DMK17 -B05	DMK37 -B05	DMK37 -B10	DMK57 -B05	DMK57 -B15	DMK77 -B05	DMK77 -B20
Sıcaklık (°C)	17	17	37	37	57	57	77	77
Borik asit başlangıç Yüzdesi (w:w) (g:g) (%)	0,0	0,5	0,5	1,0	0,5	1,5	0,5	2,0
Bor içeriği(w:w) (%)	0	0,09	0,224	0,145	0,062	0,25	0,096	0,287

Sonuçlar analiz edildiğinde; başlangıç bor miktarı sabit tutulduğu takdirde sıcaklığın artışı ile sentezlenen numunelerdeki bor miktarları 17 °C’den 37 °C ‘ye çıkıldığında artış göstermiş fakat sonra bor içeriği sıcaklık arttıkça yine azalmıştır. Sıcaklık ile bor başlangıç miktarı paralel olarak arttırıldığı durumda ise numunelerdeki bor içerikleri de artmıştır. Şekil 5.1’de bor kaynağı ve sıcaklığın ilişkisinin gösterimi yapılmıştır. Wickramaratne ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada sıcaklık etkisi gözetilmemiş fakat bor kaynağı miktarı ile sentezlenen numunedeki bor içeriği doğru oranda arttığı belirtilmiştir (Wickramaratne, 2012).



Şekil 5.1 Sıcaklık-Bor İçeriği Değişimi

Su ve diğerleri de yaptıkları çalışmada yine sıcaklıktan bağımsız olarak bor kaynağı miktarındaki artış ile sentezlenen ürünlerdeki bor içeriğinin arttığını belirtmişlerdir (Su, 2016). Ancak yapılan çalışmalarda bor kaynağı miktarı başlangıç yüzdesi olarak kütlece %10 ve %60 mertebelerindedir. Bu durum göstermektedir ki düşük mertebelerde (<%2) sıcaklık ve bor kaynağı miktarı artışı sentezlenen numunedeki bor miktarını arttırmaktadır. Bu durum resolsinolün yüksek sıcaklıkta çözünürlüğünün artması ve hidroksil iyonlarının borik asitle olan etkileşiminin artması ile açıklanabilir. Sıcaklık ve bor içeriğinin değişimi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

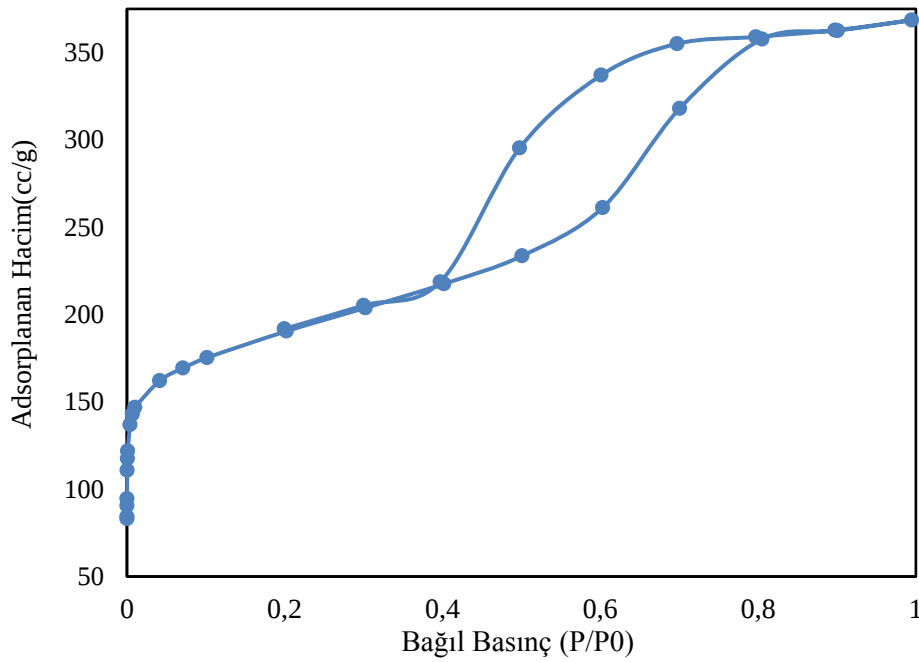
5.3. Gözenek Boyutları ve Dağılımı

Gözenek dağılımı ve boyutlarının belirlenmesinde azot adsorpsiyon ve desorpsiyon ölçümlerinden yararlanılarak Çizelge 5.2’deki veriler elde edilmiştir. Sıcaklıklar ve yüzey alan değerleri göz önünde bulundurulduğunda aynı sıcaklıkta benzer gözeneklilikler elde edildiği birim alan miktarlarından anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.2. Yüzey alan sonuçları

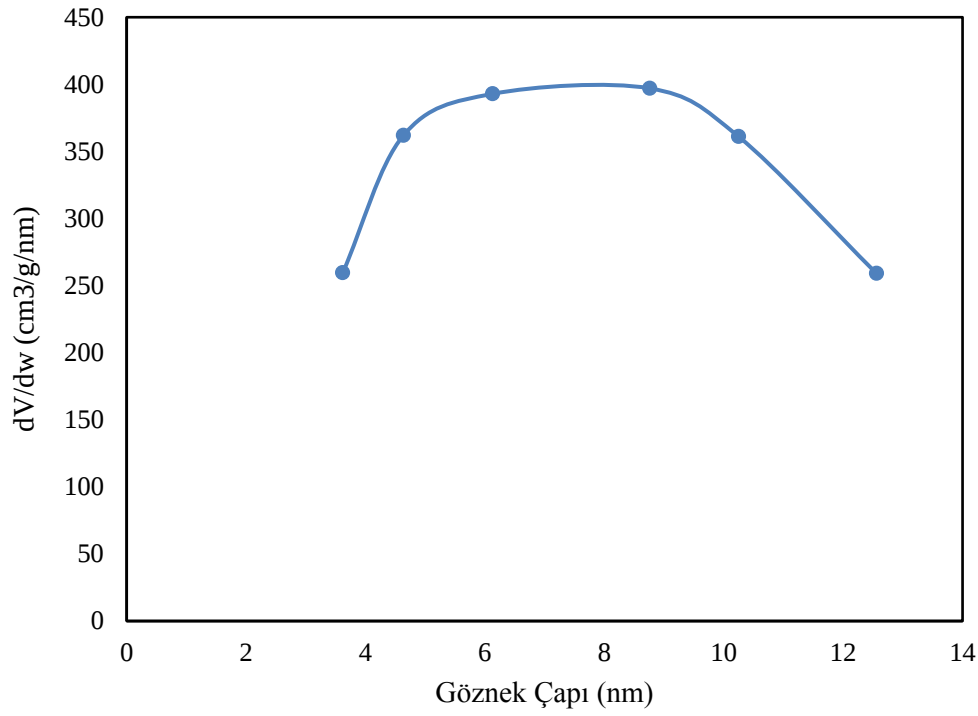
	DMK17 -B00	DMK17 -B05	DMK37 -B05	DMK37 -B10	DMK57 -B05	DMK57 -B15	DMK77 -B05	DMK77 -B20
Sıcaklık (C)	17	17	37	37	57	57	77	77
Borik asit başlangıç Yüzdesi (w:w) (g:g) (%)	0,0	0,5	0,5	1,0	0,5	1,5	0,5	2,0
Final Bor içeriği(w:w) (%)	0	0,09	0,224	0,145	0,062	0,25	0,096	0,287
Yüzey alan (m ² /g)	684	702	541,5	547,4	538,3	534,9	711,6	617,3

Şekil 5.2'deki DMK77-B20 numunesine ait izoterm ve benzer nitelikteki diğer numunelerin izotermeleri TİP IV H1 izotermlerine benzer özellikte olduğu gözlemlenmiştir. Bu tip izoterme sahip gözenekli malzemeler mezo gözenekli malzemeler ailesine aittir (Li, 2008).



Şekil 5.2. DMK77-B20 numunesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

Numune için BJH yöntemi kullanılarak Şekil 5.3'deki gözenek dağılım eğrisi elde edilmiştir. Bu eğriye göre gözenek dağılımı 6-8 nm arasında yoğunlaşmıştır. DMK'larda gözenek dağılım eğrileri dar pikler vermesi gerekirken numunedeki pik geniş spektrumlu gözlemlenmiştir. Bu durumda mezo gözenekli fakat gözenek boyutlarının değişkenliği sebebi ile daha az düzenli bir DMK sentezlendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.3 DMK77-B20 Numunesi İçin Gözenek Dağılımı.

5.4. Elektriksel Özellikler ve OİR Performansı

Sentezlenen numunelerin numune hazırlık çalışmaları sonrası döngülü voltametri ölçümleri ile elektriksel olarak OİR için gösterdikleri performansları ölçülerek Çizelge 5.3’deki veriler elde edilmiştir.

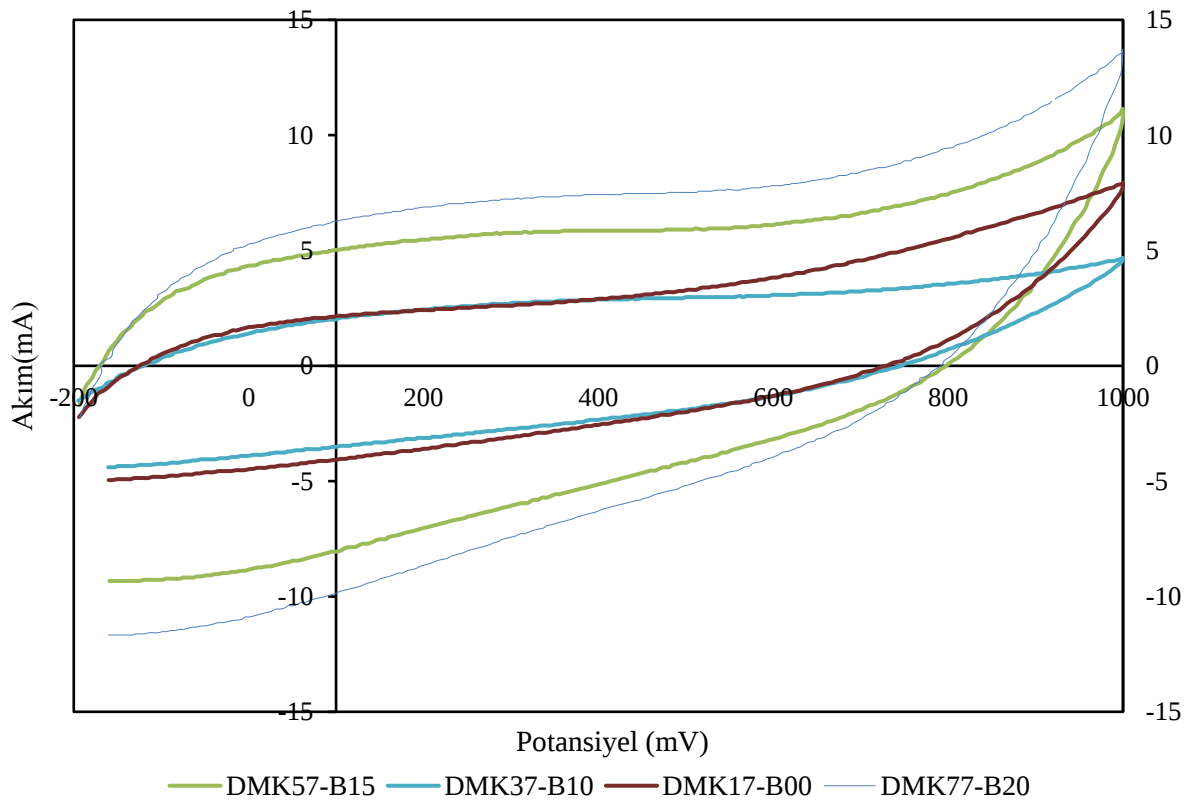
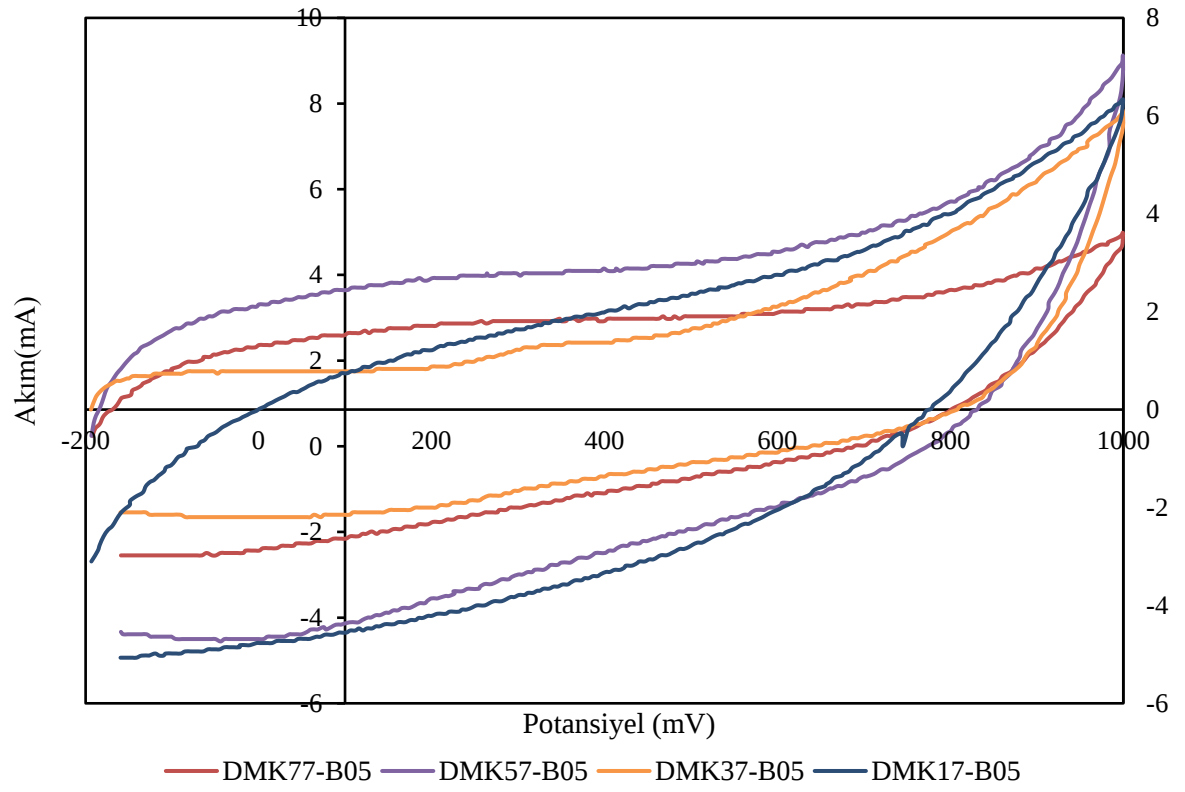
Çizelge 5.3. Numunelerin OİR aktivite performansı.

	DMK17-B00	DMK-17-B05	DMK37-B05	DMK37-B10	DMK57-B05	DMK57-B15	DMK77-B05	DMK77-B20
Sıcaklık (C)	17	17	37	37	57	57	77	77
Borik asit başlangıç Yüzdesi (w:w) (g:g) (%)	0,0	0,5	0,5	1,0	0,5	1,5	0,5	2,0
Son Bor içeriği(w:w) (%)	0	0,09	0,224	0,145	0,062	0,25	0,096	0,287
Yüzey alan (m²/g)	684	702	541,5	547,4	538,3	534,9	711,6	617,3
OİR aktivitesi (A/mg)	0,854	0,931	0,73	0,928	1,71	2,59	0,928	3,17

Döngülü voltametri analizi, sentezlenen katalizörün aktivitesinin kullanılacağı sistem cihaz ya da süreçten etkilenmeden, ideal şartlarda nasıl sonuç vereceğinin tayini için kullanılan bir analizdir. Bu analizde ileri ve geri yönlü taramalarda belirli potansiyel değerlerinde belirli akımlar elde edilmektedir. Sonuçlar, uygulanan potansiyeldeki reaksiyon hızına doğrudan bağlı olduğu için aynı potansiyeldeki performansın direkt göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Verilerin oluşturulmasında kullanılan performans göstergesi olarak döngülü voltametri geri yönlü katodik taramasında 650 mV değeri baz alınmıştır. RHE'ye (referans hidrojen elektrot) karşı 900 volt olarak alınan bu değer, ölçümler yapılırken kullanılan doygun kalomel elektrotta 650-660 mV civarına karşılık gelmektedir. Literatürde bu değer oksijenin indirgenmesi performansı için belirteç olarak kullanılmıştır (Güneş, 2015). Katalizörlerin kütle aktiviteleri (KA) katodik taramada bu potansiyeline karşılık gelen mutlak akımın katalizör kütlesine oranından belirlenmiştir. Katodik taramanın orta potansiyel bölgesine yayılan geniş pik BO'nun (Bor-oksijen) indirgenmesine ait olup katalizör yüzeyinde oksijen indirgenme reaksiyonunun (OİR) gerçekleşme potansiyeli ve elde edilen akımı gösterdiğinden OİR aktivitesi için doğrudan bir ölçüttür. Şekil 5.4'te görüldüğü üzere bor miktarı ve OİR aktivitesi artış göstermektedir. İleri yönlü taramada başlangıç durumunda H₂ desorpsiyonu gerçekleşmekte ve geri yönlü aynı voltajdaki taramalarda tekrar adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Geri yönlü taramadaki bor oksijen komplekslerinin katalizör yüzeyinde tutunmasında kaynaklanan bu görünümde döngülü voltagramların başlangıç ve bitişteki aynı voltaj değerinde aynı akım alınamamaktadır, dolayısı ile Şekil 5.4' te de görüldüğü üzere voltagramlar döngüyü tamamlayamamaktadır.

En yüksek elektro aktif yüzey alanı DMK77-B20 katalizöründen elde edilmiştir. Ancak aktif yüzey alanının katalizör yüzey alanı ile ilişkili olduğu ve yalnızca aktif durumdaki bor yüzeylerini içerdiği, dolayısıyla gözenek boyutu ve dağılımı ile ilgili olduğu unutulmamalıdır.



Şekil 5.4. Döngülü Voltametri Ölçümleri

Şekil 5.4'te verilen grafikte görüleceği üzere bor içeriği %0 olan DMK17-B00 ile bor içeriği %0,224 olan DMK37-B05 katalizörlerinin aktiviteleri farkı yüzey alanlarının farkından kaynaklanmaktadır. Daha yüksek yüzey alanı ve daha yüksek bor içeriğine sahip katalizörler OİR performansında da daha iyidir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada mikrobiyal yakıt hücresi için, bor katkılı düzenli mezo gözenekli karbon sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez gerçekleştirilirken organik-organik kendiliğinden düzenlenme yumuşak şablon yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç bor miktarı ve sentez sıcaklığının, son katalizör ürünü içerisindeki katkılama miktarına ve katalizörün fiziksel, elektriksel özelliklerine etkileri çeşitli analiz yöntemleri ile incelenmiştir.

Sentez sıcaklığının bor miktarına etkisi incelendiğinde, bor kaynağı başlangıç miktarının her denemede sabit tutulduğu deney setinde; kütlece yüzde ilk önce artmış ve daha sonra tekrar azalmıştır. Ancak bor kaynağı başlangıç miktarının sıcaklık ile paralel olarak arttırılması durumunda kütlece yüzde de artış göstermiştir. Bunun sonucu olarak en yüksek kütlece bor yüzdesine 77 °C ve %2,0 parametrelerinde %0,287 DMK77-B20 katalizöründe ulaşılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında kütlece farklı oranlarda bor içeriğine sahip katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu ve elektrokimyasal aktiviteleri araştırılmıştır. Literatür ile öngörülen yüksek kütlece yüzde değerlerinde yüksek elektrokimyasal aktivite değerlerine performansı en yüksek olan DMK77-B20 katalizöründe ulaşılmıştır. Ancak 17 °C ve 37 °C düşük sıcaklıklarında bor içeriğinin etkisi gözeneklilik etkisinin gerisinde kalmıştır. Daha yüksek yüzey alana sahip ve bor içeriği %0 olan DMK17-B00 katalizörü, bor içeriği %0,223 olan DMK37-B05 katalizörüne göre 1,1 kat daha iyi elektro aktivite göstermiştir.

Çalışmada sentezlenen bor katkılı DMK'larda sonuç olarak bor içeriği ve elektro aktivitenin direkt olarak bağlı olduğu; katalizör bor içeriğinin de hem sıcaklık hem de başlangıç bor kaynağının artması ile arttırılabileceği gözlemlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak daha yüksek bor içerikli ve aynı zamanda daha yüksek performanslı katalizörlerin üretimi konusunda özellikle sentez basamaklarından olan bor katkılı polimerlerin yüksek bor içerikli olarak üretilmesine yoğunlaşmak gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aili, D., Henkensmeier, D., Martin, S., Singh, B., Hu, Y., Jensen, J.O., Cleemann, L.N., Qingfeng, L. (2020). Polybenzimidazole-based high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: New insights and recent progress. *Electrochemical. Energy Reviews*, 3, 793–845.
- Anbia, M., Karami, S. (2014). Desulfurization of gasoline using novel mesoporous carbon adsorbents. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 5(1), 131–137.
- Basu, S. (Editör). (2007). *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, New Delhi, India: Springer, 1-3.
- Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., Zhang, J. (2010). Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 39, 2184–2202.
- Bischoff, M. (2006). Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge to commercialization. 160(2), 842–845.
- Casciola, M., Alberti, G., Sganappa, M., Narducci, R. (2006). On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity. *Journal of Power Sources*, 162, 141–145.
- Chang, H., Joo, S. H., Pak, C. (2007). Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3078.
- Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., Zhang, J. (2011). A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4, 3167–3192.
- Choi, C., Cui, Y. (2012). Recovery of silver from wastewater coupled with power generation using a microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 107, 522–525.
- Daems, N., Risplendi, F., Baert, K., Hubin, A., Vankelecom, I.F.J., Cicero, G., Pescarmona, P.P. (2018). Doped ordered mesoporous carbons as novel, selective electrocatalysts for the reduction of nitrobenzene to aniline. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 13397-13411.
- Das, D. (Editör). (2018). *Microbial Fuel Cell: A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts*, New Delhi, India: Capital Publishing Company, 2-5,22,23,24,142,144,145,140-155,155-156.
- Eftekhari, A., Fan, Z. (2017). Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(6), 1001–1027.
- Enterria, M., Pereira, M.F.R., Martins, J.I., Figueiredo, J.L. (2015). Hydrothermal functionalization of ordered mesoporous carbons: the effect of boron on supercapacitor performance. *Carbon*, 95, 72-83.

- Fu, Z., Zhang, G., Tang, Z., & Zhang, H. (2019). Preparation and Application of Ordered Mesoporous Metal Oxide Catalytic Materials. *Catalysis Surveys from Asia*.
- Gülzow, E., Schulze, M. (2004). Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases. *Journal of power sources*, 127(1-2), 243–251.
- Güneş, S. (2015). PEM Yakıt Hücresi Katotunda Oksijen İndirgenme Reaksiyonunun Hızının Geliştirilmesi ve Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri enstitüsü, Ankara.
- Haile, S.M., Boysen, D. A., Chisholm, C. R. I., Merle, R. B. (2001). Solid acids as fuel cell electrolytes. *Nature*, 410(6831), 910–913.
- Heijne, A.T., Liu, F., Weijden, R., Weijma, J., Buisman, C.J.N., Hamelers, H.V.M. (2010). Copper Recovery Combined with Electricity Production in a Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4376–4381.
- Joo, S. H., Pak, C., You, D. J., Lee, S.-A., Lee, H. I., Kim, J. M., Seung, D. (2006). Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances. *Electrochimica Acta*, 52(4), 1618–1626.
- Kannan, M. V. (2016). Current status, key challenges and its solutions in the design and development of graphene-based ORR catalysts for the microbial fuel cell applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 77, 1208–1220.
- Khilari, S., Pandit, S., Das, D., Pradhan, D. (2014). Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, 534–540.
- Kreuer, K.D. (2001). On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membran Science*, 185(1), 29–39.
- Li, J., Xu, X., Hao, Z., Zhao, W. (2008). Mesoporous silica supported cobalt oxide catalysts for catalytic removal of benzene. *Journal of Porous Materials*, 15(2), 163–169.
- Li, X. (Editör). (2006) *Principles of fuel cells*. New York: Taylor and Francis, 395.
- Liu, H., Logan, B.E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane, *Environmental Science and Technology*, 38, 4040-4046.
- Luo, S., He, Z. (2016). Ni-Coated Carbon Fiber as an Alternative Cathode Electrode Material to Improve Cost Efficiency of Microbial Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 222, 338–346.
- Merle, G., Wessling, M., Nijmeijer, K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review. *Journal of Membrane Science*, 377(1-2), 1–35.

- Nie, Y., Li, L., Wei, Z. (2015). Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 44, 2168–2201.
- Nigel, S., Bove, R., Stahl, K. (Editörler). (2004). *Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications*, 8(5), 372-378.
- Norskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L. R. K. J., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jonsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17886-17892.
- O’Hayre R., Cha, S. W., G. Colella, W., B. Priniz, F. (Editörler). (2016). *Fuel cell Fundamentals*, New Jersey, John Wiley & Sons. (Third Edition) 274-290.
- Ohta, T. (Editör). (2009). *Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis On Hydrogen*. (Birinci Baskı). USA: EOLSS, 296.
- Ormerod, R. M. (2003). *Solid oxide fuel cells*. Royal Society of Chemistry, 32, 17–28.
- Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Mustafa, A. (2010). Recent development of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell application—a review. *Malaysian Polymer Journal*, 5(2), 1-36.
- Paraknowitsch, J. P., Thomas, A. (2013). Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 2839.
- Park, J. B., Lee, J., Yoon, C. S., and Sun, Y. K. (2013). Ordered Mesoporous Carbon Electrodes for Li–O₂ Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(24), 13426–13431.
- Peng, X., Yu, H., Wang, X., Gao, N., Geng, L., Ai, L. (2013). Enhanced anode performance of microbial fuel cells by adding nanosemiconductor goethite, *Journal of Power Sources*, 223, 94-99.
- Rashidia, R., Dincera, I., Bergb P. (2008). Energy and exergy analyses of a hybrid molten carbonate fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 185, 1107–1114.
- Roche, I., Katuri, K., Scott, K. (2010). A microbial fuel cell using manganese oxide oxygen reduction catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(1), 13–21.
- Salgado, J. R. C., Alcaide, F., Alvarez, G., Calvillo, L., Lazaro, M. J., and Pastor, E. (2010). Pt–Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4022–4029.
- Samms, S.R., Wasmus, S., Savinell, R.F. (1996). Thermal stability of nafion in simulated fuel cell. environments. *Journal of The Electrochemical Society*, 143, 1498.
- Sanchez-Sanchez, C. M., Bard, A.J. (2009). Hydrogen peroxide production in the oxygen reduction reaction at different electrocatalysts as quantified by scanning electrochemical microscopy. *Analytical Chemistry*, 81, 8094-8100.

- Santoro, C., Serov, A., Stryha, L., Kodali, M., Gordon, J., Babanova, S., Bretschger, O., Artyushkova, K., Atanassov, P. (2016). Iron Based Catalysts from Novel Low-Cost Organic Precursors for Enhanced Oxygen Reduction Reaction in Neutral Media Microbial Fuel Cells. *Energy and Environmental Science*, 1(3), 1-8.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225–244.
- Scott, K. ve Yu, E.H. (Editörler). (2016). *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, UK: Woodhead Publishing, 9-11,12.
- Sheng, Z.H., Gao, H. L., Bao, W. J., Wang, F. B., Xia, X. H. (2013). Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 390.
- Singh, K.P., Song, M.Y., Yu, Y.S. (2014). Iodine-treated heteroatom-doped carbon: conductivity driven electrocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 18115–18124.
- Song, J., Zhang, Y., Liu, Y. (2015). The influence of formaldehyde/phenol molar ratio on microstructure of B-OMCs. *RSC Advances*, 5(27), 20734–20740.
- Song, Y., Li, L., Wang, Y., Wang, C., Guo, Z., Xia, Y. (2014). Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon with a High Surface Area, Synthesized through Organic-Inorganic Coassembly, and Its Application in Supercapacitors. *ChemPhysChem*, 15(10), 2084–2093.
- Sopian, K., Wan Daud, R.W. (2006). Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable Energy*, 31 (5), 719–727.
- Spiegel, C. (2007). *Designing and Building Fuel Cells*. (1. Baskı). United States of America: McGraw-Hill, 3. 8-12.
- Stamenkovic, V., Mun, B. S., Mayrhofer, K. J., Ross, P. N., Markovic, N. M., Rossmeisl, J., Greeley, J., Norskov, J. K. (2006). Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure. *Angewandte Chemie International Edition*, 118, 2963–2967.
- Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Gronbjerg, U., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I. (2012). Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy & Environmental Science*, 5, 6744–6762.
- Su, J., Cao, X., Wu, J., Jin, C., Tian, J.H., Yang, R. (2016). One-pot Synthesis of Boron-doped Ordered Mesoporous Carbons as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *RSC Advances*, 6, 24728-24737.
- Sudhakar, Y.N. Selvakumar, M., Krishna Bhat, D. (Editörler). (2018). *Biopolymer Electrolytes: Biopolymer Electrolytes for Fuel Cell Applications*. (Birinci Baskı). E-Kitap, Elsevier 151–166.

- Tandukar, M., Huber, S.J., Onodera, T., Pavlostathis, S.G. (2009). Biological Chromium(VI) Reduction in the Cathode of a Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8159–8165.
- Tellez-Cruz, M.M., Escorihuela, J., Solorza-Feria, O., Compan, V. (2021). Proton exchange membrane fuel cells (pemfcs): advances and challenges. *Polymers*. 13(18), 3064.
- Vincent, B. (2014). McBain and the centenary of the micelle. *Advances in Colloid and Interface Science*, 203, 51–54.
- Walcarius, A. (2013). Mesoporous materials and electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 4098.
- Wang, J., Chen, Y., Zhang, Y., Ionescu, M. I., Li, R., Sun, X., Knights, S. (2011). 3D boron doped carbon nanorods/carbon-microfiber hybrid composites: synthesis and applications in a highly stable proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18195.
- Wang, S., Cochell, T., Manthiram, A. (2012). Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(40), 13910.
- Wang, Z., Yan, Z., Wang, M., Zhao, J. (2015). Glycerol stabilized NaBH₄ reduction for preparation of carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticles used as oxygen-reduction electrocatalysts for microbial fuel cells. *International Journal of Electrochemical Science*, 10, 1953–1965.
- Wickramaratne, N., Jaroniec, M. (2012). Adsorption and structural properties of ordered mesoporous carbons synthesized by soft-templating in the presence of boric acid and tetraethyl orthosilicate. *RSC Advances*, 2(5), 1877.
- Xia, W., Mahmood, A., Liang, Z., Zou, R., Guo, S. (2016). Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 2650-2676.
- Yan, Z., Wang, M., Huang, B., Liu, R., Zhao, J. (2013). Graphene supported Pt-Co alloy nanoparticles as cathode catalyst for microbial fuel cells, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 149-158.
- Yan, Z., Wang, M., Liu, J., Liu, R., Zhao, J. (2014). Glycerol-stabilized NaBH₄ reduction at room-temperature for the synthesis of a carbon-supported Pt_xFe alloy with superior oxygen reduction activity for a microbial fuel cell, *Electrochimica Acta*, 141, 331-339.
- Yang, L., Jiang, S., Zhao, Y., Zhu, L., Chen, S., Wang, X., Wu, Q., Ma J., Ma, Y., Hu, Z. (2011). Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. 50(31), 7132–7135.
- Zeng, K., Su, J., Cao, X., Zheng, X., Li, X., Tian, J.-H., Jin, C., Yang, R. (2020). B, N Co-Doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 824, 153908.

- Zhang, C., Wang, G., Zhang, X., Zhang, Y. (2016). High-loading Pt nanoparticles on mesoporous carbon with large mesopores for highly active methanol electro-oxidation. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 20(6), 1705–1712.
- Zhang, Y., Dai, W., Liu, Y., Ma, Binge. (2017). Synthesis and characterization of boron-doped ordered mesoporous carbon by evaporation induced self-assembly under HCl conditions. *RSC Advances*, 7(14), 8250–8257.
- Zhang, Y., Qi, F., Liu, Y. (2020). Fabrication of high B-doped ordered mesoporous carbon with 4-hydroxyphenylborate phenolic resin for supercapacitor electrode materials. *RSC Advances*, 10(19), 11210–11218.
- Zhao, X., Zhang, Q., Zhang, B., Chen, C. M., Xu, J., Wang, A., Su, D. S., Zhang, T. (2013). Decorated resol derived mesoporous carbon: highly ordered microstructure, rich boron incorporation, and excellent electrochemical capacitance. *RSC Advances*, 3(11), 3578.



GAZİ GELECEKTİR...