



YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI: KLOROPLAST ESASLI
İN-SİTU BİYOYAKIT PİLLERİ VE ENERJİ İÇERİĞİNİ
ARTTIRABİLECEK NANOYAPILARIN SENTEZİ

GAYE BAŞKAYA

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Ağustos – 2016

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI: KLOROPLAST ESASLI İN-SİTU BİYORYAKIT PİLLERİ
VE ENERJİ İÇERİĞİNİ ARTTIRABİLECEK NANOYAPILARIN SENTEZİ

Gaye BAŞKAYA

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü BİYOKİMYA Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Ağustos – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gaye BAŞKAYA'nın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI: KLOROPLAST ESASLI İN-SITU BİYORYAKIT PİLLERİ VE ENERJİ İÇERİĞİNİ ARTTIRABİLECEK NANOYAPILARIN SENTEZİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

05/08/2016

Üye : Doç. Dr. Fatih ŞEN (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muharrem AKCAN

Üye : Doç. Dr. Metin AK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2016 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %13 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman: Adı Soyadı

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Öğrenci: Adı Soyadı

Gaye BAŞKAYA

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI: KLOROPLAST ESASLI İN-SİTU BİYOYAKIT PİLLERİ VE ENERJİ İÇERİĞİNİ ARTIRABİLECEK NANOYAPILARIN SENTEZİ

Gaye BAŞKAYA

Biyokimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

ÖZET

Dünyada giderek artan enerji talebi ve atmosfere yayılan sera gazları çağımızın en önemli sorunlarından biridir. Bu sorunları ortadan kaldırmak amacıyla bilim insanları alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt pillerine yönelmişlerdir. Yakıt pillerinin bir alt üyesi olan biyoyakıt pilleri temiz, çevre dostu ve yenilenebilir bir kaynaktır. Glukozdan enerji elde etmeye yönelik olarak hazırlanmış olan biyoyakıt pillerinde çoğunlukla glukoz oksidaz, lakkaz vb. gibi enzimler kullanılmıştır. Fakat enzimlerin düşük kararlılık ve immobilizasyon gibi dezavantajlarından dolayı son zamanlarda yeni nesil metal nano katalizörler kullanılmaya başlanmıştır.. Bu nedenle bu çalışmada fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ile desteklenmiş Ni nanokatalizörü (Ni@f-ÇDKNT) hem 3 lü elektrot sisteminde hemde geliştirilen biyoyakıt pili sistemi içerisinde disk-pelet elektrot hazırlanarak yakıt pili için denenmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüpler mükemmel elektriksel iletkenlik ve dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı destek maddesi olarak kullanılmıştır. Yakıt olarak hem ticari glukoz hem de yeşil bitkilerden biri olan ıspanak (*Spinacia oleracea*) yapraklarındaki kloroplastın izolasyonu sonucu açığa çıkan glukoz kullanılmıştır. Hazırlanan disk-pelet elektrot ve metal nanokatalizörler X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile karakterize edilerek potentiostat/galvonastat cihazı ile Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kronoamperometri (CA) gibi teknikler kullanılarak glukozu karşı performansları değerlendirildi. Ni@f-ÇDKNT nanokatalizörünün sergilemiş olduğu mükemmel katalitik aktivitesi ile 0.56 V'ta yaklaşık 25 mA/cm² lik bir akım ve 6 mW lık güç yoğunluğu elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Biyoyakıt Pilleri, Karbon Nanotüp, Ni Nanokatalizörü

NEW GENERATION FUEL CELLS: CHLOROPLAST BASED IN-SITU BIO FUEL CELLS AND SYNTHESIS OF NANOMATERIALS THAT CAN INCREASE THEIR EFFICIENCY

Gaye BAŞKAYA

Biochemistry Department, M. S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ŞEN

SUMMARY

Increasing demand for energy in the world, and greenhouse gases emitted into the atmosphere is one of the most important issues of our time. In order to eliminate these problems scientists have turned to the fuel cell as one of the alternative energy sources. Biofuel cells which is an important member of fuel cell are environmentally friendly and renewable resources. Mostly in the biofuel cell some enzymes such as glucose oxidase and laccase have been used for obtaining energy from glucose. But recently, a new generation materials like nano-metal catalysts have been frequently used because of the many disadvantages of enzymes such as immobilization, low stability etc. Therefore, in this study functionalized multi walled carbon nanotube which have excellent electrical conductivity and durability based Ni nanomaterial (Ni@f-MWCNT) electrode was prepared, tested and developed for biofuel cells. Spinach is one of glucose as fuel, both commercial and green plants (*Spinacia oleracea*) is used for chloroplast isolation as a result of their leaves open that starts glucose. The prepared nanomaterials have been characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning electron microscope (SEM) and Atomic force microscope (AFM) were evaluated against glucose oxidation by using Cyclic voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA) techniques. Ni@f-MWCNT nano catalyst exhibits excellent catalytic activity that was about 0.56 V at 25 mA / cm² and a current density of 6 mW power was obtained.

Keywords: Atomic Force Microscope (AFM), Biofuel Cells (BFCs), Multiwalled Carbon Nanotube, Ni Nanocatalyst.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamı yüksek lisans tezi olarak planlayan ve gerçekleştirilmesinde tüm çalışmalarında değerli bilgileriyle bana yardımcı olan ve yüksek lisans öğrenimim boyunca beni destekleyen, ilgi gösteren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Fatih ŞEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gerçekleştirdiğim çalışmalarında bana yardımcı olan, destekleyen ve sevgilerini hissettiren çok değerli arkadaşlarım Yunus YILDIZ ve Özlem KARATEPE'ye çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca sevgi ve desteklerini hep hissettiren ve en zor zamanlarımda yanımda olan çok değerli arkadaşlarım Fatoş KARAKAŞ ve Uğur KARATAŞLI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan ve sevgilerini esirgemeyen Esma ERKEN, Handan PAMUK ve Sen Research Grubu'na çok teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Malzemelerin karakterizasyonunu sağlayan Dumlupınar Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (İLTEM), Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) ve Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (DUBİT) çok teşekkür ederim.

Sevgi, ilgi ve desteklerini her zaman hissettiren lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca maddi ve manevi olarak yanımda olan çok değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	IX
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Biyokütle enerjisi	3
2.2. Yakıt Pili.....	4
2.2.1. Yakıt pillerinin tarihsel gelişim süreci	4
2.2.2. Yakıt pillerinin çalışma prensibi	5
2.2.3. Yakıt pili çeşitleri.....	6
2.2.3.1. Alkali yakıt pili	7
2.2.3.2. Erimiş karbonat yakıt pili	8
2.2.3.3. Fosforik asit yakıt pili	9
2.2.3.4. Katı oksit yakıt pili	10
2.2.3.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	12
2.2.3.6. Doğrudan metanol yakıt pili	13
2.2.4. Yakıt pillerinin uygulama alanları	14
2.2.5. Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları.....	14
2.3. Biyoyakıt Pilleri.....	15
2.3.1. Biyoyakıt pilinin tarihi.....	16
2.3.2. Biyoyakıt pili çalışma prensibi.....	17
2.3.3. Biyoyakıt pili türleri	17
2.3.3.1. Mikrobiyal yakıt pili (MYP)	18
2.3.3.2. Enzimatik biyoyakıt pili	19
2.3.3.3. Enzimatik olmayan biyoyakıt pilleri.....	19
2.3.4. Biyoyakıt pillerinin uygulama alanları	20
2.3.5. Biyoyakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları.....	21
2.4. Biyoyakıt Pilleri İçin Katalizör Gereksinimi.....	21
2.5. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nano Katalizörleri	22
2.6. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması.....	23
2.6.1. Geçirimli elektron mikroskobu	24

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu	24
2.6.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	25
2.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu.....	26
2.7. Voltametrik Yöntemler.....	26
2.7.1. Dönüşümlü voltametri	27
2.7.2. Kronoamperometri (CA) tekniği	28
2.8. Biyotakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri.....	29
2.8.1. Çok duvarlı karbon nanotüpün özellikleri	29
2.8.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün kullanım alanları.....	30
3. MATERYAL VE METOT	32
3.1. Kullanılan Kimyasallar	32
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi.....	33
3.3.1. Ni nanoparçacıklarının hazırlanması	33
3.3.2. Disk-Pelet elektrodunun hazırlanması	34
3.4. Ispanak Yapraklarındaki Kloroplastın Ekstrakte Edilmesi.....	34
3.4.1. Ekstrakte edilen kloroplastın kapsüllenme işlemi	34
3.5. Ni@ÇDKNT Nano Katalizörler İçin Elektrot Çözeltisinin Hazırlanması	35
3.5.1. Elektrokimyasal hücre	35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Ni@f-ÇDKNT Katalizörünün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Çalışmaları	37
4.1.1. Ni@f-ÇDKNT katalizörünün taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi	37
4.1.2. Ni@f-ÇDKNT katalizörünün X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi...	38
4.1.3. Hazırlanan Ni@f-ÇDKNT katalizörünün atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi	39
4.1.4. Biyoyakıt Pillerinin elektrokimyasal özellikleri.....	40
4.1.4.1. Biyoanot materyali olarak Ni@f-ÇDKNT nin elektrokatalitik davranışları.....	40
4.1.4.2. Biyokatot materyali olarak Ni@f-ÇDKNT nin elektrokatalitik davranışları.....	42
4.1.4.3. Glukoz yakıt pili performansı.....	42
4.1.4.4. Kloroplast bazlı biyoyakıt pili performansı.....	43

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇ	45
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	46



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yakıt pilinin çalışma prensibi.....	6
2.2. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi	8
2.3. Erimiş karbonatlı yakıt pilinin şematik gösterimi	9
2.4. Fosforik asit yakıt pilleri	10
2.5. Katı oksit yakıt pili genel işletim prensibi	11
2.6. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili	12
2.7. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışma biçimi	14
2.8. Biyoyakıt pili şematik gösterimi	16
2.9. Biyoyakıt pili çalışma şematik gösterimi	17
2.10. İki bölmeli MYP nin şematik gösterimi	18
2.11. EBYP şematik gösterimi	19
2.12. Enzimatik olmayan biyoyakıt pilinin şematik gösterimi	20
2.13. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi	22
2.14. Tanecik boyutu ve yüzeydeki atom yüzdesi gösteren eğri	23
2.15. Metal nanokatalizörlerde atom küçüldükçe yüzey alanının arttığının gösterimi	23
2.16. TEM cihazının genel görüntüsü	24
2.17. SEM cihazının genel görüntüsü	25
2.18. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri	25
2.19. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) şematik görüntüsü.....	26
2.20. Potansiyelin zamanla değişimini gösteren dönüşümlü voltametri deneyi	27
2.21. Tersinir reaksiyondaki dönüşümlü voltamogramı	28
2.22. Kronoamperometrik çalışmada akım- zaman değişimi	28
2.23. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı	30
3.1. Disk-pelet elektrotların hazırlanması	34
3.2. İzole edilen kloroplastın kapsüllenmiş görüntüsü	35
3.3. Üçlü elektrot sistemi için kullanılan elektrokimyasal hücre gösterimi	36
4.1. Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analiz sonuçları	37
4.2. Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının TEM görüntüsü	38
4.3. Ni@f-ÇDKNT katalizöründe Ni 2p XPS spektrumları	39
4.4. Ni@f-ÇDKNT NP'lerin AFM görüntüsü	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. (1) 0.1 M NaOH tampon çözelti içinde (a,b) f-ÇDKNT/CKE ve (c,d) Ni@f-ÇDKNT/CKE için glukozsuz (a,c) ve 0.1 mM glukozlu (b,d) alınan CV görüntüsü. (2) 0.1 M NaOH içinde Ni@f-ÇDKNT nin 0.1 den 0.7 mM lık farklı glukoz konsantrasyonlarındaki akım grafiği	41
4.6. (a) Ni@f-ÇDKNT NPnin CV ile 0.1 M NaOH içinde 1000 çevrim alındığında göstermiş oldukları kararlılık eğrileri. (b) Ni@f-ÇDKNT NP'nin 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde 0,56V'de alınan kronoamperometri eğrileri ile 0.1 mM glukoz ilave edildiğinde vermiş oldukları katalitik akım	41
4.7. Ni@f-ÇDKNT nanokatalizörünün biyokatot performansları (a) N ₂ ve O ₂ li ortamda (b) O ₂ konsantrasyonuna bağlı akım grafiği.....	42
4.8. Glukoz biyoyakıt pilinin polarizasyon eğrisi ve güç çıkış yoğunluğu	43
4.9. Karanlık ve aydınlık ortamında ekstrakte edilen kloroplastın oluşturduğu glukoz karşı güç yoğunluğu eğrileri	44

ÇİZELGELER DİZİNİ**Çizelge****Sayfa**

2.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	7
--	---



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Alfa
Å	Angstrom
β	Beta
μL	Mikrolitre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Θ	Theta
M Ω	Megaohm
<u>Kisaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AYP	Alkali Yakıt Pili
$E_{\text{baş}}$	Başlangıç potansiyeli
E_{bit}	Bitiş potansiyeli
PEMYP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
EKYP	Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
BYP	Biyoyakıt Pili
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
CV	Dönüşümlü Voltametri
CKE	Camsı Karbon Elektrot
f-	Fonksiyonelleştirilmiş
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
G	Gram
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
ÇDKNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
kV	Kilovolt
CA	Kronoamperometri
L	Litre
mA	Miliamper
Mg	Miligram

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
mm	Milimetre
mmol	Milimol
Nm	Nanometre
NP	Nanoparçacık
Rad	Radyan
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskopi
YP	Yakıt Pili
eV	Elektron Volt

1. GİRİŞ

Dünya genelinde enerjiye duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Bunun sonucunda her yıl atmosfere yaklaşık 20 milyar ton CO₂, 100 milyon ton kükürt bileşikleri, 2 milyon ton kurşun ve diğer zehirli kimyasal bileşikler salınmaktadır. Hava, su, toprak kirliliğinden bitki örtüsünün ve hayvanların yok olmasına kadar uzanan çevre sorunları, bu sorunlardan etkilenen insanlarda gelecek kaygısı uyandırmış, bu kaygı ile beraber, çevrenin korunmasına karşı hassasiyet de giderek artmaya başlamıştır. Var olan petrol, doğalgaz, kömür vb. gibi fosil kaynakların gelecekteki nüfus artışı ve günlük yaşamda kullanılan cihazların artması nedeniyle hızlı bir şekilde azalması beklenmektedir. Bu tür yakıtların pahalı oluşu ve doğaya verdiği zararların sonucu olarak dünya ülkelerini alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir (Kurtulus vd., 2007).

Yenilenebilir enerji, "enerji kaynağından alınan enerjiye eşit oranda veya kaynağın tükenme hızından daha çabuk bir şekilde kendini yenileyebilen enerji kaynağı" olarak tanımlanır. Yenilenebilir enerjilerin diğer enerji türleri gibi (kömür, petrol, doğalgaz vb.) bitip tükenme gibi riskleri yoktur, sonsuzdurlar. Rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, biyokütle, biyoetanol ve biyoyakıtlar gibi yenilenebilir enerji kaynakları doğaya zarar vermeyen, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır (Oguz, 2006).

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyoyakıt pilleri, biyokütle (bitki, hayvan vb. canlı ve canlı atıkları) enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlere denilmektedir. Fotosentez yapan bitkiler biyokütle enerji kaynağıdır. Ülkemizde oldukça fazla yetişen yeşil bitkiler enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yeşil bitkilerin açığa çıkardığı glukozun kullanılması yeni nesil enerji kaynağına girmektedir ve yakıt pili sistemleri içerisinde glukozun parçalanması sonucu enerji elde edilmektedir (EIA, 2008).

Biyoyakıt pilleri anot ve katot olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Biyolojik bileşen olarak anot ve katotta enzimlerin kullanıldığı enzimatik biyoyakıt pillerinde enzim kullanımı daha küçük sistemlerde ve canlı yapılar içindeki uygulamalara olanak verecek şekilde tasarlanabilmekte, normal çalışma şartları altında bile yüksek verim sağlayabilmektedir. Glukoz tabanlı biyoyakıt pillerinde anot ve katotta enzim olarak glukoz oksidaz-katalaz/lakkaz kullanılmaktadır. Fakat enzimler yakıt pili içerisinde düşük akım üretmektedir. Bu durum içerisindeki en büyük nedenler enzimlerin yapısının kararlı olmayışı ve immobilizasyon (tutunma) probleminin olmasıdır. Yeni nesil metal nanokatalizörler enzimler ve

mikroorganizmalar yerine kullanılmaya başlanmıştır ve yüksek etkinlikleri sayesinde metal nanokatalizörler glukozun yükseltgenmesinde oldukça iyi bir aktivite sergilemektedir.

Yakıt olarak hem ticari glukoz hem de yeşil bitkilerden olan ıspanağın ekstraksiyonu sonucu yani yapay fotosentez yapması sonucu açığa çıkan glukoz kullanılmıştır. Ticari glukoz ile elde edilen iyi sonuçlar neticesinde yapay fotosentez sonucu açığa çıkan glukoz yakıt pili sistemi içerisinde yakıt olarak kullanılarak enerji verimliliğine bakılmıştır.

Çalışılan birçok yakıt pillerinde yüzey alanı ve iletkenliği artırmak için karbon nanotüp, grafen, aktif karbon, nanofiberler gibi karbon bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, destek malzemesi olarak katalizörün aktif yüzey alanını ve iletkenliğini arttırmak için fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (*f*-ÇDKNT) anot ve katot için kullanıldı. Mekanik sıkıştırma yöntemiyle anot ve katot için *f*-ÇDKNT destekli Ni nanokatalizörler disk-pelet elektrot haline getirildi. Yeşil bitkilerden ıspanaktaki kloloroplasttan izole edilen glukozun yakıt pili içerisinde yapay fotosentez yapması sağlanarak yakıt olarak kullanıldı. *f*-ÇDKNT destekli Ni nanokatalizörler glukozu karşı etkinliği üretilen yakıt pili sistemi içerisinde dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) gibi tekniklerle elektrokimyasal analizi tespit edildi. Hazırlanan disk pelet elektrot aynı zamanda X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) teknikleri ile karakterize edildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Enerji

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında, gelişmesinde ve sürdürülebilmesinde gerekli olan enerji özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Hızla artan dünya nüfusu ve sanayileşmeye paralel olarak artan enerji gereksinimi, gün geçtikçe azalan, kısıtlı geleneksel enerji kaynaklarıyla karşılanamamaktadır. Özellikle talep edilen ve karşılanamayan bu enerji fosil kökenli kaynaklar olup çevreye ve atmosfere ciddi zararlar vermektedir. Bu kaynaklar kömür, petrol, doğalgaz gibi yenilenemeyen ve sonlu kaynaklardır. Enerji üretiminde fosil kaynak kullanımının devam edebilme olanağının kalmadığı ve çevreye yayılan sera gazları düşünüldüğünde alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç gün geçtikçe önemli hale gelmektedir (Akaydın, 2005).

Bugünün yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş, hidrojen, jeotermal, rüzgar ve yakıt pilleri gibi temiz, çevreye zarar vermeyen kaynaklar bilim insanları tarafından araştırılmakta ve ilgi görmektedir (Oguz, 2006). Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla;

- İthal edilen yakıtlara olan bağımlılık azalacak,
- Yerli öz kaynaklara öncelik verilmesi sağlanacak,
- Yerli üretim sonucu istihdam artacak,
- Sürdürülebilir ekonomik büyüme ve gelişmeye imkan sağlayacak,
- Enerji arz güvenliği artacak,
- Enerji talebini karşılamada sağlanan güvenlik ile enerjiyi kullanan sektörleri olumlu yönde etkileyecek ve yatırım yapmalarını teşvik edecek,
- Üretimde ve tüketimde sağlanan güven ortamı ile istikrar artacak,
- Sosyal ekonomik hayatta refah, istikrar da artacaktır.

2.1.1. Biyokütle enerjisi

Dünyada ve ülkemizde alternatif enerji kaynaklarında yaşanan olumlu gelişmelerle birlikte, son dönemde bu bağlamda değerlendirilen ve önemi artan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi de, biyokütle enerji kaynaklarıdır. Biyokütle, “100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır.

Biyokütle kökenli, en önemli dizel motoru alternatif yakıtı biyodizeldir. Biyodizel; yeşil dizel ve dizel-bi adları ile de bilinmektedir. Biyodizel üretiminin rüzgar, güneş enerjisi gibi diğer alternatif enerji kaynakları üretimine kıyasla daha az maliyetli ve kolay üretilebiliyor özellikte olması, üretiminin giderek yaygınlaşmasına katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte, biyodizel üretiminin özellikle tarım, sanayi ve çevre sektörleri ile birlikte çalışmasına imkan vermesi, bu sektörlerle ilave istihdam ve gelir olanakları da sağlaması, biyodizel teknolojisinin hızlı gelişmesine neden olmaktadır (Karaosmanoğlu, 2006).

2.2. Yakıt Pili

Enerjiye duyulan gereksinimin gün geçtikçe arttığı ve sınırlı fosil kökenli yakıtların kullanılması sonucu yakın gelecekte tükenme tehlikesinin yanı sıra çevreye verdiği zararlı gazlar insanları temiz ve sürekliliği olan enerji kaynaklarını bulmaya yönlendirmiştir. Bu durum göz önüne alındığında yakıt pilleri temiz, güvenli, yerleşik uygulamalar, elektrikli araç uygulamaları ve taşınabilir cihaz uygulamaları için yakın gelecekte en uygun çözüm olarak görülen alternatif enerji kaynağı sistemlerinden biridir.

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve içten yanmalı motorlara göre daha yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir (Appleby ve Foulkes, 2004).

2.2.1. Yakıt pillerinin tarihsel gelişim süreci

Yaklaşık 150 yıllık bir geçmişe sahip olan yakıt pilleri William Grove tarafından yapılan çalışmalar sonucu ortaya çıkmıştır. William Grove ters elektroliz işlemi düşüncesini ortaya atarak yakıt pili kavramı ile ilk bağlantıyı kurmuştur. Yakıt pili adlandırılması ise Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından 1839 yılında ortaya çıkmıştır. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve % 50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir.

1920’li yıllarda Alman mühendis Rudolf Erren; bazı kamyon, otobüs ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını hidrojen ve hidrojen karışımları ile çalışır hale getirmiştir. Yakıt pillerinin ilk başarılı uygulamaları 1932 yılında Francis Bacon tarafından yapılmıştır. Francis Bacon, Mond ve Langer tarafından yapılan yakıt pili tasarımında değişiklikler yapmıştır. Platin elektrotlar daha ucuz nikel alaşımlı elektrotlarla değiştirmiş ve sülfürik asit yerine elektrotları daha az aşındıran alkali potasyum hidroksit kullanılmıştır. Bu tasarım “Bacon Cell” olarak anılmakta ve ilk alkali yakıt pili olarak tanımlanmaktadır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş

günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinelerin başlangıcı olmuştur. NASA tarafından 1950'li yıllardan bu yana geliştirilmektedir (Bıyıkoglu, 2003; Yıldızbilir, 2006; Çavuşoglu, 2006).

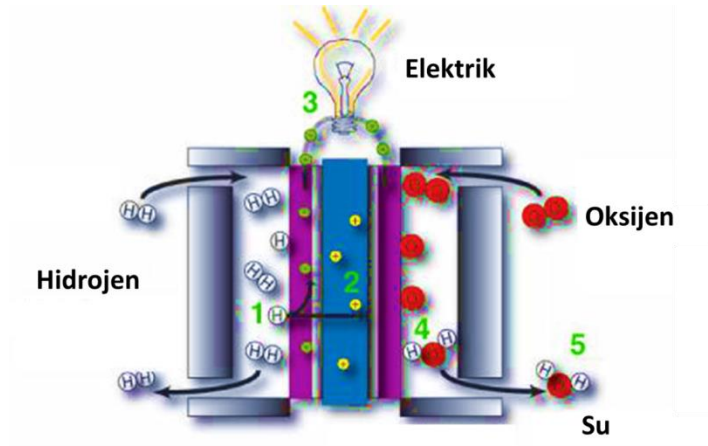
1952 yılına gelindiğinde ise Bacon ve arkadaşları 5 kW lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Yakıt pili konusundaki çalışmaların başlangıcı çok eski tarihlere dayanmasına rağmen, ilk kullanımı 1958 yılında NASA'nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmasına dayanmaktadır (Henrique, 2007).

1973 yılında OPEC petrol ambargosu tüm dünyada şok etkisi yapmış, bütün gelişmiş ülkelerde petrol yerine geçebilecek alternatif enerji kaynağı arayışlarına hız verilmiş, böylece hidrojen yakıt pili araştırmaları öne çıkmıştır. 2000'li yıllarda ise teknoloji geliştirme çalışmalarının yanı sıra, yaygın kullanıma geçilmesi ve maliyetlerin düşürülmesi için yoğun çalışmalar sürdürülmektedir (Çavuşoglu, 2006; Yıldızbilir, 2006).

2.2.2. Yakıt pillerinin çalışma prensibi

Reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlere yakıt pili denir.

Bir yakıt pili, yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği anot ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği katot olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Yakıt pilleri elektrik üretmeleri bakımından n-pil ve akü sistemlerine benzetilmektedir. Dışarıdan sağlanan yakıt anot tarafından alınırken oksitleyici gazlar katot tarafından verilir. Anotta yakıtın oksijenle birleşmesinde indirgenme/yükseltgenme tepkimesi meydana gelerek elektrik akımıyla ısı oluşur. Katotta ise protonla oksijenin tepkimesi sonucunda maddenin cinsine göre CO_2 ve H_2O açığa çıkar. Elektroliz olayının ters reaksiyonu olarak gerçekleşen yakıt pili reaksiyonunda elektrolit içerisinde anottan hidrojenin beslenmesiyle açığa çıkan protonların katotta oksijen ile reaksiyona girerek anot ve katottan oluşan potansiyel farkı sonucu elektron akışı ve elektriksel bir gerilim meydana getirir. Reaksiyon sonucunda su, ısı ve CO_2 açığa çıkar (Çamcı, 2005).



Anot reaksiyonu : $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Katot reaksiyonu : $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Toplam reaksiyon : $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Şekil 2.1. Yakıt pilinin çalışma prensibi.

2.2.3. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pilleri halen geliştirilmekte olup farklı sıcaklık aralıkları, kullanılan oksitleyici ve elektrolitin cinsine göre birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Bu sınıflandırma içerisinde en yaygın olanı kullanılan elektrolitin türüdür (Oguz, 2006). Tablo 2.1 de yakıt pillerinin 6 çeşit olduğu görülmektedir;

- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
- Alkali Yakıt Pili
- Fosforik Asit Yakıt Pili
- Katı Oksit Yakıt Pili
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili

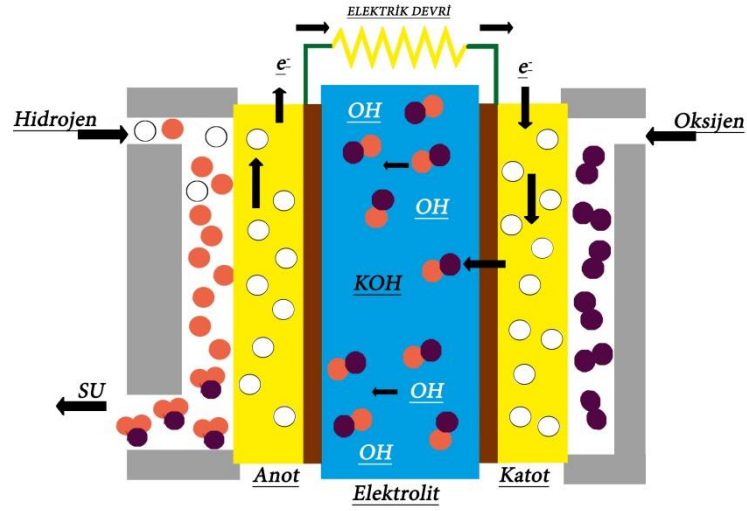
Çizelge 2.1.Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/ Oksitleyici
Alkali	Potasyum hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı–250 °C	% 60–70	H ₂ /O ₂
PEM	Proton iletken elektrolit membran	Oda sıcaklığı–80 °C	% 40	% 60 H ₂ /O ₂ , hava
Doğrudan Metanol	Polimer iletken membran	Oda sıcaklığı–130 °C	% 20–30	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160–220 °C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş karbonat	Alkali karbonatlar	620–660 °C	% 65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş. alkalimetal karışımı	800–1000 °C	% 60-65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

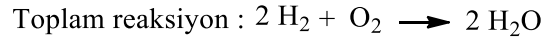
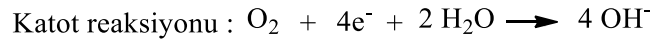
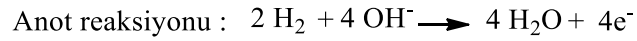
2.2.3.1. Alkali yakıt pili

Alkali yakıt pilleri (AYP) özellikle NASA tarafından üzerinde en çok çalışılan ve Bacon tarafından geliştirilen ilk yakıt pilidir (Bacon, 1960). Elektrolit olarak KOH kullanılmakla birlikte sıkıştırılmış H₂ gazı ve oksijenle birlikte pil sistemini oluşturmaktadır. Çalışma sıcaklığı 150-200 °C arasındadır (Doğan, 2008). Buradaki çalışma sıcaklığı elektrolit olarak kullanılan KOH konsantrasyon farklılığına göre değişmektedir. Anotta Pt, Ni veya Ag kullanılabilir ancak herbiri için uygun elektrik iletkenlik veya kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık gibi özelliklerin sağlanması gerekir. Bu durum AYP'yi ekonomik olarak uygun kılmasına rağmen kullanılan KOH elektrolitin CO₂ zehirlenmesine karşı duyarlı olması pek çok alanda kullanımını kısıtlamaktadır (Bacon, 1960).

AYP çalışma prensibi ise, anottan gönderilen H₂ yakıtı burada H iyonlarına ve elektronlarına ayrılır. Elektronlar dış devreden katoda geçmeden önce elektrik enerjisi üretir ve katoda geçer. Katottan verilen oksijen ve su ile reaksiyona giren elektronlar daha fazla hidroksil iyonu üretir. Reaksiyon sonunda su ve ısı açığa çıkar.



Alkali Yakıt Pilleri



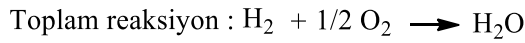
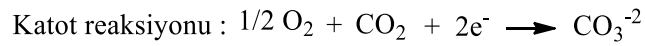
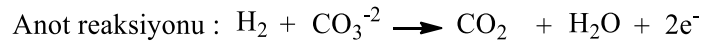
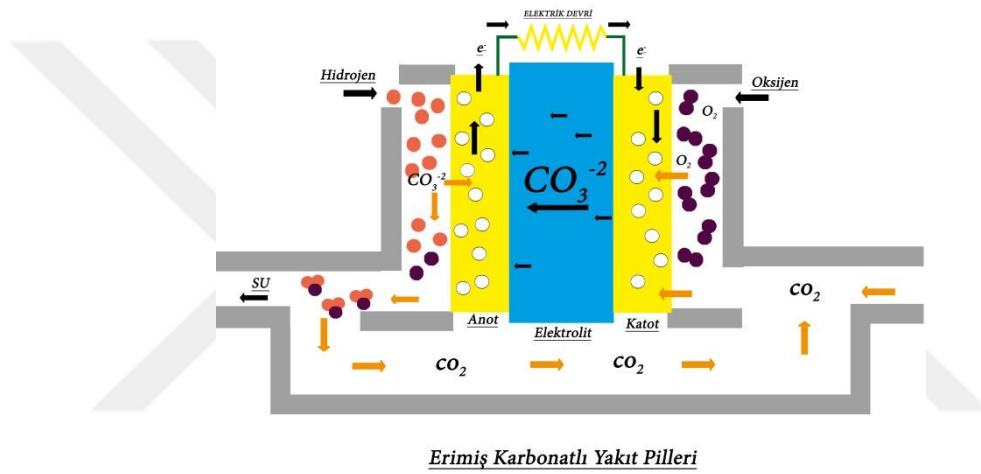
Şekil 2.2. Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.

2.2.3.2. Erimiş karbonat yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt pilinde (EKYP) lityum, potasyum ve sodyum karbonatlarından oluşan elektrolit kullanılır. 600-700 °C olan çalışma sıcaklığı ile elektrolitin iyonik hareketi oldukça yüksektir. Bu yüzden soy metallere ihtiyaç duyulmaz. Yakıt pili verimi % 60 iken kojeneratif uygulamalar ile % 80' lere kadar ulaşılmaktadır. EKYP yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için yakıttan hidrojen kolayca ayrışmakta ve bu yüzden diğer yakıt pilleri ile kıyaslandığında harici bir işlemciye ihtiyaç duymaz. Proses ve maliyeti bu durum olumlu yönde etkilemektedir (Davytjan, 1947).

EKYP karbon monoksit (CO) ve CO₂ gibi kirletici gazlara karşı duyarlı ve direçlidir. Bu tür gazların yakıtta olmasında etkilenmez. En önemli dezavantajı ise çalışma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı korozyon oluşumu yakıt pilinin ömrünü azaltarak dayanıksız hale getirmektedir.

EKYP’de, 600-700 °C de karbonat tuzlarının erimesiyle karbonat iyonları (CO_3^{2-}) oluşur. Anottan beslenen H_2 gazı elektron ve hidrojen iyonuna ayrışır. Elektronlar dış devreden katoda geçmeden önce elektrik üretir ve katoda geçer. Buradaki elektronlar katottan verilen O_2 ve CO_2 reaksiyona girerek karbonat iyonlarını oluşturur. Bu sayede elektrolit içerisindeki karbonat iyonlarının sabit kalmasını sağlar. Oluşan iyonlar anot kısmına gelerek H iyonları ile su ve CO_2 açığa çıkarır. Oluşan CO_2 ler tekrar katot kısmına geçer ve reaksiyon sürekli bir şekilde devam eder. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonun şematik ve kimyasal gösterimi aşağıdaki gibidir (Kadırgan, 2003).



Şekil 2.3. Ermiş karbonatlı yakıt pilinin şematik gösterimi.

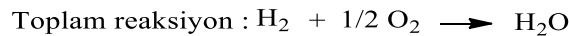
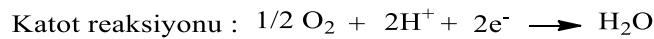
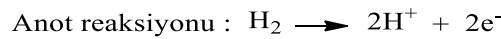
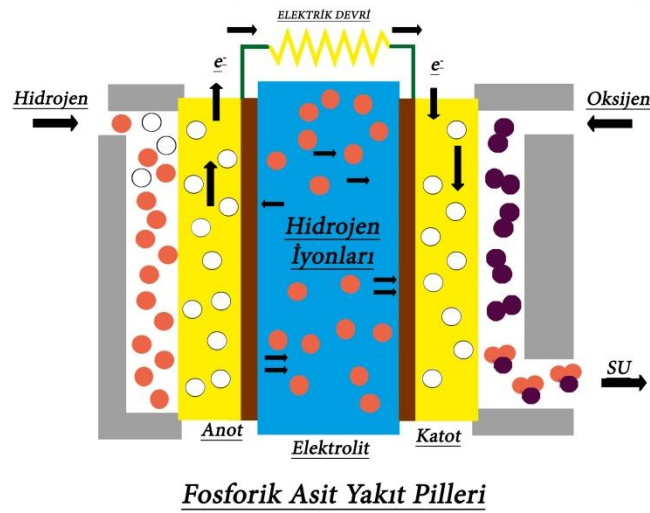
2.2.3.3. Fosforik asit yakıt pili

Bu yakıt pilinde elektrolit ve katalizör olarak sırasıyla fosforik asit ve platin kullanılmaktadır. Yakıt olarak temiz gazlardan LPG ve doğal gaz ya da gazlaştırıcıdan elde edilmiş temiz kömür gazı kullanılır. Çalışma sıcaklığı 150-200 °C dir. Fosforik asit yakıt pillerinde (FAYP) elektrokatalizör olarak soy metaller kullanılır. Elektrolit olarak kullanılan fosforik asit elektrolitin kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı, mükemmel ısı gibi önemli avantajlara sahiptir. FAYP’ nin normal elektrik verimleri yaklaşık % 50 iken kojeneratif uygulamalar ile % 80 verim elde edilebilmektedir. Diğer yakıt pillerine oranla % elektrik verimi

daha düşüktür. FAYP karbondioksitten (CO_2) etkilenmez ve bu durum yakıtında CO_2 nin bulunmasında herhangi bir sorun teşkil etmez (San, 2001).

FAYP apartmanlarda, alışveriş merkezlerinde, ağır yük taşıtlarında ve lokomotifler kullanılabilir.

Yakıt pili çalışma prensibi ise anottan beslenen hidrojen iyonları fosforik asit elektrolit içerisinde katoda geçerken elektronlar dış devreden katoda geçer ve elektrik enerjisi üretirler. Anottan gelen hidrojen iyonları katottan gelen oksijen iyonları ile reaksiyona girerek su açığa çıkar.

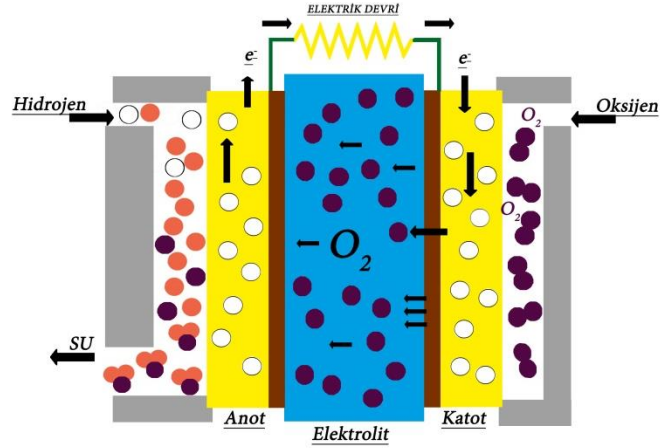


Şekil 2.4. Fosforik asit yakıt pilleri.

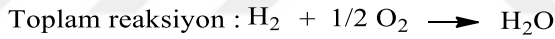
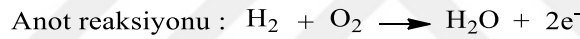
2.2.3.4. Katı oksit yakıt pili

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç kısımdan oluşmaktadır. Elektrolit olarak kullanılacak madde katı halde ve bu yüzden bu yakıt pillerine KOYP denilmektedir. Elektrolit olarak yalıtkan ZrO_2 kullanılmaktadır ve yaklaşık % 9 luk Y_2O_3 eklenerek iletken hale getirilmektedir. Bu yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık 800-1000 °C dir. Yüksek sıcaklık kullanılarak negatif yüklenmiş oksijen iyonlarına hareketlilik kazandırır.

Oksijen genellikle katot tarafından beslenir. Anotta oluşan ve devreden geçen elektronlar ile bu sayade elektrik enerjisini üretmiş olur. Anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar ve şematik gösterimi aşağıdaki gibidir (Çetinkaya ve Karaosmanolu, 2005).



Katı Oksit Yakıt Pillerinin Çalışma Şekli



Şekil 2.5. Katı oksit yakıt pili genel işletim prensibi.

KOYP' nde yaklaşık % 60 verim elde edilmektedir ve kojenerasyon ünitesi ile hem ısı hemde elektriğin kullanılabilmesini sağlar. KOYP avantaj ve dezavantajları ise şu şekildedir:

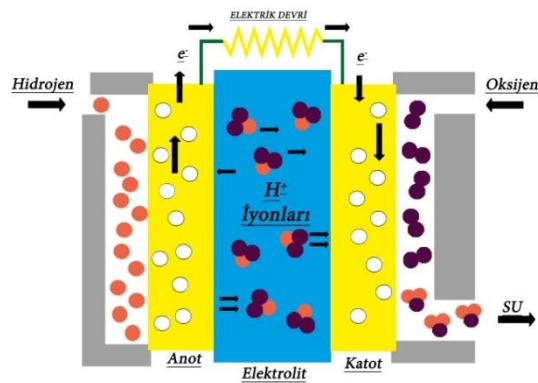
- 1) Yüksek enerji verimine sahip olması,
- 2) Çevre dostu olması,
- 3) Farklı yakıtlarla çalışma olanağı sağlaması ve yakıt pili sisteminin oluşumunun basit olması,
- 4) Açığa çıkan egzoz ısısının farklı ısı kaynaklarında kullanılabilmesi,
- 5) Çalışmaya başlama zamanının uzun olması,
- 6) Çalışma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı kullanılan malzemelerin bu koşula uygun olması,
- 7) Maliyetinin yüksek olması (Basu, 2007).

2.2.3.5. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili

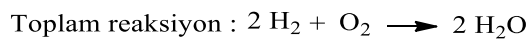
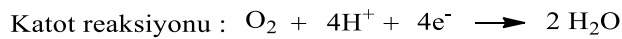
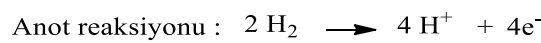
Bu yakıt pili çeşidi NASA için General Electric tarafından 1960 yıllarında geliştirilmiştir. İnce platin tabaka ile kaplanmış bu elektrotlar anottan beslenen hidrojen gazını proton ve nötronlarına ayırmaktadır. Polimer elektrolit membranlı yakıt pilinin (PEM) çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80 °C dir. İnce polimer zar elektrolit olarak kullanılır. Katalizör olarak soy metaller kullanılmaktadır ve özellikle platin (Pt) bunlardan biridir. Platin anot ve katotta katalizör olarak kullanıldığında karbon monoksitine karşı fazla duyarlı olmasından dolayı yakıt içerisinde karbondioksitin ilave bir proses ile ayrıştırılmasını gerektirir. Bu durum fazla maliyet gerektirir. Maliyeti ortadan kaldırmak için Pt nin yanında farklı metaller kullanılmıştır (Broers vd., 1960).

Polimer membranın elektrolit olarak kullanılmasında iki amaç vardır. Birincisi; anot ve katot arasındaki iyonik etkileşimi sağlamak, ikincisi ise reaksiyon ortamına giren iki gazı birbirinden ayırmaktır. Burada kullanılacak membranın hidrojen (proton) iyonlarını iletmesi, gazı bir hücreden diğerine taşıması ve anotta bulunan sert yükseltgeçlere karşı dirençli olması gerekmektedir.

Anottan beslenen hidrojen elektronlarına ayrılarak devreden geçerken bu sırada oluşan protonlar proton geçirici membran yardımıyla katoda ulaşırlar. Katotta beslenen oksijen/hava anottan gelene elektron ve protonlarla birlikte reaksiyona girerek su açığa çıkar (Yıldızbilir, 2006).



Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri



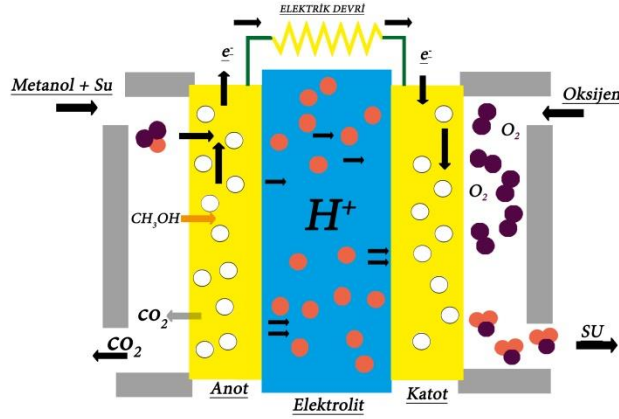
Şekil 2.6. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili.

2.2.3.6. Doğrudan metanol yakıt pili

Alman kimyacı Matthias Pier tarafından 1923 yılında kömürden CO ve Hidrojen karışımı elde edip yapay anonyak üretirken hidrojen kullandığı esnada metanol elde edilebilen bir prosesi keşfetmiştir (Apanel ve Johnson, 2004). Bu proses için 400 °C ve yüksek atmosfer basıncı gerekirken şuan ki metanol üretimi için daha düşük basınç altında çalışılabilen katalizörlerin kullanılmasıyla verimin arttığı görülmüştür. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) çalışma prensibi olarak PEMYP' ye benzemesine rağmen kullanılan yakıt ve dönüştürüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu yakıt pilinde sıvı yakıt kullanılır ve yakıt işleme ünitesi yoktur. DMYP organik moleküllerin neredeyse tamamı enerji elde etmek için kullanılmaktadır. Bu nedenle metanolün kullanılmasının en önemli nedeni, yüksek dönüşüm hızının olmasıdır. Çalışma sıcaklığı 50-130 °C arasında olup PEMYP' ye oranla biraz yüksektir. %40-45 verim elde edilmektedir (Yamada, 2000).

Metanol doğrudan anot tarafından beslendiği için herhangi bir katalitik işleme ihtiyaç duymaz. Bu nedenle hidrojenle kıyaslandığında depolama problemi olmadığı için kolaylıkla depolanır. Sıvı olması, ucuz ve kolay taşınabilmesi en önemli avantajlarından biridir. Dezavantajları ise toksik ve yanıcı olmasıdır. Elde edilen enerji sınırlı olduğu için genellikle dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve dijital kameralarda kullanılabilmesinin göstermektedir (McNicol, 1981).

DMYP çalışma prensibi genel olarak katalizör varlığında anottan beslenen metanol ve su karışımı ile katotta üretilen suyun elektrokimyasal tepkimesi sonucu metanol parçalanarak elektron, proton ve CO₂ oluşur. Protonlar seçici geçirgen özelliğe sahip proton membran/Nafion membran'dan geçerek katottan beslenen oksijen ile su üretimini gerçekleştirir. DMYP işletim prensibi ve gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Çetinkaya vd., 2002).



Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri

Anot reaksiyonu : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Katot reaksiyonu : $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Toplam reaksiyon : $\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Şekil 2.7. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilinin çalışma biçimi.

2.2.4. Yakıt pillerinin uygulama alanları

Temiz enerji kaynağı olan yakıt pilleri bilim insanları tarafından oldukça dikkat çekici bir araştırma konusu olmuştur. Boyutları ve esnekliği ile birçok teknolojinin uygulamalarında kullanılmaktadır. Yakıt pilleri Askeri alanlarda strateji açısından düşünüldüğünde en iyi yakıt sistemlerinden biri olmuştur. Askeri araçlarda ısı ve elektrik ihtiyacının karşılanmasında en iyi alternatiflerden biridir.

Yakıt pilleri taşınabilir güç kaynağı olarak görüntü, bilgisayar, telekomünikasyon alanlarında yine alternatif bir sistem olarak görülmektedir. Bu alan üzerine halen çalışmalar sürmektedir.

Çevre dostu bir enerji sistemi olan yakıt pilleri taşıt uygulamalarında otomobil, otobüs, kamyon gibi dizel-motorinle çalışan araçlar içerisinde en temiz ve güvenilir olanıdır. Enerji bakımından oldukça verimlidir ve % 40-70 arasında güç üretmektedirler.

2.2.5. Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları

Yakıt pillerinin avantajları aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Termal sistemlere kıyasla yakıt pilleri yüksek verimle çalışır. Termal sistemler Carnot Çevrimi Kriterleri'nden elektrik üretimi için etkilenirken yakıt pilleri

etkilenmez. Termal sistemlerden elde edilen verim yaklaşık % 40 iken yakıt pillerinde % 70 verim elde edilmektedir.

- Yakıt pilleri çevreye CO₂ NO_x ve SO₂ gibi zararlı gazlar vermezken az miktarda CO₂ oluşturur.
- Atık olarak oluşturdukları ısı geri kazanılır ve buhar santrallerinde kullanılmasını sağlar.
- Güvenli ve dayanıklı sistemlerdir.
- Düşük basınç ve sıcaklıkta çalışabilirler.
- Gürültü kirliliği oluşturmazlar.
- Yakıt sayısının fazla olmasından dolayı birçok alanda kullanılabilir.

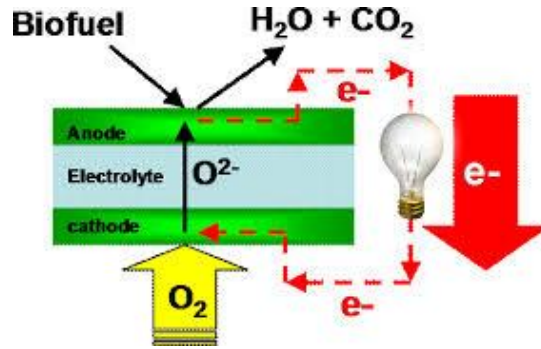
Yakıt pillerinin dezavantajları ise aşağıda verilmiştir:

- Kullanım açısından ileri teknolojik çalışmalara ihtiyaç duymaktadır.
- Diğer sistemlere göre pahalıdır.
- Uygulamaları daha iyi verimde gerçekleştirmek için zaman ve para gerektirir (Yıldızbilir, 2006; Çavuşoğlu, 2006).

2.3. Biyoyakıt Pilleri

Son yıllarda bilim insanları tarafından en çok araştırılan ve çalışılan enerji dönüşüm sistemi olan biyoyakıt pilleri, geleneksel enerji sistemlerinin aksine, normal koşullarda çalışabilme özelliklerine sahip olması (basınç ve sıcaklık), maliyetinin düşük ve verimlerinin yüksek olması oldukça ilgi çekici bilimsel bir alan olmuştur.

Biyokimyasal yolları içeren ve elektrokimyasal reaksiyonları doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için yakıt olarak glukoz yada etil alkolü kullanıldığı yakıt pili sistemine biyoyakıt pili denilmektedir (Şekil 2.7). Katalizör olarak biyolojik maddeler ve Ni, Pt, Pd gibi yeni nesil metaller kullanılmaktadır (Inamuddin vd., 2009).



Şekil 2.8. Biyoyakıt pili şematik gösterimi.

2.3.1. Biyoyakıt pilinin tarihi

Biyoloji ve elektrik arasındaki ilk keşif 1791 yılında Galvani tarafından yapılan deney esnasında bir elektrik akım ile kurbağa bacağına seyirmesi sonucu oluşmuştur (Galvani, 1791). Suyun elektrolizini içeren ilk yakıt pilleri ise 1839 yılında Grove tarafından keşfedildi. Bir elektrik stimülasyonu biyolojik süreçte tersine elektrik üretebilir ve biyolojik tepkimeyi uyarabilir. Durham Üniversitesinde Potter tarafından yapılan bir çalışmada ilk kez yarı hücreli bir mikroorganizma kullanılarak bu durumu göstermiştir. Cambridge Üniversitesi'nden Cohen tarafından yarı-hücresinin daha da geliştirilmesinde biyoyakıt pilleri, mikrobiyal yakıt pillerinin önemli olduğunu vurguladı (Cohen, 1931). 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında biyoyakıt pillerinin gelişmesinde ilgi ile uzay uçuşlarında atıkları yok etmenin çözümü için geliştirilmiş teknolojilerden biri olarak mikrobiyal yakıt pillerinin uygulamalarına neden olan USA uzay programından destek alınmıştır. 1960'ların sonunda biyoyakıt pillerinde serbest enzim kullanılarak yakıt için belirli vücut sıvılarında tıbbi implantlara kalıcı olarak güç kaynağı oluşturduğunu keşfetti (Wingard vd.,1982; Kreysa vd.,1990).

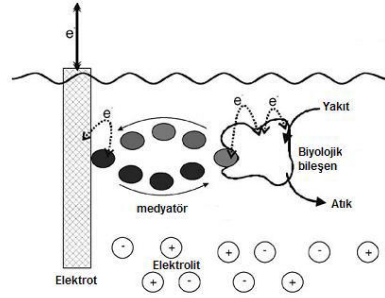
1980'ler ve 1990'lar boyunca, glikoz gibi kritik analitlerin hızlı analizi için enzim tabanlı biyosensörler daha fazla ilgi odağı haline gelmiş ve düşük güç çıkışı bu tür uygulamalar için sorun teşkil etmemiştir (Wingard vd., 1982). 1999 yılında Willner ve arkadaşları anot ve katodun her ikisi için katalizör olarak immobilize edilmiş enzimi membran kullanılmayan BYP yi bildirdiler (Cosnier, 1999). 2000'li yıllarda Habermuller ve çalışma arkadaşları, biyosensör ve BYP de elektron transfer mekanizmalarını içeren birden fazla elektron transfer yolunu incelemişlerdir (Habermuller vd., 2000). 2003 yılında ise kinoprotein enzimi biyoelektrokatalizleme ve biyosensör yapımında biyoelektrokimya alanında incelenmiştir (Kano and Ikeda, 2003). 2004 yılında Heller fiber glukoz/O₂ biyoyakıt pilini implante edilebilen biyosensörlere güç kaynağı olması ile ilgili bildiri hazırlamıştır (Heller, 2004). Son 10 yıl

içerisinde biyoyakıt pillerinin her iki hücre performansı önemli derecede geliştirilmiş ve araştırılmıştır (Shukla vd., 2004).

Son yıllarda BYP’de biyuanot ve biyokatot performanslarının artmasını sağlamak için elektron transfer mekanizmaları incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda elektronların anota taşınım mekanizmalarının, doğrudan elektron transferi (DET) ve medyatör elektron transferi (MET) şeklinde gerçekleştiği bulunmuştur (Yan vd., 2006).

2.3.2. Biyoyakıt pili çalışma prensibi

Biyoyakıt pilleri, biyokatalizleme ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır (Bullen vd., 2006). Biyoyakıt pillerinde kullanılan yakıt enzim, metal nanokatalizörler ve mikroorganizmalar üzerinden yükseltgenir. Medyatör ve medyatör kullanmadan elektronların elektroda geçmesi şeklinde devam eder. Anotta oluşan elektronlar dış devreden elektrik ürettikten sonra katoda geçerken protonlar elektrolit içerisinde katoda geçer ve katotta oksijen varlığında su açığa çıkar. Şekil 2.8’de biyoyakıt pilinin şematik gösterimi verilmiştir.



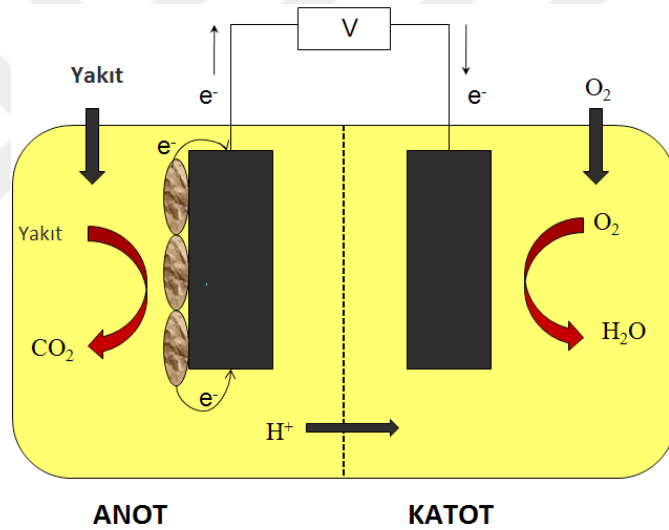
Şekil. 2.9. Biyoyakıt pili çalışma şematik gösterimi.

2.3.3. Biyoyakıt pili türleri

Biyoyakıt pilleri (BYP) çeşitlerine göre mikrobiyal, enzimatik ve enzimatik olmayan olarak 3’e ayrılmaktadır. Mikrobiyal yakıt pilleri (MYP) mikroorganizmalar tarafından elektrik akımı oluşturan sistemlerdir. Yakıtın enzimler tarafından biyokatalizleme sonucu akım elde edebilen sistemlere ise enzimatik biyoyakıt pilleri denilmektedir. Enzimatik olmayan biyoyakıt pillerinde, elektrik akımı elde etmek için Ni, Cu, Pd, Pt gibi yada NiCu, PtNi, PdCo gibi alaşımlar kullanılır (Kerzenmacher vd., 2008).

2.3.3.1. Mikrobiyal yakıt pili (MYP)

MYP mikroorganizmaların anaerobik oksidasyonu sonucunda enerji üreten sistemlerdir. Bu enerji sisteminden daha fazla verim elde etmek için pil teknolojisinde birçok yenilik yapılmıştır. Burada en çok kullanılan yapılar iki ve tek bölmeli MYP sistemleridir. İki bölmeli bir yapıdan oluşan MYP de anot ve katodu birbirinden ayıran bir membran vardır. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi anot bölümündeki mikroorganizmalar anaerobik olarak büyürken verilen organik besinler vasıtasıyla elektron ve protonlara ayrılır. Elektronlar dış devreden katoda geçer (Katz vd., 2003; Bullen vd., 2006). Protonlar ise seçici geçirgen özelliğe sahip membran ile katoda transfer olur. Katottan beslenen oksijen ile gelen proton ve elektronlar vasıtasıyla oksijen indirgenerek suyu oluşturur. Tek bölmeli MYP’nin iki bölmeli MYP’den tek farkı ise katot kısmının olmamasıdır (Pant vd., 2010).



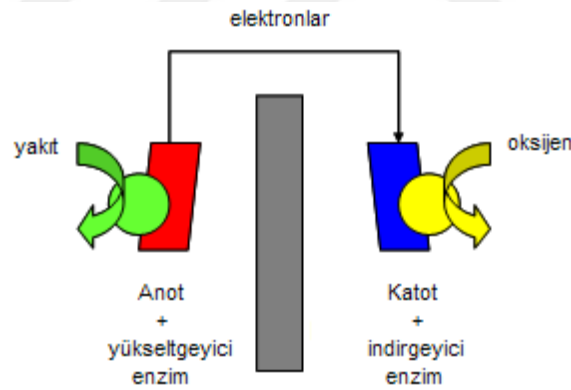
Şekil 2.10. İki bölmeli MYP nin şematik gösterimi.

MYP’yi birçok faktör etkiler ve bunlar arasında mikroorganizma metabolizması ve elektron transferi, katotdaki oksijenin elektron aktarım etkinliği, kullanılan membranın performansısıdır. MYP’de en önemli kısım ise elektronların bakterilerden elektroda geçişidir. Doğrudan elektron transferi (DET) ve medyatörlü elektron transferi (MET) ile elektronların anot bölgesine aktarımının olduğu yapılan çalışmalar ile gerçekleştiği bulunmuştur. Bu çalışmayı gerçekleştirmenin en önemli amacı elektronların elektroda geçişi ve MET içerisinde kullanılan medyatörlerin etkinliklerinin araştırılması olmuştur (Ieropoulos vd., 2005).

2.3.3.2. Enzimatik biyoyakıt pili

Anot ve katotta katalizör olarak enzim kullanılan sistemlere enzimatik biyoyakıt pilleri (EBYP) denilmektedir. Enzimler vasıtasıyla yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları yakıt pilinde gerçekleştirilir. Her yakıt için spesifik olan enzimlerin bu özelliğinden dolayı medyatöre ihtiyaç duyulmaz ve yakıt pilinin daha yüksek verimlere ulaşmasını sağlar (Bullen vd., 2006; Davis ve Higson, 2007). MYP’de olduğu gibi EBYP de 2 çeşit elektron transferi vardır ve EBYP ’deki en önemli adımlardan biri MET yerine DET ile çalışan biyoanot ve biyokatot yarı hücrelerinin geliştirilmesi olmuştur. DET’in önemi ise elektronların elektroda doğrudan katalizörle geçişidir ve medyatör kullanımı ile ilgili sorunları ortadan kaldırmış olur.

EBYP’ nin çalışma prensibi ise yakıt seçici enzimler vasıtasıyla yükseltgenerek proton ve elektronlarına ayrılır. Oluşan elektronlar dış devreden katoda geçerken protonlar elektrolit içerisinden geçer. Katotdan verilen oksijen ve seçici enzim ile anottan gelen elektron ve protonlar ile birlikte su oluşur. Elektrik devresinden geçen elektronlar ile elektrik akımı elde edilir (Kim vd., 2006). Şekil 2.10’ da EBYP çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmiştir.



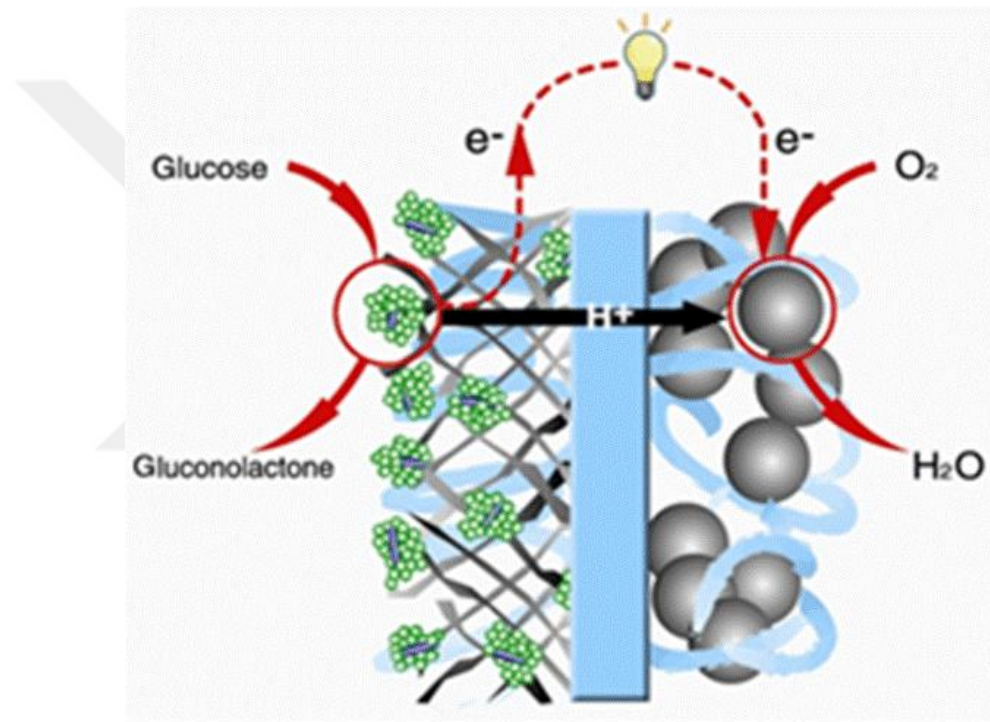
Şekil 2.11. EBYP şematik gösterimi.

2.3.3.3. Enzimatik olmayan biyoyakıt pilleri

Enzimatik olmayan biyoyakıt pillerinde yakıt anot ve katot için Ni, Cu, Co, Pt, Pd (Badhulika vd., 2014) yada NiPt, CuCo, PdNi (Yuan vd., 2014) gibi alaşımlar kullanılarak elektrik enerjisi elde edilir. Enzimlerin yapısının kararsız olması, uzun-dönem aktivitelerinin düşük olması ve immobilizasyon (elektrot yüzeyine tutunma) problemlerinin olması en büyük dezavantajlardandır (Kerzenmacher vd., 2008, Kim vd., 2006). Bu nedenlerden dolayı bilim insanları enzimler yerine yeni nesil metal nanokatalizörleri biyoyakıt pili içerisinde

kullanmışlardır. Metal nanokatalizörler biyoyoumluluk, uzun-dönem kararlılık ve iyi katalitik aktivite sergilerler (Hitmi vd., 1994).

Şekil.2.11’de gösterildiği gibi enzimatik olmayan biyoyakıt pillerinde yakıt metal nanokatalizörler ile anotta yükseltgenerek proton ve elektronlarına ayrılır. Yakıtın elektrokoksidasyonu sonucu serbest kalan elektronlar harici yük devresinden anottan katoda geçer ve elektrik akımını oluşturarak katoda geri döner. Katottan beslenen oksijen metal nanokatalizör varlığında anottan gelen elektron ve protonlar ile su oluşumunu sağlar.



Şekil 2.12. Enzimatik olmayan biyoyakıt pilinin şematik gösterimi.

2.3.4. Biyoyakıt pillerinin uygulama alanları

Dünya çapında kullanılan fosil kökenli enerji kaynaklarının sonlu olması ve çevreye ciddi zararlar vermesi açısından bilim insanları yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyoyakıt pilleri sistemleri üzerinde çalışmalar yapmaktadır. BYP’de atık olarak sadece su çıkmaktadır. Bu nedenlerden dolayı BYP çeşitli uygulamalar için ışık kaynağı olmuş ve teknolojinin birçoğunda kullanılmaktadır. Ulaştırma ve enerji üretiminde petrolün verdiği zararlı etkilerinden dolayı yerine karbonhidratların yakıt pilinde kullanılması durumunda bu problemler en aza indirgenerek geliştirilebilir. Bir arabanın 25-30 km gidebilmesi için karbonhidrat

konsantrasyonundan 1 litre gerekli olacağı hesaplanmıştır. Bir araba 50 L tank ile donatılmış olsaydı, araba yakıt ikmali yapmadan 1000 km üzerinde seyahat edebilirdi. Yalnızca yakıttan tasarruf ve çevre açısından zararlı olmamakla birlikte aynı zamanda trafik kazalarında yanıcı ve yakıcı gazların da önüne geçilebilmektedir (Shukla vd., 1999).

BYB implante edilebilir medikal cihazlarda da güç kaynağı olarak kullanılabilir. Örneğin glukoz sensörleri için enzimler yada metal nanokatalizörler vasıtasıyla elektrik akımı oluşturulabilir (Katz vd., 2001). İlaç salınım sistemleri için de BYB güç kaynağı olarak kullanılabilir (Mano vd., 2003; Moore, 2005).

BYB ile zorlukların üstesinden gelerek kendi yaşamını devam ettirebilen robotları oluşturma konsepti uzun zamandır tartışılan bir konu olmuştur. İlk örnek ise salyangoz avlayan Slugbot isimli robottur. Slugbotun kendi kendini şarj edebilme özelliği vardır ve enerjisi bittiğinde sümüklü böcek yakalayarak kendi bünyesinde mikrobiyal yakıt pili gibi davranıp enerji elde eder (Kelly, 2003). Chew-Chew ya da karındanbacaklı bir diğer robot ise besini tüketerek kendi enerjisini sağlar (Davis ve Higson, 2007).

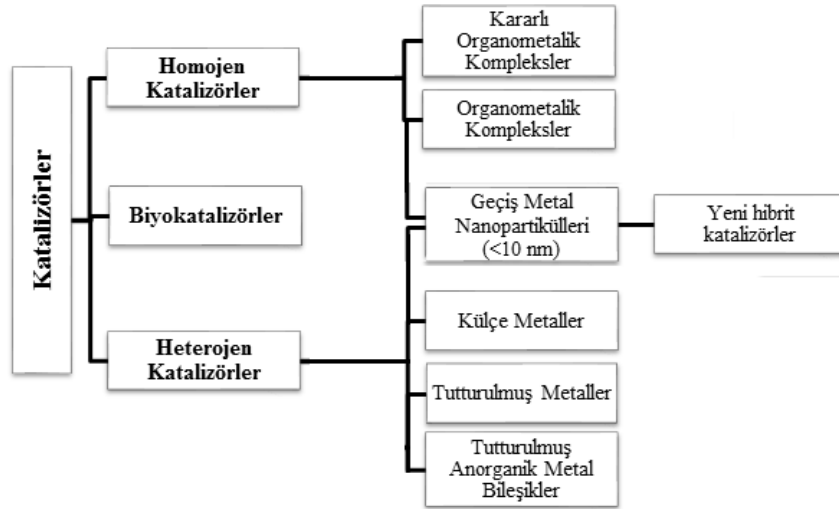
2.3.5. Biyoyakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları

Biyokatalizörler klasik kıymetli metal katalizörlere göre birçok avantaj sağlar. Biyokatalizörler ucuzdur ve genişletilmiş kullanım nedeniyle sınırlı sayıda geçiş metal katalizörlere karşı üretim maliyetini düşürmeyi hedefler. Vücut sıcaklığına yakın ve ötral pH ortamlarında seçicilik ve aktivite olarak yüksek verim sergilerler. Fakat biyokatalizörlerin metal nanokatalizörlere karşı birçok dezavantajı mevcuttur. Redoks proteinler onların doğal ortamlarında üstün katalitik özellik sergilerler ve doğada biyoelektrokatalitik uygulamalar için enzimler gelişmemiştir. Genellikle enzimler ile elektrot yüzeyi arasındaki elektriksel iletimin zorlukları vardır. Bu durumu en iyi enzimlerin immobilizasyon yani elektrot yüzeyinde tutunma zayıflığı açıklamaktadır.

Enzimler büyük moleküllerdir, yani hacim başına aktif yerlerin sayısı, geleneksel metal katalizörler ile karşılaştırıldığında, genellikle daha düşüktür. Bu ise enzimlerin yapısının kararsız olduğunu göstermektedir.

2.4. Biyoyakıt Pilleri İçin Katalizör Gereksinimi

Katalizörler bir reaksiyonun hızını arttıran ve reaksiyon bittiğinde ortamdan değişmeğmeden ayrılan maddelere denilmektedir. Bir katalizör reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür ve bu yol üzerinden ilerlemesini sağlar. Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olmak üzere üç grupta incelenmektedir (Şekil 2.12).



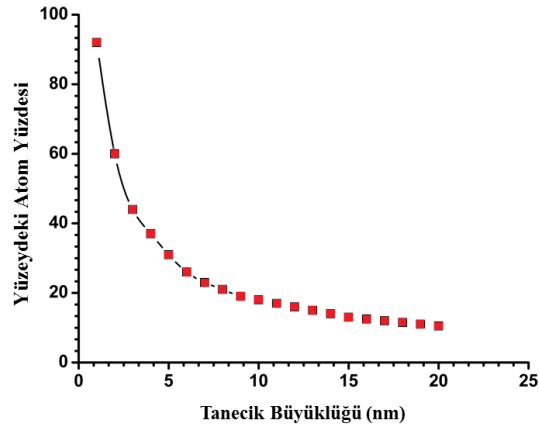
Şekil 2.13. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi.

Biyoyakıt pillerinde katalizörlerin vasıtasıyla biyoanotta glukozun glukonolaktone dönüşümü ve biyokatotta oksijenin suya dönüşümü gerçekleştirilir.

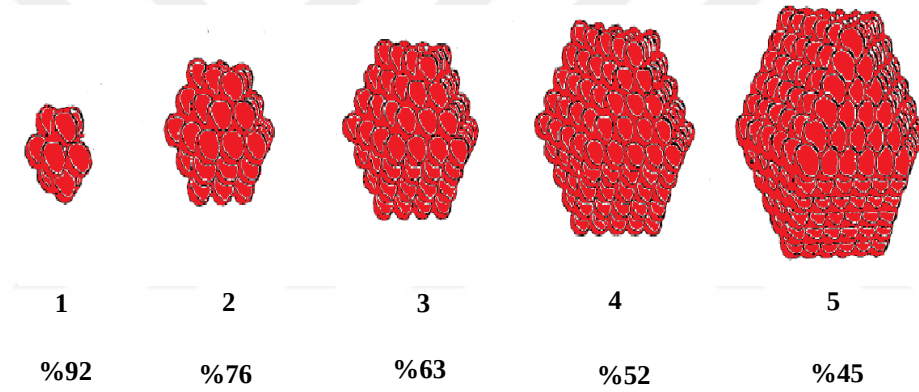
Enzimatik ve mikrobiyal yakıt pillerinin kısa ömürlü olmaları, maliyetli olmaları, karasız yapıda olmaları ve uzun dönem implante edilebilme uygulamalarının sınırlı olması gibi problemler söz konusudur. Metal nanokatalizörler ise katalitik uygulamalar için güçlü aktivite, uzun dönem kararlılık ve biyoyumluluk sergilerler. Özellikle Ni nanoparçacığı düşük maliyetli ve yüksek katalitik aktivite gösterir (Qiao vd., 2012 Kiani vd., 2013). Ancak yakıtın oksidasyonu boyunca belirsiz ara ürünlerin oluşumundan dolayı deaktivasyon ve yakıtın oksidasyon kinetiğinin yavaş gerçekleşmesine neden olur. Bu durumu ortadan kaldırmak için katalizörün aktivitesini arttıracak destek malzemelerin kullanılması gereklidir.

2.5. Katalizör Olarak Geçiş Metal Nano Katalizörleri

Geçiş nanoparçacıklarının boyutları 1-10 nm olup kolloidal halinde bulunan taneciklerdir. Geçiş nanoparçacıkları külçe materyallere göre optik özellikleri, yüzey alanları, mekanik özellikleri ve kristal yapılarında farklılık göstermektedir. Nano seviyesine doğru gelindiğinde aynı maddeler farklı özellikler göstermeye başlamıştır. Geçiş metal nano parçacıkların çözeltide asılı kalmalarının nedeni külçe metal oluşumuna karşı kararlıdır. Yüksek yüzey enerjilerine sahip olmalarından dolayı katalitik olarak oldukça etkin atomlar vardır. Şekil 2.13’de gösterildiği gibi nano seviyesine doğru boyut küçülür ve aktif yüzey alanı artar (Klabunde vd., 1996).



Şekil 2.14. Tanecik boyutu ve yüzeydeki atom yüzdesi gösteren eğri.



Şekil 2.15. Metal nanokatalizörlerde atom küçüldükçe yüzey alanının arttığının gösterimi.

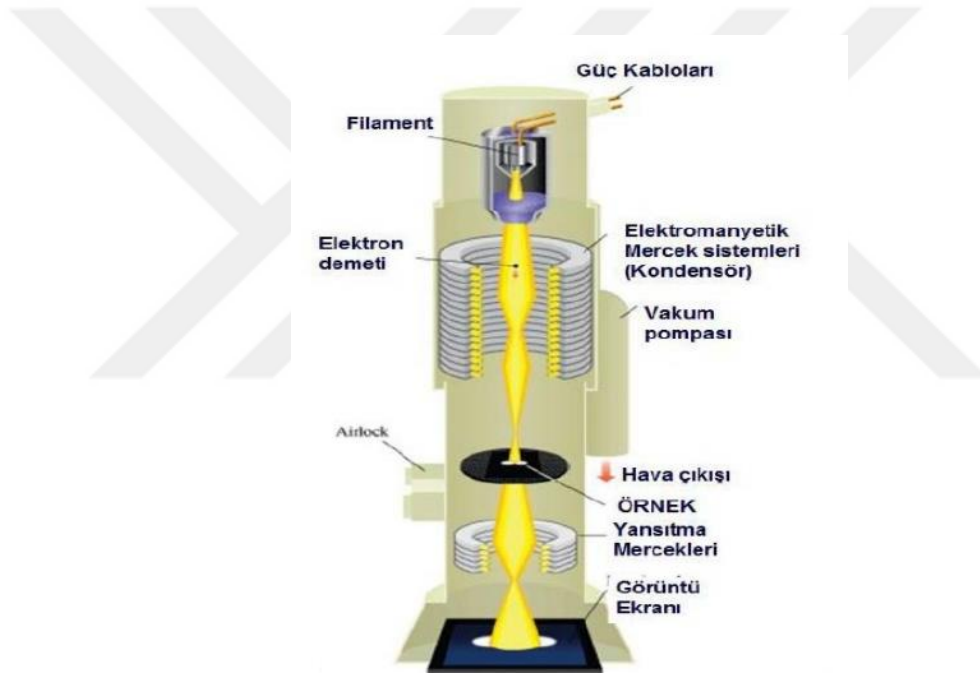
Metal nanokatalizörler için Şekil 2.14’ de gösterildiği gibi atom küçüldükçe hacim başına düşen yüzey alanı artar ve bu durum atom sayısı ile yüzeylerdeki atom sayısı ile ilgilidir. Heterojen katalizörlerin parçacık boyutu azaldıkça aktivitesi artmaktadır. Yüzey alanı arttıkça daha kararlı ve aktif bir metal nanokatalizör olarak kullanılan geçiş metallerinin termodinamik olarak kararlı yapıda olmadıkları için kararlaştırıcıya ihtiyaç duyarlar. Bu kararlaştırma termodinamik ve sterik olarak iki şekilde incelenir (Metin ve Özkar, 2009).

2.6. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması

Metal nanopartiküllerin yapısı ve oluşumları birçok yöntemle belirlenebilir. Bunlar arasında en çok Geçirimi elektron mikroskobu (TEM), Tamalı elektron mikroskobu (SEM), X Işımları fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Atomik Kuvvet Mikroskobudur (AFM).

2.6.1. Geçirimli elektron mikroskobu

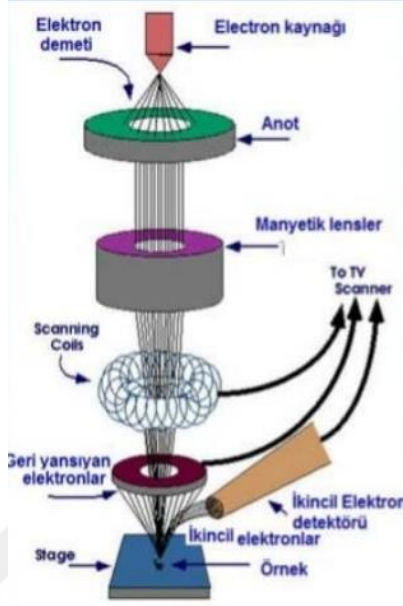
TEM nanoparçacıkların boyutu, yapısı, dağılımı ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi verir. Elektron tabancasından elde edilen elektronlar 120-500 kV hızlandırma voltajı ile numuneye gönderilir. Elektronları yönlendirme özelliğine sahip elektron toplayıcı lensler kullanılır. Numuneden geçebilen elektronlar ekranın üzerine düşerek görüntünün elde edilebilmesini sağlarlar. TEM'in Aydınlık Alan Görüntüsü (Normal Mod) ise koyu renkli bölgeler bize numuneden daha az sayıda elektron geçtiğini gösterir. Bir bölgeden daha az sayıda elektron geçiyorsa bölge daha yoğun ve kalındır. Daha yoğun olması ise maddenin atom numarasının büyüklüğü ile ilişkilidir (Carter ve Williams, 2009).



Şekil 2.16. TEM cihazının genel görüntüsü.

2.6.2. Taramalı elektron mikroskobu

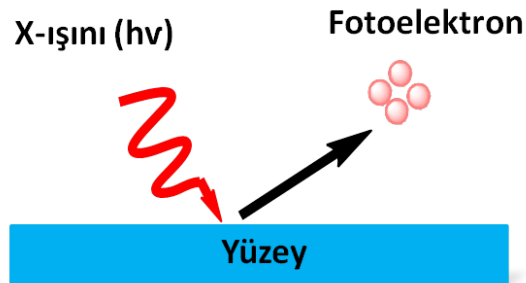
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) numunenin yüzey topografyası hakkında bilgi verir. Bu cihaz çok küçük bir alandaki yüksek enerjili elektronların yüzeyi taraması şeklindedir. 2-25 kV'lık bir enerji ile numune üzerine elektronlar düşer. Elektronlar numune üzerinden geniş bir alan boyunca çıktıkları için toplayıcı lensler sayesinde akım kontrolünü ve elektronların bir araya toplanmasını sağlar. Yüzeye gönderilen elektronlar numunenin iletkenlik ve valans bandındaki elektronlarla etkileşmesine göre 20-10 eV'lık bir enerjiyle geri yansır. Yansıyan elektronlar ikincil elektron olarak isimlendirilerek SEM sinyalini oluşturur.



Şekil 2.17. SEM cihazının genel görüntüsü.

2.6.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

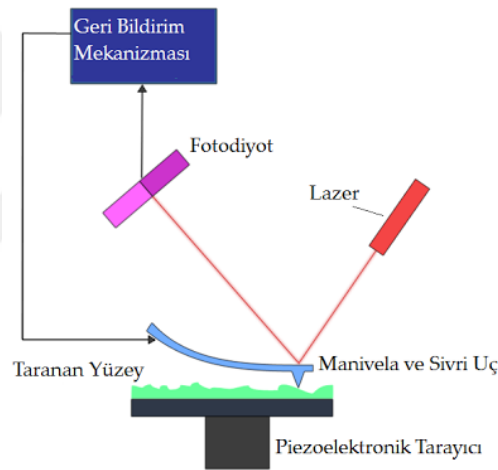
XPS analizi ile iletken nanoparçacıkların yüzey analizi yapılır ve kimyasal bilgi elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yüzeyde bulunan atomların % lik dağılımı, atomik bileşimlerin stokiyometrik oranları ve atomik bileşimin değişim miktarı XPS ile tespit edilir. Bu teknik ile numuneye vakum ortamın bir x ışını gönderilerek uyarılır. Örnek yüzeyinden saçılan elektronların kinetik enerjisi elektron spektrometresi ile nitel ve nicel olmak üzere numune hakkında bilgi verir (Watts ve Wolstenholme, 2003).



Şekil 2.18. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri.

2.6.4. Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) çok yüksek çözünürlüklü bir elektron mikroskobudur. Bu mikroskop ile numunenin nano boyutta görüntülenmesi yapılır. Diğer mikroskoplardan farklı olarak atomların nasıl dizildiğini gösterir. AFM yüzeyi taramak için nanometre seviyesinde esnek ve sivri bir uçtan oluşur. Kontak modunda, gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalacak şekilde gezici uç numune üzerinde gezdirilir. Gezici uç herhangi bir girinti ile karşılaşır ise numune ile arasındaki itme kuvveti azalır. Aradaki itmeyi sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar aşağı hareket eder. Bu hareket girintinin yaklaşık derinliğini verir. Gezici uç ile numune arasındaki çekme-itme kuvvetleri piezoelektrik malzeme kullanılarak ölçülür. Şekil 2.18’de AFM’nin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.19. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) şematik görüntüsü.

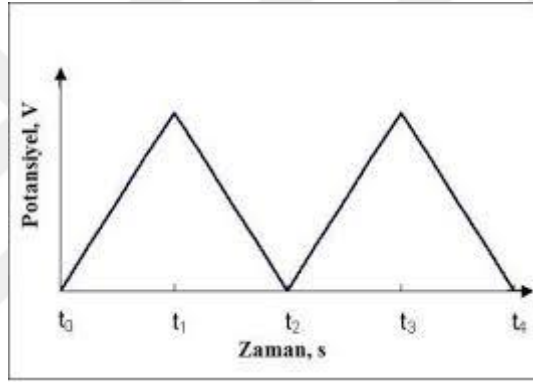
2.7. Voltametrik Yöntemler

Elektrot-çözelti sisteminin denge halinde olduğu durumda elektriksel bir etki uygulandığında sistem tarafından verilen cevap voltametrik yöntemleri kapsar. Böylelikle sistem tarafından bilgi edinilmiş olur. Elektrokimyasal ölçümlerde akım, gerilim ve zaman fonksiyonları bulunur. Elektrokimyasal ölçümler genellikle denge halindeki net akımın sıfır olmadığı dinamik metodlar olup potansiyel ve akım kontrollüdür. Voltametrik yöntemlerde deneyler üçlü elektrot üzerinden gerçekleştirilmektedir. Bu elektrotlardan biri çalışma veya indikatör elektrottur ve zamanla potansiyeli değiştirir. İkincisi Ag/AgCl, doygun kalomel gibi referans elektrotlardır ve zaman içerisinde potansiyelini sabit tutar. Sistem içerisindeki üçüncü elektrot karşıt veya yardımcı elektrottur ve genellikle Pt levha kullanılır. Voltametride akım

çalışma elektrodu üzerinden indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirir. Yükseltgenme sonucu oluşan akıma anodik akım, indirgenme sonucu oluşan akıma katodik akım denir.

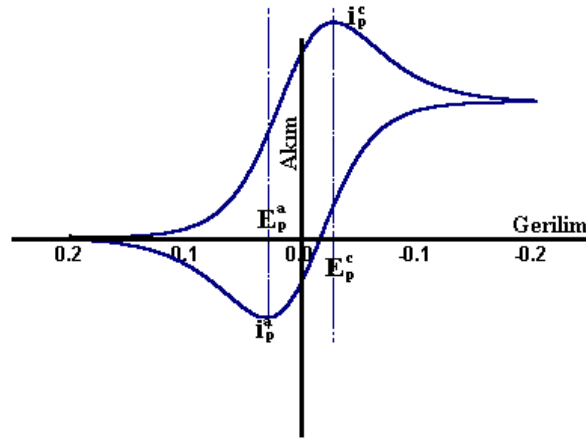
2.7.1. Dönüşümlü voltametri

Elektrokimyasal tekniklerden en önemlisi olan Dönüşümlü Voltametriği (CV) tekniğinde zamanla potansiyelin değişmesidir ve bu değişime tarama hızı adı verilir. Dönüşümlü voltametriye artı (anodik) ve eksi (katodik) yönde potansiyel uygulanarak akımın zamanla değişimi incelenir. Şekil 2. 19'da potansiyelin akımla değişim dönüşümlü voltamogramı verilmiştir.



Şekil 2.20. Potansiyelin zamanla değişimini gösteren dönüşümlü voltametri deneyi.

Başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) ve bitiş potansiyeline (E_{bit}) belirli tarama arasında potansiyel taraması yapılır. Bitiş potansiyeline gelindikten sonra aynı tarama hızında ilk taramaya ters yönde tarama yapılır ve potansiyel taraması yönünde yapılacak olan potansiyel taraması, arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldıktan sonra $E_{baş}$ ve E_{bit} arasında gerçekleşirse bu ölçüme doğrusal taramalı voltametri (LSV) adı verilir. E_{bit} potansiyeline gelindikten sonra aynı tarama hızında ilk taramaya ters yönde bir tarama gerçekleşirse bu yönetime dönüşümlü voltametri adı verilir. Tersinir bir elektrotta gerçekleşen dönüşümlü voltametri eğrisi Şekil 2.20'de gösterilmiştir (Kissinger ve Heineman, 1996).

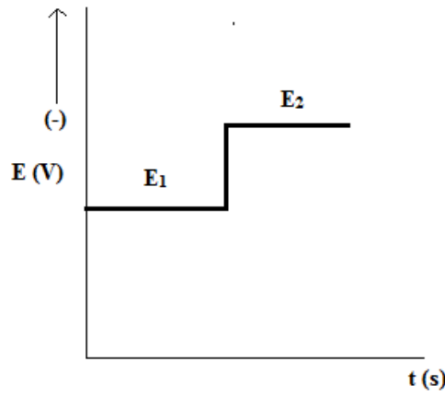


Şekil 2.21. Tersinir reaksiyondaki dönüşümlü voltamogramı.

LSV en çok analitik yöntemlerde kullanılırken CV elektrot mekanizmalarının belirlenmesinde, kinetik çalışmalarda ve adsorpsiyon olayının incelenmesinde kullanılmaktadır. CV yönteminin ayrıntılı bir şekilde incelenmesiyle bir reaksiyonun tersinir olup olmadığı, tepkimedeki ürünlerin kararlılığı ve elektrottaki çözeltinin herhangi bir kimyasal reaksiyona girip girmediği hakkında bilgiler edinilebilir.

2.7.2. Kronoamperometri (CA) tekniği

Bu yöntem ile çözeltideki çalışma elektrodunun potansiyelinde meydana gelen ani ve durgun akım-zaman ilişkisi incelenir. Şekil 2.21’de gösterildiği gibi bu yöntemle özetle çalışma elektroduna E_1 potansiyeli uygulanır ve herhangi bir indirgenmenin olmadığı varsayılır. Potansiyel aniden E_2 ye değiştirilir ve indirgenme difüzyon kontrollü olarak gerçekleşir. E_1 potansiyelinde herhangi bir reaksiyon olmazken E_2 potansiyelinde akım difüzyon kontrollüdür.



Şekil 2.22. Kronoamperometrik çalışmada akım- zaman değişimi (Bard ve Faulkner, 2001).

Kronoamperometri tekniği ile bir maddenin difüzyon katsayısı, çalışma elektrodu mekanizması, elektron iletim hız sabiti, elektrotta adsorpsiyon olayının gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenebilir (Bard ve Faulkner, 2001).

2.8. Biyotakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri

Biyoyakıt pillerinde glukozun glukonolakton dönüşümü reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için çeşitli enzimler, mikroorganizmalar ve metal nanokatalizörler kullanılmaktadır. Katalizörlerin tek başına aglomerasyon olması durumunu ortadan kaldırmak ve katalizörlerin daha iyi elektronik iletişimini sağlamak için bir çok destek malzemeleri kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda daha iyi iletkenlik, tek dağılımlı katalizörler elde etmek ve kararlı bir yapıda metal nanoparçacıklar elde etmek için destek malzemeleri kullanılmıştır (Rao vd., 2005).

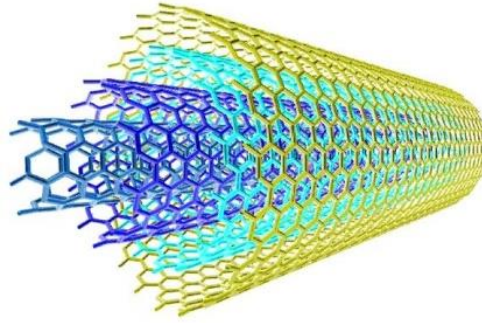
Karbon bazlı malzemeler asidik, bazik ve nötr (PBS) ortamlarında iyi elektriksel iletkenlik, kararlılık ve geniş yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı katalizörler için destek malzemeler olarak kullanılmıştır. Karbon malzemelerinin saf metal katalizörlere destek olarak kullanıldığında parçacık boyutları, yüzeyde dağılımı, katalitik performansı ve kararlılığı gibi birçok özelliklerinde önemli farklılıklara neden olmuştur. Bu destek malzemeler arasında en çok karbon nanotüp, grafen, indirgenmiş grafen oksit, Vulcan XC-72 gibi birçok çeşit bulunmuş ve hem biyoyakıt pillerinde hemde glukoz sensörlerinde uygulanmıştır. Uygulanma aşamasından sonra asetilen siyahının yüzey alanının düşük olması nedeniyle yüksek oranda dağılım gösterebilecek destekli katalizör hazırlamada kullanılamayacağı görülmüştür (Rubianes ve Rivas, 2005, Wang vd., 2004).

2.8.1. Çok duvarlı karbon nanotübün özellikleri

Nanoteknolojinin hayatımıza girmesinde bu yana bir çok teknolojik gelişmelere neden olmuştur ve nanoteknolojinin en önemli konularından biride karbon nanotüpleridir. Richard Smally tarafından 1985 yılında karbon atomlarının 60'lı gruplar halinde birbirlerine bağlanmasıyla küresel molekül şekline bir kaç nikel ve kobalt atomları eklendiğinde 1 nm lik duvar kalınlığındaki karbon nanotüpe dönüşür. 1991 yılında ilk kez ortaya çıkan karbon nanotüpler karbon atomunun bir formu olup birden fazla grafenin silindirik şeklinde sarılmasıdır ve tek boyutludur (Dresselhaus vd., 1995).

Son zamanlarda karbon nanotüpler (KNT) ile ilgili araştırmalarda nanometre mertebesindeki boyutları, mükemmel elektriksel iletkenlikleri, kararlı yapıda olmaları ve yüksek

yüzey alanları ile katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılabileceği vurgulanmıştır. Karbon nanotüpün yapısı Şekil 2.22’de gösterilmektedir (Yu vd., 2000).



Şekil 2.23. Çok duvarlı karbon nanotüp yapısı.

Karbon nanotüplerin sentezlenmesi yıllarca süren çalışmalar sonucunda bulunmuştur. Her sentezleme yöntemi farklı yöntemleri içermektedir. Yüksek saflıkta, düşük sıcaklıklarda ve verim oranı yüksek karbon nanotüp sentezi birçok farklı yöntemi ortaya çıkarmıştır. Bu nedenle sentez için uygulanmış maddelerinin fiziksel hallerinden yararlanılarak katı hal ve gaz halde ki karbondan sentezleme yöntemlerinden sınıflandırmaya gidilmiştir. Katı hal karbondan sentezlenenler; lazerle aşındırma yöntemi, ark boşaltma yöntemi ve solar fırın yöntemidir. Gaz haldeki karbondan sentezleme yöntemleri ise; Kimyasal buhar çöktürme, ısı kimyasal buhar çöktürme, plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar çöktürme, mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltmedir. Hidrotermal ve elektroliz yöntemi karbon nanotüpü sentezleme yöntemlerinde de kullanılmaktadır (Leonhardt, 2010).

2.8.2. Çok duvarlı karbon nanotüpün kullanım alanları

Nanotüpler dünyada birçok bilim insanı tarafından üzerinde çalışılan konu olmuştur. Günümüzde uygulamaları kısıtlı olmasına rağmen geniş kitlede kullanılmaktadır. Yüksek kararlı yapısından dolayı mikroskop proplarında özellikle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bu özelliğinden dolayı yüksek çözünürlükte görüntü elde edilebilmektedir.

KNT’ ler katalizör desteği olarak kullanıldığında yüksek yüzey alanına sahip olması açısında metal nanokatalizörleri üzerine yayılmaları kolaylaştırır ve daha fazla nanokatalizörün yüzeye birikmesini sağlar. Özellikle hidrojen depolamada KNT destekli nano katalizörler ile çok daha yüksek kapasitede hidrojenin depolanacağını göstermiştir. Böylelikle gelecekte daha verimli yakıt pilleri otomobillerde kullanılabilecektir.

Son zamanlarda karbon nanotüpler içerisine kemoterapi ajanları yerleştirilerek DNA-biyosensörleri yapılmıştır. Bu deney fareler üzerinde denendiğinde standart tedavi yöntemlerine oranla fare hücrelerinin iki kat daha fazla yaşadığı görülmüştür.



3. MATERİYAL VE METOT

Biyoyakıt pillerinde daha iyi verim ve uzun ömürlü katalizör sentezlemek için kimyasal olarak dayanıklı destek malzemelerinin kullanılması ile birçok alternatif maddelerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bu yüzden, iyi bir elektrokatalitik akım, yüksek elektriksel iletkenlik, biyouyumlu Ni nano katalizörlerini sentezleyerek glukozun glukonolaktona dönüşümünü sağlamak bu tezin esas amacını oluşturmaktadır. Tez kapsamında biyoanot ve biyokatot elektrodunu oluşturmak üzere Ni nano katalizörünün elektriksel iletkenlik, yüzey alanı ve kararlılığını artırmak amacıyla fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT sentezlenmiştir. Daha sonra Ni nanoparçacıklar mikrodalga yöntemiyle hazırlanarak destek malzemesi ile birlikte pelet elektrot hazırlandı ve Ni@f-ÇDKNT katalizörünün elektrokimyasal ve fiziksel karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deney aşamasında, Ni nanoparçacıklarını hazırlamak için Ni (II) asetat (% 99 Ni(Ac)₂, Alfa Aesar), çözücü olarak tetrahidrofuran (THF, % 99,5 Merck), ve indirgen olarak da etanol ((%99 saflıkta, Sigma Aldrich) karışımı kullanıldı. Çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) fonksiyonelleştirilmesi için ÇDKNT, Sülfirik asit (H₂SO₄), Nitrik asit (HNO₃), Hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich'den temin edildi. Elektrot solüsyonunu hazırlamak için N,N Dimetilformamit, deiyonize su (18 MΩ) ve proton geçişini sağlamak için Nafion® 117 kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümleri CV, CA ve güç yoğunluğu eğrilerini için NaOH ve PBS çözeltileri hazırlandı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Transmisyon elektron mikroskop görüntüleri alınırken, JEOL 200 kV TEM cihazı kullanılmıştır. Numunenin hazırlanma aşaması 400 gözenekli bakır kaplı ızgara üzerine f-ÇDKNT'nin destek malzemesi olarak kullanıldığı katalizörden 0,5 mg/mL hekzan çözeltisinden 10 uL ilave edilerek tamamlanmıştır. Hekzan çözeltisi buharlaştırılmıştır ve hazırlanan numunenin fazlası bakır kaplı ızgaranın üzerinden adsorban kağıdı ile uzaklaştırılmıştır. Analiz işlemini gerçekleştirmeden önce hazırlanan numune vakum ortamına kurutulurak hazır hale getirildi. Ni yoğunluklu katalizörün genel dağılımını saptayabilmek için 300'den fazla parçacık ile hesaplama yapılmıştır. Analiz ODTÜ Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

XPS analizinde Ni 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} bağlanma enerjilerinin ölçümleri, X-ışını kaynağı olarak Mg Kα (1253,6 eV, 10 mA) hatlarının kullanıldığı Thermo Scientific spektrometre ile yapılmıştır. XPS analizinde kullanılacak numuneler çift taraflı Cu bant (3 M Inc.) üzerine

damlatılarak hazırlandı. C 1s'nin 284,6 eV'deki piki referans noktası olarak seçildi ve tüm XPS spektrumları Gaussian fonksiyonu kullanılarak belirlendi. Analiz işlemi ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının yüzey morfolojisi NanoMagnetics Instruments HpAFM cihazı kullanılarak analiz edildi. Konsolun yay sabiti 20-80 N/m ve rezonans sıklığı 328-379 kHz olan 0.01-0.0025 ohm-cm antimon katkılı silikon AFM probu (Ultraskin TESP) kullanıldı. Üreticiler yaydaki tipin yarıçapının yaklaşık 2 nm olduğunu tahmin etmektedir. İlk olarak ölçüm için numune hazırlama aşamasına geçildiğinde hazırlanan nanoparçacıklardan alınarak etanol içinde 1 saat boyunca ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra hazırlanan solüsyona 300 kattan daha fazla seyreltme işlemi uygulandı. Bu işlemler sonunda yüzeyi temizlenen mica disk üzerine doğrudan solüsyon içinden alınan 10uL örnek damlatıldı ve vakum altında 12 saat boyunca kurutuldu.

Dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri, oda sıcaklığında bir mikrobilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak NaOH çözeltisi içinde Dumlupınar Üniversitesi'nde gerçekleştirildi. Referans, karşıt ve çalışma elektrotları olarak sırasıyla Ag/AgCl elektrot, Pt levha ve hazırlanan katalizörler kullanıldı.

3.3. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi

10 mg ÇDKNT 10 mL HCl içerisinde ultrasonikatörde 2 saat karıştırıldı. Daha sonra üzerine 3:1 oranında H₂SO₄:HNO₃ ilave edildi ve 90 °C'de sürekli karıştırılarak 1 saat geri soğutucu yapıldı. Asitle muamele edilmiş ÇDKNT pH yaklaşık 6 olana kadar distile edilmiş su ile yıkandı ve filtre kağıdı yardımıyla süzülerek 12 saat boyunca 50 °C'de etüv içerisinde kurutuldu.

3.3.1. Ni nanoparçacıklarının hazırlanması

0.25 mmol Ni(Ac)₂ 30 mL etilen glikol (EG) içerisinde çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Metal nanoparçacıkları topaklanmaya karşı kararlı hale getirmek için mikrodalga sentezinde başlangıç maddelerini çözündükten sonra 50 µL oleyamin (OA) eklendi. Daha sonra pH değeri 12 olana kadar NaOH-EG çözeltisinden damla damla solüsyonun içine damlatıldı. Bir sonraki adım 60 s boyunca her yerine eşit ısı dağılımını sağlamak için beher mikrodalga fırının (1200 W) ortasına yerleştirildi. Bu çözelti içindeki EG, Ni(Ac)₂'yi indirmek için indirgeyici ajan olarak kullanıldı. Son olarak hazırlanan Ni NP' ler birkaç kez saf su ve aseton ile yıkandı. Son olarak oda sıcaklığında vakum altında kurumaya bırakıldı.

3.3.2. Disk-Pelet elektrodunun hazırlanması

Biyooanot ve biyokatot elektrotları için 24 mg *f*-ÇDKNT ve 18 mg Ni NP havan içerisinde karıştırılarak hidrolik pres makinası ile yaklaşık 5 tonluk basınç altında pelet haline getirildi. Hazırlanan peletler 3mm çapında olup 13 mm kalınlığındadır.



Şekil 3.1. Disk-pelet elektrotların hazırlanması.

3.4. Ispanak Yapraklarındaki Kloroplastın Ekstrakte Edilmesi

Taze, yeni büyümüş ıspanak bitkisinin damarları kısımları alınarak yaklaşık 15 g'lık tartılarak küçük parçalara ayrıldı. Önceden soğutulmuş zemin üzerinde havan içerisinde ıspanak bitkisi alındı ve içerisinde 30 mL süktroz tamponu ilave edilerek karıştırıldı. Çözeltili yapışkan sıvı haline geldikten sonra dört katlı tülben bezi ile süzöldü ve santrijüj yapıldı. Üstte kolan kısımlar atıldı ve altta kalan katı kısım tekrar 30 mL soğutulmuş süktroz tamponu ile karıştırılıp tekrar santrifüj işlemleri yapıldı. Süpernatant kısım atıldı ve altta kalan katı kısım içerisinde yaklaşık 15 mL soğuk süktroz tamponu eklendi. Hazırlanan ekstraktın bir kısmı aydınlık ve bir kısmı da karanlık ortamda 4 °C'de saklandı.

3.4.1. Ekstrakte edilen kloroplastın kapsüllenme işlemleri

İzole edilen kloroplastlar, süktroz tamponu içerisinde kütlece %1 lik aljinat çözeltisi, kloroplast çözeltisi ile 3:1 hacimsel oranda karıştırıldı. Aljinat-kloroplast karışımı deiyonize su içinde hazırlanmış 1 M BaCl₂ çözeltisi ile 2:1 hacimsel oran olacak şekilde ilave edildi. Şekil 3.3' de gösterildiği gibi izole edilen kloroplastlar kapsül şeklini alması sağlanmıştır.



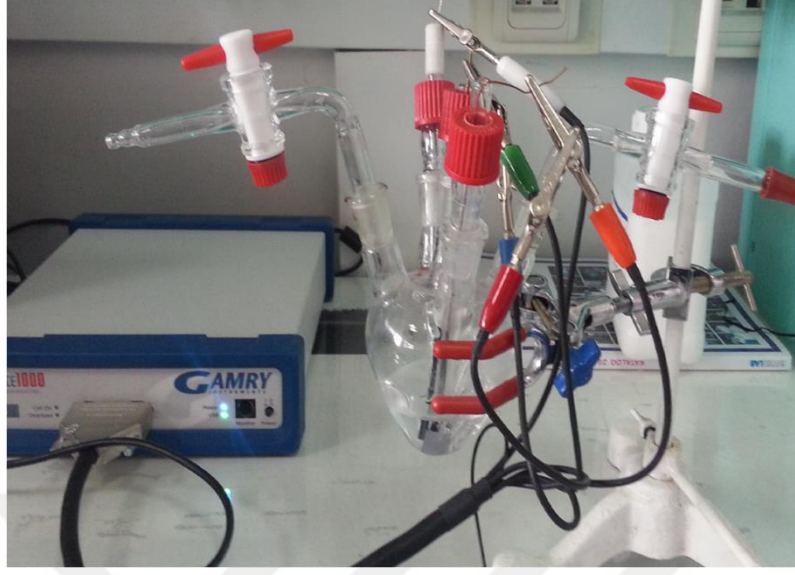
Şekil 3.2. İzole edilen kloroplastın kapsüllenmiş görüntüsü.

3.5. Ni@ÇDKNT Nano Katalizörler İçin Elektrot Çözeltisinin Hazırlanması

3'lü elektrot sistemi için elde edilen nanokatalizörün elektrot çözeltisi, 2 mg Ni NP, 0,5 mL Nafion, 0,75 mL *N,N*-dimetil formamit ve 1 mL distile edilmiş su ile karıştırıldı. Hazırlanan çözeltinin daha iyi karışması ve içerisinde herhangi bir katı parçacık kalmaması için sonikasyon işlemi yapıldı. Fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT 2 mg alınıp 2 mL *N,N*-dimetil formamit içerisinde dispersiyon olması için sonikasyona tabi tutuldu. Hazırlanan çözeltiilerden ilk olarak 3 mm çaplı camı elektrot yüzeyine *f*-ÇDKNT den 7 µL damlatıldı 50 °C'de etüvd.e kurutma işlemi uygulandı. Daha sonra kuruyan elektrot üzerine Ni NP den 5µL damlatılarak aynı sıcaklıkta etüvd.e kuruma işlemi yapıldı. Elde edilen bulamaç haldeki çözeltiden 10 µl alınarak çalışma elektrotu olarak kullanılan 3mm çaplı camı karbon elektrot yüzeyine damlatıldı.

3.5.1. Elektrokimyasal hücre

Dönüşümlü voltametri (CV) ve konoamperometri (CA) gibi elektrokimyasal ölçümler oda sıcaklığında bir mikrobilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak gerçekleştirildi. Üçlü elektrot sistemi ile yapılan elektrokimyasal ölçümler için çalışma elektrodu olarak 3 mm lik yarıçapa sahip camı karbon elektrot, referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak ise Pt levha kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümler alınmadan önce camı karbon elektrot Al₂O₃ macunu ile temizlendi ve sırasıyla su, etanolden geçirildi. Temizlenen 3 mm'lik yarıçapa sahip camı karbon elektrodu üzerine hazırlanan katalizörler damlatılıp kurutuldu ve CV, CA ölçümleri uygulandı. Ölçümlerin yapılması için 0.1 M NaOH elektrolit çözeltisi olarak hazırlandı ve Şekil 3.4'de üçlü elektrot sistemi verilmiştir.



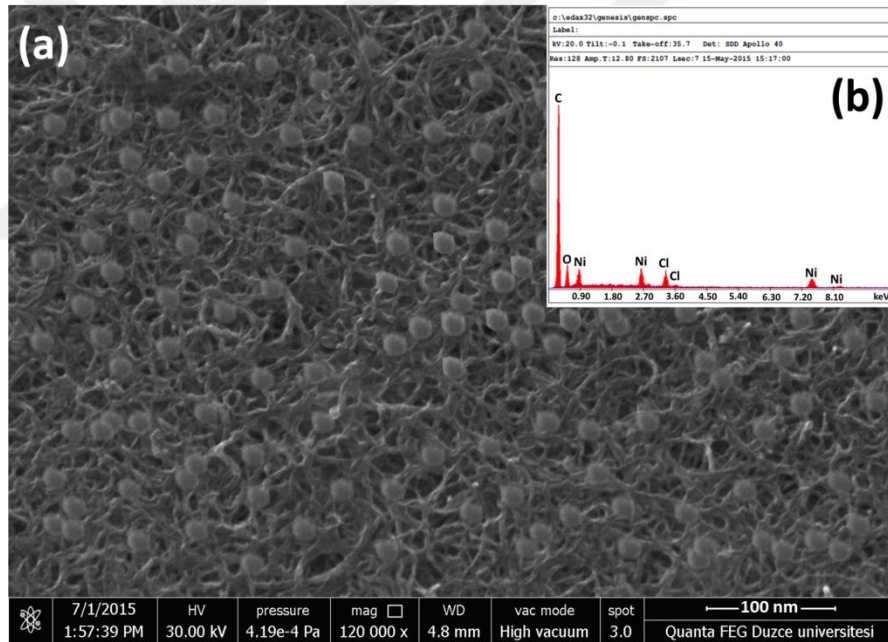
Şekil 3.3. Üçlü elektrot sistemi için kullanılan elektrokimyasal hücre gösterimi.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ni@f-ÇDKNT Katalizörünün Karakterizasyonu ve Elektrokimyasal Çalışmaları

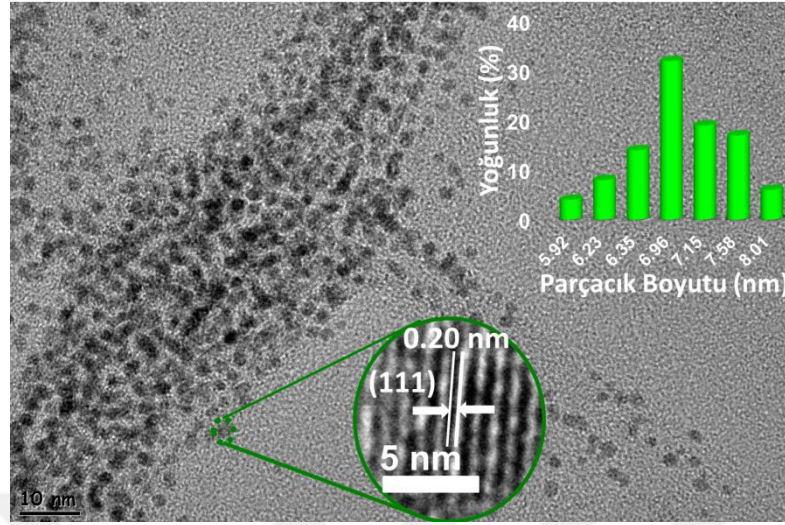
4.1.1. Ni@f-ÇDKNT katalizörünün taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizi

Ni çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozitinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edildi. Ni@f-ÇDKNT' ün SEM görüntülerine bakıldığında Ni nanoparçacıkların yoğunluğu Şekil 1a' da gösterilmektedir. Yaklaşık olarak nanoparçacıkların boyutları 9 nm' dir. f-ÇDKNT' ler mikrometre uzunluğunda ve birkaç nm yarıçapında olup Ni nanoparçacıklar karbon nanotüplerin yüzeyinde bulunduğu Şekil 1a' da açıkça gösterilmektedir. Ni nanoparçacıkların ve karbonun varlığı EDX analizi ile Şekil 1b' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının (a) SEM görüntüsü, (b) EDX analiz sonuçları.

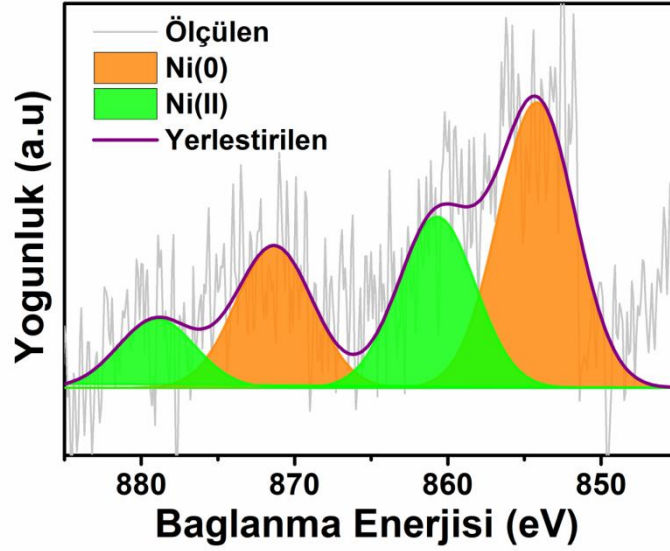
Şekil 4.2' de Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri gösterilmektedir. Görüldüğü gibi bütün parçacıklar f-ÇDKNT yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. Hazırlanan Ni katalizörü f-ÇDKNT yüzeyinde neredeyse hiç topaklanmamıştır. Katalizörün ortalama parçacık boyutu 6.96 ± 1.05 nm olarak bulunmuştur. Ni NP' lerinin yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskop (HRTEM) görüntüsü Şekil 4.2' de gösterildiği gibi Ni NPs (111) atomik örgü aralığı 0.20 nm olup normal Ni (111)' in örgü aralığı ile yaklaşık olarak benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.2. Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıklarının TEM görüntüsü.

4.1.2. Ni@f-ÇDKNT katalizörünün X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) Ni@f-ÇDKNT nanoparçacıkların yüzey yapısını ve yükseltgenme durumlarını incelemek için kullanılmıştır. XPS spektrumları Şekil.4.1' de gösterildiği gibi Ni 2p_{3/2}' nin atomik seviyesi 853.2 eV' dur. Bu da Ni atomlarının çoğu metalik durumda olduğunu göstermektedir. Ni(II) parçacıklarının 856. 5 eV' de pik gösterdiği Şekil 4.1' de gösterilmektedir. Ni(II) parçacıklarının ortamda bulunmasının nedeni, ya katalizör hazırlanırken ortamdaki oksijeni kimyasal soğurma ile yüzeyine hapsedip oksitlenme meydana gelmiştir yada Ni indirgenmeden ortamda Ni(II) halinde kalmıştır. Buna ek olarak, Gaussian metodu kullanılarak Ni(0) ve Ni(II) pik alanları hesaplanmış, hazırlanan katalizörün Ni(0)/Ni(II) alanlarının oranı 3.27 olarak bulunmuştur.



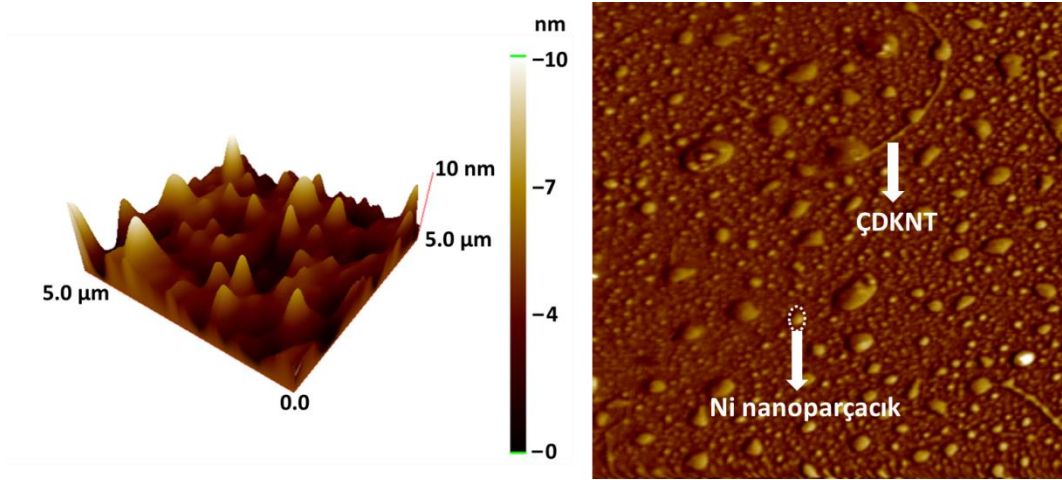
Şekil 4.3. Ni@f-ÇDKNT katalizöründe Ni 2p XPS spektrumları.

4.1.3. Hazırlanan Ni@f-ÇDKNT katalizörünün atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

Şekil 4.4’ de gösterilen Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) Ni NP’ların boyut dağılımlarını görmek için kullanılmıştır. AFM ile bakıldığında Ni NP’ların boyutlarının SEM ve TEM ile elde edilen boyutla yaklaşık olarak aynı yani birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. AFM ile ölçülen parçacığın yan çapı, parçacığın daha büyük yanal boyutundan dolayı tipin yarıçapı ile karşılaştırıldığında tepe yarıcağı yerine tipin ortalama yarı açısı olan $\theta=17^\circ$ kullanılarak formül geliştirilmiştir.

$$r_c = r[\cos\theta + (\cos^2\theta + (1+\sin\theta)(-1+(\tan\theta/\cos\theta)+\tan^2\theta))^{1/2}]$$

r gerçek parçacığın yarıçapını ve r_c parçacığın yarıçapını göstermektedir.



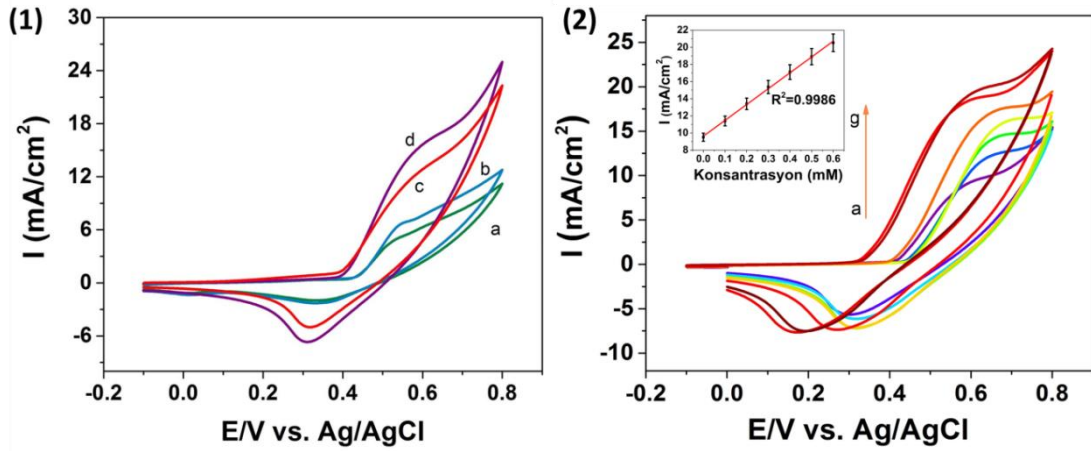
Şekil 4.4. Ni@f-ÇDKNT NP'lerin AFM görüntüsü.

4.1.4. Biyoyakıt Pillerinin elektrokimyasal özellikleri

4.1.4.1. Biyoanot materyali olarak Ni@f-ÇDKNT nin elektrokatalitik davranışları

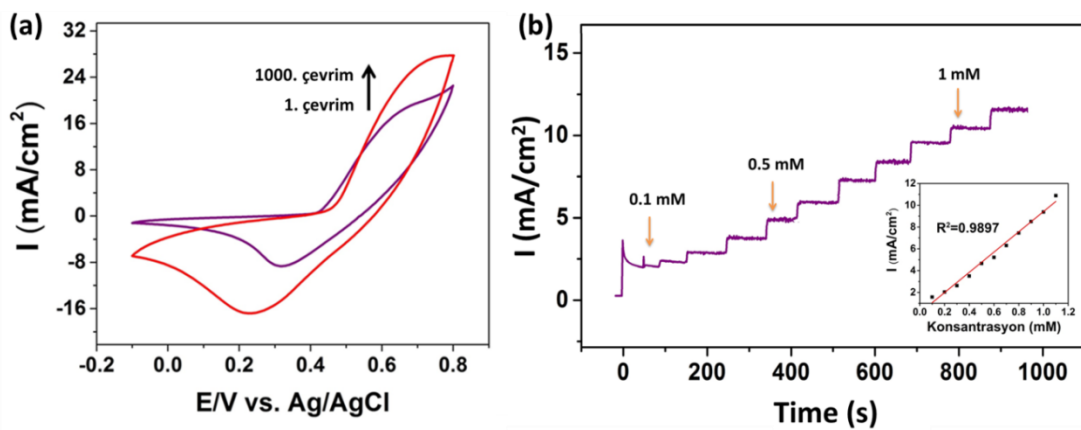
Ni@f-ÇDKNT katalizörünün destekli ve desteksiz yakıt pili çalışmaları 0.1 M NaOH içeren elektrolit ve oda koşullarındaki elektrodun glukozu karşı katalitik aktivitesi Şekil.4.5 a ve b de gösterilmiştir. Şekil 4.5 (1) a ve b'de camı karbon elektrot üzerine f-ÇDKNT damlatıldıktan sonra sırası ile glukozsuz ve 0.1 mM glukozlu karşılaştırılması yapıldığında glukoz ilave edildiğinde akımın arttığı gözlemlendi. Şekil.4.5 c ve d de ise Ni nanokatalizörü varlığında f-ÇDKNT ile desteklenmiş bu Ni@f-ÇDKNT elektrodu aynı şekilde sırasıyla glukoz yokluğunda ve 0.1 mM glukoz varlığında aktivitelerine bakıldığında glukozun elektrooksidasyonu için 2 karakteristik pik görülmektedir. İleri taramadaki glukozun yükseltgenmesi ve geri taramadaki glukozun indirgenme pikleridir.

Şekil 4.5 (2)'de Ni@f-ÇDKNT elektrodunun glukozun farklı konsantrasyonlardaki etkili elektrokatalitik aktivitesi gösterildi. 0.56 V ta 50 mV/s lik hızda ölçülen Ni@f-ÇDKNT elektroduna 0.1 den 0.7 mM a kadar artan glukoz konsantrasyonları ilave edildiğinde elektrokatalitik akım büyük ölçüde arttı ve yaklaşık 25 mA/cm² lik akım elde edildi.



Şekil 4.5. (1) 0.1 M NaOH tampon çözelti içinde (a,b) f -ÇDKNT/CKE ve (c,d) $Ni@f$ -ÇDKNT/CKE için glukozsuz (a,c) ve 0.1 mM glukozlu (b,d) alınan CV görüntüsü. (2) 0.1 M NaOH içinde $Ni@f$ -ÇDKNT nin 0.1 den 0.7 mM lık farklı glukoz konsantrasyonlarındaki akım grafiği.

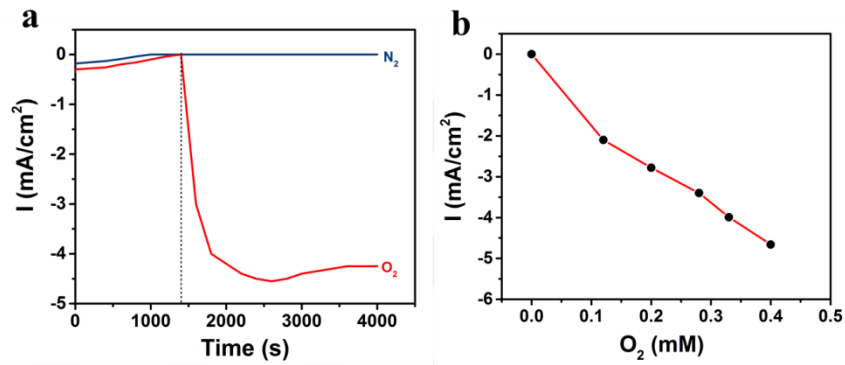
Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile Şekil 4.6 a’da $Ni@f$ -ÇDKNT katalizörünün 1 ile 1000 çevrim alınarak uzun süreli kararlılık testi yapıldı. Yapılan 1000 çevrimde akımın azalmayı arttığı gözlemlendi. Kronoamperometri (CA) tekniğinde biyoanot kısmı için f -ÇDKNT destekli Ni nanoparçacıklarının sürekli glukoz eklendiğinde (0.1 mM) katalitik aktivitelerini göstermektedir.



Şekil 4.6. (a) $Ni@f$ -ÇDKNT NPnin CV ile 0.1 M NaOH içinde 1000 çevrim alındığında göstermiş oldukları kararlılık eğrileri. (b) $Ni@f$ -ÇDKNT NP’nin 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde 0,56V’de alınan kronoamperometri eğrileri ile 0.1 mM glukoz ilave edildiğinde vermiş oldukları katalitik akım.

4.1.4.2. Biyokatot materyali olarak Ni@f-ÇDKNT nin elektrokatalitik davranışları

Biyoelektrotların performansı fosfat tamponu içerisinde incelenmiştir (0.1 M pH 7). Şekil 4.7a’ da N₂ ortamında katalizörün herhangi bir aktivite göstermediği görüldü. Ancak O₂ li ortamda dioksijenin indirgenmesi ile güçlü bir katalitik akım sergilendi. Bu durum Ni@f-ÇDKNT varlığında Ni nanokatalizörünün aktivitesinin oldukça iyi olduğunu açıklamıştır. Şekil 4.7 b’de O₂ konsantrasyonunun artmasıyla akım artmıştır. Bu durum gösteriyor ki, dioksijenin indirgenmesine karşı bu akımın katalitik karakterini desteklemesi ile akım artmıştır.



Şekil 4.7. Ni@f-ÇDKNT nanokatalizörünün biyokatot performansları (a) N₂ ve O₂ li ortamda (b) O₂ konsantrasyonuna bağlı akım grafiği.

4.1.4.3. Glukoz yakıt pili performansı

Güç yoğunluğu bir yakıt pili için birim hacim başına düşen güç miktarıdır. Aşağıdaki formüle göre hesaplanmaktadır. Bir elektrodun yüzey alanı ile hücre voltajının çarpımı ile güç yoğunluğu bulunmaktadır.

$$P = V_{\text{hücre}} \times I$$

$$\text{Güç Yoğunluğu} = P / \text{elektrodun toplam yüzey alanı}$$

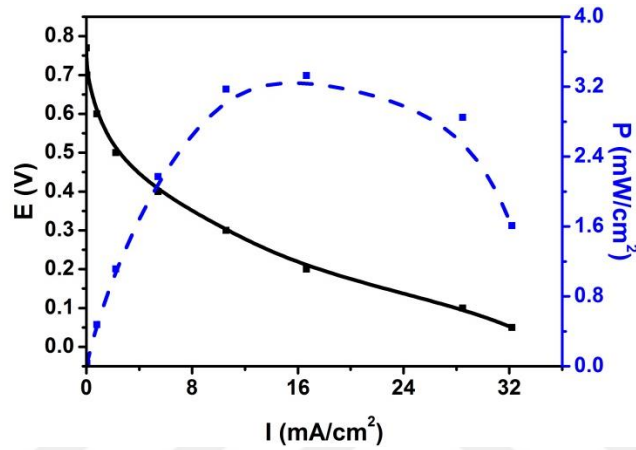
$$\text{Akım Yoğunluğu} = I / \text{bir elektrodun toplam yüzey alanı}$$

Hücre potansiyeli akım ile direncin çarpımına eşittir.

$$V_{\text{hücre}} = I \times R \text{ formülü ile hesaplanmaktadır.}$$

Sonuç olarak bir pilin güç yoğunluğu $P = I^2 \times R$ formülü doğrultusunda akımın karesi ve direnç çarpımı ile hesaplanarak bulunabilir.

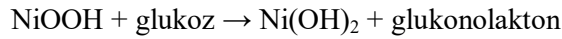
Tasarlanan biyoyakıt pili sistemi içerisinde Ni@f-ÇDKNT kullanılarak disk-pelet elektrotlar analit içindeki 20 mM lık glukoz konsantrasyonunda tipik bir polarizasyon eğrisi ve güç çıkışı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Glukoz konsantrasyonu arttıkça hücre potansiyelininde arttığı görülmüştür. Yaklaşık 0.7 V luk bir hücre potansiyeline kadar güç yoğunluğunun arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu durum elektrodun doyumluğa ulaşması sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

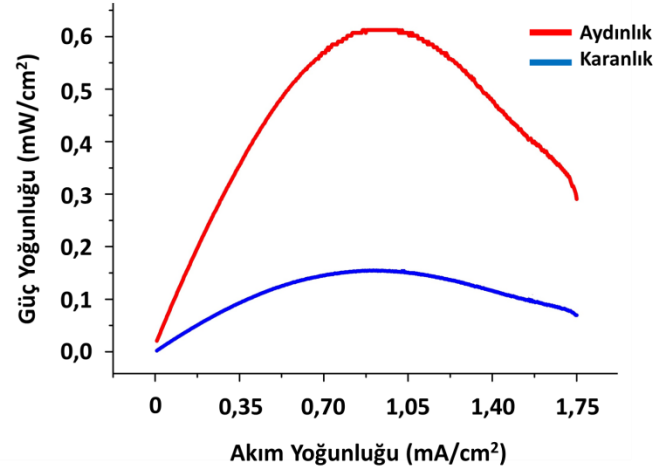


Şekil 4.8. Glukoz biyoyakıt pilinin polarizasyon eğrisi ve güç çıkış yoğunluğu.

4.1.4.4. Kloroplast bazlı biyoyakıt pili performansı

Kloroplast bazlı biyoyakıt pili bir enerji cihazı olarak bu tür bir sistemin uygulanabilirliğini gösterdi. Aydınlık altında güç üretebilen glukozlar kloroplasttan ekstrakte edildi. Şekil 4.9’ da görüldüğü gibi aydınlıkta elde edilen güç yoğunluğu yaklaşık 0.6 mW/cm² iken karanlıkta kloroplastlar inkübe olduğu için güç yoğunluğu 0.2 mW/cm² elde edildi. Reaksiyona göre aşağıdaki gibi anotta Ni@f-ÇDKNT katalizörü glukozu oksitleyerek glukonolaktona dönüştürür.





Şekil 4.9. Karanlık ve aydınlık ortamında ekstrakte edilen kloroplastın oluşturduğu glukoza karşı güç yoğunluğu eğrileri.

5. SONUÇ

Tez çalışmasında, tek dağılımlı, yüksek katalitiğe sahip, verimli ve aktif olan tek Ni nanokatalizörü *f*-ÇDKNT ile desteklenerek sentezlendi. Hazırlanan Ni@*f*-ÇDKNT nanokatalizörü karakterize edildi ve glukozun glukonolaktone dönüşümü için elektrokimyasal metodlar ile ölçümleri yapıldı. Yapılan bu çalışmanın başlıca sonuçları aşağıda özetlendi:

- Mikrodalga yöntemiyle hazırlanan nanokatalizörün ortalama parçacık boyutu 6.96 ± 1.05 nm olarak bulunmuştur. Karakterizasyon sonuçlarına göre oldukça homojen, tek dağılımlı olduğu tespit edilmiştir.
- Çok duvarlı karbon nanotüpler mükemmel elektriksel iletkenlikleri, kararlı yapıda olmaları ve yüksek yüzey alanları ile katalizörler için destek malzemesi olarak glukozun glukonolaktone dönüşümünü sağlanmasında ve katalitik akımın artmasının sağlanmasına yardımcı olduğu görülmüştür.
- Hidrolik pres ve ısı presi yardımıyla hazırlanan Ni@*f*-ÇDKNT disk-pelet elektrotları biyoyakıt pili performansını gerçekleştirmek için kullanıldı.
- Ispanak bitkisindeki glukozu yakıt olarak kullanmak için ekstraksiyon işlemi yapıldı ve daha uzun süre yapay fotosentezine devam etmesi için kapsüllenmesi gerçekleştirildi.
- Tek dağılımlı Ni@*f*-ÇDKNT katalizörünün mikrodalga ile sentezlenmesi sonucu *f*-ÇDKNT üzerindeki dağılımının açıklanması karakterizasyon işlemleri olan TEM, SEM, XPS, AFM gibi teknikler ile ve glukozun glukonolaktone dönüşümünün gerçekleştirilmesi CV ve CA gibi teknikler kullanılarak sağlandı.
- Ni nanokatalizörünün sentez işlemlerinin kolay olması, mükemmel bir katalitik aktivite sergilemesi, uzun ömürlü olması ve yeniden kullanılabilir olması glukozun oksidasyon reaksiyonu için uygun bir katalizör olduğu görüldü.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aiken, J. D., Finke, R. G., (1999), A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 145, s.1-44.
- Apanel, G., Johnson, E., (2004), Direct methanol fuel cells - ready to go commercial, *Fuel Cells Bull.* 11, s.12-17.
- Appleby, A. J., Foulkes, F. R., (2004) *Fuel cell handbook*, (7th Ed.), EG&G Technical Services, Inc., U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, New York.
- Bacon, F. T., (1960), Fuel cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., (2001), Electrochemical methods Fundamentals and applications, John Wiley&Sons, USA.
- Basu, S., (2007), Recent trends in fuel cell science and technology, Anamaya Publishers, India.
- Bıyıkoglu, A., (2003), Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, çalışma prensipleri ve bugünkü durumu, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* :16, s.523-542.
- Bossel, U., (2000), The birth of the FuelCell; European FuelCell Forum, Oberrohrdorf.
- Broers, G. H. J., Ketelaar, J. A., Young, G. J., (1960), Fuel cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Bullen, R. A., Arnot, T. C., Lakeman, J. B., Walsh, F. C., (2006), Biofuel cells and their development, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, s.2015-2045.
- Carter, C. B., Williams, D. B., (2009), Transmission electron microscopy, A text Book for Materials Science, Springer.
- Cohen, B., (1931), The bacterial culture as an electrical half-cell, *The Journal of Bacteriology*, 21, s.18-19.
- Cosnier, S., (1999), Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review, *Biosensors and Bioelectronics* 14,5, s.443-456.
- Çamcı, Ö., (2005), Yakıt pilinin motorlu taşıtlarda uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çavuşoğlu, A., (2006), Yakıt pilleri ve kullanım alanları, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Çetinkaya, M., Karaosmanolu, F., (2005), Yakıt pilleri, Makine Mühendisleri Odası Bülteni.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Davytayan, O. K., (1947), The Problem of the Direct Conversion of the Chemical Energy of Fuels into Electrical Energy, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, Moscow.

Doğan, İ. M., (2008), Güneşin yakıt pillerinde enerji kaynağı olarak kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.

Grove, W. R., (1839), On voltaic series and the combination of gases by platinum, Philos. Mag. J. Sci. 3, s.127-130.

Han, K. I., Lee, J. S., Park, S. O., Lee, S. W., Park, Y. W., Kim, H. S., (2004), Studies on the anode catalysts of carbon nanotube for DMFC, Electrochimica. Acta. 50, s.791-794.

http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world_reference_notes, Energy Information Administration, (2008), International Energy Outlook 2008, DOE/EIA-0484.

Kadırgan, F., (2003), Hidrojenli yakıt hücreleri teknolojilerinde son gelişmeler. Electrotech Dergisi, İstanbul.

Kissinger, P. T., Heineman, W. R., (1996), Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Marcel Dekker, New York.

Kordes, K., Simader, G., (1996), Fuel Cells and their applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Kurtulus, G., Tabakoglu, F. Ö., Türe, İ.E., (2007), Türkiye’de hidrojen enerjisi çalışmaları ve UNIDO-ICHET, Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi, Mart.

McNicol, B. D., (1981), Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells, J. Electroanal. Chem. 118, s.71-87.

Metin, Ö., Özkar, S., (2009), Hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane and sodium borohydride using water-soluble polymer-stabilized Cobalt(0), Nanoclusters Catalyst. Energy & Fuel. 23, s.3517-3526.

Oguz, A. E., (2006), Hidrojen yakıt pilleri ve PEM yakıt pilinin analizi, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Ostwald, W., (1894), Die Wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die Technische der Zukunft, Zeitschrift für Elektrotechnik und Electrochemie. 1, s.122-125.

Özkar, S., (2009), Enhancement of catalytic activity by increasising surface area in heterogeneous catalysis. Appl. Surf. Sci. 256, s.1272-1277.

Pravadalıoglu, S., (2007), Yakıt hücresi beslemeli kesintisiz güç kaynağı, Electrotech-Enerji, Elektrik, Elektronik Teknolojileri Dergisi, Mart.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sammes, N., (2006), Fuel Cell Technology; Reaching Towards Commercialization, Springer. Germany.

Schmid, G., (2008), Metal nanocluster in catalysis and materials science, Elsevier, Netherland.

Watts, J. F., Wolstenholme, J., (2003), An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, John Wiley and Sons, Chichester.

Yıldızbilir, F., (2006), Yakıt pili ile elektrik enerjisi üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Yuseon, H., Hyungu, I., Jooheon, K., (2013), The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) membrane for direct methanol fuel cells, J. Membr. Sci. 11, s.425–426.

Zhan, J., (2008), Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications PEM Fuel Cell, Springer, s.305.

