



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Mikrobiyal Yakıt Pilleri için Kompozit Membran Geliştirilmesi

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MUSTAFA AKEL**

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ**

**ÇANAKKALE – 2023**



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**Mikrobiyal Yakıt Pilleri için Kompozit Membran Geliştirilmesi**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA AKEL

Tez Danışmanı

Doç. Dr. FİLİZ UĞUR NİGİZ

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi kurumu tarafından desteklenmiştir.

Proje No:4338

ÇANAKKALE – 2023



**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

Mustafa Akel tarafından Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz yönetiminde hazırlanan ve 31/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan ‘**Mikrobiyal yakıt pilleri için kompozit membran geliştirilmesi**’ başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr .Filiz Uğur Nigiz

(Danışman)

Prof. Dr. Sermet Koyuncu

Doç.Dr. Derya Ünlü

**İmza**

.....

.....

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 31/08/2023

.....

Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

../../2023

## ETİK BEYAN SAYFASI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim 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 kayıplarımı kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Mustafa Akel

31/08/2023

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Mikrobiyal yakıt pillerinin yaygın ve etkin bir biçimde kullanılması, oluşumda mevcut bulunan bölümlerinin geliştirilmesi ve uygun maliyetlere düşürülmesi sağlanacaktır. ‘Mikrobiyal yakıt pilleri için kompozit membran geliştirilmesi’ adlı tez çalışmasında yakıt pilinin en önemli bölümlerinden membran kısmına yoğunlaşarak hidrojen geçişlerinin en verimli şekilde taşınması sağlanacaktır. Bu çok yönlü fayda sağlayacak çalışmamızda hidrojen enerjisinin de yaygınlaştırılıp verimli kullanılmasında da önem arz edecektir. Hazırlanan çalışmada, bu alanda ihtiyaç duyulan bilgiler uygulamalı örnekler ile aktarmaya çalışıldı.

Yüksek Lisans eğitimim ve tez çalışması sürecinde, desteğini aldığım değerli danışmanım, tecrübesini ve bilgisini benden esirgemeyen Prof. Dr. Sermet Koyuncu’ya Doç. Dr. Derya Ünlü’ye danışmanlığımı yürüten Doç.Dr. Filiz Uğur Nigiz’e ve ders arkadaşım Y.Müh.Ayşenur Katırcı’ya Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına ve ayrıca desteğini her zaman hissettiğim, eşim Zeliha Akel’e teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa Akel  
Çanakkale / Ağustos / 2023

## ÖZET

### Mikrobiyal Yakıt Pilleri için Kompozit Membran Geliştirilmesi

Mustafa Akel

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Filiz Uğur Nigiz

31/08/2023, 57

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında Mikrobiyal Yakıt Pilleri sistemleri güncel bir bakış açısı olarak ortaya çıkmaktadır. Hem elektrik üretimi sağlarken hem de atık su arıtımında kullanılmaktadır. Mikrobiyal Yakıt Pillerinin tasarımında kullanılan birçok materyaller bulunmaktadır. Bu materyallerin kullanımında oluşan performans ve maliyet yaygınlaşmasında negatif yönde etkisi olmaktadır. Bu sistemde ortaya çıkan, büyük ölçüde MYP sistemlerinin en mühim bileşeni olan membranlara ve seçici geçirgenliğine bağlıdır. MYP sistemlerinde en fazla önem kazanan membran, Dupont firması tarafından üretilen Nafyon membranıdır. Nafyon membran, pahalı ve MYP sistemlerinin performansını düşürecek kısıtlamaları bulunduğundan, Nafyon veya modifikasyonla nafyon membranlarına başka bir seçenek olabilecek yüksek seçici geçirgenliğe ve ucuz membran üretimi üzerine önem verilmiştir.

Bu tez çalışmasında, bakır ve zirkonyum temelli metal organik kafesler (MOF) üretilerek, poliviniliden florür temelli gözenekli membranlara katılarak MYP sisteminde kullanılmış ve performansı incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Mikrobiyal Yakıt Pilleri, Membran, Elektrik enerjisi, Hidrojen, MOF

## ABSTRACT

### Development of Composite Membrane for Microbial Fuel Cells

Mustafa Akel

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Chemical Engineering Department Master's Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Filiz Ugur Nigiz

31/08/2023, 57

Among renewable energy sources, Microbial Fuel Cell systems are emerging as a current perspective. It is used both for electricity generation and wastewater treatment. There are many materials used in the design of Microbial Fuel Cells. The performance and cost incurred in the use of these materials have a negative impact on their widespread use. The performance and the cost of this system depends on the membranes and selective permeability, which is the most important component of the MFC systems. The most known membrane in MFC systems is the Nafion membrane produced by Dupont. Since Nafion membrane is expensive and has limitations that will reduce the performance of MFC systems, the production of high selective permeability and affordable membranes has gaining importance.

In this thesis study, copper and zirconium-based metal organic cages (MOF) were produced and incorporated into polyvinylidene fluoride-based porous membranes and used in the MYP system and their performance was examined.

**Keywords:** Membrane technologies, Microbial fuel cells, Electric energy, Hydrogen, MOF

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
TABLolar DİZİNİ .....	xiv

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1

## İKİNCİ BÖLÜM

### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

4

2.1. Mikrobiyal Yakıt Pilleri Tanımı.....	4
2.2. Mikrobiyal Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi.....	4
2.3. Mikrobiyal Yakıt Pilleri ile Yapılan Diğer Çalışmalar .....	5
2.4. Literatürde Mikrobiyal Yakıt Pilleri Kullanılan Malzemeler.....	6
2.4.1 Anot tüpü için gerekli materyaller .....	7
2.4.2 Katot tüpü için gerekli materyaller .....	8
2.4.3 Anot ve katot tüpünü ayırmak için kullanılan yöntemler .....	9
2.4.4 Tuz köprüleri.....	9
2.4.6 Proton değişim membranı.....	9
2.4.7 Nafyon Modifiye Membranlar.....	9
2.4.8 PVDF temelli membranlar .....	11
2.4.9 Katyon değişim membranı.....	12
2.4.10 Anyon değişim membranı.....	12
2.4.11 Bipolar membran.....	13



2.4.12 Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri.....	14
2.4.13 Aktif Karbon.....	15
2.4.14 Zeolitler.....	15
2.4.15 Metal organik kafesler (MOF).....	16
2.5 Mikrobiyal Yakıt Pilleri Tipleri.....	17
2.5.1 İki bölmeli MYP.....	17
2.5.2 Tek bölmeli MYP.....	18
2.6 Mikrobiyal Yakıt Pillerinin Performans Değişkenleri.....	19
2.6.1 Voltaj Oluşumu.....	19
2.6.2 Güç üretimi .....	20
2.7 Mikrobiyal Yakıt Pilleri Performansını Etkileyen Unsurlar.....	21
2.7.1 Dizayn unsurları.....	22
2.7.2 Mikrobiyal Yakıt Pillerinin Çalıştırma Unsurları.....	22

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM MATERYAL VE YÖNTEM

23

3. Malzeme ve Metod.....	23
3.1. Kullanılan malzemeler.....	23
3.1.1. H tipi reaktör.....	23
3.1.2 Karbon Granül.....	24
3.1.3 Bakır tel.....	24
3.1.4 Substrat (Hayvansal atık).....	25
3.1.5 Direnç.....	25
3.1.6 Multimetre.....	26
3.1.7 Manyetik karıştırıcı.....	26
3.1.8 Etüv .....	27
3.1.9 Mikroskop .....	27
3.1.10 Ultrasonik karıştırıcı .....	28
3.1.11 Membran için kullanılan kimyasal malzemeler.....	28
3.2 MYP kullanılan metot.....	29
3.2.1 Substrat (hayvansal atık) uygulanan ön işlem.....	29
3.2.2 MYP Tasarımı.....	30
3.3 Membran Hazırlanışı .....	30

3.3.1 Cu katkılı MOF sentezi.....	30
3.3.2 Zr katkılı MOF sentezi.....	32
3.3.3 Cu ve Zr- MOF katkılı PVDF-PVP membranların hazırlanması.....	32

**DÖRDÜNCÜ BÖLÜM**  
**ARAŞTIRMA BULGULARI** 34

4.1 Karakterisasyon testleri.....	34
4.1.1 Mikroskop ile yüzey analizi .....	35
4.1.2 Sem analizi .....	36
4.1.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları	37
4.1.4 Mekanik Testi.....	39
4.1.5 Şişme testi.....	43
4.1.6 Katyon değer testi.....	45
4.2 MYP açık devre voltaj analizi.....	47

**BEŞİNCİ BÖLÜM**  
**SONUÇ ve ÖNERİLER** 51

SONUÇLAR.....	51
KAYNAKÇA.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	I

## SİMGELER VE KISALTMALAR

\$	Dolar
A	Akım
Å	Angstrom
AAN	Anot elektrotunun yüzey alanı
ADM	Anyon değişim membranı
ADV	Açık devre voltajı
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum oksit
B.subtilis	Bacillus subtilis
BPM	Bipolar değişim membranı
CEC	Katyon değişim testi
Cmax	Teorik maksimum coulomb
Cu	Bakır
CV	Coulomb verimi
DMA	Dimedilamin
DMF	N, N-dimetilformamid asit
Ec	Coulomb verimi
Emf	Elektro motor kuvveti
GY	Güç yoğunluğu
KDM	Katyon değişim membranı
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyaç
MA	Molekül ağırlığı
Md	Kuru kütle (g)
MD	Membran distilasyon
mg	Mili gram
MOF	Metal Organik Kafes
MP	PVA borosilikat
MPN	PVA-Nafyon-borosilikat
Ms	Şişmiş kütle (g)
mV	Milivolt
mW	Mili watt

MYP	Mikrobiyal yakıt pilleri
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
NaCl	Sodyum klorür
NOH	Sodyumhidroksit
°C	Derece Celcius
PBI	Polibenzimidazol
PDA	Alana bağlı güç yoğunluğu
PDM	Proton değişim membranı
PDV	Hacime bağlı güç yoğunluğu
PEEK	Poliaril eter eter keton
PEM	Proton değişim membranı
PES	Polieter sülfon
PS	Polisülfon
Pt	Platin
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil Klorür
PVDF	Polivinilidenflorit
PVP	Polivinilprolidon
R	Direnç
R <sub>dış</sub>	Dış direnç Ohm
S	Substrat miktarı
SBA-15	Mezo özenekli silika
SO <sub>3</sub> H	Kükürt trioksit hidroksit
SPEEK	Sülfolanmış polieter eter keton
Şd	Şişme testi
V	Volt
W	Watt
Y	Anot bölmesinin hacmi
Ω (Ohm)	Direnç simgesi

## ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Mikrobiyal Yakıt Pillerinin gösterimi.....	4
Şekil 2	MYP'lerde Anot Olarak Kullanılan Karbon Materyaller.....	8
Şekil 3	PVDF Su banyosu ile kesit görüntüsü.....	12
Şekil 4	KDM, ADM ve BPM iyon transfer işleyişleri.....	13
Şekil 5	Gözenekli yapıların sınıflandırılması.....	14
Şekil 6	a) Zeolit yapısının bir bölümü ve b) Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü.....	15
Şekil 7	Metal-organik çerçevelerin metal iyonları veya organik bağlayıcı kümeler tarafından oluştuğunu gösteren şekiller.....	16
Şekil 8	Zirkonyum(IV) iyonları içeren MOF yapılarından örnekler.....	18
Şekil 9	İki Bölmeli MYP Sistemi.....	18
Şekil 10	Tek Bölmeli MYP Sistemleri.....	18
Şekil 11	Atıklar ve şehir suyu arıtma sistemleri .....	22
Şekil 12	100 mL'lik H tipi reaktör .....	23
Şekil 13	Yüzeyi karbon granüllerle kaplı anot elektrotu.....	24
Şekil 14	Bakır tel (katot elektrotu).....	24
Şekil 15	Hayvansal atık.....	25
Şekil 16	Direnç (1k $\Omega$ ,10k $\Omega$ ,100 $\Omega$ ayarlanmış).....	25
Şekil 17	Multi metre.....	26
Şekil 18	Manyetik karıştırıcı.....	26
Şekil 19	Etüv.....	27
Şekil 20	Mikroskop.....	27
Şekil 21	Ultrasonik karıştırıcı.....	28

<b>Şekil 22</b>	Beslenmiş Substrat.....	29
<b>Şekil 23</b>	İki bölmeli MYP Sistemi.....	30
<b>Şekil 24</b>	Cu-BDC MOF sentezi.....	31
<b>Şekil 25</b>	Cu Mof katkılı membran.....	33
<b>Şekil 26</b>	%3 Cu-Mof membranlarının yüzey görüntüsü.....	35
<b>Şekil 27</b>	Membran içinde Cu - MOF dağılımı.....	36
<b>Şekil 28</b>	Zr-MOF (a) ve %3 Zr-MOF katkılı membranın kesit SEM görüntüsü (b ve c).....	37
<b>Şekil 29</b>	Saf ve %3 Cu-MOF katkılı membranların FTIR analiz grafiği...	38
<b>Şekil 30</b>	Zr-MOF katkılı ve saf membranların FTIR analiz grafikleri.....	39
<b>Şekil 31</b>	Cu-MOF katkılı ve saf membranların mekanik testleri.....	40
<b>Şekil 32</b>	Zr-MOF katkılı ve saf membranların mekanik testleri.....	41
<b>Şekil 33</b>	Cu –MOF katkılı ve saf membranların şişme testi sonuçları.....	44
<b>Şekil 34</b>	Zr-MOF katkılı ve saf membranların şişme testi sonuçları.....	44
<b>Şekil 35</b>	Cu-MOF katkılı ve saf membranların KDK değerleri.....	45
<b>Şekil 36</b>	Zr-MOF katkılı ve saf membranların KDK değerleri.....	46
<b>Şekil 37</b>	MYP açık devre voltaj grafiği.....	47
<b>Şekil 38</b>	Zr-MOF katkısının hücre voltaj değerlerine etkisi.....	48
<b>Şekil 39</b>	Cu-MOF katkısının hücre voltaj değerlerine etkisi.....	49
<b>Şekil 40</b>	Yaşanılan olumsuzluklara örnekler.....	52

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo.1</b>	Cr <sup>+6</sup> gideriminde PEM ve BPM karşılaştırılması.....	14
<b>Tablo.2</b>	Redoks Tepkimelerin Potansiyelleri.....	20
<b>Tablo.3</b>	Karakterizasyon testleri.....	34
<b>Tablo.4</b>	Cu –MOF katkısının membranın mekanik dayanıma etkisi....	42
<b>Tablo.5</b>	Zr –MOF katkısının membranın mekanik dayanıma etkisi.....	42
<b>Tablo.6</b>	Membranların karşılaştırılması (1000 ohm).....	50

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

Günümüzde Dünya nüfusu yaklaşık 8 milyarı bulmaktadır. Hızla artan nüfus sonucunda sanayi, konut, araçlar gibi birçok alanda enerji ihtiyacı oluşmaktadır. Bu ihtiyaca cevap verebilmek ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin artmasında önemli bir faktördür. Yenilenemez enerji kaynakları olan kömür, petrol ve doğalgaz gibi geri dönüşümü olmayan enerji kaynaklarının kullanılması sonucuna bağlı hammadde kaynakların azalması ve enerji oluşumu aşamasında doğaya salınan zararlı emisyonların çevreye negatif etkisinden dolayı yenilenebilir temiz enerji kaynaklarının bulunması zorunlu ihtiyaç görülmüştür. Bu yenilenebilir enerji kaynakları arasında yeni bir sistem olarak görülen Mikrobiyal Yakıt Pilleri (MYP) sistemleridir. MYP'ler doğal geri dönüşümü mümkün kimyasal enerjiyi organizmalar ile metabolik faaliyetleri sonucu arada başka sistem olmadan elektrik enerjisine dönüştüren yapılardır. Bu sistem hakkında birçok deney ve makale ile çalışma yapılmaktadır. MYP sistemleri yenilenebilir temiz ve doğa dostu bir enerji sunmaktadır. MYP'ler ile ilgili yapılan çalışmalar ilk olarak kirlenmiş su arıtımı ve elektrik üretimi olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda birçok bilim insanı, MYP'lerden üretilen elektrik enerjisinin diğer sistemlere göre verimi düşüktür. Bu sebepten dolayı MYP'ler üzerinde araştırmalar devam etmektedir. MYP teknolojileri yeni bir teknoloji olmasından dolayı laboratuvar aşamasındadır. Bu teknolojilerin genel olarak karşılaşıldığı sorunlar aşağıda belirtilmiştir:

- Membranların seçici geçirgenlik performansı,
- Verimin düşük olması,
- Laboratuvar çalışmalarından ileri geçip ticarileşememesi.



Elektrik üretmek için mikroplardan yararlanma fikri tasarlandı ve 1911 yılında Potter'a atfedildi ancak 'hayvan elektriği' kavramının geçmişi 18. yüzyıla kadar uzanmaktadır. Galvani kurbağa bacakları ile deney yaparken daha ileri kavramlar ve pratik gelişmeler araştırılmıştır. Cohen'in 1931'deki 35 V kurulumu, Karube ve arkadaşlarının 60'lardaki katalizör araştırmaları ve Bennetto ve arkadaşlarının daha yakın zamanda 80-90'larda sentetik araçlar üzerindeki çalışmaları "analitik MYP" olarak adlandırılmış geliştirilip halen bugüne kadar kullanılmaktadır. Bu ilk örneklerden itibaren, bu konularda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Elektron transfer mekanizmalarının anlaşılması, geliştirilmesi verimli biyo-elektrokatalitik ara yüzlerin geliştirilmesi , düşük maliyetli ve dayanıklı elektrot malzemeleri hali hazırda başarılmıştır. Ancak yine de iyileştirme için geniş bir alan vardır. MYP'lerin sanayileşmesine ulaşmadan önce yapılması gereken vardır. Çünkü MYP alanında hala çözülememiş çok sayıda zorluk bulunmaktadır. Bazı girişimler rapor edilmiş olsa da, gerçek ortamlarda başarılı bir şekilde konuşlandırılmıştır. Anotta başlayarak sentetik substratlar ile kayda değer bir ilerleme kaydedilmiştir. Grove'un deneyleri sonucunda Francis Bacon ilk başarılı alkali elektrolitli hidrojen-oksijen yakıt hücresi ve 1959 yılında pratik 5 kW'lık bir sistem geliştirmiştir. Yakıt hücreleri alanındaki gelişmeler sonraki yıllarda da elde edilmiştir. NASA'nın yanı sıra ulusal ajansların ve araçların katılımı üreticileri tarafından geliştirilmiştir. Genellikle çeşitli yakıt hücreleri kullanılan elektrolitin işlevine göre sınıflandır ve geliştirildi (polimerik membran, seramik, sıvı elektrolit). Kullanılan elektrolit ve elektrot çalışma sıcaklığını belirler. Tüm yakıt hücresi türlerinin avantajları ve dezavantajları vardır. Katı oksit yakıtın yüksek çalışma sıcaklığı hücreleri yakıt hücreleri için bir sınırdır ve yavaş başlatma sürelerine neden olur ancak değerli metal katalizörlere ihtiyaç duymaz, böylece maliyeti düşürür. Bu düşük sıcaklıkta proton değişim membranlı yakıt hücreleri genellikle 60°C-110°C aralığındaki sıcaklıklarda çalışır. Bu nispeten düşük sıcaklık, kinetik etkiyi iyileştirmek için yeterlidir. Bozulma olayları meydana gelmeden süreçleri bununla birlikte, anotta H<sub>2</sub> ayrışma hızını arttırmak ve daha büyük ölçüde, anotta H<sub>2</sub> çözünmesini hızlandırmak için katalizör olarak değerli metaller ihtiyacı vardır. Üretilen kararlı ara ürün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin ayrışması iki aşamalı O<sub>2</sub> indirgeme reaksiyonu sırasında katot bu değerli metal katalizörlerin değiştirilmesi bugüne kadar hala bir zorluktur ( Diaz vd., 2017).

Yeni bir bakış açısı ile bakteri türlerinin anoda doğrudan olarak elektron aktarımının gerçekleşmesiyle olmuştur (Chaudhuri, vd., 2003). Bu keşif sayesinde doğal atıklardan enerji üretimi için Mikrobiyal Yakıt pillerinin kullanılması sağlanmıştır. (Rinaldi, 2008). 20.yüzyılın başlarında gerçekleştirilen çalışmalarda MYP'lerin hafif kirli suyun arıtılması yanında enerji üretiminin elde edilmesi ortaya konmuştur (Liu, 2010). Mikrobiyal Yakıt Pillerinin öncüsü olarak kabul edilen Bruce Logan tarafından ilk küçük ölçekli MYP reaktörü geliştirilmiş ve yararlı organizmaların farklı substratlar ile beslenerek elektrik sentezlendiğini göstermiştir (Logan, 2008).

Son zamanlarda Mikrobiyal Yakıt Pillerinin PVDF nanolifleri kompozit membranlarının katı hal elektrolitleri olarak iyi performans gösterdiği gösterilmiştir. Örneğin, plastik kristal N-metil-N-etilpirolidinyum-tetrafloroborat PVDF nanolif kompozitleri, yığın plastik kristalinkine kıyasla gelişmiş iletkenliğin yanı sıra mükemmel termal, mekanik ve elektrokimyasal kararlılık sergileyebilir. Aynı plastik kristal ve polimere dayanan kompozit nanolifler, birlikte elektro eğirme yoluyla da hazırlanabilir ve bu kompozitlerin artan iyonik iletkenliği, bataryalar için katı hal elektrolitleri olarak kullanılmaları açısından faydalıdır. (Diaz vd., 2017)

## İKİNCİ BÖLÜM

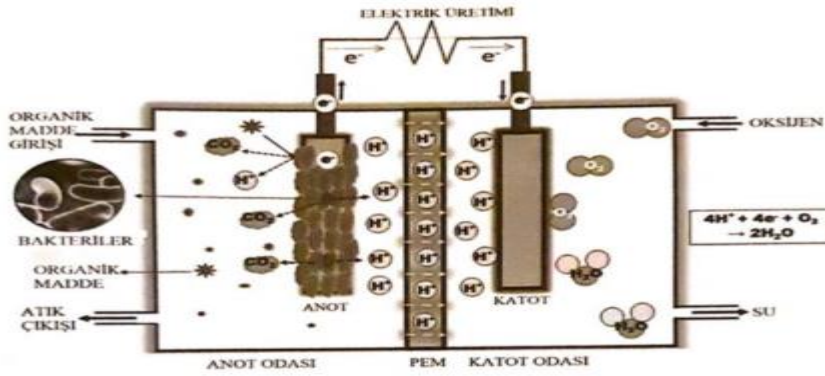
### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1 Mikrobiyal Yakıt Pilleri Tanımı

Mikrobiyal yakıt pillerinin (MYP) hayvansal atıkların içinde veya başka atıklar içinde bulunan bakterilerin etkileşimi sonucu doğrudan substratları parçalamak için ve kendileri için gerekli olan enerji sağlamak için başlattığı kimyasal olay sonucu ortaya çıkan enerji ile elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir.

#### 2.2 Mikrobiyal Yakıt Pilleri Çalışma Prensibi

Mikrobiyal yakıt pilleri üç yapıda oluşur. Bunlar oksijensiz anot bölgesi, oksijenli katot bölgesi ve seçici geçirgen yapı olan membrandır. Pozitif yükü yani artı yükleri anottan katoda geçişini sağlayan seçici geçirgenler ile ayrılmıştır. Şekil 1’de gösterilen MYP’nin çalışma prensibi, anot bölgesinde bulunan yaralı organizmaları doğal madde gibi besinler maddesinin oksidasyonunu gerçekleştirirler ve bunun sonucunda artı ve eksi iyonlar üretirler. Hidrojenler bir seçici geçirgen vasıtasıyla ayrılır ve katoda geçerken, eksi yükler anot bölgesindeki medyatörlerin yüzeyine tutunur ve dış bir devre elemanı ile katoda iletilirler ( Çek.N, 2020).



Şekil 1. Mikrobiyal Yakıt Pillerinin gösterimi ( Çek.N, 2020).

Katot bölgesinde bir elektron medyatörü bulunması halinde anot bölgesinde bulunan negatif yükler seçici geçirgen membran aracılığı ile katoda doğru geçer. Burada hidrojen ve oksijenin birleşmesi sonucu H<sub>2</sub>O oluşur. Anottan seçici geçirgen aracılığı ile geçen artı yüklü H<sup>+</sup> (proton) 'lar katotta tüketildiği için, anottan katoda daimi olarak H<sup>+</sup> (proton) geçişi sağlanarak sürekli enerji sağlanmış olur. Anottan katoda geçen eksi yüklerin devamlılığı sağlandıktan ve devreye bir direnç takıldıktan sonra üretilen elektrik aktif olarak kullanılabilir hale geçer. Elektrik üretiminin gerçekleşmesi için anot bölgesinde organizmaların besileri parçalayıp koloni kurmaları için tutunacak yüzeyleri olmalıdır (Çek.N , 2020).

### **2.3 Mikrobiyal Yakıt Pilleri ile Yapılan Diğer Çalışmalar**

MYP sisteminin temiz enerji sektöründe yeni bir sistem olmasından ve veriminin artırılması gerekmektedir. MYP üzerinde yapılan deneysel çalışmalar geliştirilmesi yönünde yapılmaktadır. MYP sistemi yapılan önceki çalışmalar aşağıda örnek olarak verilmiştir;

Rozendal vd. 2006 yılında gerçekleştirdiği MYP çalışmasında asetati örnek bileşik olarak kullanmışlardır. Kullanılan MYP çift bölmeli olup anotta, disk halinde karbon keçe, katotta ise platin kaplı disk halinde titanyum elektrotlar kullanmışlardır. 24 saatlik deney süresinde 2 mm asetati organizmaların tüketeceği besi olarak kullanıldığı çalışmada %53 ± 3 verimle 0,02 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> reaktör hidrojen oluşmuştur. Yapılan deneysel çalışma verimin az olması, hidrojenin katot bölümünden kaçakların sebep olduğu ve katotta oluşan sentezler sonucu yüksek potansiyelde oluşacağını bildirilmiştir (Rozendal vd., 2008).

Rozendal vd. 2008 yılında yaptığı deneyde ise bir bölmeli MYP kullanarak anyon değiştirici seçici geçirgen ve kation değiştirici membranın MYP üzerindeki etkisini gözlemlemişlerdir.

Çalışmanın sonucunda ise hidrojen gazı miktarı %22 verimle, 0.99 V uygulama geriliminde 0,29 H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> reaktör olarak tespit edilmiş ve çift membran arasında verim açısından benzeşmeler görülmüştür (Rozendal vd., 2008).

Liu vd. 2010 yılında yaptığı çalışmada MYP'lerde katot bölmesinde elektrot olarak kullanılan Platin yerine maliyet bakımından çok daha ucuz olan paslanmaz bakır örgü kullanmışlardır. Kullanılan malzemenin performansının Pt ile benzer verimde olacağı ortaya konulmuştur (Liu vd., 2010).

Zhang vd. 2012 yılında gerçekleştirdiği deneyde katot elektrotlar üzerinde Platin katalizörü yerine nikel-bakır gibi farklı metal alaşımlar kullanarak verimleri gözlemlemiştir. (Zhang vd., 2012).

#### **2.4 Literatürde Mikrobiyal Yakıt Pilleri Kullanılan Malzemeler**

MYP'ler her ne kadar üç bölüm olduğu teorik olarak bilinse de bir bütün sistemlerdir. Bu neden dolayı MYP sistemlerinde verimlilik çok önemlidir. Bunun için kullanılan malzemelerin korozyon tutmaması, oluşan yüklerin aktarımı için iyon iletkenlik katsayısının yüksek olması, anot bölümünde oluşan biyofilmler içindeki yararlı mikro organizmaların anot elektron alıcıları tutunabilmesi önemli konulardır (Rinaldi vd., 2008).

Yakıt pillerinde kullanılan malzemelerin en önemli malzemelerinden biri ise membrandır. Membran geçirgenliği seçici ve yüksek olmalıdır. Anot bölümünde açığa çıkan protonların yani hidrojenlerin katot bölümüne geçişi istenmektedir. Bunun için gözenek yapılarının çok iyi ayarlanmış olması gerekmektedir. Membran yapımında kullanılan gözenekleri hidrojen çapları ile benzer olması verimi arttıracaktır (Chaudhuri vd., 2003)

## 2.4.1 Anot Tüpü için Gerekli Materyaller

Anot elektrot olarak kullanılan malzemeler, elektronlar arasındaki etkileşimleri iyileştirmek için bazı spesifik özelliklere sahip olmalıdır (Oh vd., 2006).

Malzeme yüzeyinde biyofilm oluşması için en önemli özellikler şunlardır:

- i) elektrik iletkenliği;
- ii) korozyona karşı direnç;
- iii) yüksek mekanik mukavemet;
- iv) gelişmiş yüzey alanı;
- v) biyo uyumluluk;
- vi) çevre dostu

Karbonlu ve metalik bazlı malzemeler ana türlerdir. Yukarıda bahsedilen tüm özelliklere sahip olan elektrotlar karbonlu malzemeler mevcuttur. Şekil 2 görüldüğü üzere arasında karbonbez, karbon fırça , karbon çubuk ,karbon ağ ,karbon örtü karbon kağıt , karbon keçe , granül aktif karbon , granül grafit, karbonize karton, grafit plaka retiküle vitröz karbon olarak kullanılmıştır. Ticari olarak mevcut anot elektrot malzemesi. Metal bazlı malzemeler arasında paslanmaz çelik levha ,paslanmaz çelik ağ ,paslanmaz çelik yıkayıcı gümüş levha, nikel levha , bakır levha altın levha ,ve titanyum plaka,kullanılmıştır ( Santoro vd., 2017).



Şekil 2. MYP’lerde Anot Olarak Kullanılan Karbon Materyaller

#### 2.4.2 Katot tüpü için gerekli materyaller

MYP’lerde anotta üretilen pozitif yüklerin katota gelmesi için katot bölümünde kullanılan malzemelerin önemi büyüktür. Anot malzemesinde kullanılan malzemelerde kullanılabilir fakat verim düşük olacaktır. Katot bölümünde devreyi tamamlamak için Pt gibi değerli metaller kullanılmış fakat maliyet artmıştır. Katot bölümünde katalizör kullanılması önem taşımaktadır çünkü pozitif yükleri çekmesi önemlidir. Bunun için oksijen kullanılabilir. Bunun sebepleri ise doğada bol miktarda olması iletimi devam ederken bitmemesi ve tekrardan oluşması ve temin edilebilirliği kolay olmasıdır (Deng 2010).

Literatür çalışmalarına bakılacak olursa grafit keçe yerine grafit saçaklı fırçalar kullanması değerleri %25 oranında arttırmakta platin kaplı elektron alıcıları kullanıldığın 1,5 kata kadar artış gerçekleştiği  $395 \text{ mW/m}^2$  güç yoğunluk görülmektedir. Ferrisiyanür ve permanganat gibi maddeler kullanılabilir fakat sürekliliği yoktur (Oh vd., 2006).

### **2.4.3 Anot ve katot tüpünü ayırmak için kullanılan yöntemler**

#### **2.4.4 Tuz köprüleri**

Tuz köprüleri doğada bolca bulunan ucuz bir iletken madde olarak MYP' lerde kullanılabilir. Olumsuzlukları ise yüksek iç dirençlere sahip olması ve verimi düşük olmasıdır. Akım geçişlerinde zorluklar en önemli dezavantajdır. Yapılan çalışmalarda membran yerine farklı kültürler kullanılarak  $41 \text{ mW/m}^2$  güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bir diğer çalışmada yapılan MYP' lerde agar tuzu kullanılarak yapılan membranda  $2,3 \text{ mW/m}^2$  güç yoğunluğu elde edilmiştir (Sreerishnan vd., 2012).

#### **2.4.5 Proton Değişim Membranı**

#### **2.4.6 Nafyon Modifiye Membranlar**

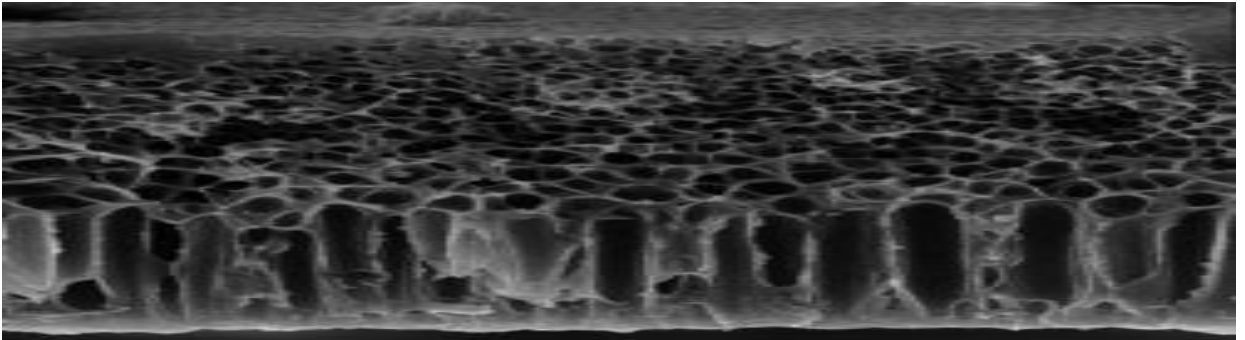
Geleneksel olarak, polimer membranlar olarak Nafyon membranlar organik veya inorganik malzemelerin farklı yapı, boyut ve bileşimlerde hibritize edilmesi veya inşa edilmesi ile modifiye edilebilir. Nafyon matrisler çeşitli organik veya inorganik nanopartiküller silika, metal oksitler, zirkonyum fosfat, zeolitler gibi malzemeler, (polivinil alkol) (PVA), kil, polipirol ve diğerleri, farklı yapılarda bir Nafyon polimeri ile birleştirilerek yeni nano yapıları Nafyon nanokompozitler veya hibrit membranlar oluşturulur. Nafyon nanokompozitler tipik olarak bir Nafyon çözeltisi içinde dağılmış nanopartiküller veya nanodolgu sahip Nafyon matrislerinden oluşur. Nanopartiküller veya nanodolgunanometre aralığında (100 nm) en az bir boyuta sahip olmalıdır ( Zakil vd., 2016)



Farklı yapı ve boyutlarda olabilir; bazı örnekleri ise nanotüpler, nanofiberler, nanotoz'lar ve nanotellerdir. Silika en yaygın kullanılan inorganik bileşiklerden biridir. Nafion membranlarını modifiye etmek için. Birçok çalışma, Nafion-silika kompozit membranların özellikleri, veya yüksek güç yoğunlukları, yükleme içerikleri Nafyon'a dahil edilen silika nano partiküllerinin çoğunlukla küçük miktarları ağırlıkça %1-7 aralığındadır. Nafion-silika kompozit membran aşağıdaki gibi avantajlı özellikler sergiler daha yüksek su alımı, , daha yüksek proton iletkenliği ve tek başına Nafyon membranından daha iyi mekanik dayanım sağlar. Sol-jel kullanılarak hazırlanabilir ve yeniden şekillendirilebilirler, Kim ve arkadaşları Nafyon-silika bazlı kompozit membranlar hazırlamışlardır. Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme tekniğini kullanarak katmanlı sistemler, nano ölçekli filmler elde ettiler. Nafion membranlar üzerinde 10, 32 ve 68 nm olmak üzere farklı kalınlıklarda silikalar denemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, kompozit bir membranın ile karşılaştırıldığında %20 daha yüksek performans sağlamıştır. Bir diğer inorganik malzeme kategorisi de metal oksitlerdir. Son zamanlarda,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  ve  $ZrO_2$  gibi metal oksitlerin dahil edilmesiyle Nafyon membranların modifiye edilmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Nafyon matrislerine parçacıklar metal oksitli kompozitler genellikle çalışma sıcaklığının uzatılmasında etkili olmuştur. Metal oksit partiküllerinin veya dolgu maddelerinin varlığı, membranın hidrasyonunu sürdürmede faydalı olmuş ve mekanik özellikleri iyileştirirler. Metal oksit malzemelerin çoğu sol-jel yöntemiyle hazırlanabilir yöntemini kullanmıştır. Metal oksit partikülleri iyi morfolojik özellikler sergilemiştir. Özellikleri, yüksek yüzey alanları, kararlı kristal yapıları, kontrollü gözeneklilikleri ve iyi termal kararlılıkları vardır. Kalsinasyondan sonra bile oldukça gözenekli yapılardır. Uygulamaları için proton değişim membranı olarak kullanılan iyi bir polimer membran için gerekliliklerden veya kriterlerden biri membranın yüksek proton iletkenliğine sahip olması gerektiğidir. Diğer polimer membran özelliklerinden ödün vermeden ideal olarak, polimer membran iyi bir proton iletkeni olmalıdır. İletkenlik değerinin 0,1 S/cm'den yüksek olması ve aynı zamanda iyi bir metanol bariyeri olması şimdiye kadar, polimer membranlardaki polimeri geliştirerek olmuştur. ( Zakil vd., 2016)

#### 2.4.7 PVDF temelli membranlar

İlk ticari membranın icat edildiği 1960'lardan bu yana faz inversiyonu yöntemiyle , önemli kilometre taşları membran ayırma teknolojilerinin geliştirilmesi bilimsel ve ticari olarak başarılmıştır. Bu olağanüstü buluşun ardından, ters osmoz da dahil olmak üzere birçok önemli proses geliştirilmiştir, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve gaz ayırıştırma büyük ölçekli membran üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde membran teknolojilerinin uygulamaları çevre, elektronik, enerji, kimya gibi hemen hemen her endüstriyel sektörü kapsamaktadır. PVDF diğer membran malzemelerine göre de avantajlıdır. Yüksek mekanik mukavemeti ve mükemmel kimyasal direnci nedeniyle, bu özellikler onu atık su için uygun hale getirir. Düşük ekstrakte edilebilir madde seviyesine sahip olması sayesinde PVDF saf bir polimer olarak kabul edilir; bu da onu uygun bir aday yapar. Biyomedikal ve biyoseparasyon uygulamalarında kullanılır. Diğer kristal polimerlerin aksine, PVDF aşağıdakilerle termodinamik uyumluluk sergiler. Geniş bir karışım bileşimi yelpazesi bu özelliğin istenen özelliklere sahip membran üretiminde yararlı olabileceği PVDF, bazı özellikler elde etmek için kimyasal olarak daha fazla modifiye edilebilir. Spesifik fonksiyonlar örneğin elektron ışını radyasyonuna veya gama radyasyonuna ve maruz kaldıklarında çapraz bağlanabilir. PVDF'nin yanı sıra başka florokopolimerler de vardır. Membran kontaktör uygulaması için PVDF, hekzaflüropropilen grubunun amorf bir fazının eklenmesi ana bileşen blokları içine flor içeriğini artırarak PVDF malzemedeki daha hidrofobik hale getirir. Membranlar poli(stiren sülfonik asit) veya poli(etilen) aşılması ile modifiye kullanılabilen glükol metil eter metakrilat'da ultrafiltrasyon membranları veya proton ileten membranlar için kullanılabilir ( Liu vd. 2011).



Şekil 3. PVDF su banyosu ile kesit görüntüsü ( Liu vd. 2011)

#### **2.4.8 Katyon değişim membranı**

Katyon değişim membranalar diğer membranlara göre ucuz olduğu için tercih edilir. Dezavantajı ise hidrojen hariç diğer artı yüklü yükleri de geçirmesidir. rnek olarak laboratuvar ortamında üretilen ultrex CMI 7000, hyflon ve zirfondur önemli membranlar verilebilir. (Rozendal vd., 2006).

#### **2.4.9 Anyon değişim membranı**

Katyon değişim membranlarına alternatif olarak anyon değişim membranları üretilmiştir. Sebebi ise katyon değişim membranlarının g üretimi düşüktür. Katyon değişim membranlarında hammadde olarak fosfat ve karbonat kullanılmıştır.(Torres, 2008 ve Schröder 2009).

Anyon değişim membranlarında hidroksit grubunun negatif yük değişimleri daha kolay olur ve ortamın pH dengesi sağlar (Mo vd.. 2009).

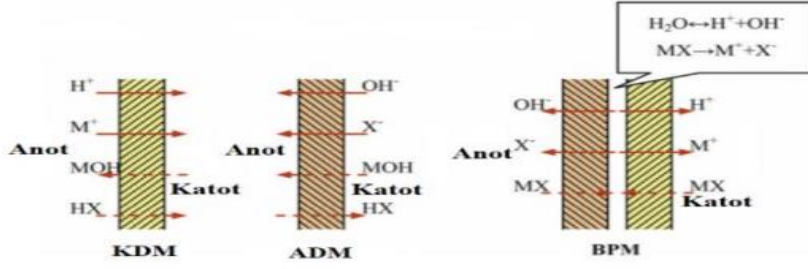
Bu durumdaki bazı avantajlar aşağıda belirtilmiştir:

- Oksijen indirgenme reaksiyonları asidik ortamlara göre alkali ortamlarda daha kolay gerçekleşir.
- Birçok substrat türü için alkali ortamlarda elektro oksidasyonlar artış gösterir.
- Elektro osmotik direnç sıvı yakıtın karşılıklı olarak geçişini engeller. Bu sayede daha konsantre yakıtın kullanılmasını sağlar.

Tüm bu avantajlara göre anyon değişim membranları diğer membranlara göre daha çok tercih edilirler ( Zhu vd., 2008 ).

## 2.4.10 Bipolar membran

Organizmaların substratları parçalama sonucu açığa çıkan  $H^+$  ve  $OH^-$  grupları araştırmacılar tarafından seçici tek bir membran ile değil de birleşmiş bir membranla ile daha verimin daha yüksek olacağını düşünülmüştür (Baykara 2021).



Şekil 4.KDM, ADM ve BPM iyon transfer işleyişleri (Baykara 2021)

MYP sistemlerinde kullanılmak üzere sentezlenen BPM ve PEM çalışmasında  $Cr^{+6}$  klor atık suyunun sentezlenmesi çalışması yapılmıştır. Sonuçlar (Tablo 1) verilmiştir ( Kim vd., 2017)

Tablo 1

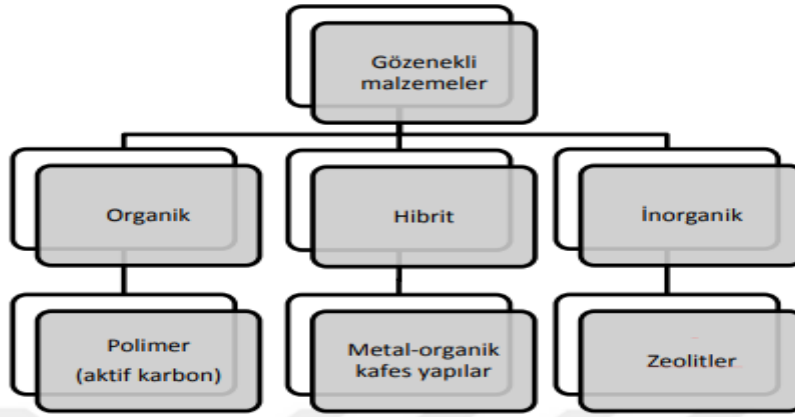
$Cr^{+6}$  giderilmesinde PEM ve BPM karşılaştırılması

\*: %50  $Cr^{+6}$  içeren atık su

Membran	Maks. Güç Yoğ ( $mW/m^2$ ) *	$Cr^{+6}$ Giderimi (%)*
PEM	47,2	23,3
BPM	150,5	53,1

## 2.4.11 Gözenekli Malzemeler ve Özellikleri

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği sınıflandırmasına göre üç çeşit gözenek bulunmaktadır. Kimyasal yapılarına ve moleküller arası uzaklıklarına göre ayrılır.50 nm mikrometre mikro gözenek olarak geçmektedir.



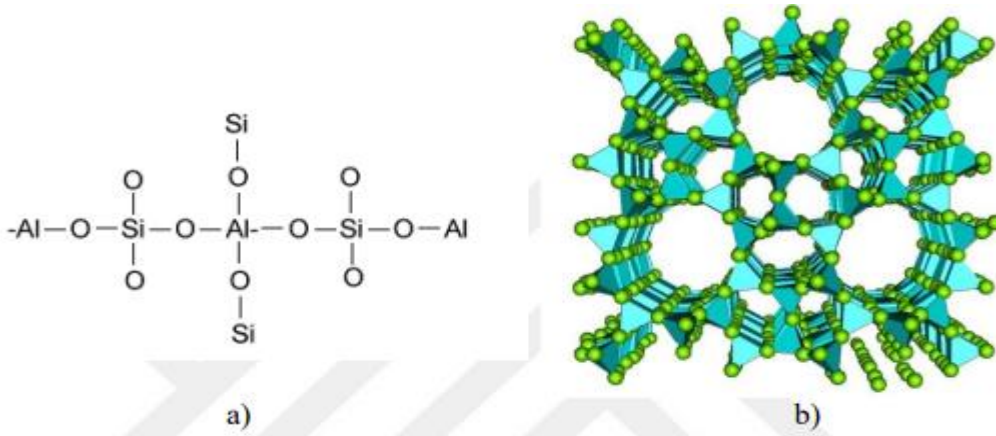
Şekil 5.Gözenekli yapıların sınıflandırılması

### 2.4.12 Aktif Karbon

Aktif karbonun bir formülü yoktur. Yapısının yüksek bir bölümü C, H, O<sub>2</sub>, S ve N atomlar ve moleküller bulunur bunlar organik yapıları olduğu için organik sınıfta değerlendirilir. Gözenek hacmi genellikle 0,2 ml/g'dan daha büyük ve gözenek çapı ise 3 Å ile 200 Å angstrom arasında değişmektedir. Bir gram aktif karbonun yüzey alanı 200–2000 m<sup>2</sup> arasındadır. (Bansal vd., 2005).

### 2.4.13 Zeolitler

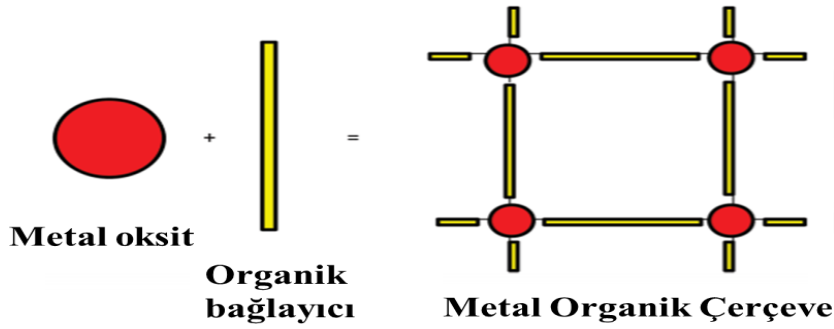
Zeolitler kristal yapıda bulunurlar. Yapılarında hidrosiyona uğramış alüminyum bulunur. Radyasyona karşı ve ağır metallerin atılımında kullanılır. Üç yapıları bir ağ örgüsüne sahiptir. Yapısının elek görünümünde olması ile birlikte iyon değişiminde kullanılabilir. Yapısının su tutma özelliği vardır. Endüstride çevre gaz absorpsiyonunda enerjide ve madende kullanılabilirler.



Şekil 6.a) Zeolitlerin meydana getiren atom dizilişi ve b) Mikro gözenekli yapısıyla zeolit molekülü (Gülen vd., 2012)

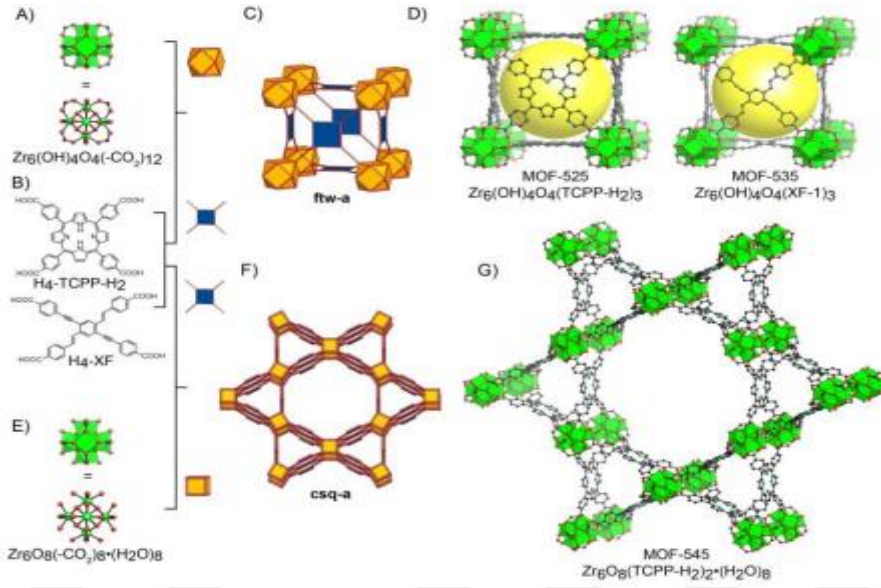
#### 2.4.14 Metal organik kafesler (MOF)

19.yüzyılın sonların da Prof. Dr. Omar M. Yaghi tarafından gözenekli hibrit malzemeler sentezlenmiştir. Organik ve inorganik maddelerin sentezlediği bir yapıdır. Metal organik kafeslerin sentezleri, zeolitlerin sentezlerinden geliştirilmiştir. Metal organikler, sıcak su sirkülasyonu veya yüksek basınçta ısı tekniklerle üretilebilmektedirler. Zeolitlerin aksine, metal organik yapısı düzgün kalarak, sentez boyunca değişmeden reaksiyona devam edebilen organik bağlayıcıları köprüleyerek oluştururlar. Çeşitli metal organik kafeslerin kristallerinin çözücü kullanmadan Şekil 7’de görüldüğü üzere sentezlenmesi mümkündür. (Morris vd.,2012)



Şekil 7. Metal-organik çerçevelerin metal iyonları veya organik bağlayıcı kümeler tarafından oluştuğunu gösteren şema (Morris vd., 2012)

Metal iyonlar ile organik bağlayıcılar Şekil 8’de oluşan yapıların birbirine tutunması için karboksilik asitler kullanılmaktadır (Morris vd., 2012).



Şekil 8. Zirkonyum(IV) vd. MOF yapılarından örnekler (Morris vd.2012)

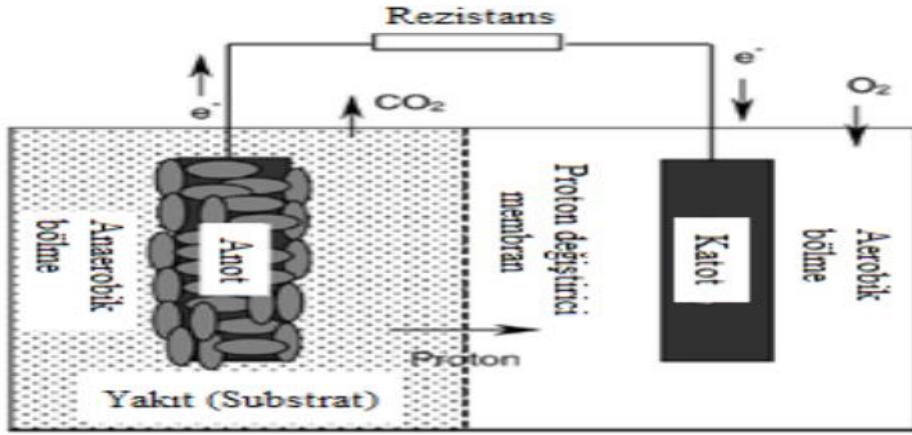
## 2.5 Mikrobiyal Yakıt Pil çeşitleri

Mikrobiyal Yakıt Pil çeşitleri membranlı ve membransız veya anot ve katodun ayrı yada tek bir reaktörden oluşmasıyla çeşitlenir. (Hasar vd., 2008).

### 2.5.1 Çift bölmeli MYP

İki bölmeli yakıt pilleri anot, katot ve bu iki kısmı birbirinden ayıran pozitif yükleri anottan katoda geçiren membran kısmından oluşmaktadır. Anot kısmında organik maddelerin oksijensiz solunum sonucu artı ve eksi yükler üretilir. Katoda transfer edilen elektronlar dışarıdan bir sistem ile ölçülür ve artı yüklerin katot kısmına geçişi seçici geçirgen bir ayırıcı ile sağlanır (Du vd., 2007).

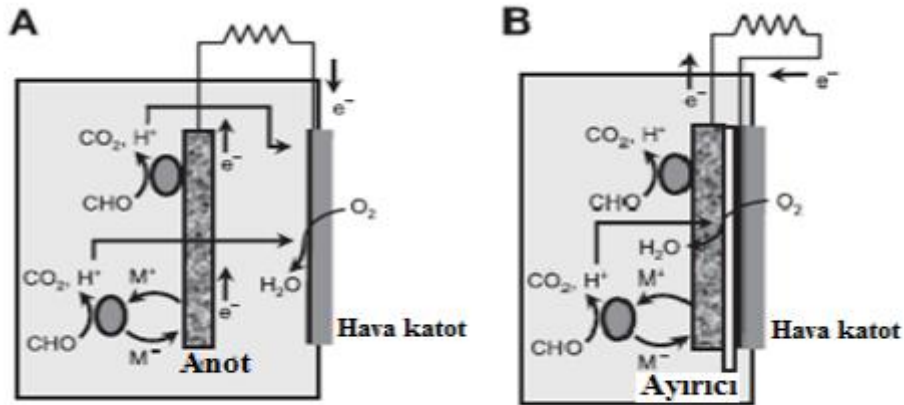




Şekil 9. İki Bölmeli MYP (Du, 2007)

### 2.5.2 Bir bölmeli MYP

Tek tip sistemlerdir. Katot kısmı yoktur. Katot medyatörleri hava ile temas halindedir. Anot kısmından katot kısmına su geçemeyeceği için oksijen azalmakta ve kolombik verim düşmektedir. Bu sistemler çift bölmelere göre güç yoğunluğu düşüktür (Zhang vd., 2012).



Şekil 10. Bir Bölmeli MYP Sistemleri (A) Bir bölmeli hava katot MYP, elektrotlar ayrı (B) Bir bölmeli hava katot MYP, elektrotlar membrana yapışık (Watanabe, 2008).

## 2.6 Mikrobiyal Yakıt Pilleri Performans Değişkenleri

### 2.6.1 Voltaj Oluşumu

Mikrobiyal yakıt pillerinde yararlı bakteriler elektronların alıcıların üzerine tutunarak biyofilm oluşturur. Bu şekilde elektron alıcılara elektron aktarılmaya başlar. Fakat anot kısmında bulunan substratın enerji potansiyelini hesaplamamız mümkün değildir. Biyofilm oluşup elektron alamaya başladığımız itibaren ne kadar güç hesaplayacağımızı teorik olarak Ohm Kanunu ile aşağıdaki formül ile ifade edilmektedir (Logan, 2008).

$$V = I * R_{dış} \quad (2.1)$$

Yukarıdaki formülde, V:Voltaj (V), I:Akım, Amper (A),  $R_{dış}$ :dış direnç Ohm ( $\Omega$ )'dur.

Mikrobiyal yakıt pillerin oluşan akımlar mili akım yani zayıf akımdır. Oluşan bu akımların voltaj değerini yükseltebilmek için dirençler kullanılmalıdır. (Logan, 2008).

$$I = V / R_{dış} \quad (2.2)$$

Mikrobiyal yakıt pillerinde en yüksek voltaj değeri açık hava voltaj değeridir.(Logan, 2008)

Mikrobiyal yakıt pillerinde toplam potansiyeli bulmamız için anot ve katot arasında potansiyel farkı ölçmemiz gerekmektedir. Bunun sayesinde sistem alınacak maksimum potansiyel değeri buluruz buna elektro motor kuvveti denir (Logan, 2008).

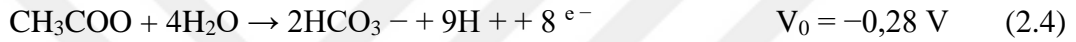
$$V_{emf} = V_{katot} - V_{anot} \quad (2.3)$$

Tablo 2

Farklı Redoks Tepkimelerin Potansiyelleri (ph=7 T=303K için) .(Logan, 2008)

Anot için Redoks tepkimeleri	Potansiyel(V)	Katot için redoks tepkimeleri	Potansiyel(V)
CO <sub>2</sub> /glikoz, 24 e <sup>-</sup>	-0.43	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>-2</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , 2 e <sup>-</sup>	0.024
2H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> , 2 e <sup>-</sup>	-0.42	Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> , 1 e <sup>-</sup> (pH=7)	0.20
NAD <sup>+</sup> /NADH, 2 e <sup>-</sup>	-0.32	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 2 e <sup>-</sup>	0.42
CO <sub>2</sub> /asetat, 8 e <sup>-</sup>	-0.28	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / ½ N <sub>2</sub> , 5 e <sup>-</sup>	0.74
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> / H <sub>2</sub> S, 8 e <sup>-</sup>	-0.22	Fe <sup>+3</sup> /Fe <sup>+2</sup> , 1 e <sup>-</sup> (pH=2)	0.76
Pürivat/laktat, 2 e <sup>-</sup>	-0.19	½ O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, 2 e <sup>-</sup>	0.82

Anotta (asetat oksidasyonu)



Katotta (oksijen bulunması halinde)



Yukarıdaki tepkimeler kullanılarak  $V_{emf} = 0,82 - 0,28 = 1,1\text{V}$  olarak bulunur.

## 2.6.2 Güç üretimi

Mikrobiyal Yakıt Pillerinin güç elde edilebilmesi için sistemimizin akım üretilmesi gerekmektedir. Üretilen akım yanında dirençten geçmelidir (Logan,2008).

Güç aşağıdaki formül ile bulunur:

$$P = I * V \quad (2.6)$$

Denklem (2.6)'de I yerine (2.2) denklem yazılırsa güç:

$$P = V^2 / R_{dış} \quad (2.7)$$

olarak bulunur. Laboratuvar ölçekli MYP'lerde güç denklem (2.7)'de verilen formül ile hesaplanmaktadır.

MYP sistemlerinde güç yoğunluğu, anot bölmesinin hacmi veya anot elektrotunun yüzey alanı kullanılarak hesaplanır. Aşağıdaki denklemde yüzey alanı kullanılarak güç yoğunluğu hesaplanır.

$$P_{DA} = V^2 / R_{dış} * A_{AN} \quad (2.8)$$

Denklemde,  $P_{DA}$ : Alana bağlı güç yoğunluğu ( $W/m^2$ ),  $A_{AN}$ : Anot elektrotunun yüzey alanı ( $m^2$ )'dir.

Güç yoğunluğunun bir başka hesaplanma yöntemi ise toplam yada net anot bölmesinin hacmine bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$P_{DV} = V^2 / R_{dış} * V \quad (2.9)$$

Denklemde,  $P_{DV}$ : Hacme bağlı güç yoğunluğu ( $W/m^3$ )  $v$ : Anot bölmesinin hacmi

## 2.7 Mikrobiyal Yakıt Pillerinin Performansını Etkileyen Unsurlar

Mikrobiyal yakıt pillerinde keşfedildiği zamandan günümüze kadar olan süreçte iyileştirmeler yapılmış ve güç yoğunluğu arttırılmaya çalışılmıştır. Sistemin iç direnci azaltılmaya çalışılmış iyon aktarımı tam verimli sağlanması için membran iyileştirmeleri ve modifikasyonları yapılmıştır.

MYP performansı aşağıdaki unsurlara bağlıdır:

- Substratın karışım oranı
- Sistemin kendi içindeki metaryallerinden kaynaklı direnç
- Seçici geçirgen olarak kullanılan materyalin performansı
- Mikrobiyal Yakıt Pillerinin de kullanılan materyallerinin performansı

### 2.7.1 Tasarım unsurları

Mikrobiyal Yakıt Pillerinin Pillerin dizaynı elektrot medyatörlerinin seçimi, seçici geçirgenin yapısı, iç direnç organizmaların tutunacağı yüzeyin alanı etkilemektedir (Borole vd., 2011):

Mikrobiyal Yakıt Pillerinin güç yoğunluğunun düşük olmasının sebebi besi miktarı ve yüklerin geçişinin zorlanmasıdır (Clauwaert 2008).

### 2.7.2 Mikrobiyal Yakıt Pillerinin Çalıştırma Unsurları

Mikrobiyal Yakıt Pillerinin verimini ve bakterilerin etkileşimi aşağıdaki çalışma faktörlerinden, pH, sıcaklık, karıştırma hızı, substrat miktarı ve çeşidi, substrat besleme süresi, iletkenlik etkilenmektedir. Biyolojik etmen bakterilerin çalışma verimine etki etmekle beraber voltaj değerlerini etkilemektedir. Farklı kültürlerde farklı organizmalar vardır. Örnek olarak biyolojik atıklar, okyanus sedimantı, hayvansal atıklar ve şehir arıtma suları örnek verilmektedir (Zhang vd., 2012).



Şekil 11. Atıklar ve şehir suyu arıtma sistemleri

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3. MALZEME VE METOT

Bu tezin amacı MYP'ların en önemli parçası olan membranların MOF yöntemi ile hazırlanarak en verimli ve en ekonomik maliyette üretmek olduğu için farklı metaller ve katkıları kullanılarak modifikasyon edilmiştir. Kullanılacak malzemeler aşağıda verilmiştir.

##### 3.1. Kullanılan malzemeler;

##### 3.1.1. H tipi reaktör

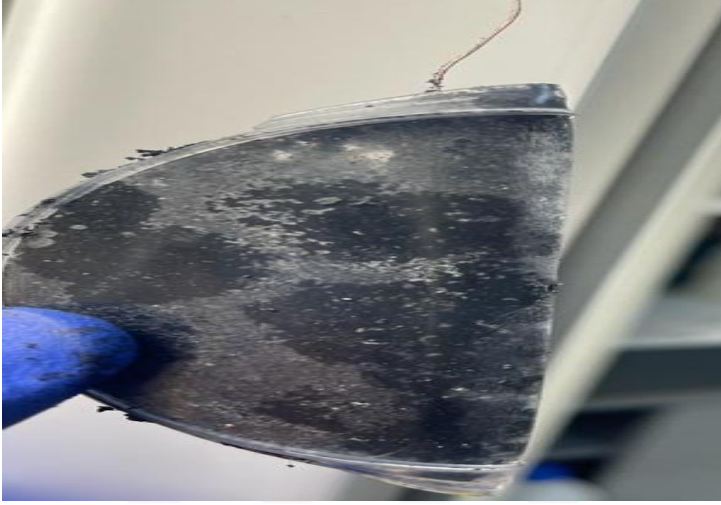
H tipi reaktör MYP sistemi oluşturmak ve membran denemeleri için ideal bir reaktördür. Şekil 12'de görüldüğü üzere anot , katot ve membran kısımlarından oluşmaktadır.



Şekil 12. 100 mL 'lik H tipi reaktör

### 3.1.2 Karbon Granül

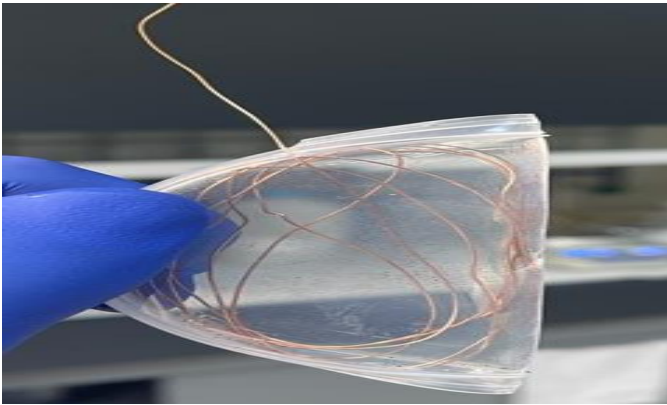
Karbon granüller iletkenliklerinden faydalanabilmek ve bakterilerin koloni kurmalarına zemin hazırlamak için toz haline getirilerek anot elektrotun yüzeyi kaplanır. 25 cm<sup>2</sup> bir kalıp yardımıyla yüzeye tutturulur. Şekil 13’de görüldüğü üzere bakteriler yüzeylere tutunarak oluşturdukları elektronlar bakır iletken çubuğa aktırılır.



Şekil 13. Yüzeyi karbon granüllerle kaplı anot elektrotu

### 3.1.3 Bakır tel

1 metre boyunda 0,4 mm çapında iç direnci en aza indirmek ve elektronların verimli iletilmesi için Şekil 14 de görüldüğü gibi kullanılır.



Şekil 14. Bakır tel (katot elektrotu)

### 3.1.4 Substrat (Hayvansal atık )

İnek gübresi anot bölümde substrat olarak kullanılır. Elektronları üretecek olan yararlı bakterileri içerisinde bulunur. Şekil 15’de görüleceği üzere taze bakteri ömrü uzun olması için dikkat edilecek hususlardandır.



Şekil 15. Hayvansal atık

### 3.1.5 Direnç

Sistemden ne kadar bir akım geçtiğini görmek için direnç kullanılır. Şekil 16’da görüldüğü üzere farklı sayıda direnç kuvveti kullanılmıştır.



Şekil 16. Direnç (1kΩ,10kΩ,100Ω ayarlanmış)



### 3.1.6 Multi metre

Multimetre Şekil 17’de görüldüğü üzere sistemin voltaj değeri okuma amacıyla entegre edilmiştir.



Şekil 17. Multimetre

### 3.1.7 Manyetik karıştırıcı

Polimer çözeltisi hazırlarken manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılmıştır. Şekil 18’de kullanılan manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı gösterilmiştir.



Şekil 18. Manyetik karıştırıcı

### 3.1.8 Etüv

Oluşturulan membranların 50-60<sup>0</sup>C aralığında kurutulması için Şekil 19'da görüldüğü üzere etüve bırakılır.



Şekil 19. Etüv

### 3.1.9 Mikroskop

Membranların morfolojik yapısını 10-100 mikrometre boyutlarında arasında Şekil 20'de olduğu gibi görüntülemek için Soif BK 500 tip mikroskop kullanılmıştır.



Şekil 20. Mikroskop

### 3.1.10 Ultrasonik karıştırıcı

Membran hazırlanması sırasında katkı maddelerinin polimer çözeltisinde homojen dağılımı sağlanması için ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Şekil 21’de kullanılan ultrasonik karıştırıcı görülmektedir.



Şekil 21.Ultrasonik karıştırıcı

### 3.1.11 Membran için kullanılan kimyasal malzemeler;

1-) Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , %99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No. 64-19-7).

2-) Tereftalik asit ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , %98 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No:100-21-0).

3-) Bakır nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , %98 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No:100-21-0).

4-) N, N-dimetilformamid (DMF, >%99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No: 68-12-2).

5-) Zirkonyum klorür ( $\text{ZrCl}_4$ , %99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No: 10026-11-6).

6-) Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , >%99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas No: 67-56-1).

7-) Aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , >%99 saflıkta); Merck Chemicals firmasından temin edilmiştir (Cas no:67-64-1).

8-) Polivinilidin Florür ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ , >%99 saflıkta); Arkema HPP firmasından temin edilmiştir (Cas No: 24937-79-9 ).

9-) Polivinilprolidon (PVP) ( $\text{C}_2\text{H}_2$ , >%99 saflıkta); Arkema HPP firmasından temin edilmiştir (Cas No:25583-20-4).

## 3.2 MYP KULLANILAN METOT

### 3.2.1 Substrat (hayvansal atık) uygulanan ön işlem;

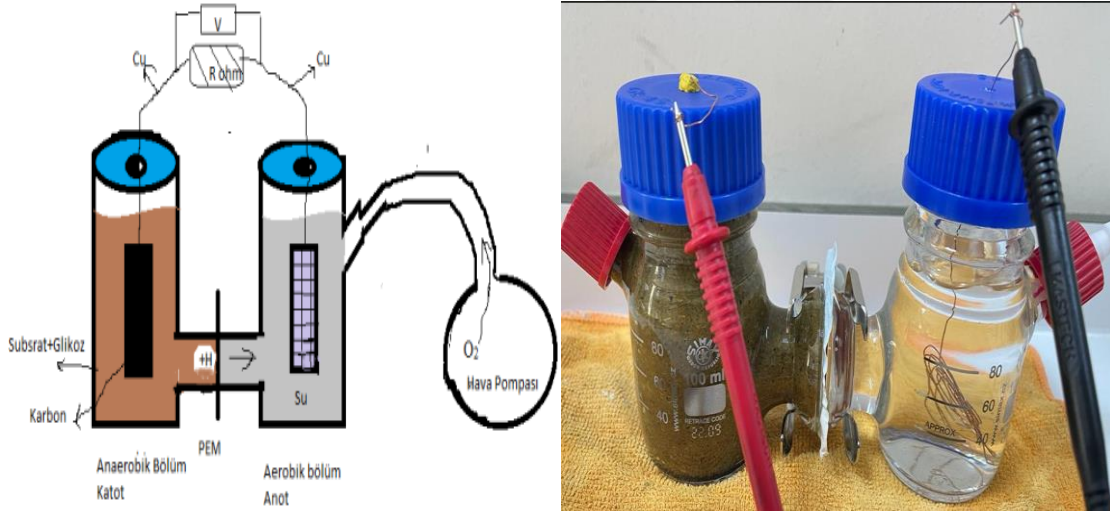
Bakterilerin sağlıklı çalışabilmesi ve uzun ömürlü olması için pH, sıcaklık, besleme miktar ve sürelerine dikkat edildi. Bakterilerin yoğun ve sağlıklı olması için doğada fazla beklememiş taze gübre tercih edildi. Anot bölümünün kapasitesi 100 ml olduğu ve anaerobik solunum yapılacağı için substrat ile 1/10 ölçülerinde glikoz ile beslendi. Sıcaklık oda koşullarında tutuldu. Homojen dağılım olması ve parçalanmalarının kolay olması adına karıştırıldı. Membrana zarar verebilecek katı maddeler ayrıştırıldı.



Şekil 22 . Beslenmiş substrat

### 3.2.2 MYP Tasarımı

Membranların değişimini gerçekleştirebilmek için H tipi reaktör tercih edildi. Anot bölümünde kullanılacak 0,4 mm çapındaki 100 cm uzunluğundaki kablolar sarmal şekilde sarıldı ve karbon granülle ile kaplandı. Hazırlanan subsrat anot bölümüne konuldu. Karbon granül seçmemizdeki amaç bakterilerin koloni kurmasına yardımcı olması ve oluşan elektriğin iletilmesinde yardımcı olması amaçlıdır. Bakır kabloların karbon kaplı olmayanı ise katot kısmında kaplayacak şekilde yapıldı. Akvaryum pompası ile 3,5 L/dk oksijen verildi.



Şekil 23. İki Bölmeli MYP Sistemi

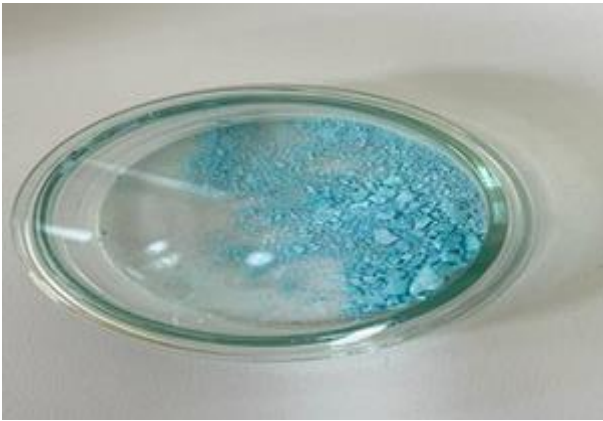
### 3.3 Membran Hazırlanışı

#### 3.3.1 Cu katkılı MOF sentezi;

Çalışma kapsamında PVDF-PVP gözenekli membranlardan iyon transferini kolaylaştırmak, şişme derecelerini düzenlemek ve proton geçişine katkı sağlamak için inorganik katkı malzemeleri kullanılmıştır. Bunun için metal organik kafes sentezi yapılmıştır. Çalışma kapsamında hem bakır hem de zirkonyum temelli iki MOF malzemesi kullanılmıştır.

Bakır temelli MOF için, Roy.S ve Payra.S (2021) tarafından yapılan sentez çalışmalarından yararlanılmıştır. Aşağıda MOF malzeme hazırlama adımları sıralanmıştır.

1. 0,362 g  $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)$  , 0,2 ml teraftalik asit 0,822 g BDC DMF ve metanolden oluşan karışık çözücü (9/1 ml) içinde 30 dk karıştırılır.
2.  $180^\circ\text{C}$  'de 72 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Ardından soğutulur.
3. MOF içeren sıvı çözelti önce süzülür, ardından vakum filtrasyon sisteminde 3 kez DMF ve metanol ile yıkanır.
4. Elde edilen ürün  $80^\circ\text{C}$  kurutulur.



Şekil 24. Cu-BDC MOF sentezi

### 3.3.2 Zr katkılı MOF sentezi ;

Zirkonyum temelli MOF yani MIL-140 malzemesi sentezi için (Henrique vd. 2020) tarafından yapılan çalışmadan yararlanılmıştır. Aşağıda adım adım sentez anlatılmıştır.

1. 0,35 ml DMF, 0.32 ml asetik asit, 0.06 mol tereftalik asit ve 0.03 mol zirkonyum klorür ile 220 °C sıcaklıkta beş saat sürekli karıştırılır.
2. Çözücü, oda sıcaklığına kadar soğutulur, önce filtre edilir ardından vakum filtrasyon sisteminde metanol ile üç kez yıkanır, uzun bir süre boyunca sürekli olarak karıştırılır ve süzdürülür.

### 3.3.3 Cu ve Zr- MOF katkılı PVDF-PVP membranların hazırlanması

Çalışma kapsamında, MYP’de kullanılmak üzere PVDF-PVP membranlar gözenekli şekilde faz inversiyon tekniği ile hazırlanmıştır. Gözenekli hazırlanmasının nedeni Donnan mekanizmasına göre hidrojen transferini kolaylaştırarak elektrik üretimini hızlandırmasıdır.

Membran üretimi aşağıda adım adım anlatılmıştır.

1. MOF katkısız membran için (saf membran) Toplamda 1 gram katı içeren 7/3 oranında PVDF/PVP, 10 ml DMF/aseton (%70-30) çözeltilinde 60 derece sıcaklıkta yaklaşık 5 saat çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılır.
2. MOF katkılı membran için ise 1 gram katının %1-4 oranında MOF malzemeleri 2 ml DMF’de ultrasonik banyoda 10 dk dağıtılır, ardından PVDF/PVP homojen çözeltilisine eklenerek 60 derece sıcaklıkta yaklaşık 5 saat çözelti homojen oluncaya kadar karıştırılır.

3. Hazırlanan saf ve MOF katkılı membranlar cam yüzeye dökülür, ardından hızlıca su banyosuna daldırılarak gözenek oluşumu sağlanır. 2 dakika bekletilen çözeltilerin membran formuna geldiği görülür (Şekil 25) .



Şekil 25. Cu-MOF katkılı Membran



## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 4.1 Karakterizasyon testleri

Hazırlanan membranlara karakterizasyon testleri, membranın fizikokimyasal yapılarını, bağ yapılarını, morfolojik özelliklerini ve dayanımlarını belirlemek için yapılmıştır. Tablo 3’de yapılan karakterizasyon testlerine yer verilmiştir.

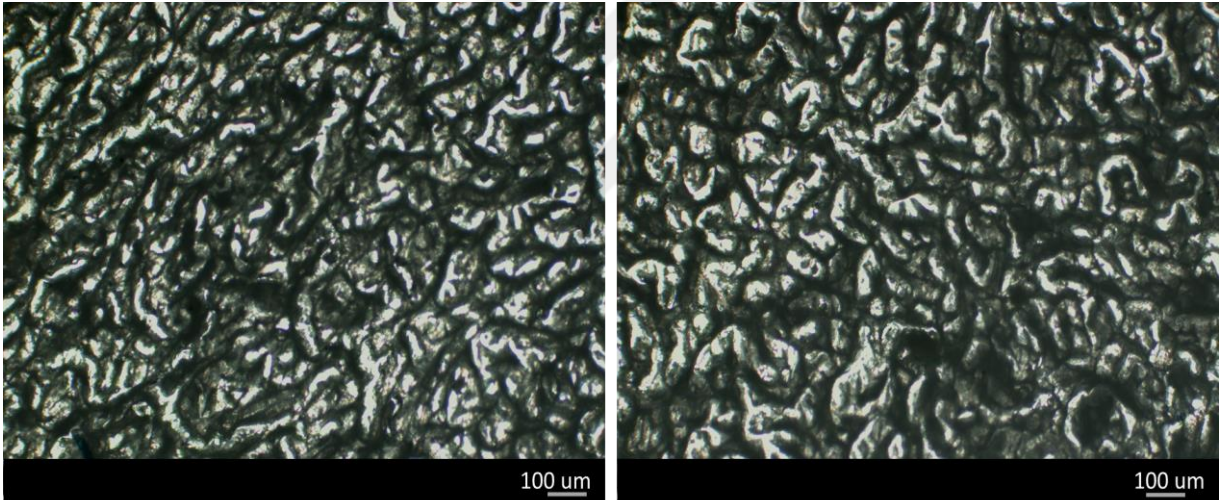
Tablo 3

Karakterizasyon testleri

<b>Karakterizasyon testleri</b>	<b>Yapılış nedeni</b>
<b>Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)</b>	Membran bağ yapılarını gözlemlemek için kullanılmıştır.
<b>Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)</b>	Membranın yüzey ve kesit morfolojisini ve membran-inorganik madde arasındaki uyumu gözlemlemek için kullanılmıştır.
<b>Mikroskop testleri</b>	Taramalı elektron mikroskobu dışında morfoloji ve dağılım gözlemlemek için kullanılmıştır.
<b>Mekanik testler</b>	Membranların modül ve dayanımlarını belirlenmiştir.
<b>Şişme testleri</b>	Membranın su tutma kapasitesini belirlemek için yapılmıştır
<b>İyon (katyon) değişim kapasitesi</b>	Membranların hidrojen transfer kapasitelerini belirlemek için yapılmıştır

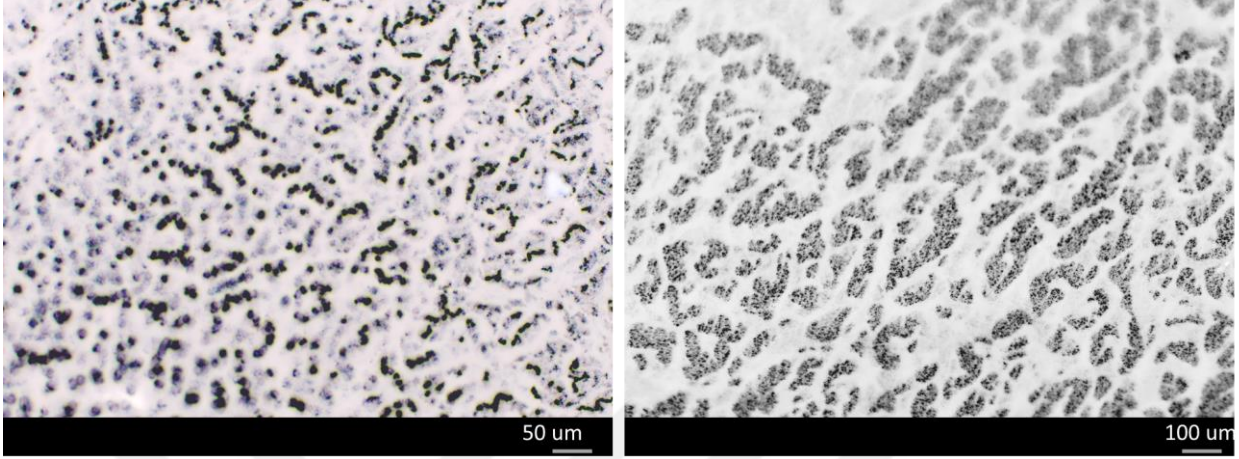
#### 4.1.1 Mikroskop ile yüzey analizi

Şekil 26 ve Şekil 27’de Cu-MOF katkıli membranların mikroskop ile yüzey analizleri görülmektedir. Gözenek çapları çok yüksek olmadığı için mikroskopla daha çok yüzey pürüzlülüğü ve eklenen katkı maddelerinin dağılımı gözlenmiştir. Şekil 26’da görüldüğü gibi membran yüzeyi yapılması istenen gibi pürüzlüdür. Bu sayede hem su tutma hem de proton yakalama verimlerinin yüksek olması beklenmektedir. Genelde yakıt pili ve batarya çalışmalarında gözeneksiz membranlar kullanılır ve bu da transferi yavaşlatır. Bu nedenle bu çalışmada, katı besiyeri kullanıldığı ve karşıya geçme ihtimali düşük olduğu için gözenekli membranlar kullanılmış, pürüzlülük, yüzey gözenekliliği gibi faktörlerin artırılması sağlanmıştır.



Şekil 26. %3 Cu-MOF membranların yüzey görüntüsü

Şekil 27’de ise aynı membranın ters ışık altında farklı bölgeden alınan ve farklı büyütme seçenekleri ile mikroskop görüntüsüne yer verilmiştir. Görüldüğü gibi katı madde dağılımı oldukça homojen ve yoğun olarak görülmektedir.



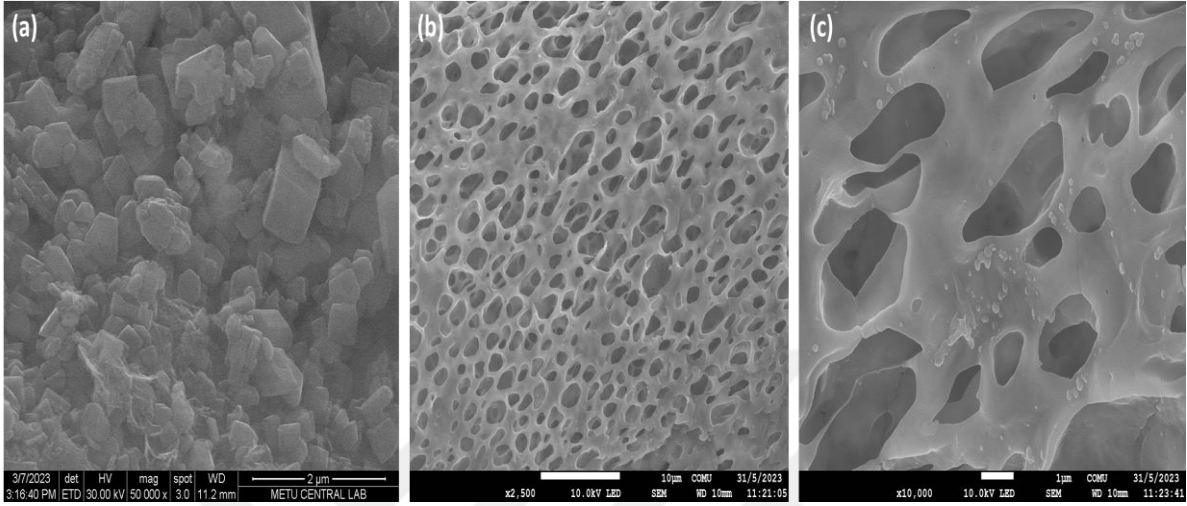
Şekil 27. Membran içinde Cu-MOF dağılımı

#### 4.1.2 SEM analizi

Tez kapsamında gözenekli, MOF katkılı membranlar hazırlanmış ve yapısal değerlendirmesi mikroskop altında ve bir kısmında ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) altında incelenmiştir. Bu malzemenin kristal yapısı, homojen dağılımı ve yüksek yüzey alanı hidrojen geçiş performansının artırılması için önemlidir. Bu yüzden sentezlenen MOF malzemelerine karakterizasyon testleri yapılmıştır. Şekil.28’de, Zr-MOF malzemesi (a) ve %3 Zr-MOF katkılı malzemelerinin (b ve c) SEM analizi görülmektedir. Şekillerde membranın morfolojik yapısında gözenekli yapı net bir şekilde gözükmemektedir. Gözeneklerin dağılımı ve gözenek boyutu homojendir. Bu gözenekli yapılar membranların hazırlandığı sırada su banyosuna daldırılmasıyla elde edilmiştir (Faz inversiyon).

Membranların gözenekli olması önemlidir. Çünkü mümkün olduğunda iyon taşıma yetkinliğinin artması gerekmektedir. Bunun yanında yüzeyinin pürüzlü olması da proton taşımaya, işlem sırasında su alarak şişmesine katkı sağlamaktadır. Özellikle Zr temelli membranların hidro filtresi daha yüksek olduğu için bunların SEM çalışmasına yer verilmiş, membran içindeki dağılımı gözlenmiştir.

Membrana eklenen inorganik yapıların membran boyunca homojen dağıtılması önemlidir. Bu sayede her tarafında eşit transfer özelliği sağlayacak, mekanik dayanımda yük transferi homojen olacak ve tüm noktalarında aynı özellikler sağlanacaktır.



Şekil 28 . Zr-MOF (a) ve %3 Zr-MOF katkılı membranın kesit SEM görüntüsü (b ve c)

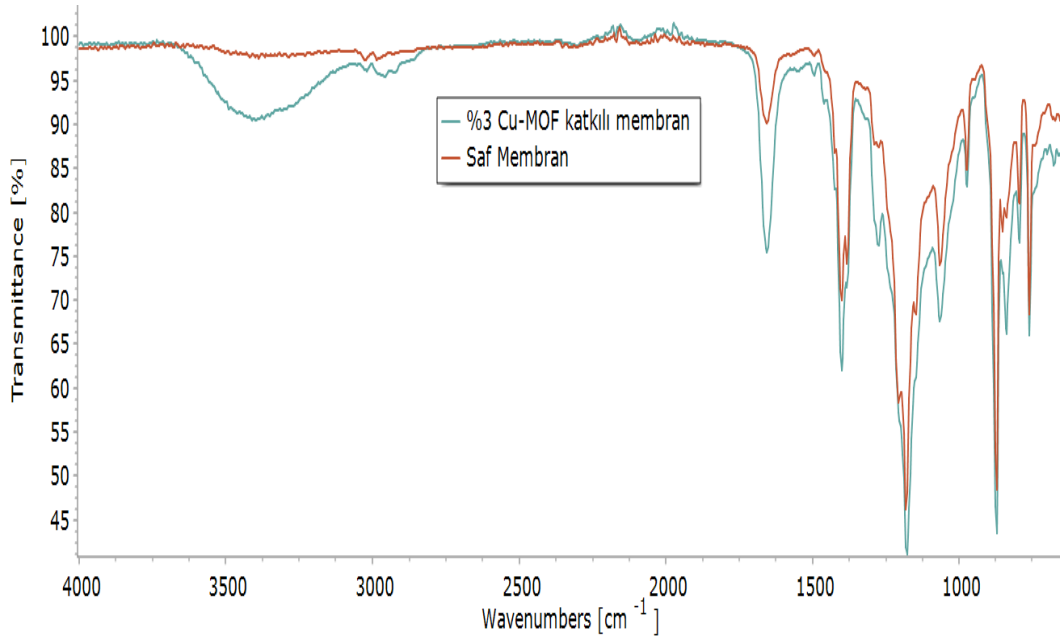
#### 4.1.3 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları

FTIR analizleri, membranlarda yapısal bir değişim olup olmadığını gösteren özellikle kimyasal bağ değişimlerini gösteren temel bir testtir. Bu çalışmada saf PVDF-PVP membranlara iki farklı MOF malzemesi farklı oranda eklenmiş, FTIR analizleri yapılmıştır. Membranın hazırlama yönteminden dolayı kimyasal bir bağ değişimi beklenmemektedir. Yalnızca eklenen katkı malzemelerinin oranına göre ilgili bölgelerde pik yoğunluklarının artıp azalması beklenmektedir.

Şekil 29’da Cu-MOF katkılı membranların analizleri görülmektedir. Genel olarak bakıldığında,  $3340\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlenen geniş piklerin sebebi, su ve nem tutmasından kaynaklanan hidroksil grupların içinde bulunan hidrojen ve oksijen bağ (O-H) titreşimidir. Bu pik daha çok nem tutmadan kaynaklıdır ve yapısal değildir. PVDF hidrofob bir malzemedir ve membranın büyük kısmını oluşturmaktadır. Dolayısıyla PVDF saf membranlarda bu bölgede belirgin bir pik görülmez iken %3 Cu-MOF katkısı ile burada pik yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Membranın nem tuttuğu, yapının değiştiği söylenebilir.

Bunun dışında hazırlanan MOF'da amino gruplar olduğu için ve O-H ile aynı-benzer yerlerde pik verildiği için de bu bölgede yoğun bir pik görülmüş olabilir. Bunun dışında  $1401\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde pikin C-O gerilmesine,  $1457\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikin C=O gerilmesine ve  $1656\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin yapısal O-H piklerine ait olduğu söylenebilir (Zheng vd. 2021; Kachadiya ve Murthi, 2022).

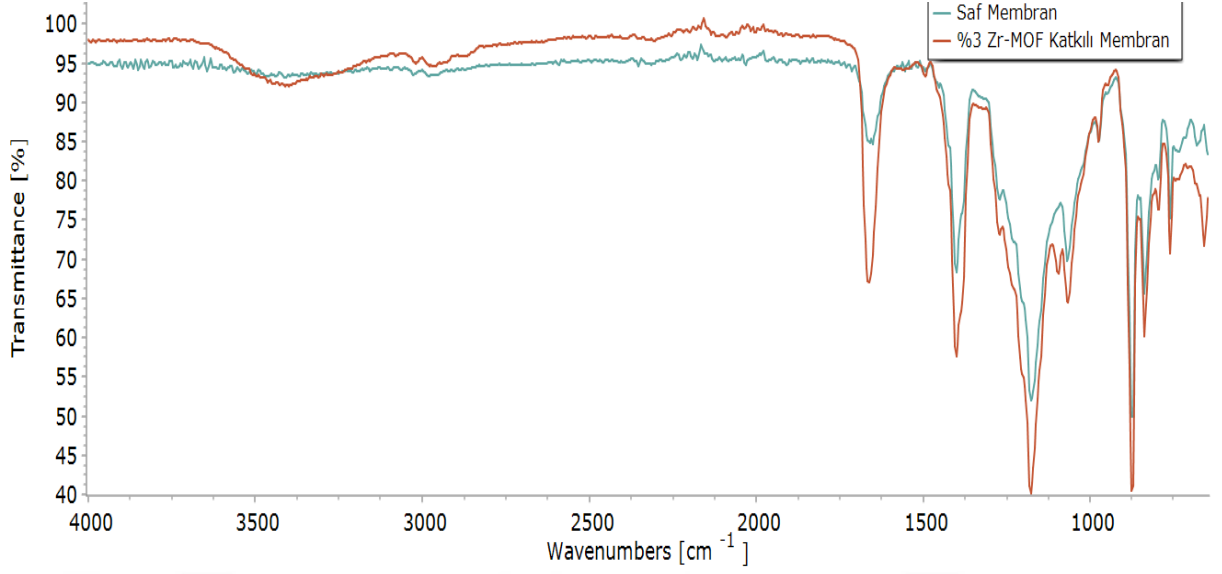
Hem polimerde hem de MOF'da bulunan bu piklerin yoğunluğu MOF oranı ile artmıştır. Burada bulunan önemli piklerden biri ise Cu-O arasındaki etkileşimi gösteren  $836\text{ cm}^{-1}$  piklerdir (Venu vd. 2020).



Şekil 29.

Saf ve %3 Cu-MOF katkıli membranların FTIR analiz grafiği

Zr-MOF katkıli ve saf membranların FTIR sonuçları Şekil 30 de verilmiştir. Benzer şekilde, MOF eklenen membranda O-H bölgesinde  $3410\text{ cm}^{-1}$  yaygın bir pik gözlenmiştir. Burada da benzer bölgelerde sırasıyla;  $1655$ 'de görülen pik yapısal O-H bağına bağlıdır. MOF eklendikçe pik yoğunluğu artmıştır.  $1401\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde pikin C-O gerilmesine,  $1457\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikin C=O gerilmesine bağlı olduğu söylenebilir (Jeong vd., 2018; Reinsch vd., 2015). Burada  $1140\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki pikin hidroksil grupların dışında Zr-O bağına ait olduğu bilinmektedir (Zheng vd. 2011). Benzer bir pik  $400\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde de görülmesi gerekirken, cihaz o bölgeleri taramadığı için görülememiştir.



Şekil 30. Zr-MOF katkılı ve saf membranların FTIR analiz grafikleri

#### 4.1.4 Mekanik Testi

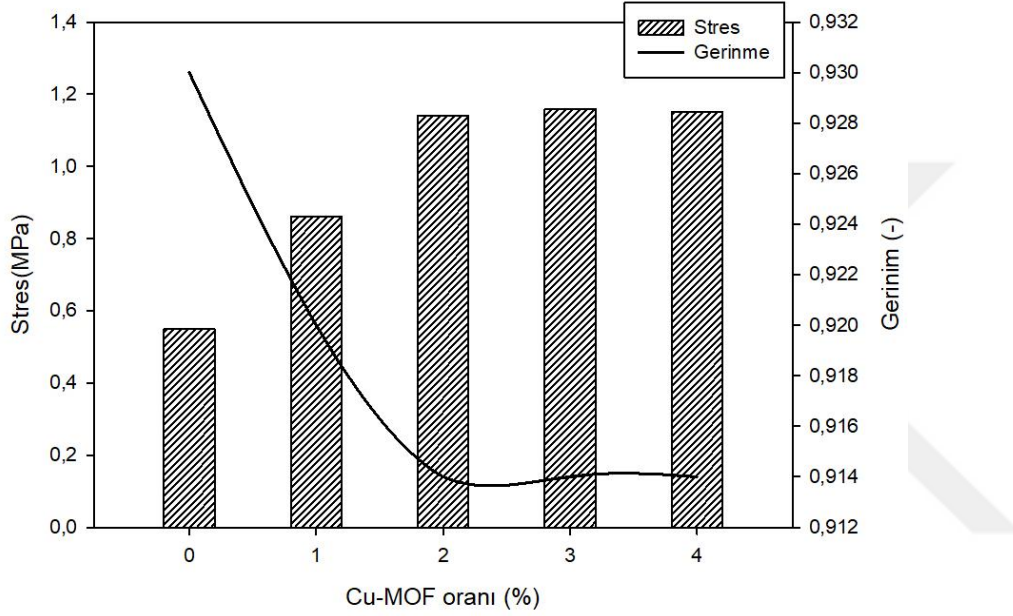
Mekanik testler, yani çekme testleri membranların çekme dayanımı kopma dayanımını ve uzamasını bildiren önemli bir testtir. Membranlar birçok kuvvete maruz kaldıkları için (özellikle hürelere yerleştirme aşamasında) bunların parçalanmaması, yapısal deformasyona uğramaması önemlidir. Çekme testleri yani mekanik testler için ASTM D882 standardı uygulanmıştır.

Filmler dikdörtgen boyutta hazırlanarak, uygulanan kuvvet, kesit alan ve uzama değerlerinden stress ve gerilme denklem 4.1 ve 4.2'deki gibi hesaplanmıştır. Testler Ankarın PCM 305 Universal Mekanik Test cihazında 3 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Çekme dayanımı, kopmada uzama ve gerilme modülleri ölçülerek membranların kuvvet altında dayanımları belirlenmiştir.

$$\text{Gerilme (Stres)}(\text{Mpa}) = \frac{\text{Kopmadaki kuvvet (N)}}{\text{Kesit Alan(Genişlik*Kalınlık) (mm)}} \quad (4.1)$$

$$\text{Gerinim} = \frac{\text{Uzama (mm)}}{\text{ilk uzunluk (mm)}} \quad (4.2)$$

Tablo 4 ve 5’de MOF katkısının membranın mekanik dayanımına (stres) etkisi görülmektedir. Tablolarda elde edilen tüm değerler verilmektedir. Ayrıca Şekil 31 ve 32’de değişimler grafiklerde de görülmektedir.



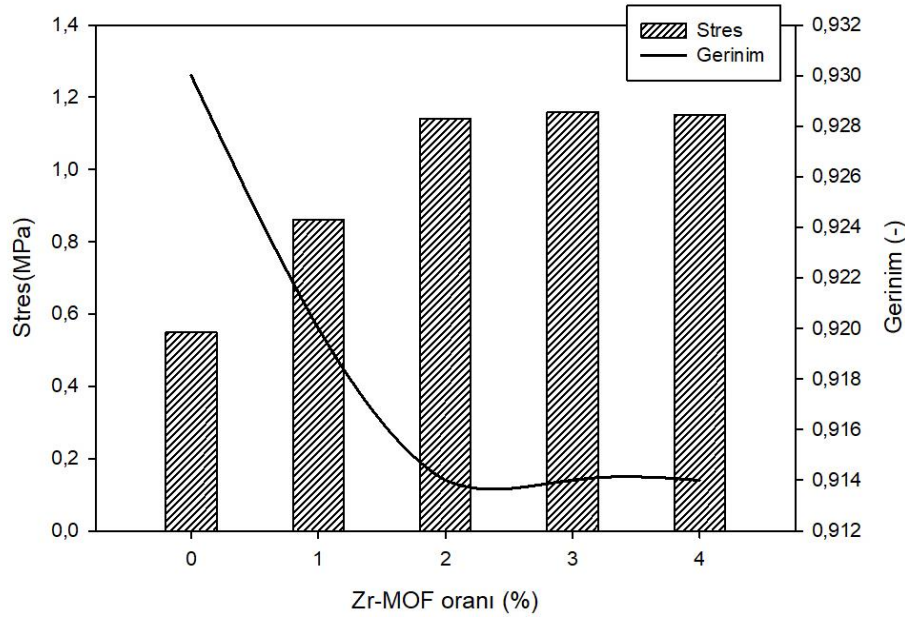
Şekil 31. Cu-MOF katkı ve saf membranların mekanik testleri

Genel olarak, MOF bazlı dolgu maddelerinin eklenmesi yüksek özgül yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek yapıları gibi avantajlar sağlamaktadır. Bunun yanında MOF, polimer matrise eklendiğinde, polimer, MOF'un sınırlarını doldurur ve elde edilen kompozit membrana iyi bir mekanik dayanım kazandırır. Çünkü yük transferini sağlar. Bu nedenle MOF'ları membran içinde homojen dağıtmak ciddi öneme sahiptir.

Görüldüğü gibi membrana eklenen MOF oranları her iki türde de dayanımı oldukça fazla miktarda arttırmıştır. Bunun nedeni, MOF malzemelerinin mekanik dayanımlarının polimerden fazla olmasıdır. Membran içine eklenen bu parçacıklar membran içindeki yük transferini eşit bir şekilde dağıtarak membranın da mekanik dayanımının artmasına neden olmuşlardır. Literatürde de benzer birçok çalışma vardır (Liv d. 2018; Yang vd. 2019).

Burada önemli olan, eklenen orandır. Çünkü belli bir ekleme oranından sonra, sürekli inorganik fazlar oluşmakta, polimer-inorganik ara yüzey yapışması negatif etkilenmekte ve bu iyi yapışmayan bölgelerde kopmalar meydana gelmektedir. Bu çalışmada dayanım %3-4 yüklemelerde benzerdir, ön çalışmalarda %5 üzeri yüklemelerde dayanımın düştüğü görülmüştür. Bu nedenle membranda madde miktarı %4 ile sınırlı tutulmuştur.

Mekanik özelliklerden bir diğeri ise kopma anındaki uzama miktarıdır. Gerinme bunun bir ölçüsüdür. Bu çalışmada MOF katkısı polimerin uzama miktarını azaltmıştır. Yani esnekliğini azaltmıştır. Bu istenmeyen veya istenen bir durum değildir. Sadece membranın esnekliği hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 32. Zr-MOF katkı ve saf membranların mekanik testleri

Cu-MOF katkıli membranlar ile Zr-MOF katkıli membranlara karşılaştırıldığında Zr-MOF katkıli membranların dayanım ve mukavvemet güçlerinin yüksek olduğu da görülmektedir.



Tablo 4

Cu-MOF katkısının membranın mekanik dayanımına etkisi

	<b>Kopma kuvveti (N)</b>	<b>Uzunluk (mm)</b>	<b>Genişlik (mm)</b>	<b>Uzama (mm)</b>	<b>Kalınlık (mm)</b>	<b>Stress (Mpa)</b>	<b>Gerinim</b>
<b>saf</b>	0,71	14	10	1	0,13	0,55	0,93
<b>%1 Cu-MOF</b>	0,86	14	10	1,1	0,1	0,86	0,92
<b>%2 Cu-MOF</b>	0,91	14	10	1,2	0,08	1,14	0,914
<b>%3 Cu-MOF</b>	0,93	14	10	1,2	0,08	1,16	0,914
<b>%4 Cu-MOF</b>	0,92	14	10	1,2	0,08	1,15	0,914

Tablo 5

Zr-MOF katkısının membranın mekanik dayanımına etkisi

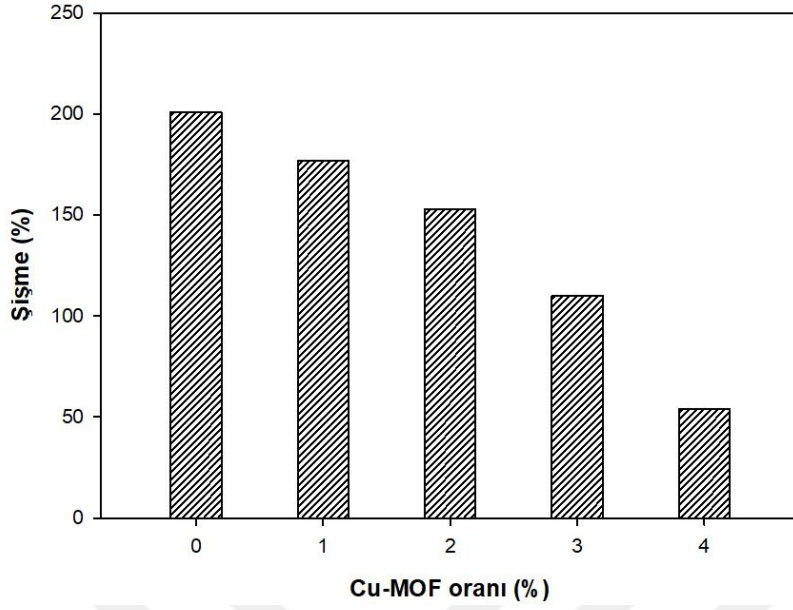
	<b>Kopma kuvveti (N)</b>	<b>Uzunluk (mm)</b>	<b>Genişlik (mm)</b>	<b>Uzama (mm)</b>	<b>Kalınlık (mm)</b>	<b>Stress (Mpa)</b>	<b>Gerinim</b>
<b>saf</b>	0,98	14	10	1,4	0,1	0,98	0,9
<b>%1 Zr-MOF</b>	1,2	14	10	1,5	0,1	1,2	0,897
<b>%2 Zr-MOF</b>	1,44	14	10	1,4	0,1	1,44	0,9
<b>%3 Zr-MOF</b>	1,51	14	10	1,4	0,1	1,51	0,9
<b>%4 Zr-MOF</b>	0,98	14	10	1,4	0,1	0,98	0,9

#### 4.1.5 Şişme testi

Şişme testleri yada diğer bir adı ile su tutma testleri, membranların su tutma yetenekleri ile ilgili bilgi vermektedir. MYP uygulamalarında su tutma istenen bir durumdur çünkü proton geçiş mekanizmasını arttırmaktadır. Yalnızca aşırı şişme durumlarında membranlar mekanik olarak zarar görebileceği için istenmez. Şişme durumunun yapısal değişim göstermeden yani en boy uzamasının fazla olmadan sadece su tutmaya bağlı olması istenir. Tez çalışmasında, bu test için membranlar önce etüvde kurutulmuş ve içerdiği nem tamamen uzaklaştırılmıştır. Kuruyan membranlar 1\*1 cm boyutunda kesilmiştir ve tartılmıştır. Saf su 24 saat bekletilmiştir. Ardından son ağırlıkları alınarak denklem 4.3'den şişme değerleri hesaplanmıştır.  $M_s$  şişmiş kütle ve  $M_d$  kuru kütle ifade etmektedir. Denklem kullanılarak şişme derecesi hesaplanmıştır.(Manawi vd..2018)

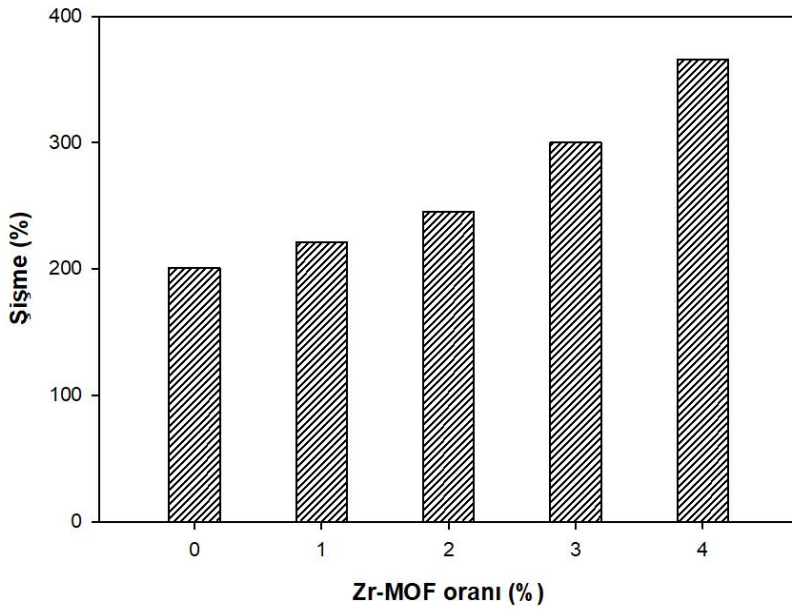
$$\text{Ş. T (\%)} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100 \quad (4.3)$$

Şekil 33'de görüldüğü gibi, Cu-MOF oranı arttıkça şişme değeri azalmıştır. Aslında bu durum beklenmeyen bir durumdur çünkü FTIR analizlerinde membranlar kuru olmasına karşın Cu temelli MOF'lara OH pik değerleri görülmüştür. Ancak, şişme testlerinde kullanılan membran içinde PVP olması onu suya karşı su içindeyken aşırı ilgili yapmaktadır. Membranın gözenekli olması ve gözeneklerin su ile dolması da saf membranın yüksek şişme değeri vermesini sağlamaktadır. (Gowriboy,2022) çalışmasında görülmüştür ki Cu-MOF eklenmesi membran gözenekliliğinin önemli derecede azaltmaktadır.



Şekil 33. Cu-MOF katkılı ve saf membranların şişme test sonuçları

Zr-MOF şişme etkisinde iste değerler beklenildiği gibi artmıştır. Çünkü Zr temelli MOF'lar hidrofilitresi yüksektir. Bu sayede hem membran yapısının içine su girişi hem de hem de yüzeyine su adsorpsiyonu gerçekleşebilmiştir (Xin vd. 2021). Bu sonuçlara göre, hücre testlerinde Zr temelli membranların daha yüksek sonuçlar verebileceğini öngörmek mümkündür.



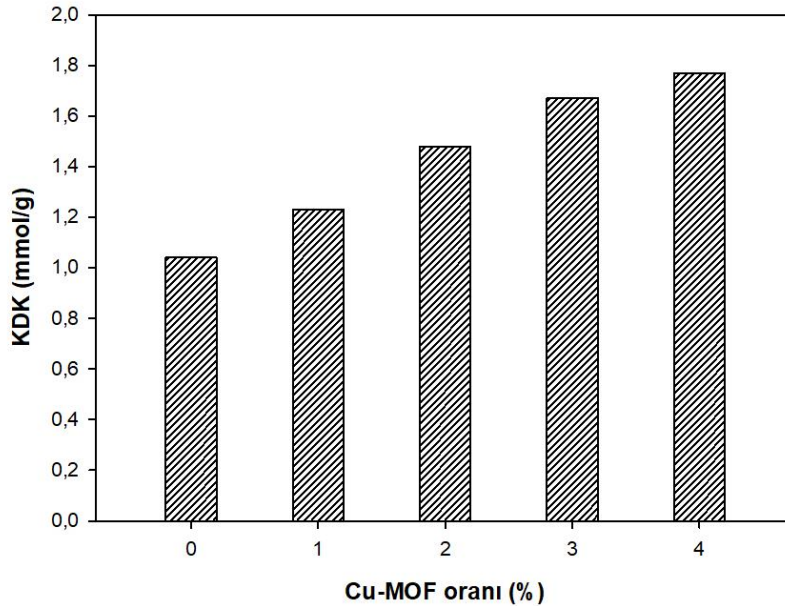
Şekil 34. Zr-MOF katkılı ve saf membranların şişme test sonuçları

#### 4.1.6 Katyon değişim kapasitesi

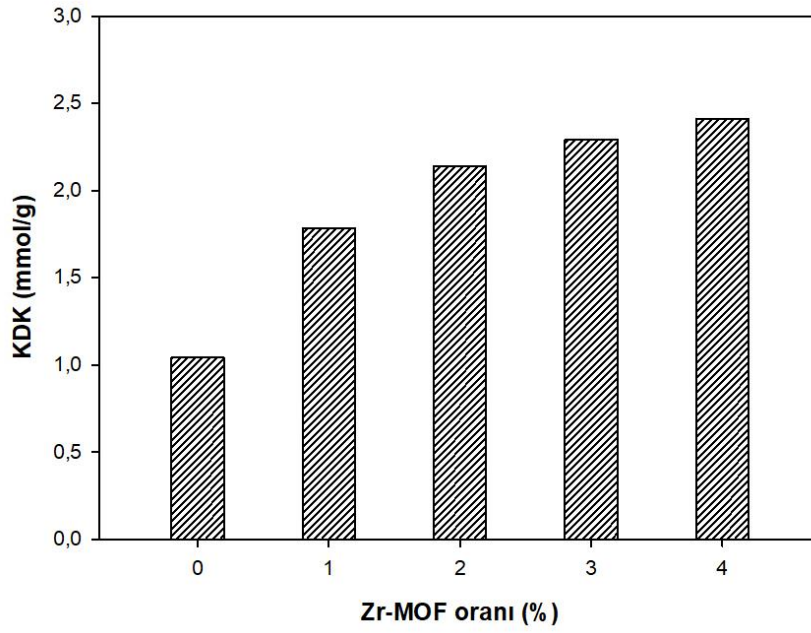
İyon değişim değerleri, hazırlanan membranlarının iyon iletkenliği hakkında bilgi vermektedir. Proton iletken membranların iletkenlik değerleri, katyon değişim kapasitesi (KDK) ile belirlenmektedir. Katyon değişim kapasitelerini belirlemek için membranlar 1M NaCl çözeltisine 48 saat bekletilmiştir. Bu sırada sodyum ve hidrojen iyonları yer değişir. Bu çözelti 0.01 M NaOH ile titre edilmiş ve mmol/g olarak katyon değişim kapasitesi belirlenmiştir.  $C_{NaOH}$  ve  $V_{NaOH}$  sırasıyla harcanan NaOH'ın konsantrasyonu ve hacmidir.  $M_d$  ise kuru membran kütlesidir.

$$KDK = \left( \frac{mmol}{g} \right) = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{M_d(g)} * 100 \quad (4.4)$$

Saf ve Cu-MOF ve Zr-MOF katkılı membranların KDK değerleri Şekil 35 ve 36'da verilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere, proton transfer kapasiteleri MOF eklendikçe belirgin şekilde sürekli olarak artmıştır. Saf PVDF membranın KDK verileri 1,04 mmol/g iken, % 4 Cu-MOF katkılı membranda bu değer 1,77 mmol/g, % 4 Zr-MOF nanokompozit membran için ise bu değer 2,41 mmol/g olarak elde edilmiştir.



Şekil 35. Cu-MOF katkılı ve saf membranların KDK değerleri



Şekil 36. Zr -MOF katkılı ve saf membranların KDK değerleri

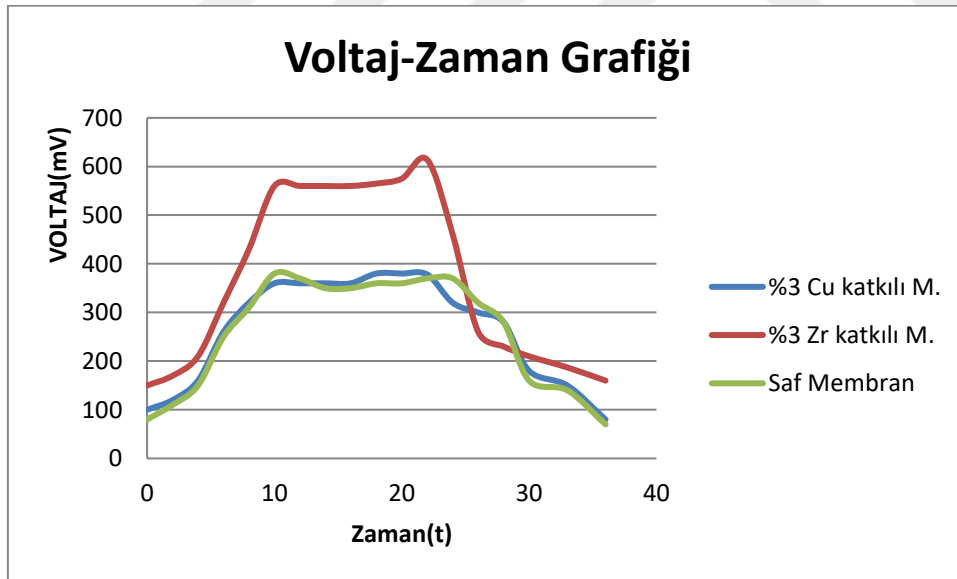
Bu artışın temel nedenleri arasında, MOF malzemelerinin kafes genişlikleri dolayısıyla proton geçişini Donnan mekanizmasına göre artırması gelmektedir. Bu mekanizmaya göre hidrojenler gözenekler ve boşluklar içinden taşınarak geçerler ve bu nedenle membran boşlukları, oluşan MOF yapılarının kafes genişlikleri önemli rol oynamaktadır. Literatürde Zr ve Cu MOF malzemelerinin kafes çaplarının 5-15 nm arasında olduğu belirtilmiştir. Bu da hidrojenin geçişi için yeterli bir boyuttur. Özellikle literatürde Zr temelli UiO 66 MOF malzemelerinin hem yakıt hücresi hem de akış bataryalarında kullanıldığı, artan oranın iyon değişim kapasitesini arttırdığı görülmüştür (Xin vd. 2021; Ryu vd. 2022; Cui vd. 2020). Bu çalışmada sentezlenen MOF'da benzer yapıdadır.

Tıpkı Zr temelli MOF malzemeleri gibi Cu temelli MOF malzemelerinin de polimerik matrise uygun şekilde eklenmesi, membranın proton değişim değerlerini ve buna bağlı olarak pil performansını önemli derecede arttırmaktadır. Bu çalışmada Zr MOF ile elde edilen iyon transfer kapasitesi Cu MOF ile elde edilenden daha yüksektir. Bunun muhtemel nedeni ise Zr temelli MOF malzemesinin hidrofilitesinin ve polaritesinin yüksek olmasıdır.

Test boyunca sulu ortamda bulunan membran daha fazla şiştiği için daha fazla hidrojen ve sodyum iyon yer değişimi gerçekleşmiş ve KDK değerleri yüksek çıkmıştır.

#### 4.2 MYP açık devre voltajları ve verim analizleri

Tüm karakterizasyon testleri tamamlandıktan sonra hazırlanan membranlar mikrobiyal yakıt pili/hücresinde test edilmiştir. 3. Bölümde gösterilen şekildeki H tipi pilin arasında yerleştirilerek MYP ortamı hazırlanmıştır. Anot ve katot elektrotları karbon çubuklardan yapılmıştır. MYP anot bölümünde hayvan gübresi (pH:7.2, sıcaklık: 24 °C), oksijen beslemeli katotlarda ise saf su kullanılmıştır. Hücre kapasitesi yaklaşık 100 ml'dir (gübre için 70 gram). Birinci peridotta deney 36 saat sürmüştür. Voltaj değeri 10 saat yükselmiş ve ardından 5 saat sabit kalmıştır. Mikrobiyal aktivitenin bitmesinin ardından da değerler düşüşe geçmiştir.

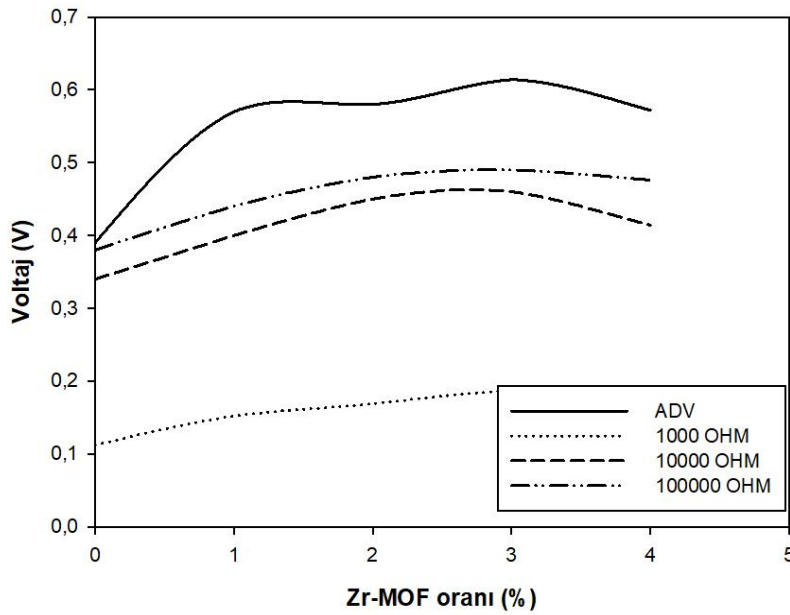


Şekil 37. MYP açık devre voltaj grafiği

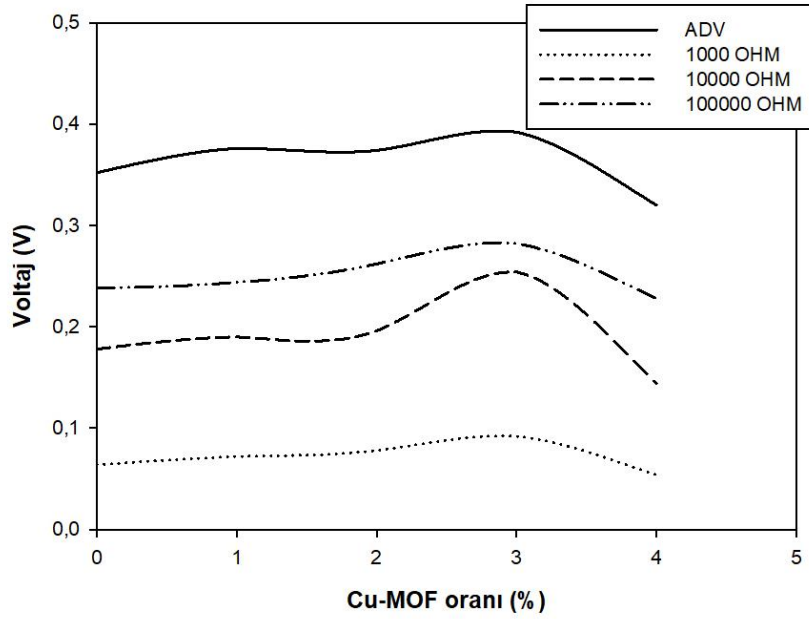
Açık devre voltaj değerlerinde elde edilen sonuçların ardından, farklı dış dirençler uygulanarak da pil testleri yapılmıştır.

Elde edilen veriler, katkı oranları ve katkılanan farklı metallerin etkisine göre hidrojen geçişleri ve buna bağlı olarak da elektrik üretimleri ile ilgili bilgi vermektedir. Şekil 38 ve 39 görüldüğü gibi, ADV değerinde %3 Zr-MOF katkılı membran en iyi değeri 0.614 V olarak vermiştir. Cu-MOF katkılı membranda ise nispeten daha düşük voltaj değerleri elde edilmiştir. En yüksek değer olan 0,392 V %3 Cu-MOF katkısı ile elde edilmiştir.

MYP'ler dahil olmak üzere yakıt hücrelerinin elektriksel verimliliğini karakterize etmek için polarizasyon eğrilerinin kullanılması yaygın olarak kabul edilmiştir (Koók vd., 2021). Polarizasyon eğrileri, her deney için stabil voltaj elde edildiğinde oluşturulmuştur.  $1k\Omega$ ,  $10k\Omega$  ve  $100k\Omega$  dış direnç arasında elde edilen voltaj değerleri ile oluşturulmuştur.



Şekil 38. Zr-MOF katkısının hücre voltaj değerlerine etkisi



Şekil 39. Cu-MOF katkısının hücre voltaj değerlerine etkisi

Her iki tür MOF ve membranlarda görülen en önemli etki, MOF oranı artışının elektrik üretimine etkisidir. MOF malzemeleri gözenekli yapılardır ve literatürde farklı bağlayıcı ve metallerle oluşturulabilirler. Bu yapıların da farklı olmasına yol açar. Hem metal bağlayıcılar nedeni ile iyonik yük dağılımları değişir hem de zincir aralıkları değişir. Mikrobiyal yakıt hücrelerinde temel etken, hidrojenin yani protonun katot-anot arasında bulunan membrandan seçici bir şekilde geçmesi buna bağlı olarak da devreden de elektronun geçerek elektrik üretmesidir. Ne kadar çok hidrojen geçerse o kadar çok elektron geçer ve o kadar fazla elektrik üretilir. Bu nedenle membran üretiminde temel amaç hidrojen geçişini arttırmaktır. Literatürde bunu yapmanın birçok yolu vardır, bu tez çalışmasında ise farklı MOF malzemeleri eklenerek arttırılmaya çalışılmıştır. Tablo 4.'de se en yüksek değerleri verilen membranların Bölüm 3'de verilen denklilere göre güç yoğunlukları hesaplanarak verilmiştir.

'H'' tipi MYH'nin anot elektrotunun  $A_{AN}$ :  $25 \text{ cm}^2$  ( $A = \text{uzunluk} * \text{genişlik}$ )'dır. Ölçümlerde  $1 \text{ k}\Omega$  değerine ayarlanarak dış direnç olarak kullanılmıştır.



Tablo 6

Membranların karşılaştırılması (1000 ohm)

Membran	Sıcaklık	Gerilim	Akım	Güç	Akım yoğunluğu	Güç yoğunluğu
	( <sup>0</sup> C)	(V)	(A)	(W)	(A/m <sup>2</sup> )	(W/m <sup>2</sup> )
%3 Cu-MOF katkılı membran	30	0,092	0,000092	0,000008	36,8	0,0032±0,02
G-3 %3 Zr-MOF katkılı membran	30	0,186	0,000186	0,000034	74,4	0,0136±0,01

Düşük voltaj değerleri ve bunlardan hesaplanan güç yoğunlukları arkasındaki ana neden çoğunlukla anot yüzeyindeki yetersiz biyofilm gelişimidir. Elektrotun düşük kapasitansı, düşük hammadde iletkenliği, optimal olmayan organik yükleme yada toksik bileşikler gibi diğer faktörler de katkıda bulunabilir (Koók vd., 2021). Çalışmada gerçekleştirilen farklı katkılı membranların 3 farklı dirençde farklı akım ürettiklerini görebiliriz (Şekil 38 ve Şekil 39). İç dirençlerdeki değişim elektron kayıpları sebep olur ve iç direncin düşük olması istenir. İç dirençteki azalma anot üzerindeki biyofilmin zenginleşmesi ile oluşan ve artan mikrobiyal aktivitenin bir sonucu muhtemeldir (Lu, 2009).

Bu güç aşımalarının yetersiz elektron transfer mekanizmalarından kaynaklı olan anot biyofilmin yetersiz biyo elektroaktivitesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yetersiz elektron transfer mekanizmaları düşük biyokütle, mikrobiyal topluluklardaki farklılıklar veya anotta farklı elektron transfer yollarının kullanılması nedeniyle oluşabilir (Zhu vd., 2012).

Sonuç olarak, katkılı ve katkısız membranların proton geçişlerine bağlı elde edilen akım-voltaj ve güç değerlerinin MOF eklenmesi ile olumlu yönde artış kaydettiği ve kayıpları azalttığı görülmektedir. Bu sonuç, karakterizasyon testleri ile de uyumludur. MYP testlerinde proton geçiş membranı olarak kullanılan MOF katkılı membranların kaydetmiş olduğu gelişimler MYP sistem ticarileşmesi ve daha verimli kullanma konusunda katkı sağlamıştır.

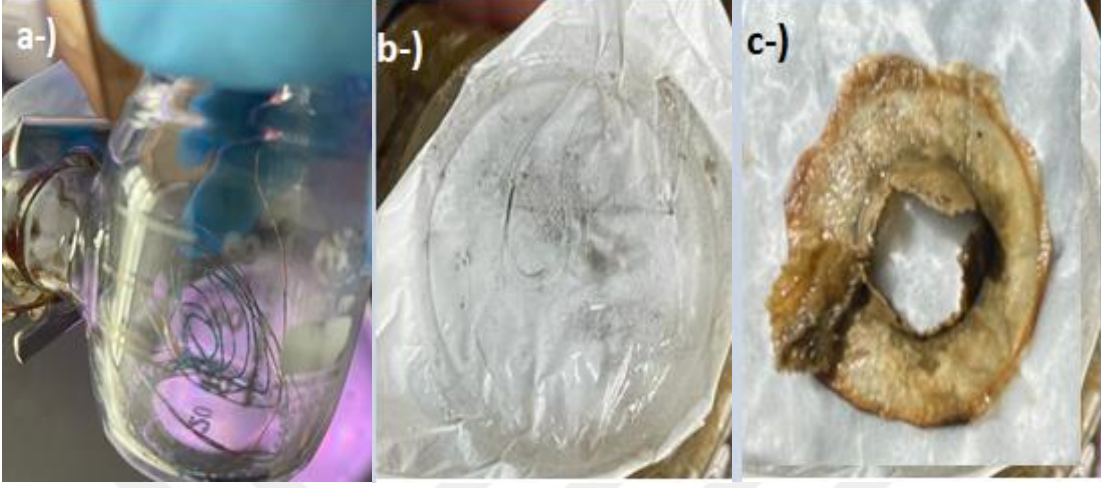
## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Mikrobiai Yakıt Pilleri geliştirilmesi gereken sistemlerdir. MYP'nin verimini artıracak en önemli parçası membranlardır. MYP'nin işletilebilir hale gelmesi için ekonomik olunmalıdır. Membranların oluşturulmasın en etkili tekniğin ve en önemli malzeme karışımlarının bulunması büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, PVDF/PVP membranları gözenekli olarak hazırlanmış, içine %1-4 oranında metal organik kafes eklenmiş ve hem membranlar karakterize edilmiş hem de hücre/pil testleri yapılmıştır.

Metal organik kafes olarak iki temel metal bağlayıcı kullanılmıştır. Çalışmada zirkonyum ve bakır tabanlı MOF'lar membrana homojen olarak dağıtılmıştır. Kullanılan formülasyondan elde edilen sonuçlar ümit verici bulunmuştur. İleri optimizasyon çalışmalarının mutlak gerekliliği ortaya çıksa da, elde edilen voltaj verimi, tezimizin hipotezini doğrulamış, Zr-MOF katkılı proton değişim membranının Mikrobiai yakıt pilleri sistemlerinde kullanım potansiyeline sahip olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmada zirkonyum esaslı Metal organik kafes malzemesinin üretimi, karakterizasyonu ve Mikrobiai yakıt pilleri uygulamalarında performansı incelenmiştir. Metal organik kafes malzemesinin uygun şekilde üretildiği görülmüştür. Metal organik kafes katkılı membranın kation değişim değerleri saf membrana göre yaklaşık 2,5 kat arttırmıştır.

Yaşanılan olumsuzluklara örnek vermek gerekirse (şekil.49 a-) görülmesi üzere Cu- Metal organik kafes katkılı membranımız yüzeyindeki bakırların bakır tel yüzeyinde birikmesi voltaj değerlerimizin düşmesine sebebiyet vermesi şekil .49 b-) görüldüğü üzere membranlarımızın kalınlığı her alanda sabit olmaması yarıkların meydana gelmesi hidrojen geçişlerindeki seçiciliğin düşmesi şekil .49 c-) görüldüğü üzere anot bölümünde metan gazı sızımlarının kontrol edilememesi membranlarımız mukavemetin zayıf olması ve membranların patlaması sonucu anot bölümündeki substratın katoda doğru taşması ve voltaj üretiminin durması yaşadığımız olumsuzluklara örnektir.



Şekil 40.Yaşanılan olumsuzluklara örnekler

## KAYNAKLAR

- Aparna.M, Hemalatha,P Design and Development of Copper Trimesic Acid Anchored sPEEK/Polyimide Composite Membranes for Fuel Cell Applications.Chemistry Europe.8(14),e202204584.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., (2005). Activated Carbon Adsorption. CRC Press Taylor&Francis Group, 520 s
- Baykara,S,T (2021). Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Polimer Bazlı Membranlarla İlgili Son Gelişmeler. Dergi Park. 28,(1372-1383).
- Borole.A.P , Mielenz,J,R (2011). Estimating hydrogen production potential in biorefineries using microbial electrolysis cell technology. International Journal of Hydrogen Energy. 36(22) 4787-14795.
- Chaudhuri,K,S . Lovley,R,D (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. Natura biotechnology. 21,(1229–1232) .
- Chen,Y. Feng,L. Yan,Y. Wang,L (2011). Nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient and durable metal-free cathodic catalysts for oxygenreduction in microbial fuelcells.E nergy and Environmental Science .4,1892-1899.
- Clauwaert.P, David, Ha & Verstraete,W.Energy recovery from energy rich vegetable products with microbial fuel cells. Biotechnology Letters. 30,1947–1951.
- Cui,F Wang.W (2020) .Carbon nanocomposites self-assembly UiO-66-doped chitosan proton exchange membrane with enhanced proton conductivity.International journal of energy research.44(6)4426-4437.
- Çek. N ( 2020). Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Saf Kültür Mikroorganizmaları ve Genel Özellikleri. Dergi Park. 18, 109 – 117.
- Deng.O , Li.X, Zuo,J, Ling,A. Logan.B.E (2012). Power generation using an activated carbon fiber felt cathode in an upflow microbial fuel cell. Journal of Power Sources.195(4).1130-1135.
- Díaz,M. Ortiz,A. (2017). Protic plastic crystal/PVDF composite membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells . Electrochimica Acta. 247(September2017).970-976.

- Du,Z. Li,H . Gu,T. ( 2007).A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Elsevier Science Direct.25(2007),464-482.
- Gowriboyan,N,Kalaivizhi.R.(2022).Fabrication and characterization of polymer nanocomposites membrane (Cu-MOF@CA/PES) for water.treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering.10(6),108668.
- Gülen,J , Zorbay.F ,Arslan.S (2012). Karaelmes Sciene and Engineering Journal. 2(1),63-68.
- Hasar,H. Xia,S. Ahn,C,H (2008). Simultaneous removal of organic matter and nitrogen compounds by an aerobic/anoxic membrane biofilm reactor. Water Research 42(15),4109-4116.
- Henrique, A., Maity, T., Zhao, H., Brântuas, P. F., Rodrigues, A. E., Nouar, F., ... & Serre, C. (2020). Hexane isomers separation on an isoreticular series of microporous Zr carboxylate metal organic frameworks. Journal of Materials Chemistry A, 8(34), 17780-17789.
- Jeong, H. M., Roshan, R., Babu, R., Kim, H. J., & Park, D. W. (2018). Zirconium-based isoreticular metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> fixation via cyclic carbonate synthesis. Korean Journal of Chemical Engineering, 35(2), 438-444.
- Jeong,H.,Roshan,R.Babu,R. JunKim,H.Won Park,D. (2018). Zirconium-based isoreticular metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> fixation via cyclic carbonate synthesis. Korean Journal of Chemical Engineering. 35(2), 438-444.

- Kachhadiya, Z.V, Murthy.P (2022). Graphene oxide modified CuBTC incorporated PVDF membranes for saltwater desalination via pervaporation. *Separation and Purification Technology*.290(1)-120888.
- Kim, Y.K. Tanveer, M.(2009). Effects of geometric configuration of the channel and electrodes on the performance of a membraneless micro-fuel cell. *Energy Conversion and Management*.136(15)372-385.
- Koók, L.Nemestothy, N.Bako, K.Bakonyi, P.(2021). The influential role of external electrical load in microbial fuel cells and related improvement strategies. *Bioelectrochemistry*.140(August 2021),107749.
- Li, W., Samarasinghe, S.A.S.C., Bae, T.H.(2019). Enhancing CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance and mechanical strength of mixed-matrix membrane via combined use of graphene oxide and ZIF-8. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.67(25),156-153.
- Liu, F. Liu, Y. Hashim, N.A.Li, K (2011). Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*.375(1-2),1-27.
- Liu, B (2010). Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications. *Journal of Power Sources*, 195(7), 1812-1820.
- Liu, J. Fei, Z. (2004). Sentiment classification using phrase patterns. *The Fourth International Conference on Computer and Information Technology*.7(3),553.
- Logan, B.E, Huang, L (2008). Microbial Fuel Cells. *Environmental Biotechnology* 80,(349–355)
- Lu, Z, Xie, W, Zhou, J (2009). Short-term effects of copper, cadmium and cypermethrin on dehydrogenase activity and microbial functional diversity in soils after long-term mineral or organic fertilization. *Agriculture, Ecosystems & Environment*.129(4)450-456
- Manawi, Y.M, Wang, K (2018). Engineering the Surface and Mechanical Properties of Water Desalination Membranes Using Ultralong Carbon Nanotubes. *Membranes*.8(4),106.
- Mo, Y, Liang, P. (2009). Enhancing the stability of power generation of single-chamber microbial fuel cells using an anion exchange membrane. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.84(12),1767-1772.

- Morris, W . Stoddart, J.F. Yaghi, O.M. (2012). Synthesis, structure, and 67 metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks. *Inorganic Chemistry*, 51, 6443-6445.
- Oh.S (2006). Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 70,162–169
- Reinsch, H., Stassen, I., Bueken, B., Lieb, A., Ameloot, R., & De Vos, D. (2015). First examples of aliphatic zirconium MOFs and the influence of inorganic anions on their crystal structures. *CrystEngComm*, 17(2), 331-337.
- Rinaldi.A ,Mecheri.B,Garavaglia.V ,Licoccia.S ,Nardo.P Enrico Traversa.E (2008) . Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells.*Royal society of chemistry*. 1, (417-429)
- Roy,S. Payra,S (2021). Cycloaddition and Photocatalytic Reduction of CO<sub>2</sub> over Cerium-Based Metal–Organic Frameworks. *The Journal of Physical Chemistry*.125, 16, 8497–8507
- Rozendal,R,A Hubertus,V,M. (2006).Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance . *American Chemical Society*. 40, 17, 5206–5211
- Rozendal,R,A. Jeremiase,A,W. (2008). Hydrogen Production with a Microbial Biocathode. *American Chemical Society* .42, 2, 629–634
- Ryu,G,Y ,Yu,S (2022). Dual-sulfonated MOF/polysulfone composite membranes boosting performance for proton exchange membrane fuel cells.180(5),111601
- Santoro,C .Arbizzani,K.(2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. *Journal of Power Sources* 356(225-244)
- Schröder ve Harnisch (2009). Bioresource Technology Selectivity versus Mobility: Separation of Anode and Cathode in Microbial Bioelectrochemical Systems. *Chem sus chem*.2(10),921-926
- Sreekrishnan.T.R and Sevda,S (2011).Effect of salt concentration and mediators in salt bridge microbial fuel cell for electricity generation from synthetic wastewater .*Journal of Environmental Science and Health*.47(6) ,878-886.

- Venu,B Shirisha.v Vishali.B Naresh.G (2020).A Cu-BTC metal–organic framework (MOF) as an efficient heterogeneous catalyst for the aerobic oxidative synthesis of imines from primary amines under solvent free conditions. 44, 5972-5979
- Waanebe,K. Ishii,S. Yabuki,S.(2008). Comparison of Electrode Reduction Activities of *Geobacter sulfurreducens* and an Enriched Consortium in an Air-Cathode Microbial Fuel Cell.Applied and Enviromental Microbiology. 40(3), 312-320
- Xin.L, Zhang.D, Qu.K, Lu.Y, Wang.Y, Huang,K (2021). Zr-MOF-Enabled Controllable Ion Sieving and Proton Conductivity in Flow Battery Membrane.Advanced Functional Materials.31(42),2104629
- Yang,Y. Chuah,Y,C .Nie,L. Bae,T (2019). Enhancing the mechanical strength and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of polymeric membranes by incorporating amine-appended porous polymers. Journal of Membrane Science.569(1),149-156
- Zakil,F,A., Kamarudin,S,K. Basri.S.(2016) . Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews.65(November 2016),841-852.
- Zhang,Y. Sun,J.,(2012). Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials. International Journal of Hydrogen Energy.32(22),16935-16942
- Zheng,D, Wang,D,(2021).Surface modified by green synthetic of Cu-MOF-74 to improve the anti-biofouling properties of PVDF membranes. Chemical Engineering Journal.411(1),128524
- Zhu,X, Ni,J., (2009). Simultaneous processes of electricity generation and *p*-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell.Electrochemistry Communications.11(2),274-277



# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

İsim SOYİSİM :

Doğum Yeri :

Doğum Tarihi :

## EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller :

## ULUSLARARASI KONGRE SUNUMU

## İŞ DENEYİMİ

## ALDIĞI EĞİTİMLER VE KATILDIĞI SEMİNERLER

## PROJELER ve ARAŞTIRMALAR

## İLETİŞİM

E-posta Adresi :