



**KOBALT AKTİF KARBON KATOT KATALİZÖRÜNÜN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Abdurrahim Sertan ÇAYCI

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ŞUBAT 2024

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.

Abdurrahim Sertan Çaycı

01/02/2024

KOBALT AKTİF KARBON KATOT KATALİZÖRÜNÜN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdurrahim Sertan ÇAYCI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2024

ÖZET

Yakıt hücreleri, sürdürülebilir enerji üretimi için potansiyel bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. Yakıt hücrelerinin kullanımının yaygınlaşmamasının ana sebeplerinden biri fiyat olarak yüksek platin bazlı katalizör kullanımıdır. Bu bağlamda, aktif karbonlar ve metal katkılı aktif karbonlar önemli rol oynamaktadır. Bu tez, kobalt katkılı aktif karbonların yakıt hücrelerindeki potansiyel uygulamalarını değerlendirmek ve bu materyallerin hazırlık sürecini, karakterizasyonunu ve elektrokimyasal özelliklerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Tez kapsamında, kobalt klorür heksahidratın aktif karbon üzerinde indirgenmesini içeren sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ardından, manyetik özellikler kazandırmak amacıyla azot atmosferi kullanılmış ve daha sonra farklı sıcaklıklarda (400–600-800°C) gerçekleşen karbonizasyon-aktivasyon süreci gerçekleştirilmiştir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Nonlocal density functional theory (NLDFT) yöntemleri kullanılarak yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı analizleri yapılmıştır. Fourier-dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), kobalt bağlantılarını tanımlarken, X-ışını kırınımı (XRD) kobalt oksit nanoparçacıklarının varlığını doğrulamıştır. Oksijen indirgeme tepkimesi (ORR) için döngülü voltametri (CV) ile elektrokimyasal performans değerlendirilmiştir. Yüzey alanına bakıldığında en yüksek değer 591.462 m²/g ile 800 °C örneğinde gözlemlenmiştir. Oksijen indirgenme tepkimesi sonuçları yükselen sıcaklık ile birlikte değişen ORR aktivitesinin artışı göstermektedir. Genel bulgular, sentezlenen kobalt katkılı aktif karbonların mikrobiyal yakıt hücrelerinde potansiyel uygulamalara yönelik olduğunu ve sıcaklık değişimi ile geliştirilmiş özelliklere sahip olduklarını göstermektedir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Yakıt Hücresi, Aktif Karbon, Karbon Katalizör, Yakıt Hücresi Katalizör

Sayfa Adedi : 59

Danışman : Prof. Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COBALT ACTIVE CARBON
CATHODE CATALYST

(M. Sc. Thesis)

Abdurrahim Sertan ÇAYCI

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2024

ABSTRACT

Fuel cells are emerging as a potential alternative for sustainable energy production. One of the main reasons for the limited widespread use of fuel cells is the high cost of platinum-based catalysts. In this context, activated carbons and metal-doped activated carbons play an important role. This thesis aims to evaluate the potential applications of cobalt-doped activated carbons in fuel cells and to investigate their preparation process, characterization, and electrochemical properties. The synthesis studies, which include the reduction of cobalt chloride hexahydrate on activated carbon, were carried out within the scope of the thesis. Then, to impart magnetic properties, a nitrogen atmosphere was used, followed by a carbonization-activation process at different temperatures (400–600–800°C). The surface area and pore size distribution analyses were conducted using Brunauer-Emmett-Teller (BET) and Nonlocal density functional theory (NLDFT) methods. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) identified cobalt linkages, while X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of cobalt oxide nanoparticles. The electrochemical performance for the oxygen reduction reaction (ORR) was evaluated using cyclic voltammetry (CV). The highest surface area observed was 591.462 m²/g in the sample treated at 800 °C. The oxygen reduction reaction results show that ORR activity improves with increasing temperature. The overall findings suggest that the synthesized cobalt-doped activated carbons have potential applications in microbial fuel cells and possess improved properties with temperature changes.

Science Code : 91209

Key Words : Fuel Cells, Activated Carbon, Activated Carbon Catalyst, Fuel Cell Catalyst

Page Number : 59

Supervisor : Prof. Dr. F. Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, birçok kişinin özverisi, rehberliği ve destekleriyle karşılaştım ve bu nedenle tezimi tamamlarken kendimi çok şanslı hissettim.

Bilgeliği ve rehberliği benim için paha biçilmez olan danışmanım Prof. Dr. Çiğdem GÜLDÜR'e;

Tez sürecimde her aşamada emeği ve desteği bulunan Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e;

Deneylemim için gerekli olan laboratuvar olanaklarını sağlayan ve engin bilgilerini esirgemeyen Prof. Dr. Zeki Aktaş ve Prof. Dr. Emine Yağmur'a;

Tezimin her aşamasında yanımda olan ve lisans eğitimimden bugüne kadar yol göstericim olmuş saygıdeğer hocam Arş. Gör. Dr. YAVUZ GÖKÇE'ye ve analizlerimde beni bilgisiyle destekleyen Öğr. Gör. Dr. SAVAŞ YAĞLIKÇI'ya;

Manevi desteklerini hiç esirgemeyen kardeşlerim Ayberk ÇAL, Barış GÖRBİL, Ceren ULUSOY, Eren ŞAHİNER, Fatih ULUSOY, Ömer Cem KAYA ve bütün değerli arkadaşlarıma;

Hayatımın her aşamasında yanımda olan sevgili ailem Rafia ÇAYCI, Mustafa Kemal ÇAYCI, Seda ÇAYCI AKKALE, Mustafa Tahir AKKALE'ye;

Tez sürecimin her anında olduğu gibi hayatımın her anında da hep yanımda olan kişi sevgili hayat arkadaşım ve en büyük destekçim Sayın Nazlı ÇAYCI'ya

en içten dileklerle teşekkür ederim. Hepinize minnettarım, desteğiniz benim için çok kıymetli oldu.

Abdurrahim Sertan ÇAYCI

Ankara, Ocak 2024

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1. Enerji Depolama Sistemleri	3
2.2. Yakıt Hücreleri	4
2.2.1. Yakıt hücresi çalışma prensibi	5
2.2.2. Yakıt hücresi türleri.....	7
2.2.3. Yakıt hücreleri ve çevre	8
2.2.4. Yakıt hücreleri ve enerji depolama	8
2.2.5. Yakıt hücreleri ve endüstriyel uygulamalar	9
2.2.6. Yakıt hücresinde katalizörler.....	10
2.3. Mikrobiyal Yakıt Hücreleri	12
2.3.1. Mikrobiyal yakıt hücreleri temel yapısı	13
2.3.2. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme tepkimesi.....	14
2.3.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri temel elemanları	15
2.3.4. Mikrobiyal yakıt hücresi donanım türleri.....	15
2.4. Aktif Karbon	16
2.4.1. Aktif karbon nedir?.....	16

Sayfa

2.4.2. Aktif karbon üretim yöntemleri.....	17
2.4.3. Aktif karbon karakterizasyonu	19
2.4.4. Aktif karbon uygulamaları	19
2.5. Karakterizasyon ve Test Teknikleri	21
2.5.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	22
2.5.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	22
2.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	23
2.5.4. Lineer Taramalı Voltametri (LSV)	23
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	25
3.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Katot	25
3.1.1. Karbon bazlı malzemeler.....	26
3.1.2. Aktif karbon	27
3.1.3. Grafen/Grafit	30
3.1.4. Karbon nanomalzemeler.....	31
3.1.5. Metal esaslı malzemeler	31
3.2. Aktif Karbon Katalizörler	33
3.3. Aktif Karbon Kobalt Katalizörler.....	36
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	39
4.1. Kobalt Katkılanmış Aktif Karbon Sentezi	39
4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi	41
4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	41
4.4. XRD Analizi.....	42
4.5. Döngülü Voltametri (CV)	43
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
5.1. Gözenek Boyut Dağılımı ve Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi	45
5.2. FTIR Analizi	47

Sayfa

5.3. XRD Analizi.....	48
5.4. Döngülü voltametri (CV) ölçümleri ve Oksijen İndirgenme Tepkimesi Performansı	49
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Numunelerin BET analiz sonuçları	47
Çizelge 5.2. Numunelerin ORR performansı.....	50

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Basit Yakıt Hücresi.....	5
Şekil 2.2. Mikrobiyal Yakıt Hücresi	13
Şekil 2.3. Aktif Karbon Yapısı	17
Şekil 5.1. Numunelerin Diferansiyel Gözenek Boyut Dağılımı	46
Şekil 5.2. Numunelerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi	46
Şekil 5.3. Numunelerin FTIR spektrumları	48
Şekil 5.4. Numunelerin XRD deseni.....	49
Şekil 5.5. Döngülü Voltametri Ölçümleri.....	50

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. Numunenin azot atmosferi altında karışımının görünümü.....	40
Resim 4.2. Nabertherm Program Controller L5 görünümü	40
Resim 4.3. ColeParmer CZ-32908-19 Gaz Akış Ölçer Cihazı Görünümü	40
Resim 4.4. Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazının görünümü.....	41
Resim 4.5. Shimadzu FTIR-8040 cihazının görünümü.....	42
Resim 4.6. Pellet Haline Getirilmiş Numunelerin Görünümü	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

m³	metreküp
cm³	Santimetreküp
mV	Milivolt
nm	Nanometre

Açıklamalar

Kısaltmalar

T-AC	Tarkim Aktif Karbon
MYH	Mikrobiyal Yakıt Hücresi
DMYH	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
AYH	Alkali Yakıt Hücresi
EKYH	Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
PAYH	Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PEMYH	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
KOYH	Katı Oksit Yakıt Hücresi
ORR	Oksijen İndirgenme Tepkimesi
AK	Aktif Karbon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CV	Döngüsel Voltametri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
LSV	Lineer Taramalı Voltametri

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların sürekli tükenmesi ve yakıt fiyatlarının artması, dünyayı enerji felaketine götürmektedir. Fosil yakıtların tüketimi nedeniyle hızla artan bir kirlilik seviyesi olmakta, bu da küresel ısınmanın ciddi bir nedeni haline gelmektedir. Bu nedenle, temiz, ekonomik ve yeniden kullanılabilir alternatif enerji talebi artıyor ve enerji yerine biyoenerji gibi makul bir alternatif arayışını işaret ediyor. Temiz ve sürdürülebilir enerjiye olan ihtiyaçların yanı sıra, temiz içme suyu ihtiyacı ve suyun kirlenmesi eş zamanlı olarak artıyor. Atıksudan organik veya inorganik kirleticileri uzaklaştıran birkaç arıtma teknolojisi mevcut. Ancak, bu teknikler atıksu arıtımı için yüksek maliyet veya büyük arazi gereksinimleri gerektirir. Bu nedenle, doğal enerji rezervlerinin tükenmesinden kaynaklanan insanlığın artan endişesi, alternatif enerji temelli yakıt cihazlarının seçimi ve uygulanması için araştırmayı desteklemiştir. Yakıt hücresi, enerji üretimi üzerine çalışan, alternatif enerji kaynaklarından biridir. Günümüzde enerji depolama sistemleri ve katalizörler, sürdürülebilir enerji üretimi ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Bu bağlamda, aktif karbon bazlı nanomalzemeler, özellikle metal katkıları ile modifiye edildiğinde, çeşitli uygulamalarda yüksek performans sergileyebilir. Bu yüksek lisans tezi, kobalt katkılanmış aktif karbonun sentezi, karakterizasyonu ve oksijen indirgeme tepkimesindeki katalitik aktivitesinin incelenmesine odaklanmaktadır.

Dünya genelinde enerji talebinin büyük bir kısmı, mevcut enerji üretim süreçlerinde yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak, fosil yakıtların sınırlı olması, çevresel etkileri ve enerji güvenliği konularındaki endişeler, alternatif ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelik arayışları artırmıştır. Bu bağlamda, hidroelektrik, güneş ve rüzgar gibi yenilenebilir enerji kaynakları, çevre dostu ve sürdürülebilir enerji üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir.

Birinci yüzyılın başlarında suyun elektroliziyle elde edilen enerji, yakıt hücresi kavramının ortaya çıkmasına yol açmıştır. Yakıt hücreleri, elektrokimyasal bir araç olarak tanımlanabilir ve hidrojenin oksijenle tepkimeye girerek enerji ürettiği bir süreçte kullanılırlar. Genel olarak, yakıt hücreleri anot, katot ve membran olmak üzere üç ana bileşenden oluşur. Bu hücrelerin temel amacı, hidrojenin ve oksijenin suya dönüşmesi tepkimesinden enerji elde etmektir.

Yakıt hücrelerindeki kritik zorluklardan biri, hidrojenin yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi tepkimelerini kolaylaştırmak için uygun katalizörleri ve destek malzemelerini geliştirmektir. Bu noktada, mikrobiyal yakıt hücreleri öne çıkmaktadır. Bu özel tip yakıt hücreleri, atık suların arıtılması ve aynı zamanda enerji üretimi sağlayan cihazlardır. Bu süreçte, atık suların organik kirlilikleri bakteri kültürleri ile kullanılarak hidrojen kaynağı olarak değerlendirilir.

Özellikle katot bölümünde oksijenin indirgenmesi tepkimesi, hidrojen peroksit ve sonrasında suya dönüşüm adımlarını içerir. Bu adımlarda genellikle pahalı nadir toprak elementleri, örneğin platin, kullanılmaktadır. Ancak, bu elementlerin maliyeti yakıt hücrelerinin rekabetçiliğini azaltabilir. Bu nedenle, daha ekonomik ve sürdürülebilir alternatif katalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Kobalt temelli katalizörler maliyet, kararlılık, metanol toleransı ve katalitik aktivite açısından avantajlar sunar bu da kobalt temelli katalizörleri platin alternatifini yapmaktadır. Bu çalışma kapsamında, yakıt hücresi için alternatif bir katalizör olarak kobalt katkılı aktif karbon katalizör sentezi üzerine çalışma yürütülmüştür. İndirgenme yöntemi ile numuneler hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları için BET, XRD, FTIR ve CV yöntemleri kullanılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Enerji Depolama Sistemleri

Küresel nüfus artışı, iklim değişikliği ve küresel ekonominin hızlı gelişimi, küresel enerji tüketimini büyük ölçüde artırmıştır (Zhang ve Zhao, 2009). Mevcut tüketim oranları ışığında, yakın gelecekte küresel enerji krizi kaçınılmazdır (Yan, 2014). Fosil yakıtların tükenmesi, enerji kaynaklarının dağılımındaki dengesizlik, hızla büyüyen taşınabilir elektronik cihazlar pazarı ve hibrit elektrikli arabaların gelişimi vb. Sebepler ise alternatif, yenilenebilir enerji kaynaklarının tercih edilmesini gerektirmektedir (Zhang ve Zhao, 2009).

Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik (su enerjisi), jeotermal enerji, biyokütle enerjisi (biyoyakıt enerjisi dahil), hidrojen enerjisi ve dalga enerjisi gibi birçok alternatif enerji kaynağı bulunmaktadır. Ancak bu enerjiler kaynağa ve doğal koşullara bağlı olarak sınırlı bir şekilde üretilebilir. Bu nedenle üretilen enerjinin kullanılmak üzere depolanması konusuna vurgu yapılmaktadır. Diğer bir deyişle, alternatif kaynaklardan üretilen fazla enerji, enerji depolamaya yönlendirilmekte ve depolanan enerji, birincil kaynakların bulunmadığı veya yetersiz kaldığı durumlarda enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır. Enerji depolamanın araştırılması ve incelenmesi, özellikle şebeke dışı uygulamalar için çok önemlidir (İbrahim ve diğerleri, 2008).

Kömür, doğal gaz, petrol gibi maddelerden oluşan fosil yakıtlar, öncelikle hidrokarbonlardan oluşur ve hızla tüketilmektedir (Chauhan ve Saini, 2014). Ancak aşırı kullanımları, küresel ısınmadan sorumlu çeşitli zararlı gazların salınmasına neden olmuştur (Aliyu ve diğerleri 2018) ve bu nedenle temiz ve yeşil bir gelecek için alternatif enerji kaynakları gereklidir. Enerji depolama ve dönüştürme, dünyada sürdürülebilirliğin sağlanmasında kilit bir rol oynamaktadır (Mahlia ve diğerleri, 2014).

Enerji depolama teknolojisinin stratejik önemi nedeniyle, dünyadaki tüm ülkeler enerji depolama teknolojisindeki temel araştırma ve uygulama projelerini sürekli olarak desteklemektedir (Zhang ve diğerleri. 2018). Enerji farklı sistemlerde farklı şekillerde depolanabilir. Ana enerji depolama yöntemleri; Kimyasal, termal (ısı), elektrik ve mekanik olmak üzere dört ana kategoriye ayrılırlar (Kozak ve Kozak, 2012). Dönüştürülen enerjinin

biçimi, enerji depolama sistemlerinin sınıflandırılmasını büyük ölçüde belirler (Güney ve Tepe, 2017).

2.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesine olanak sağlayan çevre dostu bir teknolojidir. Bu hücreler, hücre tipine uygun yakıtlar kullanarak elektrokimyasal bir tepkimeyle elektrik enerjisi üretirler. Yakıt hücrelerinin kullanımı, geleneksel yakıt yakma yöntemlerine göre daha verimli ve çevre dostudur. Ancak, yakıt hücrelerinin yüksek maliyeti ve düşük performansı, yaygın kullanımlarının önündeki en önemli engellerdir. Katalizörler, yakıt hücrelerinin performansını artırmak için kullanılan önemli bir araçtır.

Yakıt hücreleri elektrik enerjisi üretmek için kimyasal tepkimeleri kullanır. Yakıt hücreleri, diğer enerji üretim teknolojilerine kıyasla daha yüksek verimlilik oranına sahiptir (O'Hayre, Cha, ve Prinz, 2005).

Yakıt hücreleri çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar. En yaygın sınıflandırma elektrolitlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre yakıt hücreleri Proton değişim membranlı (PEMYH), katı oksit (KOYH), eriyik karbonat (EKYH), alkali (AYH) ve fosforik asit (PAYH) yakıt hücreleri yer alır. Her tür, farklı yakıtların ve elektrolitlerin kullanımına dayanır ve farklı sıcaklık ve basınç aralıklarında çalışabilir.

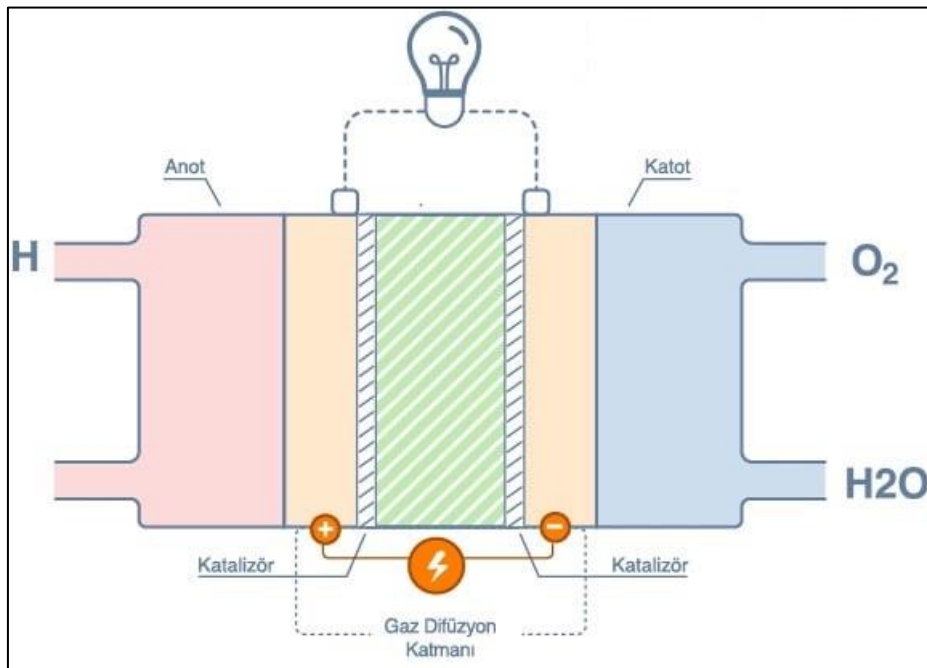
Yakıt hücreleri, taşıtlar, evler, işletmeler ve sanayi tesisleri gibi birçok alanda kullanılabilir. Özellikle taşıtlarda kullanıldığında, benzin veya dizel yakıtına göre daha az karbon salınımı sağlar. Ayrıca, taşınabilirlikleri nedeniyle askeri, acil yardım ve açık hava etkinlikleri gibi yerlerde de kullanılabilirler (Benziger, Promislow ve Gasteiger, 2009).

Yakıt hücreleri teknolojisi hala geliştirme aşamasındadır ve maliyetleri diğer enerji üretim teknolojilerine göre daha yüksektir. Ancak gelecekte yakıt hücrelerinin daha yaygın bir şekilde kullanıldığı ve maliyetlerinin düştüğü öngörülmektedir.

Yakıt hücreleri için katalizörler çok önemlidir. Katalizörler, elektrokimyasal tepkimeleri hızlandırmak için kullanılır ve yakıt hücrelerinin verimliliğini artırabilir. Bazı yaygın katalizörler arasında platin, paladyum, rutenyum ve nikel bulunur.

Yakıt hücreleri, sadece elektrik enerjisi üretmekle kalmaz, aynı zamanda ısı enerjisi üretmek için de kullanılabilirler. Isıl enerjinin elde edilmesi, yakıt hücrelerinin verimliliğini artırmak için bir yol olarak kullanılabilir.

Yakıt hücreleri, gelecekteki enerji üretimi teknolojilerinde önemli bir rol oynayacak teknolojiler arasındadır. Hem evlerde hem de endüstride kullanılmaları planlanmaktadır. Yakıt hücreleri ile ilgili araştırmalar hala devam etmekte olup, bu teknolojinin daha verimli ve ekonomik hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir (Brandon, 2016).



Şekil 2.1. Basit Yakıt Hücresi

2.2.1. Yakıt hücresi çalışma prensibi

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Bu cihazlar, yakıt hücresine beslenen hidrojen, metanol veya doğal gaz gibi bir yakıt ve hava veya oksijen gibi bir oksidan arasındaki elektrokimyasal tepkimeleri

kullanarak elektrik enerjisi üretir. Bu tepkimeler, yakıt hücresinin tipine ve kullanılan elektrolitin türüne bağlı olarak değişir.

Birçok farklı yakıt hücresi tipi vardır, ancak proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PEMYH'ler) en yaygın olanıdır. PEMYH'ler, hidrojen yakıtını kullanarak elektrik üretir. Yakıt hücresinin çalışma prensibi aşağıdaki adımlarla açıklanabilir:

1. Hidrojen Yakıtının Beslenmesi: Yakıt hücresine hidrojen gazı beslenir. Hidrojen, yakıt hücresinin anot bölgesine doğru akar.
2. Oksijen Beslenmesi: Yakıt hücresine oksijen gazı (hava) beslenir. Oksijen, yakıt hücresinin katot bölgesine doğru akar.
3. Hidrojen Oksidasyonu: Anot bölgesindeki hidrojen gazı, platinyum veya platin-bazlı bir katalizör ile tepkimeye girer. Bu tepkime sırasında, hidrojen molekülleri protonlar ve elektronlar (H^+ ve e^-) şeklinde ayrışır.
4. Proton Transferi: Proton değişim membranı (PEM), anot ve katot bölgelerini birbirinden ayırır ve sadece protonların (H^+) geçmesine izin verir. Protonlar, PEM boyunca katot bölgesine doğru hareket eder.
5. Elektron Transferi: Elektronlar, anot bölgesinde katalizör üzerinden bir devre aracılığıyla katot bölgesine hareket eder. Bu hareket, dış devrede bir akım oluşturur.
6. Oksijen İndirgenmesi: Katot bölgesindeki oksijen gazı, elektronlar ve protonlarla tepkimeye girer ve su molekülleri oluşturur.

Yakıt hücresinin çalışma prensibi, elektrokimyasal bir süreç olduğu için oldukça karmaşıktır. Ancak bu sürecin temelinde, hidrojenin yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi gibi basit kimyasal tepkimeler yatar. Bu tepkimeler yoluyla kimyasal enerji, elektrik enerjiye dönüştürülür. Yakıt hücresi, elektrik enerjisi üretirken aynı zamanda su ve ısıyı da yan ürünleri olarak ortaya çıkarır. Hidrojen gazı, yakıt hücresinin anot bölgesine (pozitif elektrot) yönlendirilir ve burada bir katalizör yardımıyla hidrojen molekülleri parçalanır ve protonlar (H^+) ve elektronlar (e^-) oluşur. Protonlar, elektrolit (yani, yakıt hücresinin içinde bulunan bir tür kimyasal ortam) boyunca hareket ederek katot bölgesine (negatif elektrot) ulaşırlar. Bu sırada, oksijen gazı katot bölgesine yönlendirilir ve burada, aynı zamanda bir katalizör yardımıyla, protonlar ve elektronlarla birleşerek su (H_2O) oluşturmak üzere redüklenir. Bu sırada elektronlar, harici bir devre boyunca akarak elektrik enerjisi olarak çekilebilir (Branine, 2005).

2.2.2. Yakıt hücresi türleri

Yakıt hücreleri, kullanılan yakıta, elektrolite ya da çalışma koşullarına göre sınıflandırılabilirler. En yaygın sınıflandırma yakıt pillerinde kullanılan elektrolite göre yapılan sınıflandırmadır. Bu nedenle, birkaç farklı yakıt hücresi türü vardır:

Proton Değişim Membranlı (PEM) Yakıt Hücreleri: En yaygın kullanılan yakıt hücreleri arasında PEM yakıt hücreleri bulunur. Bu hücreler, hidrojen yakıtı ve polimer elektrolit membran kullanarak elektrik üretir. PEM yakıt hücreleri yüksek verimli, hafif ve hızlı çalışır. Bu nedenle, araçlar, mobil cihazlar ve evler için kullanılabilirler.

Eriyik Karbonat Yakıt Hücreleri (EKYH): Karbonat yakıt hücreleri, doğal gaz veya biyokütle gibi hidrokarbon yakıtları ve sıvı karbonat elektroliti kullanır. Bu hücreler, yüksek sıcaklıkta (700-800°C) çalışır ve yüksek verimlilik ve düşük emisyonlar sağlar. EKYH'ler genellikle büyük ölçekli enerji üretimi için kullanılırlar.

Katı Oksit Yakıt Hücreleri (KOYH): KOYH'ler, sıcak gazların doğrudan elektrolitle tepkimesi yoluyla elektrik üreten yüksek sıcaklık yakıt hücreleridir (800-1000°C). Yüksek sıcaklık nedeniyle, KOYH'ler hidrojen yanı sıra gaz yakıtları da kullanabilirler. Bu hücreler, yüksek verimlilik ve düşük emisyonlar sağlar ve uzun ömürlüdürler.

Direkt Metanol Yakıt Hücreleri (DMYH): DMYH'ler, metanol gibi sıvı yakıtları kullanarak elektrik üretir. Bu hücreler, hareketli cihazlar için kullanılabilirler, ancak düşük verimlilik, kısa ömür, metanolün zehirli olması ve yüksek maliyetleri nedeniyle hala geliştirme aşamasındadırlar.

Bu türlerin yanı sıra, yakıt hücreleri hala araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Örneğin, amonyak yakıt hücreleri, borhidrür yakıt hücreleri, biyolojik yakıt hücreleri gibi farklı türleri de bulunmaktadır (Benziger, Promislow ve Gasteiger, 2009).

2.2.3. Yakıt hücreleri ve çevre

Yakıt hücreleri, çevre dostu bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bunun nedeni, diğer enerji üretim yöntemlerine kıyasla birçok çevresel avantaj sunmasıdır. Öncelikle, yakıt hücreleri, fosil yakıtlar gibi karbondioksit, kükürt dioksit ve azot oksitler gibi sera gazları ve kirlетici emisyonlar oluşturmazlar. Bu nedenle, yakıt hücreleri, atmosferik kirliliğı azaltmak için potansiyel bir çözüm olarak görülmektedir.

Ayrıca, yakıt hücreleri, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlarla çalışabilir. Bu da, yakıt hücrelerinin fosil yakıtlara bağımlılığı azaltması ve enerji üretiminde karbon ayak izini azaltması açısından önemlidir.

Yakıt hücreleri, özellikle mikrobiyal yakıt hücreleri gibi, organik atıkların enerji kaynağı olarak kullanılması açısından da önemlidir. Yakıt hücreleri, diğer enerji üretim teknolojilerine göre çevre dostu bir seçenektir. Yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojen kullanırken, hidrojen üretimi de çevre dostu kaynaklardan yapıldığında çevre kirliliğı yaratmazlar. Ayrıca, hidrojen yakıtının yanması sonucu sadece su ve ısı açığa çıkar, zararlı emisyonlar oluşmaz.

Bununla birlikte, yakıt hücrelerinin üretimi ve kullanımı sırasında bazı çevresel etkiler vardır. Yakıt hücrelerinin üretimi, hammaddelerin çıkarılması ve işlenmesi, üretim aşamaları, nakliye ve depolama gibi süreçlerle ilgili çevresel etkileri vardır. Ancak, yakıt hücreleri diğer enerji üretim teknolojilerine göre daha az çevresel etkiye sahiptir.

Yakıt hücreleri, çeşitli uygulamalarda çevre dostu bir seçenek olarak kullanılabilir. Örneğin, taşıtlarda kullanılan yakıt hücreleri, sıfır emisyonlu taşıt seçenekleri sunar. Ayrıca, evlerde veya ticari binalarda enerji üretimi için kullanılabilirler ve şehirlerde enerji üreten sokak lambaları gibi uygulamalarda da kullanılabilirler (O'Hayre, Cha, Colella ve Prinz, 2005).

2.2.4. Yakıt hücreleri ve enerji depolama

Yakıt hücreleri, elektrik enerjisi üretmek için kullanılabilen bir teknolojidir ancak bu enerji doğrudan elektrik şebekesine verilemez. Yakıt hücreleri ile üretilen elektrik enerjisi, depolanarak daha sonra kullanılmak üzere saklanabilir. Enerji depolama, yenilenebilir enerji

kaynaklarının (güneş, rüzgar, hidroelektrik vb.) verimli bir şekilde kullanılabilmesi için önemli bir faktördür. Bu kaynaklar genellikle sürekli bir şekilde enerji üretmezler ve bu nedenle, depolama teknolojilerine ihtiyaç duyarlar.

Yakıt hücreleri, enerji depolama için bir seçenek olarak kullanılabilir. Yakıt hücreleri, hidrojenin depolanması için kullanılabilir. Hidrojen, elektroliz ile suyun parçalanması sonucu elde edilebilir. Bu hidrojen, yakıt hücrelerinde elektrik enerjisine dönüştürülebilir ve daha sonra enerji üretme amacıyla kullanılabilir.

Yakıt hücreleri ayrıca, elektroliz için kullanılan elektrik enerjisini depolama amacıyla da kullanılabilirler. Elektrik enerjisi, hidrojen üretmek için kullanılabilir ve hidrojen de daha sonra yakıt hücrelerinde elektrik üretme üzere depolanabilir.

Yakıt hücreleri ile enerji depolama konusu hala aktif araştırma konuları arasındadır. Yakıt hücreleri ile enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi, yenilenebilir enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilir.

2.2.5. Yakıt hücreleri ve endüstriyel uygulamalar

Yakıt hücreleri, birçok endüstriyel uygulama için potansiyel olarak kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalar, yüksek sıcaklıklı süreçler, kimyasal üretim, petrokimya, çelik üretimi, cam üretimi, kağıt ve selüloz endüstrisi, gıda ve içecek endüstrisi, su arıtma ve arıtım, araç ve uçak taşımacılığı, telekomünikasyon, yedek güç kaynakları ve daha birçok alanda kullanılabilirler.

Yakıt hücreleri, elektrik enerjisi üretmek için endüstriyel tesislerde kullanılabilirler. Yakıt hücreleri, güç kaynakları olarak kullanılabildikleri gibi, birçok endüstriyel tesisin enerji ihtiyacını karşılamak için de kullanılabilirler. Ayrıca, yakıt hücreleri, endüstriyel tesislerde hidrojen gazı üretimi için kullanılabilirler.

Yakıt hücreleri, taşımacılık sektöründe de kullanılabilir. Yakıt hücreleri, otomobillerde ve kamyonlarda kullanılabilir ve bu araçlar, fosil yakıtlarla çalışan araçlara göre daha az çevresel etkiye sahip olabilirler. Yakıt hücreleri, uçak ve gemilerde de kullanılabilir.

Yakıt hücreleri ayrıca, yedek güç kaynakları olarak da kullanılabilir. Elektrik kesintilerinde veya acil durumlarda, yakıt hücreleri elektrik enerjisi sağlayabilir. Bu nedenle, hastaneler, askeri üsler, telefon santralleri ve diğer kritik tesisler için yedek güç kaynakları olarak kullanılabilirler.

2.2.6. Yakıt hücresinde katalizörler

Yakıt hücreleri, elektrokimyasal bir süreçle çalışır. Bu süreç, hidrojenin yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi gibi basit kimyasal tepkimelere dayanır. Bu tepkimelerin hızı, hücre verimliliği ve güç çıkışı için oldukça önemlidir. Katalizörler, bu tepkimelerin hızını artırmak için kullanılır.

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler, genellikle platin veya platin bazlı bileşiklerdir. Platin, hidrojenin oksidasyonu tepkimesini hızlandıran bir katalizördür ve aynı zamanda oksijenin indirgenme tepkimesini de katalize edebilir. Ancak, platin oldukça pahalı bir metal olduğu için, alternatif katalizörler araştırılmaktadır. Bunun yanı sıra, nikel, kobalt, demir ve bakır gibi diğer metaller de yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu metaller, platin gibi yüksek performanslı olmasalar da daha ucuz ve daha dayanıklıdır.

Katalizörler, yakıt hücrelerinin verimliliğini artırmak için sürekli olarak geliştirilmekte ve araştırılmaktadır. Geliştirilen katalizörler, yüksek performans ve düşük maliyetli olmaları yanı sıra, uzun ömürlü olmalıdır.

Yakıt hücrelerinde katalizörler, elektrotlardaki tepkime hızlarını artırarak yakıtların ve oksidanların elektrotlara daha hızlı ve verimli bir şekilde taşınmasını sağlar. Bu nedenle, katalizörler yakıt hücresi performansının önemli bir bileşenidir. İşte yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler hakkında bazı bilgiler:

Platin (Pt) katalizörleri

Pt, hidrojen yakıt hücrelerinde en yaygın olarak kullanılan katalizördür. Anotta, hidrojen yükseltgenme tepkimesini katalizlerken, katotta ise oksijen indirgenme tepkimesini katalizler. Pt katalizörleri, yakıt hücreleri için oldukça etkili ve güvenilirdir, ancak yüksek maliyetleri nedeniyle ticari kullanımları sınırlıdır.

Karbon bazlı katalizörler

Karbon bazlı katalizörler, Pt katalizörlerine göre daha ucuzdur ve dolayısıyla hidrojen yakıt hücreleri için daha uygun maliyetlidir. Grafit, karbon nanotüpleri, karbon elyaf ve karbon siyahı gibi çeşitli karbon malzemeleri, yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler olarak kullanılmaktadır.

Platin olmayan metal katalizörler

Platin olmayan metal katalizörler, Pt katalizörlerine alternatif olarak geliştirilmiştir ve yakıt hücrelerinde hidrojen oksidasyon tepkimelerini katalizlemek için kullanılmaktadır. Bu katalizörler arasında nikel, kobalt, molibden ve tungsten bazlı malzemeler yer alır.

Metal-Organik katalizörler

Yakıt hücrelerinde, metal-organik katalizörler de kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin avantajı, doğal gaz, metanol gibi farklı yakıtların oksidasyonu için uygun olmalarıdır. Ayrıca, bu katalizörlerin sentezi kolaydır ve düşük maliyetlidir.

Aktif karbona kobalt katkılanmış katalizörler, yakıt hücrelerinde kullanılan bir tür katalizördür. Bu katalizörler, özellikle proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde hidrojen yükseltgenme tepkimesini katalize etmek için kullanılır.

Aktif karbon, genellikle yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri nedeniyle katalizörler için uygun bir malzemedir. Kobalt gibi geçiş metalleri de katalizörlere yüksek aktivite sağlayabilir. Kobalt, hidrojen oksidasyonu tepkimesini katalize etmek için yaygın olarak kullanılan bir metaldir.

Aktif karbona kobalt katkılanmış katalizörler, düşük maliyetli, yüksek performanslı ve dayanıklı katalizörler olarak kabul edilirler. Bu katalizörler, yakıt hücrelerinde hidrojen oksidasyonu tepkimelerinin hızlandırılması için kullanılır ve genellikle proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde tercih edilirler.

2.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri

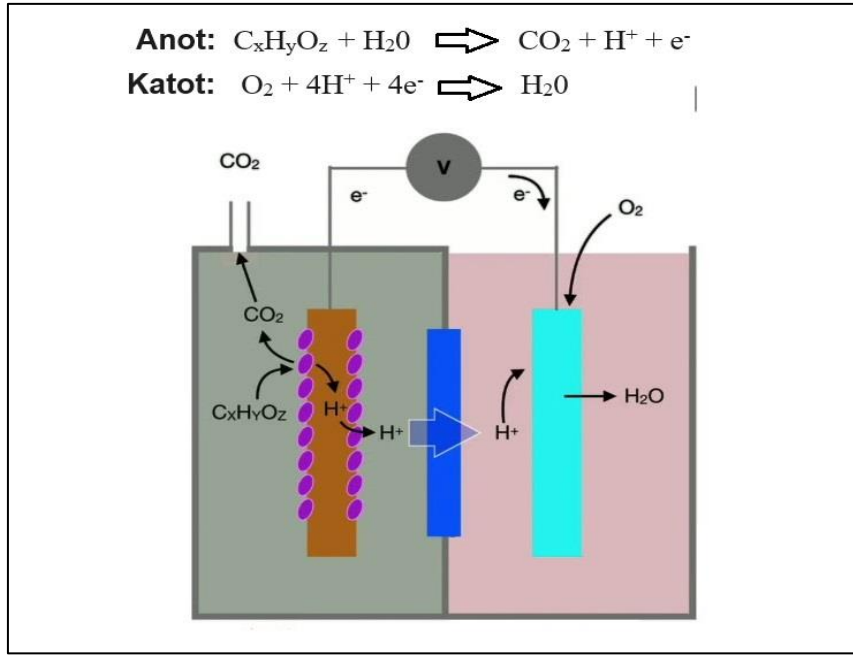
Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), canlı organizmaların (mikroorganizmaların) elektroaktif faaliyetleri aracılığıyla organik maddelerin doğrudan biyokimyasal oksidasyonunu kullanarak elektrik üreten biyoelektrokimyasal cihazlardır. Bu cihazlar, organik atıkların biyolojik arıtımı ve enerji üretimi için kullanılabilirler.

MYH'lerde, mikroorganizmalar iki elektrot arasındaki bir arayüz bölgesinde metabolik aktiviteleri sırasında elektronlar salınır ve elektrotlara doğru hareket ederler. Elektron akışı, harici bir devre aracılığıyla bir elektrik akımı üretir.

MYH teknolojisi, birçok potansiyel uygulama alanı sunmaktadır. Örneğin, MYH'ler, organik atıkların arıtımı ve elektrik üretimi için kullanılabileceği gibi, taşınabilir elektronik cihazlarda ve sensörlerde güç kaynağı olarak da kullanılabilirler. Ayrıca, MYH'ler, yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif olarak görülebilirler.

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), organik maddelerin bakteriler tarafından yükseltgenmesi yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan elektrokimyasal cihazlardır. MYH'ler, elektrik enerjisi üretmek, endüstriyel atıkları arıtmak ve hatta ilaçları bozmadan önce biyolojik olarak arıtmak gibi birçok uygulamada kullanılabilirler. MYH'lerde verim, MYH'lerin tasarımı, mikroorganizmaların metabolizması, elektrotların malzemesi ve konfigürasyonu gibi birçok faktörden etkilenir.

MYH'lerin tarihçesi, 20. yüzyılın başlarına kadar uzanır. İlk olarak, 1911 yılında M.C. Potter tarafından, bakteriler tarafından organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonu yoluyla elektrik üretmek için kullanılan bir cihaz olan "Potter Cell" olarak adlandırılan bir cihaz geliştirilmiştir. Ancak, MYH teknolojisi, 21. yüzyılın başlarına kadar birçok teknolojik yeniliğe ve gelişmeye ihtiyaç duymuştur.



Şekil 2.2. Mikrobiyal Yakıt Hücresi

2.3.1. Mikrobiyal yakıt hücreleri temel yapısı

MYH'ların temel yapısı, bir anot ve bir katottan oluşan bir elektrokimyasal hücreden oluşur. Anotta, mikroorganizmaların metabolik aktiviteleri sırasında organik maddelerin oksitlenmesiyle elektron üretilir. Bu elektronlar, elektron taşıyıcıları aracılığıyla elektrot yüzeyinde biriken negatif yüklerin akışına neden olur. Katotta, elektronlar anottaki yükseltgenme tepkimesi sırasında oluşan protonlarla birleşerek su molekülleri oluşturmak için oksijenle tepkimeye girerler.

Elektrot malzemeleri, MYH performansı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. İyi bir anot malzemesi, yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. Karbon bazlı malzemeler, MYH anotlarında yaygın olarak kullanılır. Grafit, aktivasyon veya nitrasyon gibi işlemlerle yüzey alanı artırılabilir. Metal oksitler, MYH katotlarında kullanılabilir. Özellikle, platin, yüksek performansı nedeniyle birçok MYH çalışmasında kullanılmıştır.

MYH performansı, elektrot aralığı, akış hızı, substrat derişimi ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenir. Elektrot aralığı arttıkça, ohmik direnç artar ve akım üretimi azalır. Akış hızı arttıkça, organik madde difüzyonu hızlanır ve substratın hücre içine taşınması kolaylaşır.

Ancak, yüksek akış hızları bakteri hücrelerinin birikmesine ve substratın tüketilmesinin azalmasına neden olabilir. Substrat derişimi, MYH performansı üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Yüksek substrat derişimleri, hücrelerin daha fazla organik maddeyi oksitlemesine olanak tanır, ancak aşırı yüksek derişimler toksik olabilir. Sıcaklık, hücrelerin metabolik hızını etkiler ve MYH performansına büyük ölçüde etki edebilir.

MYH'ler, birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Örneğin, endüstriyel atıkların arıtılması için kullanılabilirler. MYH'ler, çift katmanlı bir biyofilm oluşturarak, organik atıkları arıtmak için bakterileri kullanır. Ayrıca, MYH'ler, elektrik üretmek için kullanılabilir. Bu, organik maddelerin elektrik enerjisine dönüştürülmesi yoluyla gerçekleştirilir. MYH'ler, ilaçların biyolojik olarak arıtılması için de kullanılabilir. Bu, atık su arıtma tesislerinde ve ilaç üretiminde önemli bir uygulamadır.

2.3.2. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme tepkimesi

Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde (MYH) oksijen indirgenme tepkimesi (ORR), elektrot yüzeyindeki mikroorganizmaların katı bir elektrot üzerindeki oksijeni redükte etmesi sürecini ifade eder. Bu önemli elektrokimyasal tepkime, MYH'lerin enerji üretiminde ve biyosensörlerde kullanılmasında kilit bir rol oynar.

ORR, genellikle katot yüzeyinde gerçekleşir ve biyolojik veya biyolojik olmayan katalizörler aracılığıyla oksijenin indirgenmesini içerir. Mikroorganizmaların katot yüzeyine bağlı olarak oksijeni redükte etmeleri, elektronların hareketiyle birlikte suyu oluşturan tepkimelerini içerir:



ORR'yi anlamak ve optimize etmek, mikrobiyal yakıt hücrelerinin performansını artırmak için kritik bir adımdır. Bu konuda yapılan araştırmalar, yeni biyokatalizörlerin tanımlanması, katot malzemesi optimizasyonu ve tepkime koşullarının iyileştirilmesi gibi faktörleri içerir (Santoro, Kodali, Herrera, ve Serov, 2017).

Sonuç olarak, mikrobiyal yakıt hücreleri, organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonu yoluyla elektrik enerjisi üretmek için kullanılan elektrokimyasal cihazlardır. MYH'ler,

birçok farklı uygulamada kullanılabilirler, örneğin endüstriyel atık arıtması, elektrik üretimi ve ilaçların biyolojik olarak arıtılması gibi. Bu nedenle, MYH'ler, gelecekte enerji ve çevre sorunlarının çözümünde önemli bir rol oynayabilirler.

2.3.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri temel elemanları

Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) donanımının temel elemanları, biyo-elektrokimyasal enerji üretimini sağlayan karmaşık bir sistem içerir. Bu elemanlar arasında en önemlileri anot, katot ve proton değiştirici membran (PEM) olarak sıralanabilir. Anot, mikroorganizmaların organik maddeleri okside ederek elektron ürettiği bölgedir. Genellikle karbon bazlı malzemelerden oluşan anotlar, mikroorganizmalardan elde edilen elektronları iletir. Katot, elektronların ve protonların oksijen veya başka bir elektron alıcısı ile tepkimeye girdiği bölgedir. Hava katotları, yaygın olarak kullanılan bir katot türüdür ve burada elektronlar oksijen molekülleriyle birleşerek su oluştururken, protonlar çözeltiden hava katoduna doğru hareket eder veya tepkime sırasında oksijen molekülleriyle birleşir. PEM, anot ve katot bölgeleri arasında yer alan zar yapısına sahiptir ve sadece protonların geçişine izin verir, böylece elektrokimyasal tepkimesinin sürekli olarak devam etmesini sağlar. Bu zar, sıvı ortamın anot ve katottan ayrılmasını sağlar, ancak protonların serbestçe taşınmasına olanak tanır. MYH'nin bu temel elemanları, mikroorganizmaların metabolik aktivitesini elektrik enerjisine dönüştürerek, sürdürülebilir enerji üretiminin gerçekleşmesini sağlar.

2.3.4. Mikrobiyal yakıt hücresi donanım türleri

Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) farklı donanım tipleri üzerinde çeşitlenir, her biri belirli uygulama alanlarına yönelik avantajlar sunar. İki temel MYH donanım türü çift odalı (two-chamber) ve tek odalı (single-chamber) olarak öne çıkar.

Çift odalı MYH sistemleri, anot ve katot bölgelerinin ayrı odalarda yer aldığı bir yapıya sahiptir. Bu tasarım, mikroorganizmaların anottan katota taşınmasını ve elektrokimyasal tepkimelerin daha etkin bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca, proton değiştirici zar (PDZ) kullanımı, çift odalı MYH sistemlerinde daha kolaydır. Bu tip hücreler genellikle su arıtımı uygulamalarında tercih edilir, çünkü organik maddelerin parçalanması ve elektrik üretimi daha etkin bir şekilde gerçekleşir (Kim, Jung ve Regan, 2007).

Tek odalı MYH sistemleri ise anot ve katotun aynı ortamda bulunduğu daha basit bir yapıya sahiptir. Bu tasarım, daha küçük ölçekli uygulamalarda ve taşınabilir cihazlarda kullanım için uygundur. Tek odalı sistemler, genellikle daha basit bir yapıya sahip olmaları nedeniyle tasarım ve işletme açısından avantajlar sunar, ancak mikroorganizma taşınımını kontrol etme ve enerji verimliliğini artırma konularında bazı zorlukları beraberinde getirebilir (Wang, Ren, Shi, Lee ve Chang, 2015). MHY’de kullanılan elektrojen mikroorganizmalar anerobik olduğu için katota verilen oksijenin anot tarafına geçmemesi gerekir. Tek odalı sistemde oksijen kontrolü zor olabilir.

Her iki donanım türü de mikrobiyal yakıt hücrelerinin farklı uygulama alanlarına adapte edilmesini sağlar. Çift odalı sistemler, su arıtımı ve büyük ölçekli enerji üretimi gibi uygulamalarda etkili olabilirken, tek odalı sistemler daha çok taşınabilir cihazlar ve düşük güç ihtiyacı olan sensörler gibi uygulamalarda tercih edilebilir. Bu donanım çeşitliliği, MYH teknolojisinin geniş bir uygulama yelpazesine yayılmasına ve özelleştirilmiş çözümler geliştirmeye olanak tanır (Kim, Jung ve Regan, 2007).

2.4. Aktif karbon

Aktif karbon (AK) ile ilgili yüzey özellikleri, karakterizasyon teknikleri, üretim yöntemleri, uygulamaları ve gelecekteki potansiyel kullanımları gibi konularda geniş bir literatür bulunmaktadır.

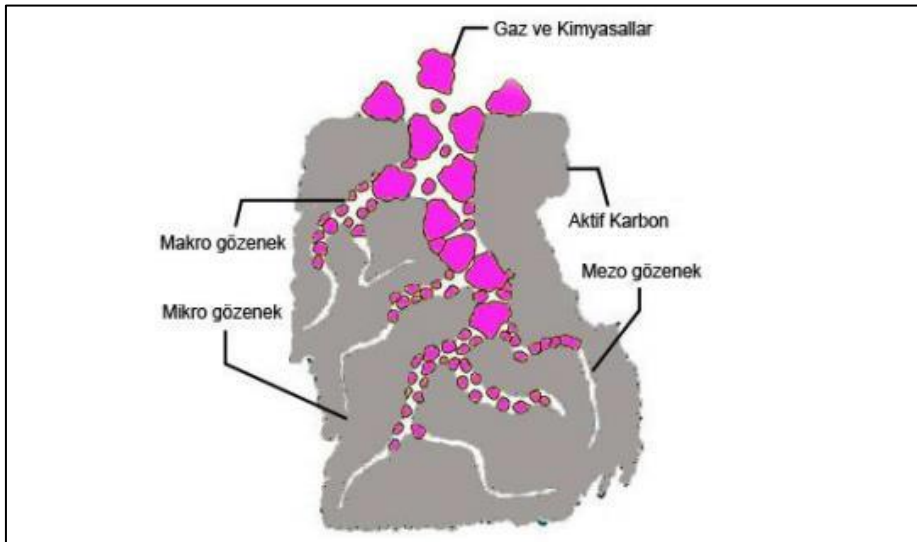
2.4.1. Aktif karbon nedir?

Aktif karbon, yüksek yüzey alanına ve gözenekli yapıya sahip bir karbon formudur. Mikroskobik gözenekleri ile çevreleyen gözenek duvarları, büyük bir iç yüzey alanı oluşturur. AK, birçok farklı uygulamada kullanılır, özellikle su arıtma, gaz arıtma, kimyasal işlemler ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbon, özellikle yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanına sahip olmasıyla bilinen özel bir karbon formudur. Bu malzeme, çeşitli gaz ve sıvı emme uygulamalarında geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Aktif karbon, genellikle organik kaynaklardan türetilen karbonlu malzemelerin yüksek sıcaklıkta bir atmosferde gazlaştırılması veya özel bir işleme tabi tutulması ile üretilir.

Bu malzemenin benzersiz özellikleri, onu birçok endüstriyel, çevresel ve tıbbi uygulamada tercih edilen bir adsorban haline getirmiştir. Aktif karbonun yüksek gözenekliliği, birim kütlesine başına geniş bir yüzey alanı sağlar, bu da aktif karbonun çeşitli maddeleri adsorplama kapasitesini artırır. Aktif karbon, su arıtma sistemlerinde, hava ve gaz arıtma sistemlerinde, ilaç üretiminde, gıda işleme endüstrisinde ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılır.

Aktif karbonun üretimi genellikle bitkisel kökenli malzemelerden, özellikle odun kabuğundan veya hindistancevizi kabuğundan başlar. Malzeme, önce yüksek sıcaklıkta bir atmosferde gazlaştırılarak karbonlaştırılır ve ardından özel işlemlerle aktive edilir. Aktivasyon işlemi, malzemenin gözenekli yapısını oluşturarak yüzey alanını artırır ve adsorpsiyon kapasitesini optimize eder (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).



Şekil 2.3. Aktif Karbon Yapısı

2.4.2. Aktif karbon üretim yöntemleri

AK üretim yöntemleri farklılık gösterir, ancak iki ana yöntem vardır: kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon. Kimyasal aktivasyon yöntemi, potasyum hidroksit veya fosforik asit kullanarak AK üretirken, fiziksel aktivasyon yöntemi, sıcak gazla AK'yi işlemekten geçirerek veya bir temel madde üzerinde ısıtılarak gerçekleştirilir. Her yöntemde, hammadde olarak farklı malzemeler kullanılabilir. Hindistan cevizi kabuğu, bambu, ağaç kömürü ve turba, AK üretmek için en sık kullanılan malzemelerdir. Aktif karbon üretim yöntemleri genellikle

karbon içeren malzemelerin termal işlem ve aktivasyon süreçlerinden geçirilmesini içerir. Bu işlemler, malzemenin iç yapısını değiştirerek yüksek gözeneklilik ve geniş yüzey alanı elde etmeyi amaçlar. İşte bu yöntemlerden bazıları:

Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, karbon içeren malzemenin yüksek sıcaklıkta buhar veya inert bir gaz atmosferinde ısıtılmasıyla gerçekleşir. Bu işlem, malzemenin iç yapısını genişleterek gözeneklerin oluşmasını sağlar. Genellikle, odun kabuğu, hindistancevizi kabuğu gibi bitkisel kaynaklı malzemeler bu yöntemle işlenir.

Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, karbon içeren malzemenin bir kimyasal ajan ile işlenmesini içerir. Genellikle bu kimyasal ajan, malzemenin yüzey alanını ve gözenekliliğini artırmak için fosforik asit, çinko klorür gibi maddelerdir. Bu işlem genellikle daha yüksek aktivasyon düzeylerine ve belirli uygulamalara yönelik özel gözenek profillerine neden olabilir.

Isıl işlem

Karbonlu malzemelerin yüksek sıcaklıkta bir atmosferde ısıtılması, malzemenin karbon içeriğini artırarak aktivasyonunu sağlar. Bu yöntem genellikle odun kömürü ve bitkisel kökenli malzemelerin üretiminde kullanılır (Rodriguez-Reinoso, 2002).

Mikrodalga aktivasyon

Son yıllarda, mikrodalga enerjisi kullanılarak yapılan aktivasyon yöntemleri dikkat çekmektedir. Bu yöntem, malzemenin iç kısımlarına daha hızlı ve daha etkili bir şekilde enerji transferini sağlar. Sanayinin farklı alanlarında ve aynı zamanda tıbbi uygulamalarda aktif olarak kullanılan mikrodalga ısınlama, geleneksel ısıtma yöntemleri ile karşılaştırıldığında güvenlik, hız ve seçici ısıtma gibi avantajları nedeniyle kimyasal işlemler endüstrisinde gelişmekte olan bir teknolojidir (Yuen ve Hameed, 2009). Mevcut literatürde, aktif karbonların yeniden üretilmesinde mikrodalga ısıtmanın kullanımıyla ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir. Karbonlar, delokalize elektronların mikrodalga ışınlarıyla

etkileşimi nedeniyle iyi mikrodalga emicileridir (Yağmur, Turkoglu , Banford ve Aktaş, 2017).

2.4.3. Aktif karbon karakterizasyonu

Aktif karbonların karakterizasyonunda, malzemenin yüzey alanı, gözenekliliğini, kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek için birçok yöntem kullanır. Aktif karbon karakterizasyonu, bu malzemenin fiziksel, kimyasal ve yapısal özelliklerini anlamak için gerçekleştirilen bir dizi analiz ve deneyi içerir. Bu karakterizasyon süreci, aktif karbonun belirli uygulamalara uygunluğunu değerlendirmek, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek ve üretim süreçlerini optimize etmek amacıyla önemlidir. Bu yöntemler arasında BET yüzey alanı ölçümü, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleme, taramalı alan mikroskobu (TEM) görüntüleme, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) bulunur (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).

2.4.4. Aktif karbon uygulamaları

AK, birçok farklı uygulamada kullanılır. Su arıtma, AK'nin en yaygın kullanım alanıdır. AK, suyun renkli, kokulu, lezzetli ve kirlilik düzeyine bağlı olarak çeşitli bileşenlerini giderir. AK, gaz arıtma ve kimyasal işlemlerde de kullanılır. Aktif karbon, katalizörlerin destekleyicisi olarak, gaz arıtımında çözücülerin geri kazanımında ve çeşitli kimyasal prosesler Aktif karbon, farklı endüstrilerde birçok farklı uygulamaya sahip olan çok yönlü bir malzemedir. Bunun nedeni, yüksek yüzey alanı, gözeneklilik, kimyasal ve fiziksel özelliklerin kontrolüne izin veren yüksek reaktifliği ve düşük maliyetidir.

Aktif karbonun özellikleri, üretim yöntemlerine, kullanılan hammaddelere ve aktivasyon proseslerine bağlıdır. En yaygın olarak kullanılan hammaddeler, linyit, kömür, hindistan cevizi kabuğu, selüloz ve ağaç malzemeleridir. Aktivasyon işlemi, birincil aktivasyon veya kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilir (Bansal, Donnet ve Stoeckli, 1988).

Aktif karbonun en yaygın uygulamalarından biri su arıtma işlemidir. Aktif karbon, su kaynaklarından klorlu organik bileşikler, organik kirleticiler, pestisitler, herbisitler, fenoller, tat ve koku giderme için kullanılır. Aktif karbon ayrıca endüstriyel proseslerde

katalizör, adsorban, filtrasyon ve dezenfeksiyon ajanı olarak kullanılır. Aktif karbon, geniş bir uygulama yelpazesi ile bilinen çok yönlü bir malzemedir ve birçok endüstri ve alan tarafından çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. İşte aktif karbonun bazı temel uygulama alanları:

Su ve hava arıtımı

Aktif karbon, su ve hava arıtımında yaygın olarak kullanılır. Özellikle su arıtımında, organik ve inorganik kirleticileri adsorbe ederek temizleme işlemine yardımcı olur. Hava arıtımında ise uçucu organik bileşenleri, kokuları ve gazları gidermede etkili bir rol oynar.

Kimyasal ve petrol endüstrisi

Aktif karbon, kimyasal proseslerde katalizör olarak ve petrol endüstrisinde gaz ve sıvı fazındaki kirleticileri gidermede kullanılır. Rafinerilerde, petrol ürünlerindeki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında etkilidir.

Gıda endüstrisi

Gıda endüstrisinde, aktif karbon renk, koku ve tat giderme amacıyla kullanılır. Ayrıca içeceklerdeki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasında da önemli bir rol oynar.

İlaç Endüstrisi:

Aktif karbon, ilaç endüstrisinde kullanılan bazı ilaçların üretiminde ve araştırmalarında bir katalizör olarak kullanılır. Ayrıca zehirlenmelerin tedavisinde de etkili bir adsorban olarak görev yapabilir.

Enerji depolama

Elektrik enerjisi depolama sistemlerinde, özellikle süper kapasitörlerde ve bataryalarda, aktif karbon nanotüpler ve grafen gibi türevleri, enerji depolama kapasitesini artırmak için kullanılır.

Gıda ve içecek endüstrisi

Aktif karbon, gıda ve içecek endüstrisinde renk, koku ve lezzet kontrolü sağlamak için kullanılır. Şeker rafinasyonunda, içeceklerdeki istenmeyen maddeleri uzaklaştırmak için ve alkollü içkilerin arındırılmasında etkilidir (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).

2.5. Karakterizasyon ve Test Teknikleri

Karakterizasyon ve test teknikleri, malzemelerin özelliklerini, davranışlarını ve performanslarını anlamak için kullanılan çeşitli deneysel yöntemleri içerir. Bu teknikler, malzemelerin kimyasal, fiziksel, termal, elektriksel ve mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan bazı karakterizasyon ve test teknikleri:

X-ışını Kırınımı (XRD): Malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılır. Kristal yapı, malzemenin performansını ve reaktivitesini etkileyebilir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR): Malzemenin moleküler yapılarını incelemek için kullanılır. Kimyasal bağları ve fonksiyonel grupları belirleme konusunda etkilidir.

Elektron Mikroskobu (SEM): Yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılır. Malzemenin yüzey morfolojisini incelemek için idealdir.

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX): SEM ile entegre edilebilen bir teknik olan EDX, malzemenin yüzey bileşimini belirlemek için kullanılır.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Malzemenin termal davranışını anlamak için kullanılır. Bu, malzemenin termal kararlılığını ve ayrışma sıcaklıklarını belirlemeye yardımcı olur.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Malzemenin ısı davranışını incelemek için kullanılır. Erime, kristalizasyon ve tepkime sıcaklıklarını belirleme konusunda etkilidir.

Mekanik Testler: Bu, malzemenin dayanıklılığını, elastikiyetini ve diğer mekanik özelliklerini belirlemek için çeşitli testler içerir. Bunlar arasında çekme testi, sertlik testi ve darbe testi bulunabilir.

Elektrokimyasal İnceleme: Bu, özellikle yakıt hücreleri gibi enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde kullanılan malzemelerin performansını değerlendirmek için kullanılır. Bu kapsamda döngülü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi teknikler bulunmaktadır.

Bu karakterizasyon ve test teknikleri, malzemelerin tasarımı, geliştirilmesi ve performansının optimize edilmesi için önemli araçlardır. Her bir teknik, belirli bir özellik veya davranış hakkında bilgi sağlar ve genellikle bir dizi teknik kullanılarak kapsamlı bir karakterizasyon yapılır.

2.5.1. X-ışını Kırınımı (XRD)

X-ışını Kırınımı (XRD), kristal yapıların karakterizasyonunda kullanılan temel bir analitik tekniğidir. Bu yöntem, kristal düzenin atomik yapıyı nasıl etkilediğini anlamak için X-ışınları kullanır. X-ışınları, malzemenin kristal yapılarından geçirildiğinde, kristallerin düzenli aralıklarında saçılır. Oluşan difraksiyon deseni, malzemenin kristalografik özelliklerini ortaya çıkarır. Bir malzemenin kristal yapısı, X-ışınlarının dalga boyları ve malzeme içindeki atomların düzeni tarafından belirlenir. XRD analizi, minerallerin tanımlanması, kristal yapıların belirlenmesi, faz analizi ve malzeme kalitesinin kontrolü gibi bir dizi uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, malzeme bilimi, jeoloji, kimya, fizik, biyoloji ve metalurji gibi çeşitli disiplinlerde önemli bir araştırma aracı olarak kabul edilir (Cullity ve Stock, 2001).

2.5.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller)

BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı analizi, malzemenin gözeneklilik ve yüzey özelliklerini değerlendirmek için kullanılan önemli bir fiziksel karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik, bir malzemenin spesifik yüzey alanını belirlemek amacıyla gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerini kullanır. Adsorpsiyon, bir gazın yüzey üzerindeki boşlukları işgal etmesi sürecini ifade ederken, desorpsiyon ise gazın malzemeden ayrılma sürecini tanımlar.

BET teorisi, çoklu tabaka adsorpsiyonunu temel alarak, gazın moleküler tabakalar halinde malzeme yüzeyine adsorbe olmasını açıklar. Analiz sonuçları, malzemenin gözenek yapısını, yüzey alanını ve gözeneklilik özelliklerini belirlemekte kullanılır. BET yüzey alanı analizi, kataliz, filtre malzemeleri, nanoteknoloji ve enerji depolama sistemleri gibi birçok uygulama alanında önemli bilgiler sağlar. Bu teknik, malzeme bilimi, kimya ve çevre mühendisliği gibi birçok disiplinde araştırmacılar tarafından yaygın olarak benimsenmiştir (Gregg ve Sing, 1982).

2.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), moleküler yapıların ve kimyasal bağların analiz edilmesinde kullanılan güçlü bir karakterizasyon tekniğidir. Bu teknik, bir örneğin kızılötesi ışığı emmesi veya saçması prensibine dayanır. FTIR spektrometreleri, genellikle bir interferometre kullanarak geniş bir dalga boylarındaki kızılötesi ışığı ölçer. Örnek, kızılötesi ışığı absorbe eden veya saçan kimyasal gruplar içerdiğinde, bu değişiklikler bir spektrumda kaydedilir. Spektrum, örnekte bulunan moleküler bağların titreşim ve dönüş hareketlerini gösterir. FTIR analizi, organik ve inorganik bileşenlerin tanımlanması, polimer yapılarının belirlenmesi, biyolojik örneklerin karakterizasyonu ve malzeme bilimi uygulamalarında yaygın olarak kullanılır. Bu teknik, araştırma, endüstriyel kalite kontrol ve çeşitli bilimsel alanlarda önemli bilgiler sağlamak için yaygın olarak benimsenmiştir. FTIR spektrometresi kullanılarak elde edilen spektral veriler, örneklerin kimyasal bileşenlerini ve yapılarını anlamak için ayrıntılı bir inceleme sağlar ve polimer matrisine bağlı fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır (Griffiths ve De Haseth, 2007).

2.5.4. Lineer Taramalı Voltametri (LSV)

Lineer Taramalı Voltametri (LSV), elektrokimyasal bir tekniğin bir alt dalıdır ve bir elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimelerin akım-potansiyel karakteristiklerini incelemek için kullanılır. Bu teknik, potansiyel değeri belirli bir oranda değiştirilerek elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimelerin hızını ve kinetiğini incelemek için tasarlanmıştır. LSV ölçümleri, elektrokimyasal olayların potansiyel bağımlılıklarını belirleme yeteneği sayesinde birçok uygulamada kullanılır. Genellikle katalizör aktivitesinin, tepkime kinetiğinin ve elektrokimyasal sistemlerin performansının değerlendirilmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajlarından biri, elektrot potansiyelinin sürekli

olarak değiştirilebilmesi ve bu sırada meydana gelen elektrokimyasal olayların izlenebilmesidir. Bu, özellikle biyosensörler, elektrokataliz, enerji depolama cihazları gibi birçok uygulama alanında LSV'nin etkin bir şekilde kullanılmasını sağlamıştır (Bard ve Faulkner, 2001).

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

3.1. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Katot

Katot malzemeleri, MYH'lerin elektrik performansı için kritik unsurlardır. MYH'ler genellikle atıksu arıtmaları, taşınabilir cihazlar ve sinyal sensörleri gibi uygulamalarda kullanıldığından, kullanılan uygun katod malzemelerinin verimli, stabil ve ekonomik olması olasıdır. Enerji çıkışının düşük ölçekte ve karşılaştırmalı olarak büyük enerji tüketimi ile, ORR kinetiğini artırmak ve MYH'lerin sermaye maliyetini düşürmek için etkili ve ekonomik katot malzemelerine ihtiyaç vardır.

Katot malzemelerinin stabilitesi, MYH'lerin sürekli işletiminde suya, karmaşık organik maddeye ve bakterilere maruz kaldıklarında önemli bir rol oynar (Hamid, 2008). Hava-katodunun stabilitesi, Cu veya Ni gibi metallerin katalizatör olarak kullanıldığı durumlarda daha fazla araştırma gerektirir. Çünkü bu metallerden mikrobiyal popülasyon için toksik sızıntılar olabilir ve MYH'lerin performansını azaltabilir (Hamid, 2008).

Katot malzemeleri, oksijen indirgenme tepkimesi (ORR) için kullanılan, pilin gücünü ve verimliliğini doğrudan etkileyen önemli bir bileşendir. Pratik kullanımda, ORR performansı çeşitli faktörlerden etkilenir ve bu da güç kaybına yol açabilir. (Hamid, 2008). Genellikle platin (Pt) tabanlı malzemeler, metal oksit tabanlı malzemeler ve iletken polimer tabanlı malzemeler gibi etkin katot malzemeleri, aktivasyon enerji bariyerini azaltmak için tercih edilir. Yüksek oksidan dozlarına sahip operasyonel koşullarla birlikte kullanılan geniş yüzey alanına sahip katot malzemeleri, aktivasyon enerji bariyerini azaltmak için optimize edilebilir. Dahası, ohmik aşırı gerilimler, elektrolitin iletkenliğini artırarak ve katot ile anot arasındaki yol mesafesini azaltarak minimize edilebilir. Kütle taşıma direnci çoğunlukla katolitte oksitin konveksiyon ve difüzyonuna bağlıdır, bu nedenle yüksek kütleli konsantrasyonun korunması ve katot malzemelerinin aerofilik özelliklere sahip olması, kütle taşıma direncini minimize etmek için genellikle tercih edilir (Hamid, 2008).

Yukarıda bahsedilen tüm faktörlere rağmen, katot malzemelerinin ölçeklenebilirliği, mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) için önemli bir faktördür. (Yuan, 2016). Bu gereksinimlere sahip yeni bir katot malzemesi aramak için birçok çalışma yapılmış ve

gerçekleştirilmiştir. Oksijen indirgenme tepkimesindeki yüksek performanslar nedeniyle MYH'lerde genellikle Pt grubu malzemeler kullanılır Öte yandan, Pt tabanlı katotlara göre yaygınlıkları ve düşük sermaye maliyetleri nedeniyle, Pt içermeyen malzemeler ve bunların oksitleri de büyük ilgi görmektedir. Son zamanlarda araştırılan metal-azot-karbon (M-N-C) kompleksleri, gözenekli yapısı ve homojen dağılımlı aktif merkezi olan yeni bir gözenekli karbon kompoziti olarak, karbon destekli platin (Pt/C) malzemesinin katalitik aktivitesi ve kararlılığına benzer yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergilemektedir (Hamid, 2008).

Metal tabanlı malzemelere karşı olarak, karbon tabanlı malzemeler, karbon siyahı, aktif karbon, karbon nanotüp ve grafen/grafit gibi, daha kararlı ve ekonomiktir. Katot malzemelerinin geliştirilmesi ile birlikte, mikroorganizmalardan oluşan biyokatalizörler ve serbest bırakılan enzimler de büyük ilgi görür ve MYH'lerde ekonomik bir ORR katalizörü olarak kabul edilir (Peera, 2020, Yong, 2021).

3.1.1. Karbon bazlı malzemeler

Karbon siyahı (CB), yüksek yüzey alanına, mükemmel elektron iletkenliğine, ekonomik uygulanabilirliğe ve yüksek kararlılığa sahip olduğu için genellikle diğer ORR katalizatörleri için destek malzemesi olarak kullanılır. Aynı zamanda, CB, kimyasal modifikasyon veya fonksiyonel grupların yapıya katılması ile yeni katalitik sitelerin oluşumuyla bir ORR katalizatörü haline getirebilir (Peera, 2020).

Örneğin, CB, polipirol tarafından kolayca modifiye edilebilir ve dispersiyon ve kaplama yöntemleriyle artan ORR performansına ulaşabilir. Pristine CB katoduyla karşılaştırıldığında, polipirol/CB katodunun ORR potansiyeli yaklaşık olarak pozitif potansiyele doğru 260 mV kaydı, bu da daha yüksek bir katalitik aktiviteyi gösterir. Dahası, polipirol/CB katodu ile elde edilen MYH'den elde edilen maksimum güç yoğunluğu (401.8 mW/m^2), pristine CB katodu ile elde edilen 90.9 mW/m^2 'nin çok üzerindedir. Ayrıca, polipirol/CB katodunun güç maliyeti, Pt katodununkinin 15 katıdır (Yong, 2010). Bunun yanı sıra, CB'nin ORR yeteneğini artırmak için fonksiyonel grupların tanıtılması veya heteroatom dopingi de etkili olabilir (Hamid, 2008). Bir odacıklı MYH (SC-MYH), azot-dopajlı CB ile donatıldığında, maksimum güç yoğunluğu $371 \pm 3 \text{ mW/m}^2$, kimyasal oksijen talebi (COD) giderme oranı ise $77.2 \pm 1.5\%$ idi ve yalnızca hafif bir voltaj düşüşü ile 580 saate kadar mükemmel bir kararlılık gözlemlendi. Analiz, SC-MYH'nin üstün performansının

azot-dopajlı CB'deki piridinik-N türlerinin miktarı ile ilişkili olduğunu gösterdi (Wang X.J., 2020).

Bunun yanı sıra, CB başka türdeki katot malzemeleri ile modifiye edilebilir. Örneğin, demir ftalosiyanin (FePc), *Enterobacter cloacae*'nin exoelectrogens olarak kullanıldığı çift odalı MYH'de CB katodunun geliştirilmesi için uygulandı ve CB katodununkinden 400% daha yüksek bir güç yoğunluğuna ulaşıldı. Elektronik analiz, CB/FePc kompozitlerinin cam karbon katot ile karşılaştırıldığında benzer bir düşük ORR aşırı gerilme (606 mV) ve düşük şarj transfer direnci sergilediğini gösterdi (Mshoperi, 2014)

CB'nin diğer katot malzemelerine göre göreceli olarak düşük bir katalitik yeteneği göstermesine rağmen, ekonomik maliyetinin üretilen güç tarafından normalize edildiğinde etkileyici olduğu ve gelecekte MYH'lerin ölçeklenebilir uygulaması için avantajlı olabileceği unutulmamalıdır. Ayrıca, CB'nin dayanıklılığı ve sistematik heteroatom dopingi, gelecekteki çalışmalarda daha fazla dikkat gerektirmektedir (Hamid, 2008).

3.1.2. Aktif karbon

Aktif karbon (AK), yüksek bir yüzey alanına ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den fazla), ancak defektli bir yapıya ve yüksek konsantrasyonlu sp^3 -bağlanma eğriliklerine sahip olması nedeniyle iyi bir iletken olarak kabul edilmez. MYH'lerde uygun fiyatlı bir katot malzemesi olarak yaygın olarak kullanıldığından, AK 'nin sentezi ve modifikasyonu, katalitik yeteneğini artırmak için kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Zhang, 2018).

AK malzemeleri, çeşitli karbonlu öncülerden termal veya kimyasal yöntemlerle üretilir, farklı yöntemler veya öncüler, AK malzemelerine farklı kimyasal fonksiyonel gruplar, aktif siteler ve yüzey alanı kazandırabilir, bu da katalitik yetenekleri üzerinde etkili olabilir (Hamid, 2008).

Araştırmalar, kitosandan türetilmiş AK'nin azotla doplandığını ve yüksek miktarda azot (piridinik-N) içerdiğini göstermiştir, bu da AK'nin elektrokimyasal aktivitesini ve katalitik performansını iyileştirebilir (Liu, 2018). Ayrıca, fabrika atığı çaydan türetilmiş AK'nin

istisnai dayanıklılığının çoğunlukla mezo ve mikro gözeneklere sahip olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (Balakrishnan, 2017).

AK'nin ORR'ye karşı düşük katalitik yeteneği, onu MYH'lerde katot olarak kullanımını ciddi şekilde sınırlamıştır, bu nedenle AK'nin katalitik özelliklerini geliştirmek amacıyla modifikasyonu için bir dizi yöntem denendi. AK'nin direncini azaltmak ve iletkenliği artırmak için CB kullanılarak sinterleme yöntemiyle modifiye etme girişimi (modifikasyon sonrası 38.6 kat daha yüksek iletkenlik), modifiye edilmemiş AK malzemesine göre %90 daha yüksek bir maksimum güç yoğunluğuna yol açtı (1330 ± 52 'ye karşı 700 ± 5 mW/m²) (Song, 2018). Başka bir raporda, indirgenmiş grafen oksit (rGO), CB/AK 'deki iletken destek malzemesi olarak kullanıldı ve CB/AK 'nin daha düz ve geniş şeklinin yanı sıra daha iyi elektriksel iletkenliği (CB'nin 5 katı) nedeniyle daha yüksek bir katalitik performansa yol açtı (Koo, 2019). Asit veya alkali gibi kimyasal işlemler, AK'nin ORR performansını artırmak için de uygulanır (Hamid, 2008). Dört asit (H₃PO₄, HCl, H₂SO₄ ve HNO₃) ile işlem sonrasında AK malzemeleri, MYH'lerde katot katalizörleri olarak uygulandı ve tümü geliştirilmiş elektrokimyasal performans sağladı. 1 M H₃PO₄ ile işleme sokulan AK, maksimum güç yoğunluğuna (pristine AK'nin %115'i daha yüksek) ulaştı, toplam yüzey alanının genişlemesi, asidik fonksiyonel sitelerin tanıtılması ve AK'nin grafitleşmesi sonucu elde edildi, ancak daha güçlü asidik fonksiyonel sitelerin AK'nin katalitik yeteneği için zararlı olduğu düşünüldü (Wang, 2017). Co, Cu ve Ni gibi metallerle modifikasyon, AK'nin katalitik performansını artırabilir, çünkü ORR sürecini büyük ölçüde teşvik edebilen redoks çiftleri tanıtma özelliğine sahiptir. Co₃O₄/NiCo₂O₄ çift kabuklu nanokafes ile modifiye edilen AK, pristine AK'nin %104 daha yüksek bir maksimum güç yoğunluğunu sağladı, çünkü divalence-trivalence-divalence redoks döngülerini sağlayan Co₃⁺/Co₂⁺ ve Ni₃⁺/Ni₂⁺ redoks çiftleri getirdi (Zhang, 2018). Metal bazlı nanoparçacıkların ve nanotellerin tanıtılması, AK'nin ORR performansını önemli ölçüde artırabilir, çünkü daha fazla aktif site üretir ve direnci azaltır (Ren, 2019, Liang, 2020).

Ayrıca, saf metal atomları, ORR aktif merkezleri olarak AK'ye yüklenebilir ve ORR sürecinin etkili dört elektronlu bir yolunu garanti edebilir. Saf demir atomlarını bağlamak için değiştirilmiş AK'nin, saf AK'ye göre %156 daha yüksek bir güç yoğunluğuna ulaştığı bildirilmiştir (Liang, 2019). Azot dopingi, AK'nin ORR katalitik yeteneğini artırmak için en etkili yöntemlerden biridir. Nitrojen-doplu AK genellikle ucuz bir azot kaynağı olan melamin kullanılarak piroliz yöntemiyle sentezlenir; melaminin dozu ve piroliz sıcaklığı,

AK'nin elektrokimyasal performansı için hayati roller oynar. Örneğin, N/C oranı ve piroliz sıcaklığı 10 ve 900 °C olan nitrojen-doplu AK, saf AK ve Pt/C'nin sırasıyla %65,4 ve %116,2 daha yüksek olan maksimum güç yoğunluğu sağlayabilirdi. ORR sürecinde üç farklı tip doping nitrojeni bulunur: grafitik-N, O₂'in H₂O₂'ye iki elektronlu yol üzerinden indirgenmesini tercih ederken, piridinik ve pirrol-N, daha etkili dört elektronlu yolu sağlar (Hamid, 2008). Nitrojen-doplu AK'deki piridinik-N miktarının yüksek ORR aktivitesi için belirleyici olduğuna inanılmaktadır (Tian, 2018). Nitrojen dopinginin yanı sıra, azot içeren kimyasalların tanıtılması da AK'nin katalitik yeteneğini artırmak için kullanılmıştır. AK'nin yüzeyine hidrofobik bir Fe-N₄ makromolekülü immobilize edilerek, maksimum güç yoğunluğu düz AK'ye göre %25 arttırılmıştır (Yang, 2020). Son çalışmada, termal piroliz yöntemi ile hazırlanan kobalt-azot-karbon nanotüp ile implant edilmiş AK, saf AK'ye göre %65 daha yüksek bir maksimum güç yoğunluğuna ulaşabilmiş ve ticari Pt/C'nin mükemmel ORR katalitik aktivitesine benzer bir performans sergilemiştir (Liu, 2020). Nitrojen-doplu AK'nin etkileyici ORR performansı, bol miktardaki metal-N_x, piridinik-N ve grafitik-N aktif sitelerin sinerjik etkisinden, yüksek grafitleşme derecesinden, iyi dağılmış metal nanopartiküllerden ve geliştirilmiş mikro-mezogözenekliliğin birlikte varlığından kaynaklanmaktadır; bu durum, yüksek ORR katalitik aktivitesini ve hızlı kütle transfer hızını mümkün kılmaktadır (Liu, 2020). Ayrıca, fosfor ile doplanmış AK, Pt/C'nin katalitik etkinliğine eşdeğer bir geliştirilmiş elektrokatalitik aktiviteye ulaşabilir ve fosfor, AK'nin daha iyi modifikasyon etkinliği için nitrojenle birlikte doplanabilir (Wu, 2019).

Sonuç olarak, AK, MYH'lerin ticarileştirilmiş uygulamaları için uygun bir malzemedir. 90 litrelik bir MYH, 5 benzer modülle istiflenmiş AK katoduyla başarılı bir şekilde çalıştırılmış ve üretilen elektrik enerjisi işlem sırasındaki tüketilen enerjiyi tamamen dengeleyebilmiştir (Silveira, 2020). Ancak, AK'nin boyutunun büyütülmesi, azalan bir katalitik aktiviteye neden olabilir. AK'nin boyutunu 7 cm²'den 33 cm²'ye çıkarmak, katot potansiyelini %5 azalttı ve boyutu daha da artırarak 6200 cm²'ye çıkarmak, katot potansiyelini %55 azalttı (Behera, 2010). Bu nedenle, AK'nin performansının yeniden kazanılması zorlu bir görevdir ve AK'nin boyutu arttıkça katalitik performansın sürdürülmesi için çoklu yöntemlere ihtiyaç duyar. AK'nin kirlenmesi ve kirlenmesi, MYH'lerin büyütülmesi için başka bir engel olabilir. 16 tek AK'yi bir çelik çerçeveye kaynaklayarak, 1.04 m²'lik toplam katot yüzeyine sahip 255 L'lik bir SC-MYH elde edilmiş ve bununla şehirsal atıksu arıtma işlemi için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Normal boyutlu AK'ye (13 ± 0.2%) göre nispeten üstündü (Liang, 2019). Ancak, AK'nin ciddi tuz kirliliği nedeniyle 4 günlük işletme sonrasında güç

üretimi %90 azaldı ve AK'nin mekanik temizliğinden sonra sadece %22 geri kazanılabildi (Yang, 2020). Bu nedenle, büyütülmüş MYH'lerin uzun süreli işletiminde stabilite ve verimlilik dikkatlice düşünülmelidir.

3.1.3. Grafen/Grafit

Grafen, iyi elektron iletkenliği, ucuzluk ve yüksek biyobenzerlik özellikleri nedeniyle her zaman umut verici bir katot malzemesi olarak kabul edilmiştir. Ancak, saf grafitin göreceli olarak düşük yüzey alanı ve aktif sitelerin eksikliği, onun katot malzemesi olarak daha fazla kullanılmasını engeller. Bu nedenle, yüzey alanını artırabilen ve performansı artırmak için aşırı potansiyeli azaltabilen farklı tipte grafitler, örneğin grafit granülleri, grafit lif fırçası ve döner grafit lif fırçası üretilmiş ve geniş bir şekilde uygulanmıştır (Yang, 2020).

Örneğin, saf grafit granülleri, sürekli çalışan bir MYH'nin katodu olarak kullanıldı ve 21 W/m³'lük (katodun toplam hacmine göre normalize edilmiş) bir güç üretimi elde edildi (Yang, 2020). Başka bir çalışmada, 20 rpm dönme hızına sahip yüksek performanslı bir döner grafit lif fırça katodu, bir SC-MYH'de statik katodun iki katı daha yüksek bir güç üretimine sahipti (879 ± 16 'ya karşı 486 ± 11 mW/m²). Bu durum, döner koşulların ORR için katalitik sitelerin kullanılabilirliğini artırmakla kalmayıp aynı zamanda katodda oksijen difüzyonunu ve OH⁻ taşınmasını da iyileştirmesi nedeniyle oldu (Yang, 2020).

Azot dopinginin, grafit katodunun elektronik ve yüzey özelliklerini düzenlemek için etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir (Silveira, 2020). Ayrıca, ferrum (Fe), nikel (Ni) ve titanyum (Ti) gibi metaller, genellikle grafitle birlikte kullanılarak ORR performansını artırmak için eklenir. Grafitin yüzeyine CuO/ZnO'nun elektroforetik bir şekilde çöktürülmesi, MYH'nin maksimum güç yoğunluğunu 2,74 kat artırdığı bildirilmiştir. Başka bir çalışmada, Fe ile modifiye edilmiş grafit keçeler, MYH'de bir katod olarak kullanılmış ve modifiye edilmemiş olanına göre 3 kat daha yüksek maksimum güç yoğunluğuna ulaşmıştır (925'e karşı 288 mW/m³); Fe₂O₃, FeOOH ve Fe(III) oksitleri gibi farklı Fe bileşiklerinin, grafit keçelerin iç direncini düşürmede ve elektrokimyasal aktivitesini artırmada etkili olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca, grafitin nitrik asit ve fosforik asit ile aktivasyonu da grafitin katalitik aktivitesini önemli ölçüde artırabilir (Liang, 2019).

Grafenin, 2004 yılında keşfinden bu yana devrim niteliğinde bir malzeme olarak kabul edilen karbonun alotropik bir formudur. Grafenin olağanüstü özellikleri, muazzam yüzey alanı, yüksek iletkenlik, olağanüstü mekanik dayanıklılık ve hammadde elde etmek için düşük maliyet gibi özellikleri nedeniyle MYH'lerde grafenin uygulaması büyük teknolojik ve bilimsel ilgi görmektedir (Liang, 2019).

3.1.4. Karbon nanomalzemeler

Nanoteknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle birlikte, karbon nanomalzemeleri, karbon nanofiberler (KNF) ve karbon nanotüpler (KNT) gibi karbon nano malzemelerin MYH'lerinde ORR tepkimesi için katalizörler geliştirilmesi için uygun malzemeler olabileceği görüşü yaygın olarak kabul görülmüştür. Hem KNF hem de KNT, sp²-hibridize karbonlardan oluşan ultra ince partiküllerdir (boyutları 100 nm'den küçük), bu da onlara yüksek özgül yüzey alanı, büyük enerji koruma, mükemmel elektriksel iletkenlik ve üstün kimyasal kararlılık sağlar.

CB, AK ve grafit/grafenin modifikasyonu gibi, asit ve alkali işlemi, KNF ve KNT'nin yaygın bir modifikasyon yöntemidir. Alkali/asit aktivasyonu ile artan KNF/KNT performansı, artan yüzey alanına ve kaymış gözenek boyutu dağılımına bağlanabilir. Ayrıca, KNF ve KNT, metal nanopartiküller, azot dopingi ve iletken polimerlerle modifiye edilebilir, böylece ORR aktivitesinde süper bir performans elde edilebilir (Liu, 2020).

3.1.5. Metal esaslı malzemeler

Pt Grup malzemeleri

Pt grup malzemeleri ORR tepkimesi için iyi bir katalitik aktivite sergiler ve çoğunlukla MYH'lerde katot katalizörleri olarak kullanılır. Pt grup malzemeleri katot katalizörleri olarak kullanıldığında, 4-elektronlu yolun ORR sürecini domine ettiği ve düşük enerji dönüşüm verimliliği, reaktif ara ürünlerin üretilmesi ve serbest radikal türlerinin oluşmaması gibi dezavantajları önlediği bildirilmiştir. Saf Pt/C'nin performansı farklı biriktirme yöntemlerinden etkilenebilir, elektrokaplama yönteminin, e-tabanca ve püskürtme yöntemlerine kıyasla daha yüksek miktarda Pt (0), daha düşük empedans, daha büyük gerçek aktif yüzey alanı, daha yüksek güç yoğunluğu ve potansiyele sahip olduğu doğrulanmıştır.

Ayrıca, katoda yüklenen Pt miktarının ORR aktivitesi üzerinde etkisi olduğu bildirilmiştir. Ancak, günümüzde yüksek maliyetleri nedeniyle Pt grup malzemeleri daha az ilgi çekmektedir, bu da MYH'lerin büyük ölçekli uygulamasını ve ticarileştirilmesini engellemektedir. Bu nedenle, Pt alaşımları ORR aktivitesini artırmak ve sermaye maliyetlerini düşürmek için geniş bir şekilde MYH'lerde uygulanmaktadır. Pt alaşımları, Pt-Pt ara atomik mesafeyi kısaltabilir, yüzey alanını artırabilir ve Pt alaşımlı bant boşluğunu artırabilir, bu da daha yüksek ORR aktivitesine ve nispeten düşük maliyetlere yol açabilir. Pt-palladyum (Pt-Pd) alaşımı içeren bir MYH (0.1 mg Pt/cm²), geleneksel Pt/C (0.5 mg Pt/cm²) ile karşılaştırılabilir maksimum bir güç yoğunluğu sağlamıştır. Başka bir rapora göre, bir adımda ıslak kimyasal indirgeme ile sentezlenen gümüş-platin (Ag-Pt) alaşımı, Pt/C'nin üzerinde daha yüksek bir ORR aktivitesi göstermiştir (Liu, 2020).

Pt olmayan malzemeler

Pt grup malzemelerinin pahalı fiyatları ve elde edilmesindeki zorluklar nedeniyle, metal oksitler, metal sülfür, metal makrosiklik kompleksler gibi Pt grubu malzemeler için alternatif adaylar olarak kabul edilen Pt olmayan malzemeler kullanılmaktadır. Mn, Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri çoğunlukla uygulanır çünkü bunlar mükemmel fizikokimyasal özellikleri ve ORR sürecinde yüksek aktiviteleri gösterebilirler. Bu, benzersiz spinel yapılarına ve değişken oksidasyon durumlarının varlığına bağlanabilir. Dahası, bunlar aynı zamanda toksik olmayan ve çevre dostu malzemelerdir.

Literatürlere dayanarak, mangan oksit (MnO_x) katalizörleri özellikle mangan dioksit (MnO₂), maliyet etkin bir malzeme olarak on yıllardır MYH'lerin katodu olarak başarıyla kullanılmıştır. MnO₂'nin ORR aktivitesi, parçacık boyutu, morfoloji, polimorf ve yüzey alanı gibi farklı faktörlerden etkilenmiştir. Yapısal birimlerin farklı bağlanma yollarına dayanarak, MnO₂ çeşitli polimorfik yapılar oluşturabilir ve bunlar MnO₂'nin katalitik aktivitesini güçlü bir şekilde etkiler. Araştırmalar, a- ve b- MnO₂'nin, daha yüksek yüzey alanına ve daha aktif oksidasyon durumuna sahip oldukları için c- ve d-MnO₂'ye kıyasla daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, Mn'nin değeri de MnO_x'in ORR aktivitesini etkileyebilir. MnO_x çoğunlukla MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, Mn₅O₈ ve MnOOH'dan oluşur, bunlar her biri farklı bir ORR aktivitesi sergiler. Mn değerleri 2.2, 2.9 ve 3.1 olan MnO_x, sırasıyla 772.8, 548.5 ve 393.1 mW/m³ maksimum güç yoğunluklarını

iletebilirler. MnOx tabanlı katalizörlerin bazı performansları Tablo 1'de gösterilmiştir ve çoğu Pt/C'den daha düşük güç üretmiştir.

MnOx ile doped, Mn'i oktahedral sitelerde değiştirerek ve daha fazla elektroaktif site ile oksijen boşlukları oluşturarak MYH'lerin güç üretimini artırmak için kullanılır. Cu ve Co iyonları ile doped MnO₂ sırasıyla 198 ve 180 mW/m² güç üretebilir, her ikisi de Pt/C'nin 115 mW/m²'sinden daha yüksektir (Dessie, 2020). Başka bir çalışmaya göre, Ni ile doped a-MnO₂, a-MnO₂ ve Cu-a-MnO₂'ye göre daha yüksek elektron transfer sayılarına ve ORR aktivitesine sahipti; bu, Ni ve Mn arasındaki yüzey kusur işlevselliğine bağlanmıştır.

Büyük yüzey alanı, hızlı elektron transfer yeteneği, biyo uyumluluk ve maliyet etkili sentez tekniği nedeniyle iletken polimerler ve bağlayıcılar, Mn tabanlı katalizörlerin modifikasyonu için büyük ilgi görmüştür (Lambert, 2017). PPy ile modifiye edilmiş Mn, 0.7 V açık devre gerilimine sahipti ve 343 mW/m²'ye kadar olan maksimum güç yoğunluğuna ulaşmıştır; bu, Pt/C'nin 0.65 V ve 343 mW/m²'sine yakındır (Lu, 2013).

Mo, Cu ve V gibi diğer geçiş metalleri de uygun fiyatlı, bol miktarda bulunan ve katot malzemesi olarak kullanıldığında kimyasal olarak kararlı oldukları için büyük ilgi görmüşlerdir. Mn dışındaki bazı geçiş metallerinin güç üretimleri Tablo 2'de listelenmiştir. Vanadyum pentoksit (V₂O₅), yüksek yüzey alanı, azaltılmış iyon difüzyon mesafesi ve nano yapı özelliği nedeniyle uygun bir aday olarak kabul edilir. V₂O₅/PANI nanokompoziti, bir H şeklindeki MYH'de ORR katalizörü olarak ilk kez rapor edilmiş ve Pt/C'nin elektrokimyasal aktivitesine benzer bir performans sergilemiştir. Ayrıca, rGO tarafından desteklenen V₂O₅'nin de Pt/C ile karşılaştırılabilir bir performansa sahip olduğu bildirilmektedir (Noori, 2017). Son rapor ayrıca PPy/MoO₂ katalizörlerinin, düşük şarj transfer direnci ve PPy/MoO₂ yüzeyindeki O₂'nin gelişmiş difüzyonu nedeniyle Pt/C ile karşılaştırılabilir bir güç yoğunluğu sağlayabileceğini göstermektedir (0.63'e karşı 0.87 W/m²) (Karthick, 2020).

3.2. Aktif Karbon Katalizörler

Aktif karbon katalizörleri, elektrokimyasal tepkimeleri hızlandırabilme amacıyla kullanılan özellikleri nedeniyle yakıt hücrelerinde kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Aktif karbonun büyük yüzey alanı ve gözenekliliği, yakıt hücresi ortamlarında katalitik aktivite

için avantajlı bir platform sağlar. Yakıt hücrelerindeki temel tepkimelerden biri hidrojenin oksidasyonunu içerir ve aktif karbon, hidrojen oksidasyon tepkimeleri için bir katalizör olarak incelenmiştir. Araştırmacılar, elektrokatalitik performansını iyileştirmek için genellikle azot doplama veya diğer heteroatomların dahil edilmesi gibi yöntemlerle aktif karbonun modifikasyonunu incelemişlerdir. Örneğin, Zhang (2017), hidrojen peroksit tabanlı yakıt hücreleri için metal içermeyen bir katalizör olarak nitrojen-doped aktif karbonun kullanışlılığını göstermiş, böylece aktif karbonun yakıt hücresi tepkimelerini kolaylaştırma potansiyelini vurgulamıştır. Seredych (2014) gibi araştırmacılar, aktif karbon üzerindeki yüzey oksijen gruplarını oksijen indirgeme tepkimelerinde aktif sitelerin öncülleri olarak incelemiştir. Bu araştırmaların varlığına rağmen, aktif karbon katalitik aktivite sergilese de, pratik yakıt hücresi uygulamalarında genellikle daha spesifik ve verimli katalizörler tercih edilmektedir. Araştırmacılar, aktif karbonun katalitik özelliklerini artırmak ve sınırlamalarını ortadan kaldırmak için yolları keşfetmeye devam etmektedir, bu da yakıt hücre teknolojisi alanında optimal katalizör malzemelerinin sürekli arayışını vurgular.

MYH'lerin performansını artırmak amacıyla, uygun maliyetli bir azot kaynağı olarak melamin kullanılarak piroliz ile sentezlenen azot-dopeli aktif karbon (AK) ile yuvarlanmış hava-katod için Tian, Zhou ve diğerleri 2018 yılında bir çalışma gerçekleştirdi. Melamin ile aktif karbonun (N/C) oranı ve piroliz sıcaklığı, sırasıyla 10 ve 900 °C olarak optimize edildi. Farklı hazırlıklardaki yapı ve aktif azot içeriğinin ORR performansını nasıl etkilediğini açıklamak için çeşitli karakterizasyonlar gerçekleştirildi ve piridin tipi N içeriği ile yüksek ORR aktivitesi arasında iyi bir uyum gözlemlendiler. Dominant dört elektronlu katot katalizatörü olarak AK-N10-900, elektrokimyasal ve MYH testlerinde AK ve Pt/C ile karşılaştırıldığında en iyi performansı sergiledi. Maksimum güç yoğunluğu 1042 mW m^{-2} idi ve bu, AK ve Pt/C'nin sırasıyla %65,4 ve %116,2 daha yüksekti.

Aktif karbon (AK), mikrobiyal yakıt hücrelerinin (MYH'ler) hava katodundaki oksijen indirgenme tepkimesi için ekonomik bir katalizördür. Ancak, AK'nin elektrokimyasal katalitik aktivitesi zayıf olduğundan, performansını artırmak gereklidir. Metal-organik çerçeve (MOF), bir metal iyonu ve bir organik bağlayıcıdan oluşan bir yapıdır. Yüksek gözenekliliğe ve yüksek elektrokimyasal katalitik aktiviteye sahiptir. Koo ve Jung'un (2021) yaptıkları çalışmada, ZIF-67 (kobalt-azot çerçevesi), ultrasonikasyon (U) ve çözelti çökeltme (H) yoluyla aktif karbon ile birleştirilmiş ve sırasıyla ZIF-67U ve ZIF-67H

katotları oluşturmak için kullanılmıştır. Maksimum güç yoğunluğunda, ZIF-67U katodu 4203 mW m^{-2} üretirken, ZIF-67H 3881 mW m^{-2} üretti; bu değerler, sırasıyla AK katodunun (2625 mW m^{-2}) %60 ve %48, Pt katodunun (1614 mW m^{-2}) ise %160 ve %140 üzerindedir. ZIF katalizatörlerinde kobalt ve azot içeriği artmıştır. Katalizatör yüzeyindeki atomik azot içeriğinde, ZIF-67U'da piridin-N %28 iken, ZIF-67H'da %38; pirrol-N ZIF-67U'da %56 iken, ZIF-67H'da %25 olarak bulunmuştur; AK'de ise azot tespit edilememiştir. Bu kobalt-azot, oksijen indirgenme tepkimesinin (ORR) aktif sitelerini artırmış, tepkime hızını iyileştirmiş ve şarj transfer empedansını azaltmıştır. Empedans analizi, ZIF-67 eklemenin ayrıca difüzyon empedansını azalttığını, muhtemelen katot gözenekliliğinin iyileştirilmesinden kaynaklanmış olabileceğini göstermiştir. AK ve ZIF-67, ultrasonikasyon kullanılarak bağlanmış ve MYH'de ilk kez test edilmiştir.

Aktif karbon hava katoduna dayalı mikrobiyal yakıt hücrelerini (MYH'ler) pratik uygulamada uygulamak zordur çünkü oksijen redüksiyon tepkimesinin düşük verimliliği vardır. Bu nedenle, hava katodunun performansını artırmak için yüksek verimli bir katalizörü keşfetmek acil bir öneme sahiptir. Bu bağlamda, Fe-Ag-N çoklu-dopeli grafeni hava katodunda kullanılmak üzere bir aktif karbon destekli katalizör Lv ve diğerleri tarafından 2019 yılında sentezlendi. Tasarlanan katalizörün, katodun difüzyon direnci ve şarj transfer direncinin azalmasına katkıda bulunduğu kanıtlanmıştır. Aynı zamanda, çift metalin kapsüllenmiş yapıdan çevreleyen karbon yapısına elektron göçünü hızlandırarak ORR'ye karşı kinetiği büyük ölçüde teşvik ettiği görülmüştür. Bu, çoklu-dopeli grafen katalizörünün katodun iletkenliğini güçlendirdiğini ve elektron transfer sürecini hızlandığını gösterir. Çıkış güç performansları, en yüksek maksimum güç yoğunluğunun $1956.45 \text{ mW m}^{-2}$ 'ye kadar ulaştığını göstermektedir, ki bu, kontrol grubunun 7 katı daha yüksektir ve bu da katalizin MYH'lerde potansiyel uygulamasını işaret etmektedir.

Liu ve diğerlerinin 2018 yılında yaptığı çalışmada, azot bakımından zengin kitosan, direkt ısıtma yöntemiyle aktive edilmiş karbon sentezlemek için karbon öncüsü olarak kullanılmıştır. Elde edilen karbon, farklı miktarlarda KOH ile farklı sıcaklıklarda aktive edilmiş ve ardından mikrobiyal yakıt hücreleri için hava katotları olarak hazırlanmıştır. 850°C 'de iki kat fazla KOH ile işlenen karbon örneği, maksimum güç yoğunluğunu ($1435 \pm 46 \text{ mW m}^{-2}$) sergileyerek %1,01 oranında iyileşme göstermiştir. Bu, en yüksek toplam yüzey alanına, orta büyüklükteki mikro ve mezo gözenekli yapıya ve azotun katılmasına bağlanabilir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve toz direnci, 850°C 'de çift miktar

KOH ile işlenen karbonun daha düşük dirence sahip olduğunu belirtmektedir. Diğer elektrokimyasal ölçümler, en iyi kinetik aktivitenin yukarıda belirtilen işlemlerin, örneğin en iyi oksijen redüksiyon tepkimesi aktivitesini göstermesine neden olduğunu göstermektedir. Ayrıca, örneklerin grafitleşme derecesi, Raman ile test edilen aktive sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Elemental analiz ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi verilerine göre, tüm kitosan örnekleri azot-doplanmış karbondur ve yüksek azot içeriği (piridinik-N), 850 °C'de KOH ile işlenen karbonun elektrokimyasal aktivitesini artırır. Bu nedenle, kitosandan türetilen karbon malzemeleri, mikrobiyal yakıt hücresinde oksijen indirgenme tepkimesi için optimize edilmiş bir katalizör olabilir

3.3. Aktif Karbon Kobalt Katalizörler

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH'ler), biyolojik organizmaların biyokimyasal aktivitelerini kullanarak elektrik enerjisi üretme konseptine dayanan yenilikçi enerji dönüşüm sistemleridir. Bu hücrelerde, hava katodu önemli bir bileşen olarak ele alınır ve oksijen indirgenme tepkimesinin (ORR) kolaylaştıran etkili katalizörler içermelidir. Bu bağlamda, kobalt katkılı aktif karbon, MYH'lerde kullanılmak üzere geliştirilen yeni bir katot malzemesi olarak öne çıkmaktadır.

Kobalt, oksijen indirgenme tepkimesinde katalitik etkinliği ile bilinen bir metaldir. Aktif karbon ise geniş yüzey alanı, gözenekli yapısı ve kimyasal stabilitesi nedeniyle MYH'lerde yaygın olarak kullanılan bir katot malzemesidir. Kobaltın aktif karbonla birleştirilmesi, ORR'yi hızlandırmak ve MYH'lerin performansını artırmak için heyecan verici bir stratejidir.

Kobalt katkılı aktif karbonun sentezi genellikle basit bir elektrokaplama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntem, kobaltın aktif karbon yüzeyine homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Optimize edilmiş bir elektrokaplama süreci, yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi ile karakterize edilen bir katot malzemesi elde etmek için önemlidir.

Liu Ziqi ve diğerleri (2016) mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH'ler) için oksijen indirgeme aktivitesini kolaylaştıran yeni bir kobalt dekorlu aktif karbon (AK) hava katodu geliştirmiştir. İki farklı kobalt modifiyeli katot, $\text{Co(OH)}_2/\text{AK}$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AK}$, basit bir elektrokaplama yöntemiyle hazırlanmıştır. Elektrokaplama süreci, yüksek bir yüzey alanı ve

gözenek hacmi yapısı elde etmek üzere optimize edilmiştir. Aktif karbon üzerine homojen olarak dağılmış Co_3O_4 ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosheet'lerinin olduğunu doğrulayan geçiş elektron spektroskopisi (TEM) analizleri yapılmıştır. Ham AK ile karşılaştırıldığında, elektrokimyasal değerlendirme, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{AK}$ ve $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AK}$ 'nin oksijen indirgenme tepkimesi (ORR) başlangıç potansiyellerinin daha yüksek olduğunu ve değiştirme akım yoğunluklarının sırasıyla 2.6 kat ve 1.6 kat arttığını gösterdi. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{AK}$ ile yapılan MYH'ler, $1420.8 \pm 54 \text{ mWm}^{-2}$ 'ye kadar maksimum güç yoğunluğuna ulaştı ve bu, ham AK'ye göre %64 oranında gelişmiş bir performansı temsil etmektedir.

Xinhua ve How (2017) tarafından kobalt ve azot-dopeli karbon (CoNC), MYH'lerde ORR'yi katalizlemek üzere sentezlenmiştir. 900 °C'de hazırlanan CoNC (CoNC-900), dikkate değer bir katalitik aktivite sergilemiştir (indirgeme akım yoğunluğu açısından Pt/C'ye kıyasla %4,3 daha küçük), 10,000 döngü sonrasında indirgeme akım yoğunluğu için %5,5 daha az göstermiştir. Uzun vadeli işletme testleri, CoNC-900 MYH'nin çok stabil olduğunu gösterdi. CoNC'nin ORR için olağanüstü performansı, yüksek mikrogözenekli yapı ve piridinik azot tarafından koordine edilen kobalt'a bağlıdır. Bu çalışma, CoNC'nin MYH'lerde ORR için çok umut verici bir katalizör olduğunu göstermektedir. Özetle, CoNT katalizörleri, polianilin ve kobalt tuzlarının yüksek sıcaklıkta pirolizi temel alınarak geliştirilmiştir. CoNC-900 (en aktif katalizör), elektrokimyasal testlerde olağanüstü yüksek katalitik aktivite, baskın dört elektronlu tepkime ve mükemmel kararlılık sergilemiştir. CoNC-900 MYH'nin maksimum güç yoğunluğu, Pt/C MYH'den %13,3 daha yüksekti ve çıplak katot MYH'nden %670,6 daha yüksekti. Yüzey analizi, CoNC'nin olağanüstü ORR performansının büyük mikrogözenekli yapı ve piridinik azot tarafından koordine edilen kobalttan kaynaklandığını göstermiştir. Mikrogözenekli yapı, sadece oksijen, proton ve hidroksil iyonunun transferini artırmakla kalmamış, aynı zamanda ORR için yüksek erişilebilir bir aktif yüzey sağlamıştır. Bu sonuçlar, CoNC'nin MYH'lerde ORR için kullanılabilecek, değerli metal içermeyen çok umut verici bir katalizör olduğunu göstermektedir.-

Walter ve Kummer'in (2012) yaptığı çalışmada bir çift plazma kaplama süreci tanıtılarak, bir yakıt hücresinde oksijen indirgenme tepkimesi için platin içermeyen katalizörler üretilmiştir. Bu şekilde üretilen katalizörler çeşitli yöntemlerle analiz edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon, döngüsel voltametri, döner halka ve döner halka-disk elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen farklı katalizörlerin yüzey gözenekliliği, azot gazı adsorpsiyon tekniği ile karakterize edilmiş ve taramalı elektron mikroskobu, filmlerin

büyüme mekanizmalarını belirlemek için kullanılmıştır. Bu çift plazma süreci ile katalitik olarak aktif bileşiklerin üretilbileceği gösterilmiştir. Ayrıca, plazma işlem parametrelerini değiştirerek katalitik aktivite önemli ölçüde değiştirilebilir. Çalışma destek olarak farklı karbonları kullanarak, katalitik aktivitenin karbonun kimyasal özellikleri ile muhtemelen ilişkili olduğunu göstermektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kobalt Katkılanmış Aktif Karbon Sentezi

Sentezde kullanılmak üzere odun bazlı Tarkim marka aktif karbon temin edilmiştir. Aktif Karbon ve Kobalt klorür heksahidrat'dan ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hazırlanan çözelti H_2SO_4 ile indirgenmesi yapılmıştır. Kobalt miktarı aktif karbon miktarının yaklaşık 5'te 1'i olacak şekilde planlanmıştır. Hassas terazide tartılan 1 g aktif karbon 0,8812 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 80 ml etanol eklenerek oda koşullarında 1 saat karıştırılmıştır.

Karıştırma süresi bittikten sonra Resim 4.1'de görüleceği üzere azot atmosferi altında karıştırmaya başlanmıştır. Karışım esnasında pH en az 9 olana kadar damla damla sodyum hidroksit eklenmiştir. Azot atmosferi altında yapılmasındaki amaç burada manyetiklik özelliği kazandırmaktır. H_2SO_4 eklenmesindeki amaç, sulu kobalt çözeltisinden kobaltın indirgenmesiyle oluşan kobalt oksit nanoparçacıklarını aktif karbon üzerine çöktürmektir. Çözeltiden katı 5000 rpm hızındaki santrifüj ile ayrılmıştır ve yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işlemi en az 2-3 kere tekrarlandıktan sonra örnekler 105 °C'de etüvde 1 gece kurutulmuştur.

Etüvden alınan örnek 3 ayrı numune olarak ele alınmıştır. İlk numunemizde 0.3729 g örnek, ikinci numunemizde 0.3580 g örnek, üçüncü numunemizde ise 0.3804 g örnek krozeeye alınmıştır. Krozenin kapakları kapatılarak, paslanmaz çelik bir reaktör içine yerleştirildi. Reaktör Resim 4.2'de görülen Nabertherm Program Controller L5 marka ısıtma fırınına alınarak, numuneler sırasıyla 400-600-800 °C sıcaklıkta inert atmosfer koşullarında karbonizasyon - aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Karbonizasyon-aktivasyon işlemi süresince inert atmosfer, 0.5 L/dk akış hızındaki N_2 gazının kül fırınından geçirilmesi ile sağlanmıştır ve N_2 gazının akış hızı Resim 4.3 'de görülen ColeParmer CZ-32908-19 marka dijital göstergeli bir gaz akış ölçer cihazı ile kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Planlanan karbonizasyon-aktivasyon sıcaklığına ulaşmak için, kontrollü ısıtma programı kullanılarak ısıtma hızı 10 °C/dk olarak ayarlanmıştır.



Resim 4.1. Numunenin azot atmosferi altında karışımının görünümü



Resim 4.2. Nabertherm Program Controller L5 görünümü



Resim 4.3. ColeParmer CZ-32908-19 Gaz Akış Ölçer Cihazı Görünümü

4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Boyut Dağılımı Analizi

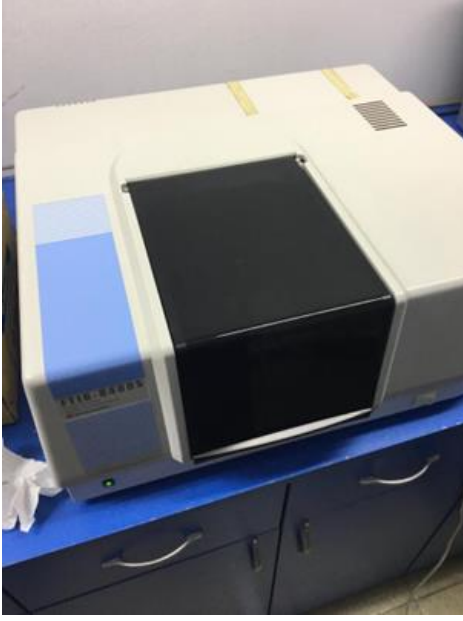
Tüm aktif karbon/kobalt örnekleri için BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılım analizleri yapılmıştır. Analiz Resim 4.4’de görülen Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz sırasında yüksek saflıkta (%99.999) azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Gözenek boyut dağılımı; Barret-Joyner-Halenda (BJH) ve Non-local Density Functional Theory (NLDFT) yöntemlerine göre adsorpsiyon verilerinden hesaplanmış ve analizör cihazının paket programı sayesinde, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri elde edilmiş ayrıca yüzey alanları hesaplanmıştır.



Resim 4.4. Quantachrome Nova 2200 serisi analizör cihazının görünümü

4.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Katkılama yapılan aktif karbon numunelerinin yüzeylerinde bulunan heteroatom veya fonksiyonel grupların tespit edilmesi amacıyla tüm numunelerin FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Spektrumlar alınırken Resim 4.5’de görülen Shimadzu FTIR-8040 markalı cihazda 400- 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çalışılmıştır. FTIR analizi için öncelikle kütlece 1:300 oranında aktif karbon: potasyum bromür (KBr) tozları tartılmış, daha sonra toz karışımı havanda ezilmiştir. Toz karışımı vakumlu press yardımıyla pellet haline getirilmiş ve analize başlanmıştır (Resim 4.6).



Resim 4.5. Shimadzu FTIR-8040 cihazının görünümü



Resim 4.6. Pellet Haline Getirilmiş Numunelerin Görünümü

4.4. XRD Analizi

Her kristalin fazın kendine özgü atom düzenlemesi vardır ve bu nedenle X ışınlarını farklı karakteristik modellerde kırar. Bu durum, her kristal fazın karakteristik özelliği olan parmak izi gibidir. Numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulamalı Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda RAPD 2000 PRO XRD cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Burada D ortalama kristalit boyutunu, λ X-ışını radyasyonunun dalga boyunu, β yarı tepe genişliğini ve θ Bragg açısını temsil etmektedir. Tarama Hızı 0.02 o/s , tarama aralığı 15°-90°, X-Işını Tüpü Co (kV: 40kV mA: 30mA), dalgaboyu ise 1.790 Å olarak analiz gerçekleştirilmiştir.

4.5. Döngülü Voltametri (CV)

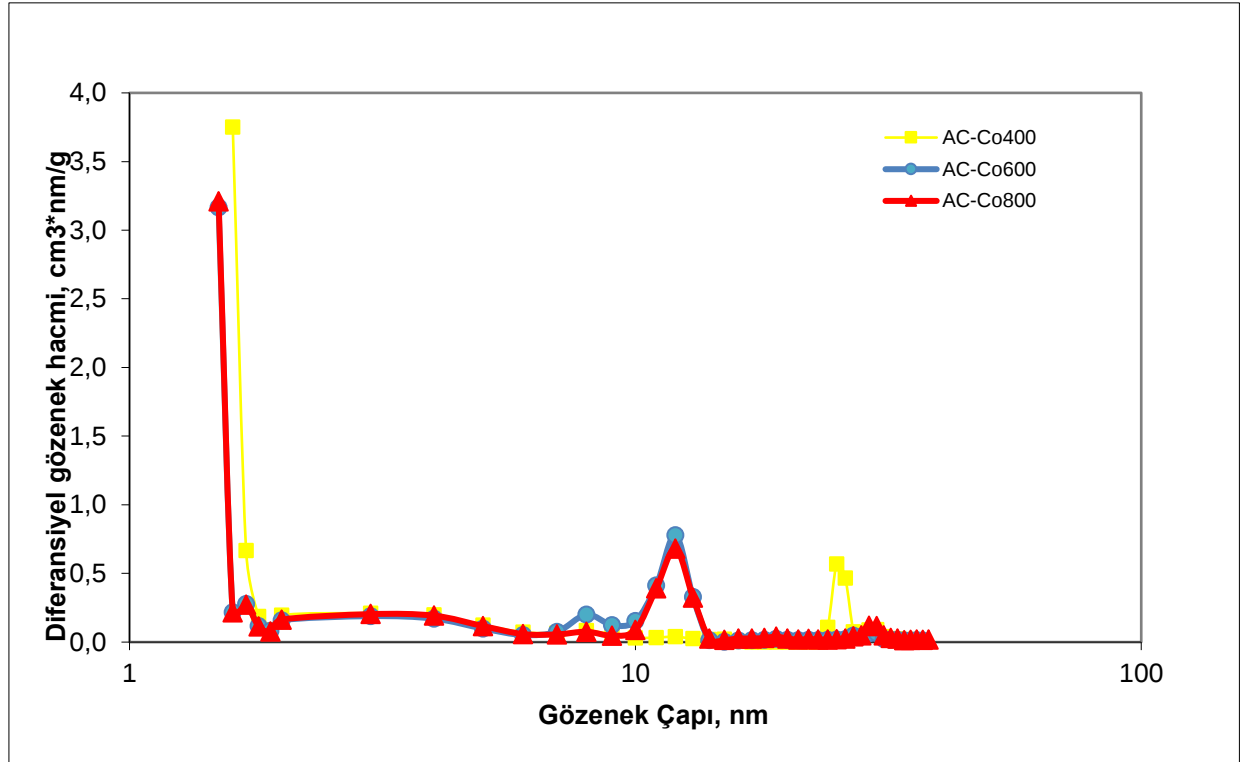
Sentezlenen numunelerin oksijen indirgeme tepkimesi aktivitesi, döngüsel voltametri (CV) ile incelenmiştir. Döngüsel voltametrimin amacı, bir katalizörle kaplı çalışma elektrotu yüzeyindeki potansiyelin bir fonksiyonu olarak indirgeme ve yükseltgenme tepkimelerini ve akım değişikliklerini izlemektir. Elektroaktif yüzey alanı, azot adsorpsiyonu yoluyla elde edilen toplam yüzey alanının aksine, yalnızca elektrokimyasal tepkimelere katkıda bulunan yüzey alanını tanımlar. Ölçümler, Pine marka model AFCBP1 bipotansiyostat ve üç elektrotlu odacıklı tepkime hücresi kullanılarak yapılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş bir kalomel elektrot (DKE, Hg/Hg₂Cl₂), karşı elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak camsı karbon üzerine kaplanmış katalizör filmi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu hazırlanırken 13 mg numune 200 µL nafyon çözeltisi (%5) ile karıştırılarak katalitik mürekkebe dönüştürülmüştür ve karışım pipet başlığı kullanılarak saat camı üzerinde homojenleştirilmiştir. Bu karışımdan 10 µL alınarak mikropipet yardımıyla camsı karbon üzerine çöktürülmüştür ve açık havada 20 dakika kurutularak elektrot üzerinde ince bir katalizör filmi elde edilmiştir. Çalışma elektrotu her ölçümden önce ve sonra alüminyum tozu ile temizlenmiştir. Elektrolit olarak 0,5M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. Ölçümden önce, çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 15 dakika boyunca elektrolitten azot gazı geçirilmiştir. Potansiyel tarama, 50 mV/s tarama hızında -0,2 V ile 1,0 V (önce ileri, sonra geri) arasında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, galvanometrenin her katalizör için mümkün olduğu kadar çok döngü gerçekleştirerek kararlı hale gelmesi için yapılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

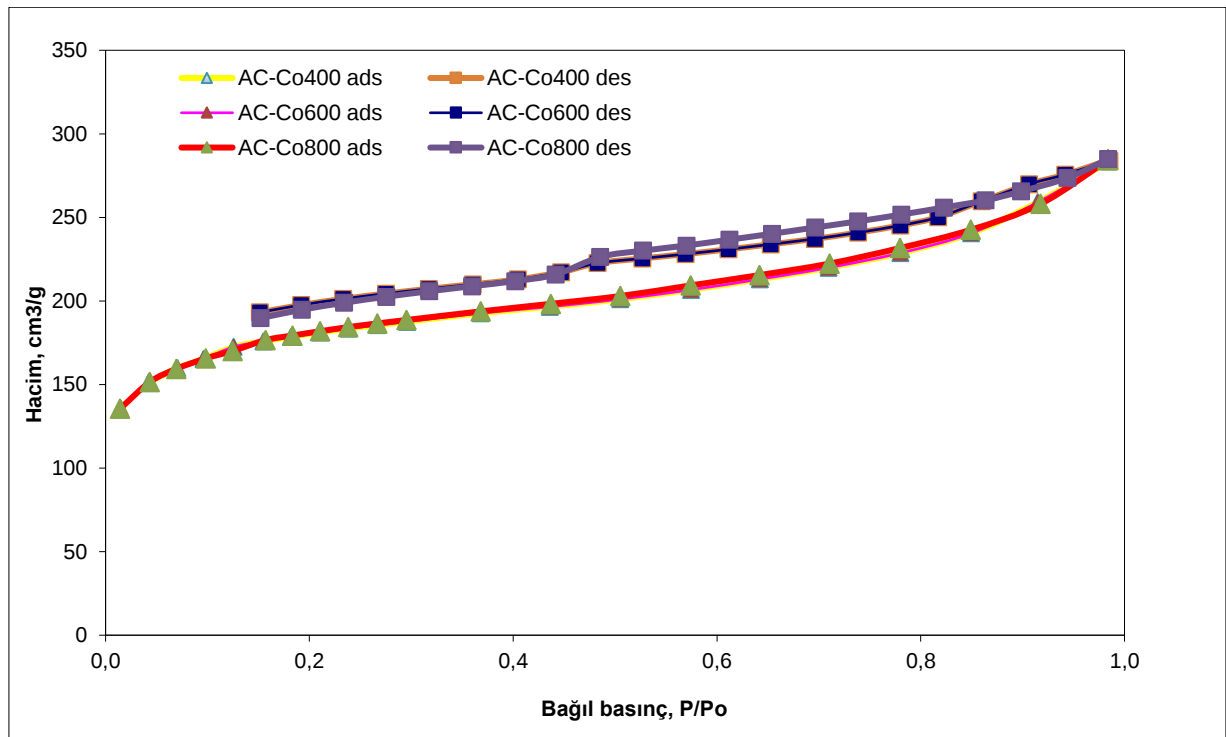
Yakıt hücrelerinde kullanılabilmesi amacıyla üretilmiş ve sıcaklık değişiminin etkisinin gözlenmesi için azot atmosferi altında kobalt katkılanmış aktif karbonlar sentezlenmiştir. Bu numuneler 400,600,800 derecelerdeki sıcaklıklarda sentezlenmiş ve sırasıyla AC-Co400, AC-Co600, AC-Co800 olarak adlandırılmışlardır.

5.1. Gözenek Boyut Dağılımı ve Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi

Sentezlenen numunelerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi çizildi ve BET yüzey alanları hesaplanmıştır. İzotermi tek başına gözenek boyutu hakkında yorum yapmak için yeterli olmadığından, daha detaylı bir açıklama için NLDFT yöntemleriyle elde edilen adsorpsiyon verilerine dayanarak gözenek boyutu dağılım grafikleri elde edilmiştir. Gözenek boyutu dağılımının istatistiksel yorumunu sağlamak amacıyla NLDFT yöntemiyle elde edilen adsorpsiyon verilerine dayalı olarak hesaplamalar yapılmış ve sayısal veriler tabloda verilmiştir. Bu grafiklerde numunelerin gözenekliliği, oranı ve yüzey alanı karşılaştırmalı olarak verilmekte ve bu veriler grafikte birlikte yorumlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda üretilen numunelerin diferansiyel gözenek boyut dağılımları Şekil 5.1’de ve adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.2’de verilmiştir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon yollarının birbirinden farklı olmasından dolayı histerisis gözlenmiştir. Adsorpsiyon-desorpsiyon deneyleri sonucunda Tip IV olarak adlandırılan izotermi elde edilmesi örneklerin ağırlıklı olarak mezogözenek yapıya sahip olması ile açıklanabilir.



Şekil 5.1. Numunelerin Diferansiyel Gözenek Boyut Dağılımı



Şekil 5.2. Numunelerin Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi

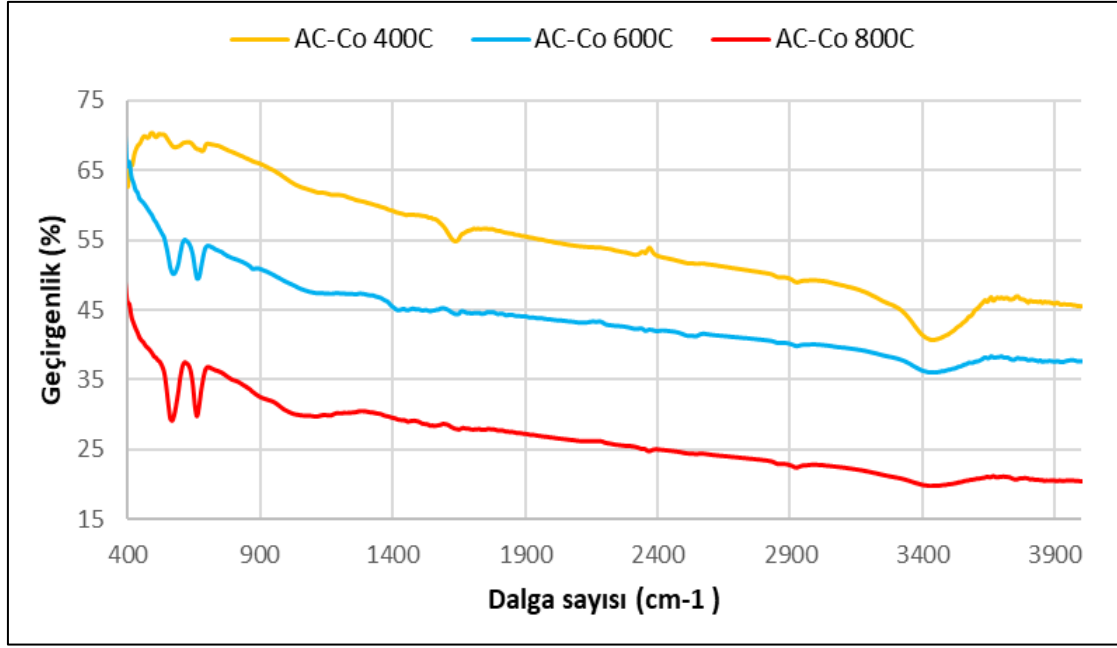
Şekiller incelendiğinde mikrogözenek hacim miktarı bakımından en yüksek değer AC-Co400 için bulunmuştur. Mezogözenek hacmi ise hem miktar hem de oransal AC-Co 800 örneğinde en yüksek değerdedir. Katkılama yapılmamış aktif karbon örneğimizle karşılaştırma yaptığımızda yüzey alanının düştüğünü görmekteyiz bu da bize katkılama işleminde kobaltın gözeneklere yüklendiğini göstermektedir. BET yüzey alanı AC-Co 400 örneği için en düşük, AC-Co 800 için en yüksek bulunmuştur. AC-Co 400 ila AC-Co 800 örneklerinin BET yüzey alanları birbirine çok uzak değildir.

Çizelge 5.1. Numunelerin BET analiz sonuçları

Örnek	BET yüzey alanı m ² /g	Toplam Gözenek Hacmi cm ³ /g	Vmik cm ³ /g	Vmik, %	Vmezo cm ³ /g	Vmezo %
T-AC	1539.00	1,527	0,467	39,890	1,060	60,110
AC-Co 400	586.281	0,434	0,193	44,470	0,241	55,529
AC-Co 600	587.203	0,416	0,175	42,144	0,241	57,855
AC-Co 800	591.462	0,412	0,169	41,019	0,243	58,980

5.2. FTIR Analizi

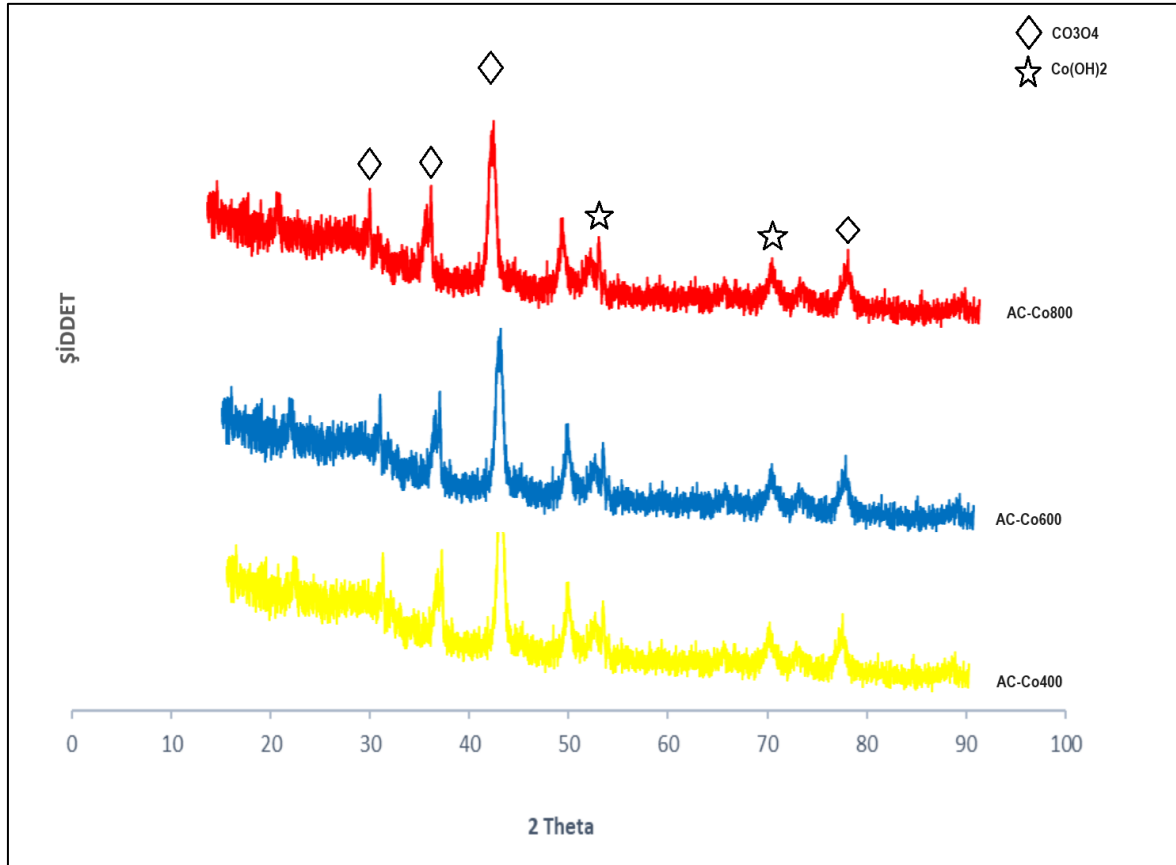
Numunelerin FTIR spektrumu Şekil 5.3'de gösterilmektedir. Tüm numuneler 3400-3600 cm⁻¹'de geniş bir absorpsiyon bandı göstermektedir; bu, oksijenli alkoller, fenol ve emilen sudan kaynaklanan -OH gruplarının varlığına işaret etmektedir. AC-Co 400'de 1650-1850 cm⁻¹ merkezli karboksilik gruplara denk gelen bir pik gözükmemektedir. (Latha ve Prema, 2018) Numunelerin FTIR spektrumu, 567 ve 661 cm⁻¹'de önemli emilim pikleri sergilemiştir. 567 cm⁻¹'deki emilim bandı, Co-O uzatma titreşim moduna (Estepa ve Daudon, 1997) atfedilmişken, 661 cm⁻¹ O-Co-O bağının köprüleme titreşimine atfedilmiştir (Wu ve Chen, 2003). Sıcaklığın artmasıyla beraber OH gruplarından kaynaklanan 3400-3600 cm⁻¹ 'deki ve karboksilik asit gruplarından kaynaklanan piklerin şiddeti azalırken, Co-O bağları geriliminden kaynaklanan piklerin şiddetinin arttığı gözlemlendi. Bu olay da sıcaklığın artması ile suyun yapıdan buharlaşarak uzaklaştırılması ve dolayısı ile kobalt yüzdesinin artışı işe açıklanabilir.



Şekil 5.3. Numunelerin FTIR spektrumları

5.3. XRD Analizi

XRD analizi kobalt nanoparçacıklarının karakterizasyonunda kullanılan önemli analiz yöntemlerinden biridir. Şekil 5.4’de numunelere ait XRD desenleri yer almaktadır. Bilindiği üzere Co_3O_4 kristal yapısına ait (220), (311), (400), yüzeylerine ait pikler 2 teta açısının 30.3° , 36.4° , 43° olduğu yerlerde gözlenmektedir (Varisli ve Kaykac, 2012). Ayrıca spektrumda $\text{Co}(\text{OH})_2$ yapısına ait (102), (103) yüzeylerine karşılık gelen pikler de gözlemlenmektedir (Chen ve Zhou, 2015). Bu nedenle ağırlıklı olarak yapıda Co_3O_4 olduğu görülse de spektrum desenlerinden yapıda birden fazla Co bileşiği olduğu anlaşılmaktadır. Bütün numunelerde benzer yapıda sonuçlar ve benzer dağılımlar gözlemlenmiştir.



Şekil 5.4. Numunelerin XRD deseni

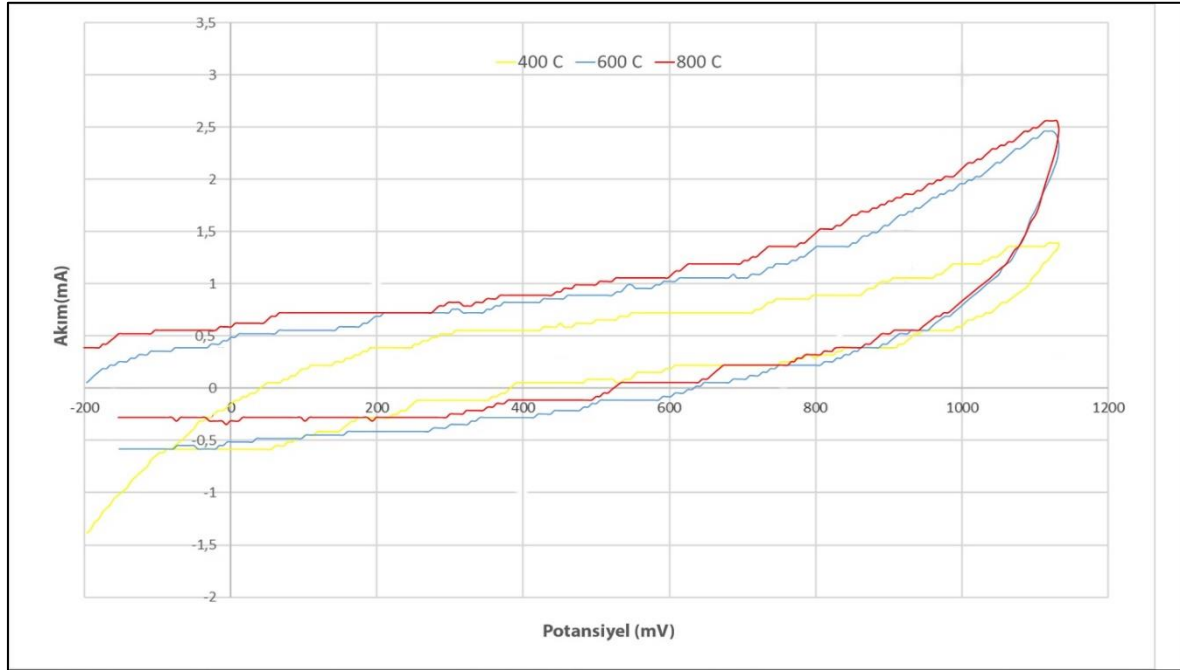
5.4. Döngülü voltametri (CV) ölçümleri ve Oksijen İndirgenme Tepkimesi Performansı

Döngülü voltametri analizinde, elektrokimyasal hücrenin potansiyeli belirli bir aralıkta ileri ve geri yönde taranarak, elektrottan geçen akım ölçülür. Bu yöntemle, hangi potansiyelde hangi elektrokimyasal olayların gerçekleştiği belirlenebilmektedir. Döngüsel voltametri, sentezlenen bir katalizörün aktivitesinin kullanıldığı bir sistem, ekipman veya prosesten bağımsız olarak ideal koşullar altında nasıl sonuçlar ürettiğini belirlemek için kullanılan bir analizdir. Bu analizde ileri ve geri taramalarda belirli potansiyel değerlerde belirli akımlar elde edilir. Sonuçlar doğrudan uygulanan potansiyeldeki tepkime hızına bağlı olduğundan, aynı potansiyeldeki performansın doğrudan göstergeleri olarak kabul edilir. Döngüsel voltametri geri yönlü katot taramasından elde edilen değerler, verilerin oluşturulmasında kullanılan performans ölçümlerinin temeli olarak kullanılır. RHE'ye (Referans Hidrojen Elektrodu) denk gelen potansiyel değer doygun kalomel elektrotta yaklaşık hesaplanarak kullanılmaktadır. (Güneş, 2015). Potansiyele denk gelen akımın katalizör kütlesine oranı katalizör kütle aktivitelerini belirler. Numunelerin indirgenmesinin pik katodik taramanın

orta potansiyel bölgesindeki geniş pikten anlayabiliriz bu da bize katalizör yüzeyindeki oksijen indirgenme tepkimesi (ORR) gerçekleşme potansiyeli ve elde edilen akımı gösterir. Bu ORR aktivitesi için ölçüttür. Numunelerin potansiyel taraması sonucu elde edilen voltamogramları Şekil 5.5 'de verilmiştir. Şekil 5.5'de de görüldüğü üzere sıcaklık artması ile ORR aktivitesinde değişiklik görülmüştür. Bu tez kapsamındaki döngülü voltametri analizi deneylerinden elde edilen sonuçlar, literatürdeki (Walter ve Kummer, 2012) benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, benzer CV şekilleri gözlemlendi. Bu benzerlik, söz konusu analiz yönteminin ve koşullarının genel olarak literatürde kabul gören yöntemlerle uyumlu olduğunu göstermektedir

Çizelge 5.2. Numunelerin ORR performansı

	AC-Co800	AC-Co600	AC-Co400
Akım Yoğunluğu(mA/cm ²)	2,68	2,63	1,36
Kütle Aktivitesi(mA/mg)	400	384,62	192,31



Şekil 5.5. Döngülü Voltametri Ölçümleri

Döngülü Voltametri Ölçümleri grafiği, 800°C'de üretilen numunenin en yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu gösteriyor. Tüm örneklerde, yüksek potansiyel değerlerinde akımın arttığı görülmektedir, bu da elektrokimyasal tepkimelerin arttığını gösterir. 400 °C'de üretilmiş numunenin, diğerlerine göre daha düşük akım değerlerine ve

daha düşük elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu görülmektedir. 600 °C'de üretilen numune ve 800 °C'de üretilen numune arasında elektrokimyasal aktivite açısından farklılık gözlenmektedir. 800 °C'de üretilen numunenin, daha yüksek akım değerlerine ulaşmış ve daha yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Genel olarak, CV verileri, katalizörün elektrokimyasal özelliklerinin, sentez sıcaklığından etkilendiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda, elektrokimyasal aktivitenin arttığı görülmektedir ki bu, BET ve XRD sonuçlarında görülen yüzey yapısı ve kobalt ilişkisinin ayrıca FTIR verileri tarafından gösterilen fonksiyonel grupların ve kobalt türlerinin varlığına bağlanabilir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kobalt aktif karbon katot katalizörünün hazırlanması ve karakterizasyonu, malzeme hazırlığından karakterizasyona kadar çeşitli adımları içeren özenli bir süreci içermiştir. Hazırlık aşaması, aktif karbon ve kobalt klorür heksahidrat içeren bir çözeltinin sülfürik asit kullanılarak indirgenmesini içermiştir. Azot atmosferi altında sodyum hidroksit damla damla eklenmesi, katalizöre manyetik özellikler kazandırması amaçlamıştır. Ardından, farklı sıcaklıklarda karbonizasyon-aktivasyon işlemi inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemeler BET yüzey alanı analizi, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı (XRD) ve döngülü voltametri (CV) kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir.

BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı analizleri sentezlenen örnekler arasında ilginç eğilimleri ortaya koymuştur. Tip IV olarak sınıflandırılan adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, mezogözeneklerin varlığını işaret etmiştir. NLDFT analizi, özellikle AC-Co400'de en yüksek mikrogözenek hacmini ve AC-Co800'de en yüksek mezogözenek hacmini göstermiştir. Ancak, BET yüzey alanı, AC-Co400'ün en düşük ve AC-Co800'ün en yüksek yüzey alanını göstermiştir. Bu bulgular, sentez sıcaklığının malzemelerin gözenekli yapısını ve potansiyel uygulamalarını önemli ölçüde etkilediğini düşündürmektedir.

FTIR analizi, özellikle $3400-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki hidroksil gruplarını gösteren piklerin varlığı oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığını ortaya koymuştur. Özellikle AC-Co400'de $1650-1850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, karboksilik gruplara işaret etmektedir. FTIR spektrumu ayrıca 567 cm^{-1} ve 661 cm^{-1} 'de emilim piklerini göstererek Co-O bağlarının varlığını doğrulamıştır.

XRD analizi, sentezlenen malzemelerin kristal yapılarına dair bilgi sağlamıştır. 36° ve 43° 2θ açılarındaki pikler, kobaltın (311) ve (400) yüzeylerine karşılık geldiği görülmüştür, bu da kobaltın aktif karbon matrisine başarılı bir şekilde dahil edildiğini doğrulamaktadır.

Döngülü voltametri ölçümleri, malzemelerin oksijen indirgeme tepkimesindeki elektrokimyasal performansını aydınlatmıştır. Voltamogramlar belirgin pikler göstermiş ve sıcaklığın artmasıyla birlikte oksijen indirgeme aktivitesindeki değişiklik, katalitik

performans üzerinde sıcaklığa bağı bir etkinin olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması ile akım yoğunluğunda ve kütle aktivitesinde artış görülmüştür.

Bu çalışma, sentezlenen numunelerin yakıt hücrelerinde kullanılabilirliğini değerlendirmek ve aktivasyon sıcaklığının performans üzerindeki etkilerini anlamak için bir temel sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar, kobalt katkılı aktif karbonların oksijen indirgeme tepkimesi aktivitesini artırabileceğini ve farklı sıcaklıklardaki sentezin malzeme özellikleri üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen kobalt katkılı aktif karbonların mikro yapıları, kimyasal grup bileşenleri ve elektrokatalitik aktiviteleri arasında farklılıklar belirlenmiştir. Bu bulgular göz önüne alındığında, proton membran yakıt hücreleri veya alkali yakıt hücreleri gibi yüksek akım yoğunluğu gerektiren yakıt hücreleri için uygun olmadığı gözlemlenip, mikrobiyal yakıt hücreleri gibi belirli uygulamalarda daha iyi performans için sentez koşullarının optimize edilmesi için değerli içgörüler sağlar.

KAYNAKLAR

- Balakrishnan P., Gurten Inal I., Cooksey E., Banford A., Aktas Z., Holmes M. S. (2017) Enhanced performance based on a hybrid cathode backing layer using a biomass derived activated carbon framework for methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, 251, 51–59.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoeckli, F. (1988) *Active Carbon*. Marcel Dekker, 482
- Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001) *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Behera M., Jana S. P., More T. T., Ghangrekar M. M. (2010) Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH, *Bioelectrochemistry*, 79, 228–233.
- Benziger, J., Promislow, K. S., Gasteiger, H. A. (2009). *Introduction to Fuel Cells: Electrochemistry and Materials* John Wiley & Sons.
- Brandon, N. (2016) *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization* Springer.
- Branine, M. (2005) *Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis*. Elsevier.
- Cullity, B. D., Stock, S. R. (2001) *Elements of X-ray diffraction* Prentice Hall.
- Chen, Y., Zhou, J., Mullarkey, D., O'Connell, R., Schmitt, W., Venkatesan, M., Coey, M., Zhang, H. (2015). Synthesis, characterization and magnetic properties of ultrafine Co₃O₄ octahedra. *AIP Advances*. 5.
- Dessie, Y. (2020) Review on manganese oxide based biocatalyst in microbial fuel cell: Nanocomposite approach, *Materials Science for Energy Technologies*. 3 136–149,
- Griffiths, P. R., De Haseth, J. A. (2007) *Fourier transform infrared spectrometry* John Wiley & Sons.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W. (1982) *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press.
- Hamid R.Y. (2008) Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview, *J. Power Sources* 180 683–694
- Huang, L., Logan, B. E. (2008) Electricity generation and treatment of paper mill wastewater using a microbial fuel cell. *Applied microbiology and biotechnology*, 80(2), 349-355.
- Karthick S. (2020) Bioelectricity generation in a microbial fuel cell using polypyrrole-molybdenum oxide composite as an effective cathode catalyst, *Fuel* 275
- Kim, J. R., Jung, S. H., Regan, J. M. (2007) Enrichment of microbial fuel cells with high-performing exoelectrogenic biocathodes. *Environmental Science & Technology*, 41(24), 8271–8276.

- Kim, J. R., Logan, B. E. (2011) Influence of catalysts in single-chamber microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 45(3), 1339–1344.
- Koo, B., Lee, S.-M., Oh, S.-E., Kim, E. J., Hwang, Y., Seo, D., Kim, J. Y., Kahng, Y. H., Lee, Y. W., Chung, S.-Y., Kim, S.-J., Park, J. H., Jung, S. P. (2019) Addition of reduced graphene oxide to an activated-carbon cathode increases electrical power generation of a microbial fuel cell by enhancing cathodic performance, *Electrochimica Acta* 297 613–622.
- Lambert, T.N. (2017) Understanding the Effects of Cationic Dopants on a-MnO₂ Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 2789–2797,
- Liang, B.L. (2020) Nitrogenous mesoporous carbon coated with Co/Cu nanoparticles modified activated carbon as air cathode catalyst for microbial fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 860
- Liang, B.L., Guo S., Zhao Y., Khan, I. U. (2020) Single iron atoms anchored on activated carbon as active centres for highly efficient oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cell, *Journal of Power Sources* 450
- Liang B.L. (2019) Nitrogen and phosphorus dual-doped carbon derived from chitosan: An excellent cathode catalyst in microbial fuel cell, *Chemical Engineer Journal* 358 1002–1011.
- Liew K.B. (2014) Non-Pt catalyst as oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review, *International Journal Of Hydrogen Energy* 39 4870–4883
- 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 & Technology*, 38(14), 4040–4046.
- Liu W. F. (2020) Cobalt–nitrogen–carbon nanotube co-implanted activated carbon as efficient cathodic oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 876
- Liu Y., Zhao, Y., Li, K., Wang, Z., Tian, P., Liu, D., Yang, T., Wang, J. (2018) Activated carbon derived from chitosan as air cathode catalyst for high performance in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 378 1–9
- Logan, B. E., Regan, J. M. (2006) Microbial fuel cells challenges and applications. *Environmental science & technology*, 40(17), 5172-5180.
- Logan, B. E. (2008). *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons.
- Logan, B. E., Rabaey, K. (2012) Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science*, 337(6095), 686–690
- Lu M. (2013) Manganese-polypyrrole-carbon nanotube, a new oxygen reduction catalyst for air-cathode microbial fuel cells, *Journal of Power Sources* 221 381–386

- Lua, A. C., Yang, T., Guo, J. (2004) Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 279–287
- Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. *Elsevier*.
- Mshoperi E. (2014) Application of carbon black and iron phthalocyanine composites in bioelectricity production at a brewery wastewater fed microbial fuel cell, *Electrochimica Acta*, 128, 311–317.
- Noori M.T. (2017) Enhancing performance of microbial fuel cell by using graphene supported V₂O₅-nanorod catalytic cathode, *Electrochimica Acta*, 228, 513–521.
- O'Hayre, R. P., Cha, S. W., Colella, W. G., Prinz, F. B. (2005) *Fuel Cell Fundamentals*. Wiley.
- Peera S.G. (2020) A review on carbon and non-precious metal based cathode catalysts in microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 3056–3089
- Rabaey, K., Verstraete, W. (2005) Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in biotechnology*, 23(6), 291-298.
- Ren, C., Li, K., Lv, C., Zhao, Y., Wang, J., Guo, S. (2019) Nanorod CoFe₂O₄ modified activated carbon as an efficient electrocatalyst to improve the performance of air cathode microbial fuel cell, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 840, 134–143.
- Rodríguez-Reinoso, F. (2002). Production and Uses of Activated Carbons. In *Carbo Materials for Advanced Technologies* (pp. 1–22). *Elsevier*.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P. (2013) Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. *Academic Press*.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B. (2017) Microbial Electrochemical Technologies. *Springer*
- Santoro, C., Kodali, M., Herrera, S., Serov, A. (2017). Oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225–244.
- Silveira G. (2020) Development, characterization and application of a low-cost single chamber microbial fuel cell based on hydraulic couplers. *Energy*, 208.
- Song X.R. (2019) Enhanced electricity generation and water pressure tolerance using carbon black-based sintered filtration air-cathodes in microbial fuel cell., *Chemical Engineering Journal*. 369, 652–659.
- Tian X.Y. (2020) Nitrogen-doped activated carbon as metal-free oxygen reduction catalyst for cost-effective rolling-pressed air-cathode in microbial fuel cells. *Fuel*, 223, 422–430.

- Varisli, D., Kaykac, N.G. (2012) CO_x Free Hydrogen Production Over Cobalt Incorporated Silicate Structured Mesoporous Catalysts, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 127, 389-98.
- Walter, C. (2012) Using a Dual Plasma Process to Produce Cobalt-Polypyrrole Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 159.
- Wang, A., Ren, N., Shi, Y., Lee, D.-J., Chang, J.-S. (2015) Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable Energy*, 76, 885–896.
- Wang X.J. (2020) Enhancing oxygen reduction reaction by using metal-free nitrogen-doped carbon black as cathode catalysts in microbial fuel cells treating wastewater. *Environ.*
- Wang Z.L. (2017) The influence and mechanism of different acid treatment to activated carbon used as air-breathing cathode catalyst of microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, 246, 830–840.
- Wu J. (2019) Phosphorus-doped hierarchical porous carbon as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 12941–12951.
- Yağmur E., Turkoglu S., Banforda A, Aktaş Z. (2017) The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 149, 1109-1117.
- Yang W.L. (2020) Simultaneously enhancing power density and coulombic efficiency with a hydrophobic Fe—N₄/activated carbon air cathode for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*.
- Yang W.L. (2020) Low-cost Fe—N—C catalyst derived from Fe (III)-chitosan hydrogel to enhance power production in microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 380.
- Yong Y. (2010) Polypyrrole/carbon black composite as a novel oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 3490–3493.
- Yuan H.Y. (2016) Oxygen reduction reaction catalysts used in microbial fuel cells for energy-efficient wastewater treatment: a review. *Materials Horizons*. 3, 383–401.
- Zhang S. (2018) Metal organic framework-derived Co₃O₄/NiCo₂O₄ double-shelled nanocage modified activated carbon air-cathode for improving power generation in microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 396, 355–362.



Gazili olmak ayrıcalıktır