



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



Mikrobiyal yakıt hücresi anotunda kullanılmak üzere indirgenmiş grafen oksit kaplı ve molibden yüklü nikel köpük elektrot sentezi

Synthesis of reduced graphene oxide coated and molybdenum deposited nickel foam electrode in order to be used at the anode of the microbial fuel cell

Yazarlar (Authors): Habib AKYAZI^{1,2}, Çiğdem GÜLDÜR³, Silver GÜNEŞ⁴

ORCID¹: 0000-0002-3512-0438

ORCID²: 0000-0002-4404-6882

ORCID³: 0000-0001-7608-3779

To cite to this article: Akyazı H., Güldür Ç. ve Güneş S., “Mikrobiyal Yakıt Hücresi Anotunda Kullanılmak Üzere İndirgenmiş Grafen Oksit Kaplı ve Molibden Yüklü Nikel Köpük Elektrot Sentezi”, *Journal of Polytechnic*, 28(2): 707-714, (2025).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Akyazı H., Güldür Ç. ve Güneş S., “Mikrobiyal Yakıt Hücresi Anotunda Kullanılmak Üzere İndirgenmiş Grafen Oksit Kaplı ve Molibden Yüklü Nikel Köpük Elektrot Sentezi”, *Politeknik Dergisi*, 28(2): 707-714, (2025).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.1562930

Mikrobiyal Yakıt Hücresi Anotunda Kullanılmak Üzere İndirgenmiş Grafen Oksit Kaplı ve Molibden Yüklü Nikel Köpük Elektrot Sentezi

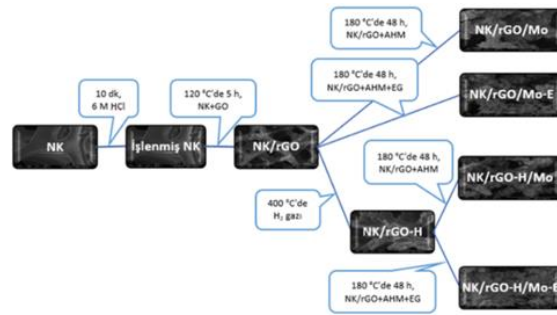
Synthesis Of Reduced Graphene Oxide Coated And Molybdenum Deposited Nickel Foam Electrode In Order To Be Used At The Anode Of The Microbial Fuel Cell

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Hidrotermal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit ve molibdenin nikel köpük üzerine kaplanması / Coating of nickel foam by reduced graphene oxide and molybdenum by hydrothermal method
- ❖ Hidrojen ile ısı işlem ve etilen glikol ile indirgenmenin senteze etkisinin incelenmesi / Investigation of the effects of heat treatment with hydrogen and reduction with ethylene glycol

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Mikrobiyal yakıt hücresi anotunda kullanılabilir üç boyutlu, gözenekli, rGO ve Mo yüklü nikel köpük kompozit elektrotun sentezi için en uygun koşullar belirlenmiştir. (Optimum conditions were determined for the synthesis of three dimensional, rGO and Mo deposited nickel foam electrode in order to be used in microbial fuel cells).



Şekil. Kompozit elektrot hazırlanış aşamaları /Figure. Preparation steps of the composite electrode

Amaç (Aim)

İndirgenmiş GO kaplı nikel köpük üzerine en uygun Mo yükleme yönteminin belirlenmesi amaçlanmıştır / It was aimed to determine an optimum synthesis route for the deposition of Mo on rGO coated nickel foam.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Nikel köpük üzerine rGO ve Mo yüklemesinde hidrojen ile ısı işleminin ve indirgen olarak etilen glikol kullanımının etkileri araştırılmıştır. / The effect of heat treatment under hydrogen and use of ethylene glycol as reducing agent on the deposition of rGO and Mo were investigated.

Özgünlük (Originality)

Üç boyutlu ve gözenekli yapıya sahip, rGO ve kütlece %84,39 Mo yüklü nikel köpük kompozit elektrot üretilmiştir. / A 3D and porous composite electrode consisting of nickel foam coated with rGO and Mo %84.39 by mass.

Bulgular (Findings)

Yüklemede indirgeyici olarak EG kullanımının daha homojen bir yüzey ve daha yüksek yükleme miktarı sağladığı görülmüştür. / It was observed that using ethylene glycol as reducing agent led to a more uniform surface and higher deposition of molybdenum.

Sonuç (Conclusion)

Sentez için en uygun yolun hidrojen ile ısı işlem içermeyen ve indirgen olarak etilen glikol kullanılan hidrotermal sentez olduğu görülmüştür. / The best route for synthesis was the hydrothermal process without heat treatment with hydrogen and involving the use of ethylene glycol.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Mikrobiyal Yakıt Hücresi Anotunda Kullanılmak Üzere İndirgenmiş Grafen Oksit Kaplı ve Molibden Yüklü Nikel Köpük Elektrot Sentezi

(Bu çalışma ICMATSE 2022 konferansında sunulmuştur. / This study was presented at ICMATSE 2022 conference.)

Araştırma Makalesi / Research Article

Habib AKYAZI¹, Çiğdem GÜLDÜR^{2*}, Silver GÜNEŞ³

¹Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi, Türkiye

¹Beypazarı Meslek Yüksekokulu, Sivil Savunma ve İtfaiyecilik Programı, Ankara Üniversitesi, Türkiye

²Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

³Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 07.10.2024 ; Kabul/Accepted : 08.11.2024 ; Erken Görünüm/Early View : 24.11.2024)

ÖZ

Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH), organik bileşiklerin bağları arasında bulunan kimyasal enerjiyi, aneorobik ortamda mikroorganizmaların katalitik reaksiyonları ile elektrik enerjisine dönüştürebilen kimyasal reaktörlerdir. Atık su arıtım sistemlerinin mevcut maliyetlerini azaltmak ve biyolojik parçalanabilir organik maddeler yönünden büyük bir enerji potansiyeli bulunan kentsel atıksuların hem değerlendirilmesi hem de çevreye olan kirletici etkilerinin azaltılması için bu sistemlerin geliştirilmesi önem arz etmektedir. MYH hücrelerinde anot elektrotu olarak kullanılan malzemenin yapısı, mikroorganizmaların anoda tutunmasını, substratın oksidasyonunu ve elektron transferini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada MYH’de kullanılmak üzere üç boyutlu, makrogözenekli yapıda bulunan nikel köpük (NK), mikroorganizmaların yüzeyde tutunarak iyi bir elektriksel bağlantı sağlaması için indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile kaplanmış ve elektron üretebilen bakteri türlerinin yüzeyde tutunmasını artırmak için en uygun molibden (Mo) yükleme yöntemi belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca Mo yüklemelerinde, yükleme öncesi H₂ gazı ile ısıtma işlemi ve hidrotermal yöntemde indirgen olarak etilen glikol (EG) kullanımının etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda başlangıç çözeltisine EG eklenmenin Mo yüklemesini artırdığı, H₂ gazı geçirilmesinin ise yüzey morfolojisini bozduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma sonrası SEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde en homojen yüzey morfolojisinin ve en yüksek verimin kütlece %84,39 oranında Mo içeren NK/rGO/Mo-E numunesinde olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrobiyal yakıt hücresi, Anot elektrot, İndirgenmiş grafen oksit, Molibden

Synthesis of Reduced Graphene Oxide Coated and Molybdenum Deposited Nickel Foam Electrode in Order to be Used at the Anode of the Microbial Fuel Cell

ABSTRACT

Microbial fuel cells (MFCs) are chemical reactors that can convert the chemical energy stored in the bonds of organic compounds into electrical energy through catalytic reactions of microorganisms in an anaerobic environment. It is important to develop these systems to reduce the current costs of wastewater treatment systems and to evaluate urban wastewater, having a great energy potential in terms of biodegradable organic substances, while reducing its polluting effects on the environment. The structure of the material used as anode electrode in MFC cells directly affects the adhesion of microorganisms to the anode, oxidation of the substrate and electron transfer. In order to be used in MFC, nickel foam (NF) with a three-dimensional and macroporous structure was coated with reduced graphene oxide (rGO) to ensure a good electrical connection by attachment of microorganisms to the surface and the most suitable molybdenum (Mo) loading method was determined to increase the adhesion of electron-producing bacterial species to the surface. Also, the effects of heat treatment with H₂ gas before loading and using ethylene glycol (EG) as reducing agent in the hydrothermal deposition were investigated in Mo loadings. As a result of the study, it was observed that adding EG to the starting solution increased Mo loading, while passing H₂ gas disrupted the surface morphology. When the SEM images and EDS analyzes were examined after the study, it was observed that the most homogeneous surface morphology and the highest efficiency were in the NK/rGO/Mo-E sample, which contained 84.39% Mo by mass.

Keywords: Microbial fuel cell, Anode electrode, Reduced graphene oxide, Molybdenum

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Dünyadaki ekonomik ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak enerji ihtiyacı günden güne artmakta birlikte

günümüzde bu enerji ihtiyacı fosil yakıtlardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır [1,2]. Ancak fosil yakıtlardan bu ihtiyaç karşılanırken çevreye zarar verilmektedir. Bu zararlar hava kirliliği,

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : cguldur@gazi.edu.tr

küresel ısınma, iklim değişikliği, asit yağmurları, atmosferdeki oksijen oranının azalması, karbondioksit oranının artması, sera gazlarının oluşması vb. olarak sıralanabilir [3]. Bu yüzden daha çevreci olan hidrolik, rüzgâr, jeotermal, güneş, biyokütle vb. [1] yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılması gerekmektedir.

Mikrobiyal Yakıt Hücreleri (MYH) yenilenebilir enerji kazanımı için ümit vaat eden, gelişmekte olan bir teknolojidir. Bu sistemlerde, sulu ortamdaki yoğunlukla organik maddenin mikroorganizmalar tarafından yükseltgenerek parçalanması sonucu açığa çıkan elektronların elektrik enerjisine dönüştürülmesi sağlanır. İhtiyaç duyulan enerji kaynağı kentsel, tarımsal ve endüstriyel atıksulardan temin edilebildiğinden, MYH sistemleri düşük maliyetli ve sürdürülebilir bir yöntem olarak görülmektedir. MYH sistemlerinin kendine has en önemli avantajlarından biri de, elektrik enerjisi üretilirken eş zamanlı olarak atık su arıtımının da yapılabilmesidir [4,5]. Böylelikle atık suların çevre üzerindeki etkileri azaltılabilmektedir [6]. MYH üzerine son 10 yılda büyük gelişmeler sağlansa da günümüzde henüz geniş kullanım alanları bulamamışlardır [2]. Bu yüzden bu sistemlerin geliştirilerek topluma yararlı bir teknoloji haline dönüştürülmesi önem arz etmektedir.

Tipik bir MYH sistemi, organik substratın yükseltgenerek parçalandığı bir anot bölmesi, oksijenli ortamda indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği bir katot bölmesi ve bu bölmeleri birbirinden ayıran membrandan oluşmaktadır [7]. Sistem tasarımı üzerine yapılan çalışmalarda anot ve katotta gerçekleşen proseslerin etkinliğinin iyileştirilmesine çalışılmaktadır [8–10]. Son yıllarda hücre tasarımı üzerine yapılan çalışmalar ile hacmi 1,5 μL 'den birkaç litreye kadar değişen birçok farklı konfigürasyon geliştirilmiştir [11]. Bunlara tek bölmeli [12–15], çift bölmeli [10,16,17], seri bağlı (yığın) [11,18], yukarı akışlı [19–22], tübüler [23–26] ve sediment [27–30] tasarımları örnek gösterilebilir.

Hücre performansı yoğunlukla anot hücresindeki mikrobiyolojik aktiviteye, mikroorganizmaların ürettiği elektronları anot yüzeyine etkin bir şekilde iletebilmesine, elektrot iletkenliğine, katottaki indirgenme hızına ve elektrolit içerisinde anottan katoda katyon taşınım hızına bağlıdır. Mikroorganizmaların çoğalması için gerekli şartları sağlayan ve katota kıyasla daha yavaş gerçekleşen biyoelektrokimyasal süreçlere evsahipliği yapan anot bölmesinin özellikleri, hücre performansı için kuşkusuz en önemli etkidir. Özellikle anot elektrot malzemesinin türü ve morfolojisi, mikroorganizmaların çoğalmasını, anoda tutunmasını, substratın parçalanmasını ve elektron transferini doğrudan etkilemektedir. Genel olarak, MYH'de kullanılacak anot malzemesinin yüksek yüzey alanı, yüksek elektrik iletkenliği, düşük iç direnç, korozyona dayanıklılık, uygun mekanik mukavemet, uygun poroziteye sahip olmaları ve mikroorganizmaların materyale tutunarak iyi bir elektriksel bağlantı sağlaması için biyo-uyumlu olmaları gerekmektedir [31].

Anot elektrotu olarak metal, karbon veya kompozit yapıda birçok malzeme denenmiştir. Metaller yüksek elektrik iletkenliği ve mekanik dayanım gibi avantajlara sahiptir [32]. Diğer yandan, korozyona maruz kalabilmeleri ve birçok metalin biyo-uyumlu olmayan özellikler sergilemesi önde gelen dezavantajlarından. Bunlara ilaveten, metal yüzeylerin düzlemsel ve pürüzsüz yapıda olması, yeterli yüzey alanına sahip olmamaları ve uygun gözenekli yapıya sahip olmamaları mikroorganizmaların yüzeye tutunmasını, yüzeyde gelişmelerini ve üretilen elektronların anot elektrotta aktarılmasını güçleştirmektedir [33]. Anotta düzlemsel bir materyal kullanıldığında elektronların az kısmının, mikroorganizmaların gözenek içerisinde yerleşebilmesine olanak sağlayan üç boyutlu makrogözenekli materyallerde ise üretilen elektronların büyük çoğunluğunun anota aktarılabildiği kaydedilmiştir [34]. Metallerin ızgara ve köpük gibi üç boyutlu geometrilerde kullanılarak mikroorganizma ile etkileşiminin artırılması mümkündür. Platin, altın ve titanyum gibi metaller, kimyasal kararlılığa sahip ve nispeten biyo-uyumlu malzemeler olmalarına rağmen pahalı olmaları nedeniyle büyük ölçekli sistemler için uygun değildir. Bu nedenle, nikel, alüminyum ve çelik gibi düşük maliyetli alternatif metal ya da metal alaşımlarının geliştirilmesi önemlidir.

Biyo-uyumlu özellikleri ve kimyasal kararlılığı nedeniyle karbon bazlı malzemeler de anotta en sık çalışılan malzeme gruplarından biridir. Anotta kullanılan karbon bazlı malzemeler arasında karbon elyaf, karbon fırça, karbon keçe, karbon bezi, karbon kağıdı, karbon çubuk ve grafit sayılabilir [35–37]. Karbon elyaf, üç boyutlu yapısı ve geniş yüzey alanı nedeniyle diğer karbon bazlı malzemelere göre nispeten daha ümit verici sonuçlar sergilemiştir. Karbon nanotüp ve grafen ve grafen oksit gibi nanoyapılar, sıradışı iletkenlikleri ve mekanik dayanımları nedeniyle ayrıca ümit vaat etmektedir [38]. Özellikle grafen, yüksek yüzey alanı ($2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$) ve biyo-uyumluluğu nedeniyle MYH'lerde sıklıkla tercih edilmeye başlanmıştır [39,40]. Saf grafenin büyük miktarlarda eldesi maliyetli olduğundan, benzer özelliklerdeki indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanılarak da elektrot yüzeyine bakteriyel tutunumun arttığı kaydedilmiştir [41]. Grafen türevlerinin, yüksek maliyetlerinin yanında bir diğer dezavantajı, tek başına yığın olarak kullanılmaları halinde nanogözenekli yapılarından dolayı yalnızca yüzeylerinin bakteriyel etkileşime açık olmasıdır. Bu sorun, grafenin üç boyutlu makrogözenekli yapıların yüzeyine kaplanarak kullanılmaları ile çözülebilir.

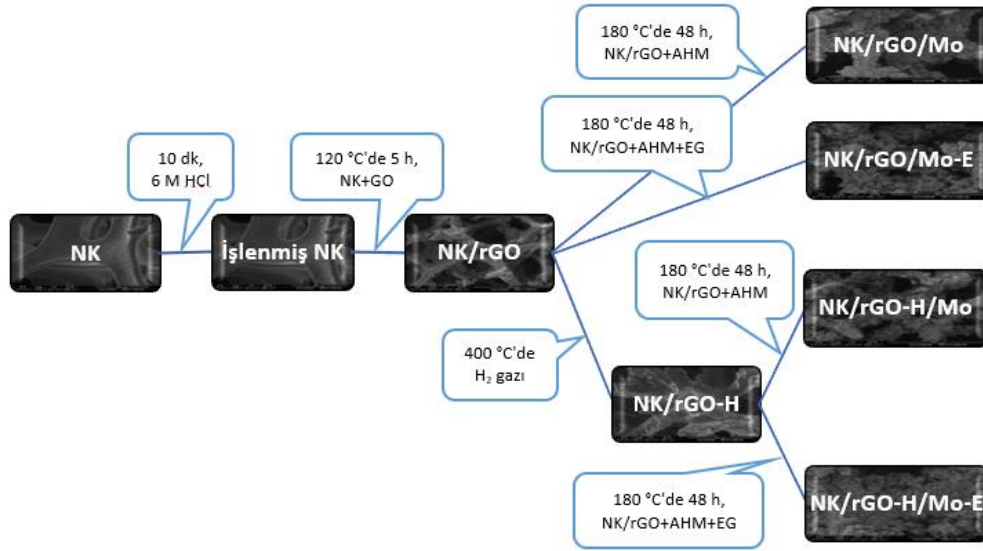
Metal ve karbon bazlı malzemelerin dezavantajları kompozit yapılar kullanılarak ortadan kaldırılabılır. Bu şekilde, metallerin mekanik dayanımları ve üç boyutlu makrogözenekli yapıları ile grafen türevlerinin biyo-uyumluluk avantajlarını birleştirmek mümkündür. Nikel köpük, düzenli makrogözenekliliği ve düşük maliyeti nedeniyle kompozit yapı taşıyıcısı olarak araştırılmıştır. Karbon bazlı malzemeler ile kaplanarak nikel biyo-uyumluluk ve yüksek yüzey alanı sağlanarak bakteriyel

tutunum artırılabilir. Yapılan çalışmalarda grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen ile kaplı nikel köpük oldukça üstün özellikler sergilemiştir [42-44]. Ayrıca, farklı bileşenler katılarak kompozit elektrotun özelliklerinin daha da geliştirilmesinin önü açıktır. Toksik olmamaları şartıyla, geçiş metal ve metal oksitlerinin anodik reaksiyonların hızını artırabildiği bilinmektedir [45-47]. Molibden ve oksitleri, çevre dostu olmaları ve düşük elektriksel dirençleri nedeniyle MYH elektrotlarının modifikasyonu için ümit vaat etmektedir [48]. Bu çalışmada nikel köpük (NK), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve molibden (Mo) ile kompozit bir MYH anotunun sentezi ele alınmıştır. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için Hummers tekniğinden yararlanılmıştır. Nikel köpük üzerine rGO ve Mo yüklemesi hidrotermal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit yüklemesi sonrası hidrojen ile indirgeme işleminin ve Mo yüklemesi sırasında indirgeyici olarak etilen glikol (EG) kullanımının yükleme başarısına etkileri incelenmiştir.

Çalışma neticesinde yeni bir anot elektrotu geliştirilmiş ve en uygun sentez yolu belirlenmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL)

Mikrobiyal yakıt hücresi anotunda kullanılabilir kompozit anotun hazırlanışı için önce Hummers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezlenmiş, sonrasında sentezlenen grafen oksitin nikel köpük (NK) üzerine hidrotermal yöntem ile kaplanması sağlanmıştır. Son olarak rGO kaplı NK üzerine yüzeyde elektroaktif türlerin tutunmasını artırmak için yine hidrotermal yöntem ile molibden (Mo) yüklemesi yapılmıştır. Çalışma kapsamında, NK üzerine rGO kaplama ve Mo yüklemesi için en uygun yöntemin belirlenmesi amacıyla hidrotermal sentezde hidrojen ve etilen glikol ile indirgemenin etkilerini gözlemlemek adına farklı örnekler sentezlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. rGO ve Mo yüklenmiş NK kompozit elektrot hazırlanış aşamaları (Preparation steps of rGO and Mo coated NF composite electrode)

2.1. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Sentezi (Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO))

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), kimyasal yöntemlerden biri olan Hummers yöntemi [49] kullanılarak grafitten elde edilmiştir. Bu yöntemde grafit tabakaları oksitlendirilerek, oksit türevleri sayesinde tabakalar arası açılmakta ve açılan bu tabakalar sonikasyon işlemiyle birbirinden ayrılarak grafen oksit tabakaları elde edilmektedir [50]. rGO eldesi için, grafit tozu, sodyum nitrat (NaNO_3 , %99) ve sülfürik asit (H_2SO_4 , %98) ile buz banyosunda karıştırılmış sonrasında güçlü bir yükseltgen olan potasyum permanganat (KMnO_4 , %99) ilave edilerek $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat karıştırılmıştır. Sonraki aşamada karışıma deiyonize su eklenmiş ve son aşamada karışıma hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) ilave edilmiştir. Bu işlem sonrasında siyah grafit süspansiyonu, parlak sarı grafit oksit karışımına dönüşmüştür. Karışım deiyonize su ile yıkanmış ve filtreden geçirilerek katı rGO elde edilmiştir. Elde edilen rGO deiyonize su içinde

süspansiyon edilerek, 1 mg/mL derişiminde rGO çözeltisi elde edilmiştir. Son aşamada istiflenmiş grafit oksit tabakalarının tek tabakalı veya çok tabakalı GO tabakalarına ayrılması için 3-4 saat kuvvetli sonikasyona tabi tutularak rGO çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2. Nikel Köpük Üzerinde İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) Kaplanması (Coating of Nickel Foam by Reduced Graphene Oxide (rGO))

Çalışmada 1×1 cm ebatında, kare şeklinde 6 adet nikel köpük (NK) numunesi hazırlanmıştır. Nikel köpükler üzerindeki oksit tabakasının uzaklaştırılması için bir dizi ön işlemden geçirilmiştir. Bu kapsamda, önce NK'ler 10 dakika boyunca, 6 M HCl içinde bekletilmiş, daha sonra 15 dakika etanol (%99) ve deiyonize su ile ultrasonik olarak yıkanmıştır. İşlenmiş NK $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde kurutularak hazır hale getirilmiştir. NK üzerine rGO biriktirilmesi hidrotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, önceki aşamada

hazırlanmış rGO süspansiyonu teflon kaplı otoklava hacminin %80'lik kısmını dolduracak ölçüde doldurulmuş ve içerisine kaplanacak işlenmiş NK numuneleri konulmuştur. Otoklav 120 °C'de 5 saat ısıtmaya tabi tutulmuş ve sonrasında oda sıcaklığında soğutularak NK üzerine rGO biriktirilmesi sağlanmıştır. Bu aşamanın ardından nikel köpüğün siyah renge dönüştüğü gözlemlenmiştir. Son olarak NK deiyonize su ile yıkanarak 80 °C'de 24 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve indirgenmiş grafen oksit kaplı nikel köpük (NK/rGO) elde edilmiştir. Hazırlanan numunelerden biri analiz için ayrılmış ve diğerleri molibden yüklemesinde kullanılmıştır.

2.3. İndirgenmiş Grafen Oksit Kaplı Nikel Köpük (NK/rGO) Üzerine Molibden Yüklenmesi (Deposition of Molybdenum on Reduced Graphene Oxide Coated Nickel Foam (NF/rGO))

Önceki aşamada hazırlanan NK/rGO numunelerinin üzerine hidrotermal yöntemle farklı işlemler uygulanarak molibden (Mo) yüklemesi çalışılmıştır. Mo yükleme işleminde numuneler önce teflon kaplı otoklav içerisine alınmıştır. Otoklava, hacminin %80 lik kısmını dolduracak kadar ve başlangıç miktarları sabit tutulacak şekilde amonyum molibdat tetra hidrat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, %99) çözeltisi eklenmiştir. Otoklav 180 °C'de 48 saat etüvde bekletilmiş ve sonrasında oda sıcaklığına soğutularak Mo yüklenmiştir. Numuneler deiyonize su ve mutlak etil alkol ile tekrar yıkandıktan sonra 80 °C'de etüvde 10 saat kurutularak NK/rGO/Mo numunesi elde edilmiştir. Aynı işlem, molibden tuzu çözeltisine etilen glikol (EG) eklenerek tekrarlanmış ve NK/rGO/Mo-E numunesi elde edilmiştir. Hidrojen gazının etkisini gözlemlemek üzere, NK/rGO üzerinden yatay fırında 400 °C'de H₂ gazı geçirilmiş ve NK/rGO-H örneği elde edilmiştir. Bu örnek üzerine Mo

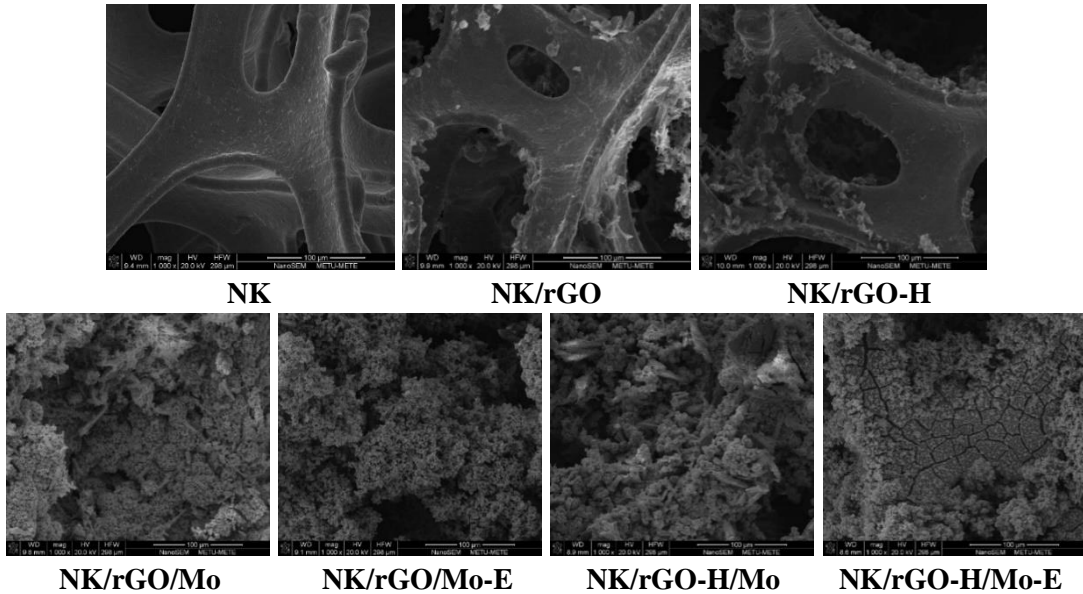
yüklemesi, hidrojen içermeyen örnek için uygulanan hidrotermal yöntem ile benzer şekilde, etilen glikol içeren ve içermeyen iki yolla yapılmış ve elde edilen numuneler sırasıyla NK/rGO-H/Mo ve NK/rGO-H/Mo-E olarak adlandırılmıştır. Son aşamada sentezlenen Mo yüklü elektrotlar (NK/rGO/Mo, NK/rGO/Mo-E, NK/rGO-H/Mo ve NK/rGO-H/Mo-E) üzerinden safsızlıkları gidermek ve kapanması muhtemel gözenekleri açmak için yatay fırında 500 °C'de 2 saat boyunca Argon gazı geçirilmiştir.

2.4. Elektrotların Karakterizasyonu (Characterization of Electrodes)

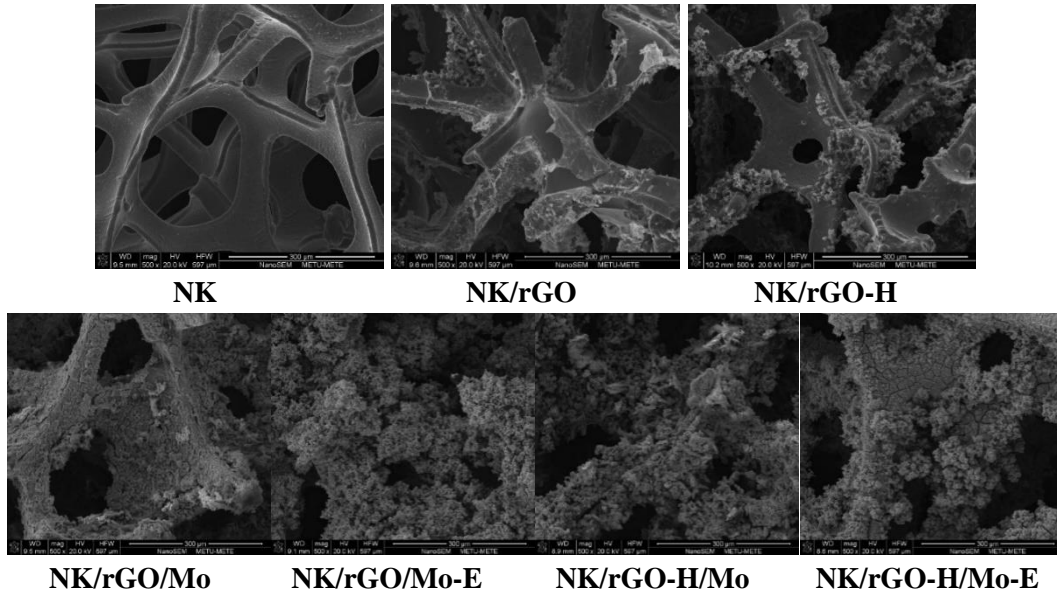
Elektrotların karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve cihazla tümleşik olarak çalışan enerji saçılımlı X-ışın analizinden (EDS) yararlanılmıştır. Analizler QUANTA 400F Field Emission SEM model cihaz ile yapılmıştır. SEM analizi ile çalışmada hazırlanan kompozit elektrotların mikro boyutta görüntüleme işlemleri yapılmış ve elektrotların morfolojisi ve dokusuna bakılarak nikel köpüğün grafen ile kaplanma durumu ve yüzeyde Mo nanoparçacıkların yüklenme durumları incelenmiştir. Ayrıca cihaza tümleşik olarak çalışmakta olan EDS dedektörü sayesinde örnekte bulunan elementlerin bollukları tespit edilerek sentezde uygulanan işlemlerin etkileri irdelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

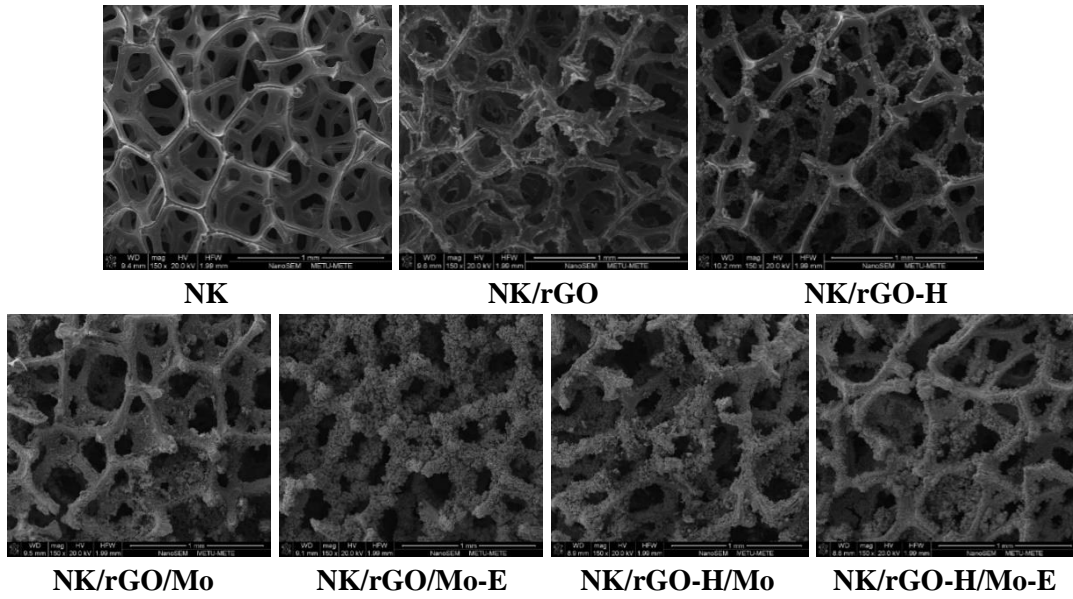
Sentezlenen numunelerin morfolojik yapılarının incelenmesi için rGO kaplanması ve Mo yüklenmesi sonrası karakterizasyon işlemleri için SEM görüntüleri (Şekil 2-4) ve EDS analizleri (Tablo 1) yapılmıştır.



Şekil 2. Sentezlenen Kompozit Elektrotların SEM Görüntüleri (100 μm) (SEM Images of the Synthesized Composite Electrodes (100 μm))



Şekil 3. Sentezlenen Numunelerin SEM Görüntüleri (300 μm) (SEM Images of the Synthesized Composite Electrodes (300 μm))



Şekil 4. Sentezlenen Numunelerin SEM Görüntüleri (1 mm) (SEM Images of the Synthesized Composite Electrodes (1 mm))

Hazırlanan elektrotların 100 μm, 300 μm ve 1 mm'de çekilen SEM görüntüleri Şekil 2-4'de görülmektedir. NK/rGO ve NK/rGO-H numunelerine ait görüntülerde NK yüzeyinin rGO ile başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Ayrıca NK/rGO/Mo, NK/rGO/Mo-E, NK/rGO-H/Mo ve NK/rGO-H/Mo-E numunelerinin görüntüleri yüzeyde yoğun Mo yüklemesini göstermektedir. Grafen oksit kaplı nikel köpük üzerine birçok metal iyonu, indirgeyici ajana gerek olmadan, nikel tarafından yer değiştirme reaksiyonu yoluyla indirgenmektedir [51]. Diğer yandan, etilen glikol gibi bir indirgeyici ajan kullanıldığında molibdenin grafen oksit üzerine yüklenmesi doğrudan kimyasal indirgeme yoluyla gerçekleşmektedir. Sentezlenen molibden yüklü numuneler içerisinde, NK/rGO/Mo-E

elektrotunun yüzey yapısının görece daha homojen yapıda ve daha fazla yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Diğer görüntülerden de yüklemeye indirgeyici olarak EG kullanımının daha homojen, yüksek yüzey alanlı ve gözenekli bir yüzey sağladığı ve bunun MYH anotunda mikroorganizmaların tutunabilecekleri yüzeyi artırması nedeniyle avantaj yarattığı söylenebilir. Bonet ve ekibi tarafından da, EG ile indirgemenin küçük boyutlu ve homojen dağılımlı Co, Ni, ve Cu gibi metal nanopartiküllerin üretiminde başarılı olduğu kaydedilmiştir [52]. Ayrıca, EG'nin Mo yükleme miktarına daha fazla katkı sağladığı görülmüştür (Tablo 1). Hidrojen ile ısıtılma işlemi, grafen oksit (GO) yüzeyindeki oksijen zengin grupların indirgenmesini ve rGO yapısına dönüşümünü artırabilmektedir. Ancak SEM

görüntüleri incelendiğinde, hidrojen ile ısı işlemin yüzeydeki Mo partiküllerinin kümeleşmelerine neden olduğu, EG indirgemesi ile takip edildiğinde ise homojenliğin bozulduğu ve yüzeyde çatlakların oluştuğu görülmektedir.

Tablo 1. Sentezlenen Elektrotların EDS Analizleri (EDS Analysis of Synthesized Electrodes)

Anot Elektrotu	Kütlece Ni (%)	Kütlece Mo (%)
NK	100	0
NK/rGO	100	0
NK/rGO-H	100	0
NK/rGO/Mo	24,43	75,57
NK/rGO/Mo-E	15,61	84,39
NK/rGO-H/Mo	23,82	76,18
NK/rGO-H/Mo-E	16,63	83,37

Tablo 1 incelendiğinde NK, NK/rGO ve NK/rGO-H elektrotlarının EDS analizleri sonucu sadece nikel elementinin bolluğu gözlenmiştir. En yüksek Mo yükleme oranı kütlece %84,39 ile NK/rGO/Mo-E örneğinden elde edildiği, bunu %83,37 ile NK/rGO-H/Mo-E örneğinin takip ettiği görülmüştür. Bulgular incelendiğinde, EG kullanımının fark yaratarak daha yüksek oranda Mo yüklemesine katkı sağladığı görülmektedir. EG güçlü indirgen özelliği sayesinde molibden kaynağının yüzeye daha verimli şekilde yüklenmesini sağlamıştır. Hidrojen ile ısı işlemin ise yüzeydeki Mo miktarını önemli ölçüde etkilemediği de anlaşılmaktadır. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde NK/rGO/Mo-E elektrotunun hazırlanması sırasında takip edilen yöntemin gerek yüzey dağılımı gerekse yükleme miktarı yönünden daha uygun olduğu görülmüştür.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada MYH'de kullanılmak üzere nikel köpük üzerine Hummers yöntemi ile grafen oksit indirgenmiş (rGO) ve Mo yüklemesi için uygun yöntemin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda, rGO ile kaplama sonrası hidrojen ile ısı işlemden geçirilmenin ve Mo yüklemesi sırasında indirgen olarak etilen glikol kullanımının etkileri incelenmiştir. SEM görüntüleri, EG kullanılması durumunda yüzeyde daha homojen ve yüksek yüzey alanına sahip bir dağılım elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca EDS analizinden, EG'nin güçlü indirgen özelliği sayesinde daha fazla Mo yüklemesi sağladığı görülmüştür. Hidrojen ile ısı işlemin yüzeyde kümeleşmelere ve çatlak oluşumuna neden olduğu, Mo yükleme miktarına etkisinin ise düşük olduğu görülmüştür. Tüm örnekler içerisinde en iyi yapının NK/rGO/Mo-E elektrotunun sentezinde takip edilen işlemler ile elde edildiği görülmüş ve bu yolla

kütlece %84,39 Mo yüklü, rGO kaplı nikel köpük elektrotları geliştirilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

FCD-2023-8721 numaralı proje ile vermiş oldukları destekten dolayı Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Habib AKYAZI: Çalışmanın yöntemini oluşturmuş, deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin taslağını oluşturmuştur.

Çiğdem GÜLDÜR: Çalışmanın yöntemini oluşturmuş ve sonuçlarını analiz etmiştir.

Silver GÜNEŞ: Çalışmanın sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Kan Kaynar N., "Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisinin Amasya ilindeki potansiyeli", *Bilge Int. J. Sci. Technol. Res.*, 4(2): 48–54, (2020).
- [2] Cai T., Meng L., Chen G., Xi Y., Jiang N., Song J., Zheng S., Liu Y., Zhen G., Huang M., "Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: A review", *Chemosphere*, 125985, (2020).
- [3] Deniz Yakıncı Z., Kök M., "Yenilenebilir enerji ve toplum sağlığı", *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Dergisi*, 5(1): 43–55, (2017).
- [4] Dessie Y., Tadesse S., "Advancements in bioelectricity generation through nanomaterial-modified anode electrodes in microbial fuel cells", *Front. Nanotechnol.*, 4: 1–16, (2022).
- [5] Erensoy A., Çek N., "Mikrobiyal yakıt hücrelerinde kullanılan saf kültür mikroorganizmaları ve genel özellikleri", *Eur. J. Sci. Technol.*, 18:109–117, (2020).
- [6] Akçay G. H., Ar İ., "Investigation of domestic wastewater treatment and electricity generation using a two chambered microbial fuel cell with composite anode electrode", *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.*, 23(1): 177–185, (2023).
- [7] Mohan Y., Manoj Muthu Kumar S., Das D., "Electricity generation using microbial fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(1): 423–426, (2008).
- [8] Watanabe K., "Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy", *J. Biosci. Bioeng.*, 106(6): 528–536, (2008).

- [9] Özcan E., “*Mikrobiyal yakıt hücrelerinde membran ve işletme şartlarındaki değişimin güç üretimine etkisi*”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2013).
- [10] Oh S. E., Logan B. E., “Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 70(2): 162–169, (2006).
- [11] Zhang Y., “*Energy recovery from waste streams with microbial fuel cell (MFC)-based technologies*”, Doktora Tezi, DTU Environment, Technical University of Denmark, (2012).
- [12] Liu H., Logan B. E., “Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell (MFC) in the absence of a proton exchange membrane”, *Environ. Sci. Technol.*, 38(1): 4040–4046, (2004).
- [13] Ren Y., Chen J., Shi Y., Li X., Yang N., Wang X., “Anolyte recycling enhanced bioelectricity generation of the buffer-free single-chamber air-cathode microbial fuel cell”, *Bioresour. Technol.*, 244: 1183–1187, (2017).
- [14] Liu H., Cheng S., Logan B. E. “Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell”, *Environ. Sci. Technol.*, 39(2): 658–662, (2005).
- [15] Huang H., Cheng S., Li F., Mao Z., Lin Z., Cen K., “Enhancement of the denitrification activity by exoelectrogens in single-chamber air cathode microbial fuel cells”, *Chemosphere*, 225: 548–556, (2019).
- [16] Larrosa-Guerrero A., Scott K., Head I. M., Mateo F., Ginesta A., Godínez C., “Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells”, *Fuel*, 89(12): 3985–3994, (2010).
- [17] Oyiwona G. E., Ogbonna J. C., Anyanwu C. U., Okabe S., “Electricity generation potential of poultry droppings wastewater in microbial fuel cell using rice husk charcoal electrodes”, *Bioresour. Bioprocess.*, 5:13, (2018).
- [18] Zhao W., Fu W., Chen S., Xiong H., Lan L., Jiang M., Patil S. A., Chen S., “High-capacitance bioanode circumvents bioelectrochemical reaction transition in the voltage-reversed serially-stacked air-cathode microbial fuel cell”, *J. Power Sources*, 468: 228402, (2020).
- [19] He Z., Wagner N., Minteer S. D., Angenent L. T. “An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy”, *Environ. Sci. Technol.*, 40(17): 5212–5217, (2006).
- [20] He Z., Minteer S. D., Angenent L. T., “Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell”, *Environ. Sci. Technol.*, 39(14): 5262–5267, (2005).
- [21] Calli B., Mertoglu B., Roest K., Inanc B., “Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate”, *Bioresour. Technol.*, 97(4): 641–647, (2006).
- [22] Li H., Cao H., Li T., He Z., Zhao J., Zhang Y., Song H. - L., “Biofilm electrode reactor coupled manganese ore substrate up-flow microbial fuel cell-constructed wetland system: High removal efficiencies of antibiotic, zinc (II), and the corresponding antibiotic resistance genes”, *J. Hazard. Mater.*, 460: 132394, (2023).
- [23] Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., Verstraete W., “Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation”, *Environ. Sci. Technol.*, 39(20): 8077–8082, (2005).
- [24] Karluvalı A., “*Kompozit tubular elektrot kullanılan mikrobiyal yakıt hücresinde biyobozunur atıklardan elektrik enerjisi üretimi*”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2016).
- [25] Zuo Y., Cheng S., Call D. F., Logan B. E., “Scalable tubular membrane cathodes for microbial fuel cell applications”, *ACS Natl. Meet. B. Abstr.*, 41(9): 3347–3353, (2007).
- [26] Almatouq A., Ahmed M.E., Khajah M., Abdullah H., Al-Yaseen R., Al-Jumaa M., Al-Ajeel F., Shishter A., “Performance of tubular microbial fuel cells using different industrial wastewater”, *J. Water Process Eng.*, 55: 104166, (2023).
- [27] Tender L. M., Reimers C. E., Stecher H. A., Holmes D. E., Bond D. R., Lowy D. A., Pilobello K., Fertig S. J., Lovley D. R., “Harnessing microbially generated power on the seafloor”, *Nat. Biotechnol.*, 20(8): 821–825, (2002).
- [28] Lowy D. A., Tender L. M., Zeikus J. G., Park D. H., Lovley D. R., “Harvesting energy from the marine sediment-water interface II. Kinetic activity of anode materials”, *Biosens. Bioelectron.*, 21(11): 2058–2063, (2006).
- [29] Babauta J. T., Hsu L., Atci E., Kagan J., Chadwick B., Beyenal H., “Multiple cathodic reaction mechanisms in seawater cathodic biofilms Operating in sediment microbial fuel cells”, *ChemSusChem.*, 7(10): 2898–2906, (2014).
- [30] Taşkan E., “Sediment tipi mikrobiyal yakıt hücresi kullanılarak arıtma çamurlarından elektrik üretimi”, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1): 15–21, (2016).
- [31] Perchikov R., Cheliukanov M., Plekhanova Y., Tarasov S., Kharkova A., Butusov D., Arlyapov V., Nakamura H., Reshetilov A., “Microbial biofilms: Features of formation and potential for use in bioelectrochemical devices”, *Biosensors*, 14(6): 302, (2024).
- [32] Nitisoravut R., Thanh C. N. D., Regmi R., “Microbial fuel cells: Advances in electrode modifications for improvement of system performance”, *Int. J. Green Energy*, 14: 712–723, (2017).
- [33] Zou L., Qiao Y., Wu Z. Y., Wu X. S., Xie J. L., Yu S. H., Guo J., Li C. M., “Tailoring unique mesopores of hierarchically porous structures for fast direct electrochemistry in microbial fuel cells”, *Adv. Energy Mater.*, 6(4): 1–6, (2016).
- [34] Chong P., Erable B., Bergel A., “Effect of pore size on the current produced by 3-dimensional porous microbial anodes: A critical review”, *Bioresour. Technol.*, 289: 121641, (2019).
- [35] Feng Y., Yang Q., Wang X., Logan B. E., “Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells”, *J. Power Sources*, 195: 1841–1844, (2010).
- [36] Logan B. E., Cheng S., Watson V., Estadt G., “Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells”, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 3341–3346, (2007).
- [37] Cheng S., Logan B. E., “Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells”, *Electrochem. Commun.*, 9: 492–496, (2007).

- [38] Yazdi A. A., D'Angelo L., Omer N., Windiasti G., Lu X., Xu J., "Carbon nanotube modification of microbial fuel cell electrodes", *Biosens. Bioelectron.*, 85: 536-552, (2016).
- [39] Zhuang Y., Yu, F., Ma, J., Chen, J., "Graphene as a template and structural scaffold for the synthesis of a 3D porous bio-adsorbent to remove antibiotics from water", *RSC Adv.*, 5: 27964-27969, (2015).
- [40] Yuan H., He Z., "Graphene-modified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells", *Nanoscale*, 7: 7022-7029, (2015).
- [41] Yaqoob A. A., Ibrahim M. N. M., Yaakop A. S., Umar K., Ahmad A., "Modified graphene oxide anode: a bioinspired waste material for bioremediation of Pb²⁺ with energy generation through microbial fuel cells", *Chem. Eng. J.*, 417: 128052, (2020).
- [42] Wang H., Wang G., Ling Y., Qian F., Song Y., Lu X., Chen S., Tong Y., Li Y., "High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene-nickel foam as anode", *Nanoscale*, 5: 10283-10290, (2013).
- [43] Qiao Y., Wu X. S., Ma C. X., He H., Li C. M., "A hierarchical porous graphene/nickel anode that simultaneously boosts the bio- and electro-catalysis for high-performance microbial fuel cells", *RSC Advances*, 4: 21788-21793, (2014).
- [44] Karthikeyan R., Krishnaraj N., Selvam A., Wong J. W.-C., Lee, P. K. H., Leung, M. K. H., Berchmans, S., "Effect of composites based nickel foam anode in microbial fuel cell using *Acetobacter acetii* and *Gluconobacter roseus* as a biocatalysts", *Bioresour. Technol.*, 217, 113-120, (2016).
- [45] Khilari S., Pandit S., Das D., Pradhan D., "Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells", *Biosens. Bioelectron.*, 54: 534-540, (2014).
- [46] Zhang C., Liang P., Yang X., Jiang Y., Bian Y., Chen C., Zhang X., Huang X., "Binder-free graphene and manganese oxide coated carbon felt anode for high-performance microbial fuel cell", *Biosens. Bioelectron.*, 81: 32-38, (2016).
- [47] Wang Y., Li B., Zeng L., Cui D., Xiang X., Li W., "Polyaniline/mesoporous tungsten trioxide composite as anode electrocatalyst for high-performance microbial fuel cells", *Biosens. Bioelectron.*, 41: 582-588, (2013).
- [48] Geetanjali, Rani R., Kumar S., "High-capacity polyaniline-coated molybdenum oxide composite as an effective catalyst for enhancing the electrochemical performance of the microbial fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, 44: 16933-16943, (2019).
- [49] Hummers W. S., Offeman R. E., "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 1339, (1958).
- [50] Chen X., Qu Z., Liu Z., Ren G., "Mechanism of oxidization of graphite to graphene oxide by the Hummers method", *ACS Omega*, 7: 23503-23510, (2022).
- [51] Zhang C., Lee B. J., Li H., Samdani J., Kang T. H., Yu J. S. "Catalytic mechanism of graphene-nickel interface dipole layer for binder free electrochemical sensor applications", *Commun. Chem.*, 1:94, (2018).
- [52] Bonet F., Guery C., Guyomard D., Urbina R. H., Tekaiia-Elhissen K., Tarascon J. M., "Electrochemical reduction of noble metal species in ethylene glycol at platinum and glassy carbon rotating disk electrodes", *Solid State Ion.*, 126: 337-348, (1999).