



Recent Development of Polymer Based Membranes in Microbial Fuel Cells

Sema Tuğçe Baykara

EasyChair preprints are intended for rapid dissemination of research results and are integrated with the rest of EasyChair.

October 17, 2021

Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Polimer Bazlı Membranlarla İlgili Son Gelişmeler

Sema Tuğçe Baykara

Kimya Mühendisliği /Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Türkiye
ORCID ID 0000-0002-2273-7930

Özet – Fosil yakıtların gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayamayacak olması ve canlıların yaşamını sürdürebilmesi için hayati öneme sahip su kaynaklarını kirletmesi, günümüzde enerji gereksinimi ve su kirliliği gibi iki büyük probleme sebep olmaktadır. Yakıt hücrelerinin özel bir sınıfı olan Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH) sistemleri, atık su arıtımı yaparak yeşil enerji sağladıkları ve fosil yakıtlara olan ihtiyacı azalttıkları için günümüzde üzerinde en fazla çalışma gerçekleştirilen teknolojilerden biridir. Bu cihazlardaki verim, büyük ölçüde MYH sistemlerinin önemli bileşeni olan membranlara ve özelliklerine bağlıdır. MYH sistemlerinde en fazla tercih edilen membran, 80°C'ye kadar yüksek verime sahip Dupont firması tarafından üretilen Nafyon ticari membranıdır. Nafyon membran, pahalı ve MYH sistemlerinin performansını düşürecek kısıtlara sahip olduğundan araştırmacılar, Nafyon'a alternatif olabilecek yüksek verim ve uygun fiyatlı membran sentezi üzerine yoğunlaşmışlardır. Polimer malzemeler; uygun fiyatları ve kolay işlenebilirlikleri ile en fazla tercih edilen membran malzemeleridir. Bu derleme makalesinde son yıllarda gerçekleştirilen polimer bazlı kompozit, blend, Nafyon modifiye ve son yıllarda daha yüksek verim getireceği düşünüldüğü için çalışmaların yoğunlaştığı bipolar (çift kutuplu) membranlar incelenmiştir. İncelenen çalışmalarda MYH sistemlerinin ticarileşmesi açısından umut vadeden sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – mikrobiyal yakıt hücresi, polimer membran, kompozit membran, blend membran, nafyon modifiye membran, bipolar membran

Recent Development of Polymer Based Membranes in Microbial Fuel Cells

Abstract – Since fossil fuels cannot provide the energy needs of the future and that they pollute the water resources that are vital for the survival of living things cause two major problems today; energy scarcity and water pollution. Microbial Fuel Cell (MFC) systems, which are a special class of fuel cells, are one of the most studied technologies today, as they provide green energy by treating wastewater and reduce the need for fossil fuels. The efficiency of these devices is highly dependent on the types and the properties of the membranes, which are important components of MFC systems. The most widely used membrane in MFC systems is the Nafion commercial membrane produced by Dupont, which has high efficiency of up to 80 °C. Since Nafion membrane is expensive and has some limitations that will reduce the performance of MFC systems, researchers focused on high efficiency and affordable membrane synthesis, which can be an alternative to Nafion. Polymer materials are the most preferred membrane materials with their reasonable prices and easy workability. In this review article, polymer-based composite, blend, Nafion modified, and bipolar membranes, which have been focused on because it is thought to bring higher efficiency in recent years, have been examined. It has been seen that promising results for the commercialization of MFC systems were obtained in investigated studies.

Keywords – microbial fuel cell, polymer membrane, composite membrane, blend membrane, nafion modified membrane, bipolar membrane

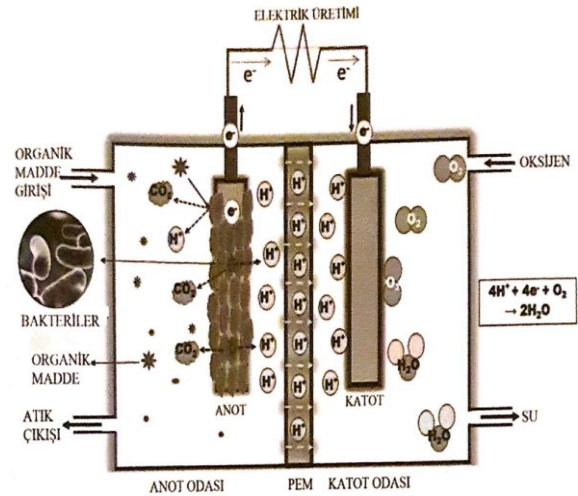
I. GİRİŞ

Fosil yakıtlar, geçtiğimiz yüzyılda ülkelerin sanayileşmesini ve ekonomisini desteklese de artan petrol talebinin bundan 10-20 yıl sonrasında karşılanamayacağı (kömür için bu değer yaklaşık 80-100 yıl, doğalgaz için ise yaklaşık 100-120 yıldır) ve fosil yakıt tüketiminin mevcut hızla devam ettiği varsayılırsa havadaki CO₂ derişiminin gelecek yüzyılın ortalarında 600 ppm'e (2000 yılındaki değerden yaklaşık 200 ppm fazla) kadar çıkacağı tahminlerine dayanarak fosil yakıtların kullanımının azaltılması ve yerine alternatif/yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmaya başlanması gerekmektedir [1]-[3].

Hidrojen, düşük karbonlu gelecekte önemli bir rol oynayan; elektriğin depolanmasında kolaylık sağlayan fosil yakıt bağımlılığını azaltan ve ulaşım, ısı, elektrik, sanayi gibi sektörlerde kullanılabilecek sıfır karbonlu bir enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Bu avantajları göz önünde bulundurulduğunda hidrojen, son yıllarda ticarileşmesi için üzerine çalışmaların yoğunlaştırıldığı, yakıtların kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren, yan ürün olarak sadece su buharı ortaya çıkaran çevre dostu yakıt hücresi (YH) teknolojisinde tercih edilen bir yakıt türüdür. YH'de yakıt olarak hidrojen kullanılabildiği gibi; fosil yakıtlar, amonyak ve metanol gibi kimyasal ürünler ve biyogaz gibi alternatif kaynaklar da kullanılabilmektedir; ancak hidrojen yakıt pilleri ile birlikte kullanıldığında sıfır emisyon sağlamaktadır [3], [4].

YH'leri; anot, katot ve elektrolit tabakası olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Sınıflandırılmaları; tercih edilen elektrolit tabakası, yakıt türü ve işletme sıcaklıklarına göre değişmektedir. YH'ler genel olarak kullandıkları elektrolit tabakası türüne göre sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırmaya göre; Alkalın YH, Proton Değişim (Polimer Elektrolit) Membran YH, Fosforik Asit YH, Erimiş Karbonat YH ve Katı Oksit YH olmak üzere beş ana başlık altında incelenmektedirler [5], [6].

Bir biyoelektrokimyasal sistem olan biyoyakıt hücreleri de YH'nin bir alt sınıfı olup enzimatik yakıt hücreleri ve mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) olmak üzere iki başlık altında incelenmektedirler. MYH sistemleri, mikroorganizma veya enzimatik kataliz kullanan biyoelektrokimyasal tepkimeler yoluyla kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen biyoelektrokimyasal cihazlardır (Şek. 1). MYH'lerin ana özelliği, bakterilerin katalizör olarak kullanılmasıdır. MYH'ler sadece elektrik üretmekle kalmaz, aynı zamanda atık suda bulunan organik kirleticilerin mikroorganizmaların tarafından parçalanması ile evsel/endüstriyel atık suları arıtır. MYH'ler, çevreyi kirletmeden atık arıtmı yaptıkları ve mikroorganizmaların katalitik aktivitesi sonucu ortaya çıkan elektronlar ile (Şek. 1) eş zamanlı olarak elektrik enerjisi ürettikleri için son yıllarda umut vadeden bir teknoloji olarak popülerlik kazanmışlardır [5]-[8].



Şekil 1. Mikrobiyal yakıt hücresi gösterimi [6]

MYH'lerde elektrolit olarak membranlar tercih edilmektedir. Difüzyon direncinin daha az olması nedeniyle membransız MYH'ler giderek daha yaygın kullanılsa da günümüzde çalışmalar daha çok katot bölmesinin içeriğini anot bölgesi içeriğinden ayırmak için membran kullanılan iki bölmeli membranlı sistemler üzerinde yoğunlaşmıştır. MYH sistemlerinde membran olarak; iyon değişim membranları (İDM) gözenekli membranlar ve seramik membranlar tercih edilmektedir. İDM'ler; kation değişim

membranı (KDM), proton değişim membranı (PEM), anyon değişim membranı (ADM) ve bipolar membran (BPM) olmak üzere dört ana başlık altında incelenmektedir. KDM'ler tüm katyonların geçişine izin verirken PEM sadece protonların membrandan geçişine izin vermektedir. ADM'ler ise anyonların membrandan geçişine izin veren ve nadiren MYH sistemlerinde tercih edilen bir membran tipidir. Tercih edilen membranların; yüksek iyonik iletkenlik, yüksek mekanik ve kimyasal kararlılık sergilemesi, elektronik olarak iletken olmaması, oksidan, yakıt ve substrat geçişine izin vermemesi, kabul edilebilir maliyette ve çevre dostu olması beklenmektedir. MYH sistemlerinde en yaygın kullanılan membran Dupont firması tarafından üretilen 80°C'ye kadar yüksek verime sahip Nafyon ticari membranıdır. Nafyon membranın; yüksek maliyeti, kısa devre kayıpları, pH dengesizliği ve protonlardan daha fazla katyon taşınması gibi bazı kısıtları araştırmacıları daha ekonomik ve yüksek verimli membran sentezi yönünde çalışmalar yapmaya itmiştir [9], [10].

Nafyona alternatif malzeme olarak MYH sistemlerinde, son yıllarda en fazla çalışma gerçekleştirilen polimer membran malzemeleri; sülfolanmış polieter eter keton (SPEEK), polieter sülfon (PES), polibenzimidazol (PBI), polivinilidin florür (PVDF), polivinil alkol (PVA), polisülfon (PS) gibi polimerlerdir. PEEK polimeri; poliarileter keton (PAEK) grubuna ait, ekonomik, iyi termal kararlılık ve mekanik özellikte olan çevre dostu bir polimerdir [11], [12] Sülfonasyon işlemi ile sağladığı avantajlar artırılabilir. SPEEK, MYH sistemlerinde son yıllarda üzerine en fazla çalışma gerçekleştirilen ve Nafyon membrana güçlü bir alternatif olarak görülen bir membran malzemesi olarak çalışmalara konu olmaktadır.

Hazırlanan bu bildiride, MYH sistemlerinde, son yıllarda gerçekleştirilen Nafyon membrana alternatif olabilecek polimer bazlı kompozit, blend membran çalışmaları ve Nafyon'un dezavantajlı özelliklerini iyileştirmek üzere yapılan Nafyon modifiye membran çalışmaları derlenmiştir.

Ayrıca bildiride, son yıllarda araştırmacılar tarafından üzerinde durulan ve MYH sistemleri için verimli olacağı düşünülen bipolar (çift kutuplu) membran çalışmalarına da değinilmiştir. Hazırlanan bu derlemenin MYH sistemlerinde gerçekleştirilecek membran çalışmalarını destekleyici nitelikte olması amaçlanmıştır.

II. POLİMER BAZLI KOMPOZİT MEMBRANLAR

Son yıllarda çalışılan ve MYH sisteminde test edilen polimer bazlı kompozit membranlar ve çalışmalardaki önemli çıktılar Tablo 1'de verilmiştir. Gerçekleştirilen polimer kompozit membran çalışmaları, bu bölümde; SPEEK, PES ve diğer polimer bazlı kompozit membranlar olmak üzere üç ana başlık altında incelenmiştir.

A. SPEEK Bazlı Kompozit Membranlar

SPEEK polimeri, son yıllarda MYH sistemlerinde en çok kullanılan kompozit membran malzemesidir. Membranın özelliklerini iyileştirmek ve MYH sistemlerindeki performansını artırmak için çeşitli inorganik (metal oksit, kil, silika, heteropoli asit, karbon bazlı malzeme vb.) [13] veya polimer malzemelerle kompozit oluşturarak kullanılmaktadırlar.

SPEEK sülfonasyon derecesi membran performansı için oldukça önemli bir parametredir; çünkü SPEEK'nin sülfonasyonu membranın proton iletkenliğini ve içindeki artan boşluklar sebebiyle su tutma kapasitesini artıracak gibi mekanik özelliklerini de zayıflatabilmektedir. Optimize edilmiş sülfonasyon derecesine sahip bir SPEEK membranının, ticari Nafyon 117 membranına alternatif olabilecek performansa sahip olduğu araştırmacılarca görülmüştür [13]-[15]. Sülfonasyon derecesinin önemini vurgulayan Mostafa Ghasemi ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [14], SPEEK düşük (%29) ve yüksek (%76) sülfonasyon derecelerinde polisülfon (PS) polimeri ile ağırlıkça %3/%97 oranında kompozit oluşturmuş ve tuzlu suyun arıtılmasında kullanılmıştır. %76 sülfonasyon derecesi en iyi su arıtımını gerçekleştirmiş ve en yüksek güç

yoğunluğunda daha yüksek akım yoğunluğu sergilemiştir. Seçiciliğin, %76 sülfonasyon derecesinde %29'a kıyasla 3 kat daha iyi olduğu ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gideriminin %99'a ulaştığı gözlemlenmiştir (Tablo 1). Ayrıca yapıya eklenen SPEEK polimerinin; kolombik verimi, KOİ giderimini, güç yoğunluğunu ve seçiciliği önemli ölçüde artırdığı saf PS membranı ile yapılan karşılaştırmalar sonucunda görülmüştür.

Silikotungstik asit (STA) yapıya katıldığında iyi proton iletkenliği sağlayan bir heteropoli asittir. Bu asit grubu, önemli ölçüde su ile çevrilidir ve bu da onların susuz ortamlarda da kullanımını kolaylaştırmaktadır [13]. Prabhu Narayanaswamy Venkatesan ve ark., %50 sülfonasyon derecesine sahip SPEEK polimerine yüksek proton iletkenliği için ağırlıkça farklı oranlarda (%2,5, %5, %7,5 ve %10) STA ilavesi ile bir kompozit membran sentezlemişlerdir [16]. Çalışma sonucunda, %10 STA içeriğinin, kompozit membranda kümeler arası bazı boşluklar bırakarak proton transferine olan direncin artmasına sebep olduğu görülmüştür. Bu sebeple, %7,5 STA içeriğine sahip SPEEK membranı en iyi performansı göstermiştir. Bu membranın su tutma kapasitesi Nafyon 117 membranı ile aynı değerde (%22) olup oksijen geçişinin ise Nafyon'dan bir derece daha az olduğu gözlemlenerek diğer bileşimlerdeki membranlara ve ticari Nafyon 117'ye kıyasla en yüksek güç yoğunluğunu gösterdiği görülmüştür (Tablo 1).

Vaidhegi Kugarajah ve ark., benzer sülfonasyon derecesine (%50,2) sahip SPEEK ve ağırlıkça farklı oranlarda (%2,5, %5, %7,5 ve %10) sülfolanmış polihedral oligomerik silseskioksan (S-POSS) inorganik malzemesi ile nanokompozit bir membran elde etmişlerdir [17]. POSS'ye uygulanan sülfonasyon işleminin, POSS'taki doğal hidroksit iyonlarına ek olarak daha iyi proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi gösterdiği gözlemlenmiştir. Çalışmada, ağırlıkça %5 S-POSS içeren membranın, en yüksek iyon değişim kapasitesi ile en yüksek güç yoğunluğu sergilediği görülmüştür (Tablo 1).

Vaidhegi Kugarajah ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka SPEEK bazlı kompozit membran çalışmasında ise [18] sülfolanmış titanyum nanotüp (S-TNT) inorganik malzemesi kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı oranlarda (%2,5, %5, %7,5 ve %10) S-TNT malzemesinin eklenmesi ile saf SPEEK'ye göre membranların daha yüksek su tutma kapasitesi ve daha iyi proton iletkenliği gösterdiği gözlenmiştir. MYH performans eğrileri, en iyi sonucun SPEEK+%7,5 S-TNT membranı tarafından sergilendiğini göstermiştir (Tablo 1). Dolgu maddesinin %10 içerikte dolgu paracıklarında topaklanmaya sebep olduğu ve bunun proton iletkenliğinde azalmaya yol açtığı görülmüştür. Ayrıca çalışmada; S-TNT, ağırlıkça %7,5 sülfolanmış titanyumdioksit (S-TiO₂) içeren SPEEK kompoziti ile de karşılaştırılmış ve sonucunda S-TNT içerikli SPEEK'nin, daha iyi proton iletkenliği, iyon değişim kapasitesi (İDK), su tutma kapasitesi (STK) ve daha düşük iç direnç gösterdiği görülmüştür. Bu çalışma, MYH'nin performansının iyileştirilmesi için sülfonasyon uygulanmış inorganik nano-dolgu maddeleri katkılı membranların iyi bir seçenek olduğunu göstermiştir.

Oksijen, karbon ve hidrojen atomlarını içeren grafen oksit (GO); zayıf elektronik ve güçlü proton iletkenliğine, düşük maliyete, etkili mekanik, termal özelliklere ve geniş yüzey alanına sahip bir malzemedir [13], [19]. Kien Ben Liew ve ark., YH membranlarında istenilen özelliğe sahip bu malzeme ile %80'lik sülfonasyon derecesine sahip SPEEK bazlı bir kompozit membran elde etmişlerdir [20]. Çalışmada, gümüş GO (AgGO) ve GO ayrı ayrı ve birlikte SPEEK'ye eklenerek kullanılmış ve elde edilen kompozit membranlar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar; AgGO-GO-SPEEK membranın, Nafyon 117 membranından %54,2 daha yüksek proton iletkenliği, %76,7 daha düşük oksijen difüzyon katsayısı ve ayırıcı olarak daha yüksek seçicilik sağladığını göstermiştir (Tablo 1). GO-SPEEK membranı, AgGO-GO-SPEEK'den daha yüksek STK, kolombik verim (KV) ve yakın KOİ giderimi gösterdiği ancak yaklaşık 100 günlük performansında, AgGO-GO-SPEEK membranın en düşük iç

direnci ve en yüksek güç yoğunluğunu sergilediği görülmüştür.

B. PES Bazlı Kompozit Membranlar

PES polimerinin, MYH sistemlerinde çevre dostu, basit ve ekonomik inorganik (Fe_3O_4 ve SiO_2 gibi) manyetik parçacıklarla kompoz oluşturarak kullanımının güç yoğunluğu açısından standart Nafyon 117 ticari membranından daha iyi performans gösterdiği hem geçmiş hem de son yıllarda yapılan çalışmalarca gözlemlenmiştir [21]-[24]. Bu çalışmalardan birinde, Luca Di Palma ve ark. [24], manyetik nanoparçacıkların PES bazlı membranlardaki etkisini ölçmek için ağırlıkça farklı oranlarda (%5 ve %20) Fe_3O_4 manyetik nanoparçacığı içeren PES nanokompozit membranı, eriyik ekstrüzyon (melt extrusion) yöntemi ile sentezlenerek MYH sistemlerinde test etmiştir. Sentezlenen nanokompozit membranlar, ticari membranlara kıyasla daha iyi termal kararlılık ve mekanik özellikler sergilemişlerdir. Artan Fe_3O_4 içeriğinin ticari membranlarla (Nafyon 117 ve CMI-7000) yakın elektrokimyasal performanslarda bir iyileşme gösterdiği gözlemlenmiştir (Tablo 1). Bununla birlikte, %20'nin üzerinde bir artış, oksijen transfer katsayısının artması nedeniyle anodik odadaki anaerobik koşul sağlanamadığından MYH'nin çalışmasını engelleyebilecek özellik gösterebildiği görülmüştür. Irene Bavasso ve ark. tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada [23] ağırlıkça farklı oranlarda (%5, %10 ve %20) Fe_3O_4 nano partikülü ön işleminden geçirilerek (de-iyonize suda 1 saat kaynatma ardından sülfürik asite 1 saat daldırma) eriyik harmanlama ve ekstrüzyon (melt belnding and extrusion) yöntemi ile PES bazlı kompozit membranı sentezlenmiştir. Yapılan bu ön işlem MYH sistemlerinin elektrokimyasal performansına katkı sağlamış ve en iyi sonucu %10 Fe_3O_4 içerikli membranın verdiği görülmüştür (Tablo 1). Irene Bavasso ve ark., başka benzer bir çalışmada [22], ağırlıkça farklı oranlarda (%5, %10 ve %20) sülfonatlı nano- Fe_3O_4 (Fe_3O_4 -

SO_3H) parçacığını aynı yöntemle elde edilen PES bazlı kompozit membran çalışmasında kullanmışlardır. Eklenen SO_3H gruplarının nanopartiküllerin daha iyi dağılmasına izin verdiği ve katodik bölmeden oksijen geçişini engellediği gözlemlenmiştir. Elde edilen membranlardan en iyi sonucu ağırlıkça %10 Fe_3O_4 - SO_3H içeren PES membranının verdiği görülmüş ve en yüksek güç ve akım yoğunluklarının, Nafyon 117'ye kıyasla sırasıyla %270 ve %117 arttığı gözlemlenmiştir (Tablo 1). Bu çalışmalar sonucunda da Fe_3O_4 nanoparçacığının ve kullanılan eriyik karıştırma yönteminin MYH performansını ve endüstriyel uygulanabilirliğini artırmak için umut vadeden potansiyelde olduğuna ulaşılmıştır.

Sülfolanmış PES (SPES) kullanılan bir başka çalışmada Harsha Nagar ve ark. [25], inorganik zeolit 4A dolgu malzemesi ile birleştirilmiş SPES ve polivinilidin florür (PVDF) kompozit membranını, MYH sistemlerinde atık su arıtımı için test etmek üzere sentezlemiştir. Çalışmada, SPES ve PVDF kombinasyonu, iyi termal kararlılık, esneklik ve yüksek mekanik özellik; zeolit 4A inorganik dolgu malzemesi ise yüksek proton iletkenliği ve STK sağladığı için tercih edilmiştir. Elde edilen membran; yüksek proton iletkenliği, düşük oksijen difüzyonu ve iyi KOİ giderimi (Tablo 1) ile Nafyon 117 ticari membranı ve diğer kompozit membranlarla kıyaslanabilecek iyi sonuçlar elde etmiştir.

C. Diğer Polimer Bazlı Kompozit Membranlar

Son yıllarda çalışmalarda çoğunlukla tercih edilen SPEEK ve PES bazlı polimer kompozit membranların yanı sıra ekonomik oluşları ve Nafyon membrana kıyasla yüksek verimleri ile başka polimer bazlı kompozit membran çalışmaları da bulunmaktadır.

SPEEK gibi polieter keton eter keton keton (PEKEKK) da poliarileter keton grubuna dahil bir polimerdir. Masaud Azhar ve ark., ağırlıkça farklı yüzdelerdeki (%5-%30)

SPEKEKK bileşimlerinde PS bazlı, PS/SPEKEKK kompozit membranını sentezlemişlerdir [12]. Artan SPEKEKK yüzdesinin, membranın proton iletkenliğini artırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen membranlar iyi STK ve yüksek proton iletkenlikleri sergilemiş olup (Tablo 1) yapılan çalışma, PS/SPEKEKK kompozit membranların MYH sistemlerinde yüksek verimle çalıştığını göstermiştir.

PS kullanılan bir başka kompozit membran çalışmasında, Bita Roshanravan ve ark. [26] kümes hayvanı atık su arıtımı için ağırlıkça farklı oranlarda (%15, %20 ve %25) sülfonatlı PS (S-PS) ve (%1, %3, %5 ve %7) metal-organik yapı (MIL-100(Fe)) dolgu maddesi içeren bir kompozit membranı MYH sistemlerinde test etmişlerdir. Çalışma sonucunda, MIL-100(Fe) partikülleri kompozit membran üretimi için iletken malzemeler olarak iyi fizikokimyasal davranışlar göstermiş ve S-PS20 (%20 S-PS)/MIL7 (%7 MIL-100(Fe)) membranının Nafyon 117 membranına kıyasla iyi sonuçlar gösterdiği gözlemlenmiştir (Tablo 1). Sentezlenen bu kompozit membran Nafyon'a kıyasla iyi performans göstermiş ekonomik bir alternatif olarak umut vadeden sonuçlar elde etmiştir.

Mükemmel termal dayanımı ile bilinen PBI polimeri, oda sıcaklığında çalışan MYH sistemlerinde; iyi mekanik özelliği, mükemmel kimyasal stabilitesi, Nafyon'a kıyasla ekonomik oluşu ve mikrobiyal yapışmayı engelleyen uzun süreli çalışma performansı ile son yıllarda membran malzemesi olarak tercih edilmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir [19], [27]. Bu çalışmalardan birinde, S. Angioni ve ark. [27], PBI bazlı sülfonik gruplarla işlevselleştirilmiş mezogözenekli silika (SBA-15) dolgu malzemeli kompozit membranlar sentezlenmiştir. Çalışma sonuçları, sentezlenen membranlar arasında PBI/SBA-SO₃H10 membranının en iyi performansa sahip

olduğunu göstermiştir (Tablo 1). Hazırlanan PBI bazlı kompozit membranlar sürdürülebilirlik, maliyet ve performans açısından MYH sistemlerinde umut vadeden sonuçlar elde etmişlerdir. Bir diğer PBI bazlı kompozit membran çalışmasında ise Sudipta Mondal ve ark. [19], sülfolanmış PBI (S-PBI) ve ağırlıkça farklı oranlarda (%3 ve %5) sülfolanmış GO (S-GO) ile bir kompozit membran elde etmişler ve elde edilen membranlarda S-GO ve S-PBI birbirleri ile iyi uyum sergilemiştir. Çalışma sonuçları, artan S-GO dolgu içeriği ile kompozit membranın proton iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. %5 S-GO içeriği proton iletkenliği ve iyon değişim kapasitesi bakımından daha yüksek değerler verse de %3 S-GO içerikli membran daha iyi elektriksel performans sergilemiş ve maksimum güç yoğunluğu değerinin (Nafyon membrana oldukça yakın) daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 1). Sonuç olarak S-GO içerikli S-PBI bazlı kompozit membranların, MYH sistemlerinde uygulanabilecek düzeyde iyi performans sergiledikleri görülmüştür.

Ruchira Rudra ve ark. tarafından gerçekleştirilen [28], ağırlıkça farklı oranlardaki GO bileşimlerinin, çapraz bağlı polivinil alkol (PVA) ve sülfolanmış stiren (SS) nanokompozit membranına eklenmesi ile elde edilen membranların değerlendirildiği bir başka çalışmada sonuçlar; doğal PVA polimerine göre azaltılmış su tutma kapasitesi, şişme oranı (Tablo 1) ile artan GO içeriğiyle daha iyi proton iletkenliği sergilediğini göstermiştir. Sentezlenen membranlar; uygun fiyatlı, yüksek verimli alternatif bir polimer membran olarak MYH sistemlerinin ticarileşmesinde rol oynayabilecek potansiyelde olduklarını kanıtlamıştır.

Ho-Young Jung ve ark. tarafından gerçekleştirilen [29], PVDF/ perflorosülfonik asit (PFSA) kompozit membranının sentezlendiği bir başka çalışmada ise sentezlenen membranın, Nafyon membrandan daha ince ve daha düşük proton direncine sahip

olduğu için daha yüksek güç yoğunluğu elde edildiği görülmüştür (Tablo 1). Bu çalışma, MYH sistemleri için umut vadeden bir kompozit membran çalışması olmuştur.

Harsha Nagar ve ark., mutfak suyunun arıtılmasında kullanılmak üzere uygun fiyatlı bir başka membran çalışmasında [30], hidrofobik polivinil klorür (PVC) matrisine dahil edilmiş hidrofilik zeolit 4A kompozit membranını sentezlemişlerdir. Çalışma sonuçları, membranların yüksek proton iletkenliği ve Nafyon 117'ye kıyasla yüksek güç değeri (Tablo 1) sağladıklarını ortaya koymuştur. Üretilen membranlar, mutfak suyu arıtımında MYH uygulaması için oldukça ekonomik ve iyi sonuçlar ortaya koymuştur.

Ayyaru Sivasankaran ve ark., bir başka çalışmada [31] sülfolanmış stiren etilen bütilen stiren (SSEBS) ve ağırlıkça farklı oranlarda (%2,5, %5, %7,5 ve %10) sülfolanmış SiO_2 (S- SiO_2) bileşimleri kullanılarak nanokompozit bir membran elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda, elde edilen %7,5 bileşimli S- SiO_2 içeren nanokompozit membranının, Nafyon 117 ticari membranına kıyasla 4 kat daha yüksek güç yoğunluğu gösterdiği gözlemlenmiştir (Tablo 1). Yapılan çalışma, nanokompozit membranın (özellikle %7,5 S- SiO_2), S- SiO_2 tarafından sağlanan yüksek proton iletkenliği nedeniyle MYH sistemleri için uygun bir membran olduğunu göstermiştir.

Narangarav Terbish ve ark., son zamanlarda MYH sistemlerinde giderek daha fazla kullanılmaya başlanan kitosan (Cs) biyopolimeri bazlı bir kompozit membran çalışmasında [32] Cs doğal veya sentetik biyopolimer ile harmanlanarak belediye atık su arıtımında kullanılmıştır. En iyi sonucu fosforik asit çapraz bağlı Cs/aljinat (Alg) kompoziti vermiştir (Tablo 1). Çalışma sonuçları, Cs bazlı kompozit membranların, saf Cs'ye oranla daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Abdul Azeez Olayiwola Sirajudeen ve ark., bir başka biyopolimer bazlı kompozit membran çalışmasında [33], ağırlıkça farklı oranlarda (%5-%15) polihidroksibutirat (PHB) içeren orta zincir uzunluğunda polihidroksialkanoatlar (mcl-PHA) matrisine eklenerek bir biyobozunur kompozit membran elde etmişlerdir. Çalışma sonuçları, en iyi sonucu %15 PHB içerikli membranının verdiğini ve bu membranın Nafyon 117 ticari membranından daha iyi güç yoğunluğu elde ettiğini göstermiştir (Tablo 1).

Chen Li ve ark., ilk defa MYH sistemlerinde kullanılacak sülfonatlı TiO_2 (S- TiO_2)/PVDF-g-PSSA (PPSSA) kompozit membranını sentezlemişlerdir [34]. Membran; kirlenme önleyici özellik, iyi proton iletkenliği ve yüksek verim sergilemesi amacıyla test edilmiştir. Kompozit membrana S- TiO_2 eklenmesi ile yüksek proton iletkenliği ve su tutma kapasitesi sağlanmıştır. S- TiO_2 /PPSSA-5.0 membranlı MYH, Nafyon 117 ticari membranına çok yakın bir maksimum güç yoğunluğu ve %91 ile en yüksek KOİ giderimini sergilemiştir (Tablo 1). S- TiO_2 /PPSSA-5.0 kompozit membranı, mükemmel fizikokimyasal ve elektrokimyasal ve iyi kirlenme önleyici özelliklerinin yanı sıra basit hazırlama süreci ve düşük maliyeti ile MYH sistemleri için umut vadeden bir membran olmuştur.

Qibin Xu ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka benzer PPSSA bazlı kompozit membran çalışmasında ise [35] bu kez SiO_2 eklenmiş S-GO kullanılmıştır. SiO_2 ağırlıkça farklı oranlarda PPSSA'ya eklenerek kompozit elde edilmiştir. Çalışma sonuçları, en iyi sonucu %1 içerikli S-GO@ SiO_2 içerikli membranın verdiğini göstermiştir. S-GO@ SiO_2 /PPSSA kompozit membranı, SGO/PVDF-g-PSSA ve PVDF-g-PSSA kompozit membranlarından daha iyi sonuç ve MYH sistemlerinde kullanılabilecek umut vadeden performans değerleri göstermiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Son yıllarda yapılan polimer bazlı kompozit membran çalışmalarının önemli çıktıları

Membran	STK (%)	İDK (meq/g)	Pİ (S/cm)	KOİ Gideri mi (%)	KV (%)	Maks. Güç Yoğ. (mW/m ²)	Kynk .
SPEEK/PS ^a	37	-	-	99	12,5	41,42	[14]
SPEEK/STA ^b	≈ 21,75	≈ 1,775	≈ 0,0167	-	78	207	[16]
SPEEK/S-POSS ^c	35,5 ± 0,08	1,8 ± 0,05	0,0131	-	-	162 ± 1,4	[17]
SPEEK/S-TNT ^d	39	3,2	0,0137	79,37	51,81 ± 2	121	[18]
AgGO-GO-SPEEK	75,27	-	0,0370	83,36	16,88	1049	[20]
PES/ Fe ₃ O ₄ ^e	1,59 ± 0,30	0,01 ± 0,02	-	-	≈ 11,25	9,59 ± 1,18	[24]
(ön işlemlenmiş) PES/Fe ₃ O ₄ ^f	1,56 ± 0,24	0,07 ± 0,02	-	-	8,16	10,59 ± 0,72	[23]
PES/(Fe ₃ O ₄ -SO ₃ H) ^f	5,23 ± 0,30	9,76 ± 0,52	-	-	≈ 19	32,52 ± 3,34	[22]
SPES/PVDF/4A Zeolit ^g	30	1,51	0,14	82,1	22	≈ 2250	[25]
PS/SPEKEKK ^h	51,30 ± 4,00	2,01 ± 0,16	≈ 0,05	-	-	-	[12]
S-PS20/MIL7	36,5	-	0,00255	57,65	31,01	27,6	[26]
PBI/SBA-SO ₃ H10	-	-	0,0005	>90	31	1312 (mW/m ³)	[27]
S-PBI/S-GO ⁱ	≈ 19	0,912	0,016	-	-	472,46	[19]
GO/PVA/SS ^j	≈ 45	0,33	0,128	≈ 75 (24. gün)	≈ 1,43 (25. gün)	193,6	[28]
PVDF-PFSA	≈ 22	≈ 0,0095	≈ 0,07	-	-	≈ 550	[29]
PVC/4A Zeolit ^k	37,8	1,92	0,13	89	20,1	250 ± 5	[30]
SSEBS-S-SiO ₂ ^l	210 ± 8	3,015	0,0321	-	85	209 ± 17	[31]
Cs/ALG	1340	3,77 ^m	-	88	-	365 (mW/m ³)	[32]
PHB/mcl-PHA	≈ 22	-	0,0039 ± 0,0002	≈ 70	≈ 65	601	[33]
S-TiO ₂ /PPSSA ⁿ	40,9 ± 0,1	-	0,067 ± 0,002	91	-	130,54	[34]
S-GO @SiO ₂ /PPSSA ^o	34,2 ± 0,2	1,6	0,078	75	-	185	[35]

STK: Su Tutma Kapasitesi, İDK: İyon Değişim Kapasitesi, Pİ: Proton İletkenliği, KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KV: Kolombik Verim, -: makaleden ulaşılamayan sayısal veriler, ≈: grafikten okunan yaklaşık değerler, a: %76 sülfonasyon derecesi, b: %7,5 STA içeriği, c: %5 S-POSS içeriği, d: %7,5 S-TNT içeriği, e: %, f: %10 Fe₃O₄ içeriği g: %1 PVDF, %2 SPES, %15 Zeolit 4A içeriği, h: %20 SPEKEKK içeriği @ 90 derece, i: %3 S-GO içeriği j: %0,4 GO içeriği, k: %15 4A Zeolit içeriği, l: %7,5 S-SiO₂ içeriği, m: katyon değişim kapasitesin: PPSSA-5.0 içeriği, o: %1 S-GO@SiO₂ içeriği

III. POLİMER BAZLI BLEND MEMBRANLAR

Son yıllarda çalışılan ve MYH sisteminde test edilen polimer bazlı blend membranlar ve çalışmalardaki önemli çıktılar Tablo 2’de verilmiştir. Kompozit membranlarda olduğu gibi SPEEK, PES, PBI, PVDF polimerleri blend membran malzemesi olarak da tercih edilmiştir.

S. Zinadini ve ark., farklı oranlarda PES ve SPES içeren blend membranı, atık su arıtımı ve eş zamanlı elektrik üretimi için MYH sistemlerinde test etmiştir [36]. Çalışma sonucunda; SPES’in sağladığı düşük biyolojik kirlenme, düşük oksijen geçirgenliği, yüksek güç üretimi, yüksek KOİ giderimi ve KV (Tablo 2) görülmüştür (%0 PES, %20 SPES içeren membran en yüksek güç yoğunluğu sergilemiştir.) MYH’lerin üretkenliğini önemli ölçüde artırma potansiyeline sahip olduğuna ulaşılmıştır.

Zainab A. Al-Taie ve ark. PES içeren bir başka blend membran çalışmasında [37], EPS ve PVDF polimerlerini kullanarak modifiye blend membran elde etmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, yapıda bulunan PVDF’nin aşırı su tutumunu azalttığı ve mekanik özelliği geliştirdiği gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda hazırlanan membranın, kararlı açık devre potansiyeline, işlenebilirliğe, dayanıklılığa, iyi proton iletkenliğine ve sabit koşullar altında mikrobiyal yakıt hücresinde başarılı olduğu görülmüştür.

Karbon nanotüpler (CNT) muhteşem fizikokimyasal özellikleri ile nanoteknoloji su arıtma uygulamalarında kullanmak için oldukça uygundur. Su arıtımı kullanımında CNT’lerdeki tek limitasyon garfit, karbon fiber ve kile kıyasla yüksek maliyetleridir. Bu dezavantaj CNT’nin işlevselleştirilmesi ile giderilebilmektedir [38]. Harsha Nagar ve ark.

tarafından hazırlanan çok duvarlı CNT (MWCNT)'nin, SPES/PAI (Torlon) blend membranını ile birleştirildiği blend membran çalışmasında [39] mutfak atık su arıtımı amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda, yüksek KOİ giderimi ve yüksek güç yoğunluğu (Tablo 2) eldesi sağlanmıştır. Hazırlanan membran, Nafyon ticari membranından daha ekonomik ve umut vadeden sonuçlar ortaya koymuştur.

G Sowmya ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada [40], PAI ve SPEEK polimerlerini içeren bir diğer blend membran çalışmasında, farklı oranlarda (%0-%20) PAI içeriği ile hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda, yapıdaki SPEEK konsantrasyonunun artması ile iletkenliğin arttığı gözlemlenmiş bununla birlikte artan stabilite ile proton iletkenliğinde daha az azalma gösterdiği için ağırlıkça %95'lik SPEEK membranı saf SPEEK içeren membrana tercih edilmiştir. Çalışmada, MYH sistemlerinde ilk kez *Bacillus amyloliquefaciens* kullanılmış ve güç yoğunluğu açısından olumlu sonuçlar (Tablo 2) elde edilmiştir.

Vikash Kumar ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada [41], PBI ve polivinilpirolidon (PVP) polimerlerini içeren blend membranlar test edilmiştir. Membranlar farklı oranlarda (%0-%70) PVP içeriği ile hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda, artan PVP içeriğinin su tutma, iyileştirilmiş şişme özelliği, IEC ve proton iletkenliğini artırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 2). En iyi sonucu, membranın anot tarafında biyolojik kirlilik gözlemesine rağmen, %70'lik PVP içeren membran vermiştir. Bu membran diğerlerinden %81, %57 ve %36 daha yüksek güç çıkışları sergilemiştir.

A. J. T. Harewood ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise [42] bira atık suyunun arıtılmasında kullanılmak üzere biyopolimer kitosan (Cs) ve kopolimer poli(malik asit-sitrik asit) (PMC) polimerlerini içeren bir blend membran sentezlenmiştir. Çalışma sonuçları, elde edilen kitosan/biyobozunur kopolimer membranın, Nafyon ticari membranına oldukça yakın ve uzun süreli kullanım için umut vadeden sonuçlar verdiğini (Tablo 2) ancak kirlenme önleyici özellik için üzerine daha fazla çalışma gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermiştir.

Tablo 2. Son yıllarda yapılan polimer bazlı blend membran çalışmalarının önemli çıktıları

Membran	STK (%)	İDK (meq/g)	Pİ (S/cm)	KOİ Giderimi (%)	KV (%)	Maks. Güç Yoğ. (mW/m ²)	Kynk.
SPES/PES ^a	≈ 62	-	-	≈ 85	≈ 22	≈ 45	[36]
PES/EPSPVDF	160,41	-	3,77	-	-	46400	[37]
SPES/PAI-MWCNT	-	1,45	0,86	87,5	-	190,73	[39]
PAI/SPEEK ^b	19 ± 0,03	1,73 ± 0,01	0,00164	-	-	69	[40]
PBI/PVP ^c	35,4	0,36	0,00123	84,36	-	231,38	[41]
Cs/PMC	-	-	-	70	-	3022,39	[42]

STK: Su Tutma Kapasitesi, İDK: İyon Değişim Kapasitesi, Pİ: Proton İletkenliği, KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KV: Kolombik Verim, -: makaleden ulaşılamayan sayısal veriler, ≈: grafikten okunan yaklaşık değerler, a: %15 SPES, %5 PES içeriği, b: %5 PAI, %95 SPEEK içeriği, c: %30 PBI, %70 PVP içeriği

IV. NAFYON MODİFİYE MEMBRANLAR

MYH sistemlerinde yüksek proton iletkenliği, düşük membran direnci, iyi termal

ve mekanik özellikleri ile en yaygın olarak kullanılan ticari membran olan Nafyon, katottan anoda oksijen sızıntısı, substrat kaybı, biyolojik kirlilik, pH dengesizliği,

protonlardan daha fazla katyon geçirmesi ve oldukça yüksek maliyeti (toplam cihaz maliyetinin yaklaşık %35'i [39]) nedenleri ile araştırmacıları yeni membran sentezi üzerinde çalışmaya itmiştir [9], [10].

Bir önceki bölümlerde, son yıllarda gerçekleştirilen, Nafyon ticari membranına alternatif olabilecek yüksek performans gösteren ve düşük maliyetli polimer bazlı kompozit ve blend membran çalışmalarına yer verilmiş ve olumlu sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bu bölümde ise Nafyon'un yukarıda sıralanan dezavantajlarını ortadan kaldırmak ve özelliklerini iyileştirmek adına son yıllarda yapılan Nafyon modifikasyon çalışmalarına yer verilmiş ve Tablo 3'te bu çalışmalardan elde edilen önemli çıktılar sunulmuştur.

Simone Angioni ve ark., mezogözenekli silika (SBA-15) ve SBA-15'in SO_3H grupları ile işlevselleştirilmesiyle hazırladıkları inorganik dolgu maddelerini kullanarak Nafyon esaslı kompozit membranları kentsel atık su arıtımı için sentezlemişlerdir [43]. Sülfonatlı silika içeren Nafyon kompozit MYH'ler, saf Nafyon ve SBA15 bazlı kompozit membranlardan daha yüksek güç ürettiği gözlemlenmiştir. En iyi performansı Nafyon/SBA15- SO_3H 10 membranın gösterdiği görülmüştür (Tablo 3). Çalışma sonucunda, SBA- SO_3H dolgu maddesinin kullanımının atık su arıtımında yüksek performans gösterme ve daha kararlı olma açısından başarıya ulaştığı görülmüştür.

G. Hernandez-Flores ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada [44], organik atıkların fermentasyonun kaynaklanan atık su arıtımı için ağırlıkça farklı oranlarda (%2 ve %6) agar ve %2 agar ile hibrit oluşturulan Nafyon membranları sentezlenmiş ve sonuçlar Nafyon 117 ticari membranı ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen membranlar, Nafyon 117 gibi bir ön işleme ihtiyaç duymadığı için uygun maliyet ve tehlikeli yan ürün oluşmaması bakımından daha çevre dostu

ve iyi bir güç/maliyet oranı (mW/US\$) göstermiştir (agar/Nafyon hibriti için 0,9, Nafyon 117 için 0,23). Çalışma sonuçları, Nafyon'a alternatif olarak sentezlenen bu membranların, atık su arıtımında yüksek performans gösteren (Tablo 3) ve uygun maliyetli umut vadeden sonuçlar elde edildiğini ortaya koymuştur.

B.R. Tiwari ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise [45] PVA-borosilikat (MP) ve PVA-Nafyon-borosilikat (MPN) membranları sentezlenmiş ve birbirleri ile karşılaştırılmıştır. MPN, MP'ye %151 daha yüksek güç yoğunluğu sergileyerek daha iyi performans göstermiştir (Tablo 3). Çalışma sonuçları, PVA-Nafyon matrisi ile birleştirilmiş borosilikat cam membranın, MYH'nin güç çıkışını artıran özellikte ve Nafyon 117 ticari membranına kıyasla 11 kat daha düşük maliyete sahip olduğunu göstermiştir.

Majid Bazrgar bajestani ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise [46] ağırlıkça %1 TiO_2 manyetik partikülleri içeren Nafyon modifiye membranı farklı çözücüler ile hazırlanarak (dimetil florür (DMF), DMAc, NMP) sentezlenmiştir. Sentezlenen membranlar, işlevsel özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için çeşitli karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Nafyon/ TiO_2 membranları, Nafyon 112 ticari membranına kıyasla daha iyi sonuçlar elde etmiştir. Çalışma sonucunda, DMF çözücüsünün Nafyon/ TiO_2 kompozit membranı için en uygun ve en iyi sonuçları veren çözücü olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 3).

Vikash Kumar ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka Nafyon modifiye membran çalışmasında [47], farklı oranlarda nano- Al_2O_3 , sülfonatlı PVDF-ko-heksafloropropilen (HFP)/Nafyon kompozit membranına dahil edilmiştir. Artan nano- Al_2O_3 oranı ile su tutma kapasitesi, oksijen difüzivitesi ve KOİ giderimi gözlenmiştir. En iyi güç yoğunluğu sonucunu %5 içerikli nano-

Al₂O₃ olan Nafyon modifiye membranı vermiştir (Tablo 3). Çalışma sonuçları, nano-Al₂O₃ partiküllü PVDF-ko-HFP/Nafyon membranların umut vadeden bir Nafyon modifiye membran olduğunu ve Nafyon 115 ticari membranından daha iyi sonuçlar gösterdiğini ortaya koymuştur.

Piyush Kumar ve ark. benzer bir çalışmada [48], PVDF-ko-HFP/Nafyon kompozit membranına Farklı oranlarda TiO₂ manyetik parçacıkları eklemiştir. En iyi sonucu %7 TiO₂ içerikli membranı elde etmiştir. Elde edilen kompozit membran, Nafyon 117 ticari membranına göre daha yüksek su tutma ve iyon değişim kapasitesi, proton iletkenliği sergilemesinin yanı sıra yüksek güç yoğunluğu ve KOİ giderimi sergilemiştir (Tablo 3). Çalışma sonuçları elde edilen bu Nafyon modifiye membranın Nafyon

117 membranına alternatif olabilecek performansta olduğunu göstermiştir.

Liping Fan ve ark. bir başka PVDF parrtikülü kullanılan Nafyon bazlı kompozit membran çalışmasında [49], melas atık suyunu arıtmak için PVDF ve aseton ile modifiye edilmiş PVDF, Nafyon ile kompoz oluşturarak kullanılmıştır. PVDF partiküllerinin Nafyon'a modifiye edilmesi MYH sistemlerinde güç eldesini ve su arıtma verimini artırdığı görülmüştür. Sentezlenen Nafyon modifiye membranlardan modifiyeli PVDF/Nafyon membranı daha yüksek bir su emilimi sağladığından daha yüksek güç ve atık su arıtma performansı göstermiştir (Tablo 3). Çalışma sonucunda, modifikasyonsuz Nafyon'dan çok daha iyi performans göstererek umut vadeden sonuçlar elde eden Nafyon modifiye membranları sentezlenmiştir.

Tablo 3. Son yıllarda yapılan Nafyon modifiye membran çalışmalarının önemli çıktıları

Membran	STK (%)	İDK (meq/g)	Pİ (S/cm)	KOİ Giderimi (%)	KV (%)	Maks. Güç Yoğ. (mW/m ²)	Kynk.
Nafyon/SBA15-SO ₃ H10	34	-	62 ^a	>95	-	380 (mW/m ³)	[43]
Nafyon/%2 agar	-	-	-	-	-	3383 ± 474 (mW/m ³)	[44]
MPN	105	-	0,07	76,8 ± 3.3	34 ± 1,4	6,8 (mW/m ³)	[45]
Nafyon/TiO ₂	51	1,32	0,0126	-	-	-	[46]
PVDF-ko-HFP/Nafyon ^b	24	0,66	0,0324	86,62	≈ 3,375	541,52 ± 27	[47]
PVDF-ko-HFP/Nafyon/TiO ₂ ^c	27,70	0,43	0,0347	88,97		552,12 ± 26	[48]
modifiye PVDF/Nafyon	11,80	-	-	66,7	-	-	[49]

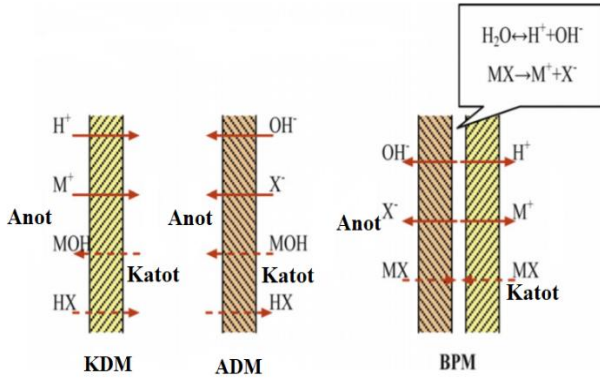
STK: Su Tutma Kapasitesi, İDK: İyon Değişim Kapasitesi, Pİ: Proton İletkenliği, KOİ: Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KV: Kolombik Verim, -: makaleden ulaşılamayan sayısal veriler, ≈: grafikten okunan yaklaşık değerler, a: @30°C ve %100 nem değeri, b: %5 içerikli nano-Al₂O₃, c: %80 S-PVDF-HFP, %13 Nafyon ve %7 TiO₂ içeriği

V. BİPOLAR MEMBRANLAR

Bir önceki bölümlerde gerçekleştirilen çalışmalar, KDM ve PEM çalışmalarından oluşmaktadır. Bu bölümde ise MYH sistemlerinde membran olarak henüz üzerinde yeni çalışılmaya başlanan bipolar (çift kutuplu) membran çalışmalarına yer verilmiştir.

Mikroorganizmaların katalitik aktivitesi sonucu açığa sadece katyonlar değil anyonlar da çıkmaktadır. Bu sebeple araştırmacılar, çift kutuplu bir membranın daha verimli olabileceğini düşünmüşlerdir.

BPM, ADM ve KDM membranlarında iyon transferi işleyişleri Şekil 2'de sunulmuştur. BPM'ler, katyon değişim katmanı ve anyon değişim katmanından oluşmaktadırlar. Bu membranlarda iyonik akım, membran ara yüzünde suyun elektro ayrışmasıyla üretilen H⁺ ve OH⁻ iyonları tarafından taşınmaktadır. Bu sebeple bir BPM yüksek oranda su ayrışma özelliğine sahip olmalıdır [9], [50], [51].



Şekil 2. KDM, ADM ve BPM iyon transfer işleyişleri [50]

Changman Kim ve ark. tarafından MYH sistemlerinde kullanılmak üzere sentezlenen BPM çalışmasında [52] altı değerlikli kromun atık sudan arıtılarak geri kazanılması amaçlanmıştır. Bu çalışmada, membran olarak PEM ve BPM kullanılan MYH sistemleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçları, BPM kullanımının; altı değerlikli kromun atık sudan uzaklaştırılmasında PEM'den daha etkili olduğunu ve daha iyi biyoelektrik eldesi sağladığını göstererek (Tablo 4) BPM'nin MYH sistemlerindeki kullanımının umut vadeden sonuçlar elde ettiğini göstermiştir.

Tablo 4. Cr⁺⁶ gideriminde PEM ve BPM karşılaştırılması

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

*: %50 Cr⁺⁶ içeren atık su

Heming Wang ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir başka altı değerlikli kromun uzaklaştırılması çalışmasında [53], bu sefer BPM ile KDM, PEM ve ADM karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçları, BPM'nin altı değerlikli kromun uzaklaştırılmasında en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. En yüksek güç yoğunluğu ve kolombik verimin ADM ile elde edildiği gözlemlenmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Cr⁺⁶ gideriminde ADM, KDM, PEM ve BPM karşılaştırılması

Membran	Maks. Güç Yoğ (mW/m ²)	Cr ⁺⁶ Giderimi (%)	KV (%)
ADM	431,8	97,9 ± 0,8	20,9 ± 8,7
KDM	388,0	95,6 ± 0,8	16,8 ± 3,9
PEM	19,6	-*	9,8 ± 3,6
BPM	320,0	99,4 ± 0,2	12,8 ± 3,0

*: PEM, pH ve iletkenliği iyi koruyamadığından en kötü anot performansına dolayısıyla en düşük krom giderme verimliliğine sahiptir.

Heming Wang ve ark. tarafından gerçekleştirilen bir diğer BPM çalışmasında [54], topraktan karışık ağır metal/tek ağır metal uzaklaştırılması yapmak için MYH sistemlerinde BPM ve diğer İDM'ler karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçları, ağır metal uzaklaştırılmasında ADM ve BPM'lerin (%97,9 ve %95,6, sırası ile) yüksek performans sergilediğini ve karışık ağır metalli toprağın iyileştirme performansının tek ağır metalli toprağına göre daha iyi olduğunu göstermiştir.

VI. SONUÇLAR

MYH sistemleri, atık arıtımı ve geri kazanımı yaparken eş zamanlı elektrik eldesi sağladıkları için son yıllarda araştırmacılar tarafından üzerine düşülen bir teknoloji olmuştur. Bu teknoloji, yüksek maliyeti ve diğer YH'lere oranla düşük elektrik eldesi sebebi ile ticarileşmemiştir. MYH sistemlerini ticarileştirmek için araştırmacılar yüksek performans sergileyen düşük maliyetli membran sentezi üzerinde olan çalışmaları artırmışlardır. İncelenen çalışmaların büyük çoğunluğu (BPM kullanılan MYH'ler hariç), atık su arıtımında kullanılan MYH için sentezlenen polimer bazlı membranlar olmuştur. Polimerler, uygun fiyatları ve kolay işlenebilirlikleri ile MYH sistemlerinde yüksek performans gösteren uygun fiyatlı membran çalışmalarında önemli rol oynamıştır.

Son yıllarda, üzerine en fazla çalışma gerçekleştirilen polimer bazlı membran yapısı

ise kompozit membranlar olmuştur ve çalışmalarından çıkarılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- En fazla SPEEK bazlı kompozit membran çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu polimerin uygun maliyeti ve Nafyon'a alternatif performansı araştırmacıları bu yönde çalışmaya itmiştir.
- Yapıya katılan inorganik dolgu malzemeleri, proton iletkenliğinin önemli seviyelere çıkmasına sebebiyet vermiştir.
- Yapılan çalışmalarda yüksek KOİ giderimi elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderimi (%99), SPEEK/PS (%3/%97) polimer/polimer kompozit membranından elde edilmiştir.
- Son yıllarda gerçekleştirilen bu çalışmalarda araştırmacılar, Nafyon ticari membranına alternatif olabilecek yüksek performanslı membranlar sentezleyerek olumlu sonuçlar elde etmişlerdir.

MYH sistemlerinde, son yıllarda gerçekleştirilen, polimer bazlı blend membran çalışmaları oldukça azdır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Son yıllarda en çok tercih edilen blend membran polimeri PES'dir.
- Blend membran çalışmalarında kompozit membran çalışmalarına kıyasla daha yüksek proton iletkenlik değerleri, daha yüksek ortalama KOİ giderimi (yaklaşık %82) ve daha yüksek güç yoğunluğu değerleri sergilenmiştir (en yüksek güç yoğunluğu değerini PES/EPSPVDF blend membranı elde etmiştir. Aynı zamanda en yüksek proton iletkenlik değeri de bu membrana aittir).
- Blend membranlar, iyi performansları sebebi ile üzerinde daha çok çalışma gerçekleştirilmesi gereken bir membran yapısıdır.

Nafyon ticari membranının kısıtlamalarını ortadan kaldırmak için gerçekleştirilen Nafyon modifiye membran çalışmaları son yıllarda azalmıştır (son beş yılda gerçekleştirilen yedi çalışmanın beş tanesi 2016 yılına aittir). Gerçekleştirilen çalışmalar, Nafyon'un dezavantajlarını ortadan kaldıran veya azaltan performans sergileyerek başarılı sonuçlar elde etmiştir.

Son yıllarda üzerinde durulan bir diğer membran ise içerisinde hem katyon hem de anyon katmanını içeren BPM'ler olmuştur. Henüz bu membran ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır ancak son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar, BPM'lerin, MYH sistemlerinde, ilerleyen zamanlarda KDM ve PEM'den daha fazla rağbet göreceğini göstermektedir. Bu çalışmalar, BPM'lerin özellikle ağır metallerce kirlenmiş toprağın temizlenmesi ve bu metallerin geri kazanımları konusunda yüksek performans sergilemişlediklerini göstermiştir.

TEŞEKKÜR

Danışmanım Prof. Dr. İrfan Ar'a araştırmam boyunca beni yönlendirdiği ve değerli görüşlerini benimle paylaştığı için çok teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- 1 *Yakıt Pili Katalizörleri*. 2019: Gece Kitaplığı.
- 2 Durmuş Kaya, H.Ö., *Yakıt Pili Teknolojisi*. 2012, Kocaeli: Umuttepe Yayınları.
- 3 Kadioğlu, M., *Küresel İklim Değişimi ve Türkiye* Vol. 4. 2008, İstanbul: Güncel Yayıncılık.
- 4 Staffell, I., et al., *The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system*. Energy & Environmental Science, 2019. 12(2): p. 463-491.
- 5 Barbir, F., *PEM Fuel Cells*. Vol. 2. 2013, USA: Elsevier.
- 6 Nurettin Çek, A.E., *Yakıt Hücresi Teknolojilerinde Gelişmeler*. Vol. 1. 2020, Ankara: Nobel.

- 7 Kim, J.M. and R. Patel, *Review on proton exchange membranes for microbial fuel cell application*. Membrane Journal, 2020. **30**(4): p. 213-227.
- 8 Pandit, S., N. Savla, and S.P. Jung, *Recent advancements in scaling up microbial fuel cells*, in *Integrated microbial fuel cells for wastewater treatment*. 2020, Elsevier. p. 349-368.
- 9 Dharmalingam, S., V. Kugarajah, and M. Sugumar, *Membranes for microbial fuel cells*, in *Microbial Electrochemical Technology*. 2019, Elsevier. p. 143-194.
- 10 Shabani, M., et al., *A critical review on recent proton exchange membranes applied in microbial fuel cells for renewable energy recovery*. Journal of Cleaner Production, 2020. **264**: p. 121446.
- 11 Wu, H., et al., *Electricity generation and removal performance of a microbial fuel cell using sulfonated poly (ether ether ketone) as proton exchange membrane to treat phenol/acetone wastewater*. Bioresource technology, 2018. **260**: p. 130-134.
- 12 Azhar, M., et al., *Mild sulfonated polyether ketone ether ketone ketone incorporated polysulfone membranes for microbial fuel cell application*. Journal of Applied Polymer Science, 2021. 138(15): p. 50216.
- 13 Harun, N.A.M., N. Shaari, and N.F.H. Nik Zaiman, *A review of alternative polymer electrolyte membrane for fuel cell application based on sulfonated poly (ether ether ketone)*. International Journal of Energy Research, 2021.
- 14 Ghasemi, M., et al., *Treatment of two different water resources in desalination and microbial fuel cell processes by poly sulfone/Sulfonated poly ether ether ketone hybrid membrane*. Energy, 2016. **96**: p. 303-313.
- 15 Ghasemi, M., et al., *Sulfonated poly ether ether ketone with different degree of sulphonation in microbial fuel cell: Application study and economical analysis*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(8): p. 4862-4871.
- 16 Venkatesan, P.N. and S. Dharmalingam, *Characterization and performance study of phase inversed Sulfonated Poly Ether Ether Ketone–Silico tungstic composite membrane as an electrolyte for microbial fuel cell applications*. Renewable Energy, 2017. 102: p. 77-86.
- 17 Kugarajah, V. and S. Dharmalingam, *Sulphonated polyhedral oligomeric silsesquioxane/sulphonated poly ether ether ketone nanocomposite membranes for microbial fuel cell: Insights to the miniatures involved*. Chemosphere, 2020. 260: p. 127593.
- 18 Kugarajah, V. and S. Dharmalingam, *Investigation of a cation exchange membrane comprising Sulphonated Poly Ether Ether Ketone and Sulphonated Titanium Nanotubes in Microbial Fuel Cell and preliminary insights on microbial adhesion*. Chemical Engineering Journal, 2020. 398: p. 125558.
- 19 Mondal, S., et al., *Composite membrane of sulfonated polybenzimidazole and sulfonated graphene oxide for potential application in microbial fuel cell*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. 9(1): p. 104945.
- 20 Liew, K.B., et al., *Incorporation of silver graphene oxide and graphene oxide nanoparticles in sulfonated polyether ether ketone membrane for power generation in microbial fuel cell*. Journal of Power Sources, 2020. 449: p. 227490.
- 21 Rahimnejad, M., et al., *Synthesis, characterization and application studies of self-made Fe₃O₄/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell*. Electrochimica Acta, 2012. 85: p. 700-706.

- 22 Bavasso, I., et al., *Sulfonated Fe₃O₄/PES nanocomposites as efficient separators in microbial fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2021. 620: p. 118967.
- 23 Bavasso, I., et al., *Effect of Pretreatment of Nanocomposite PES-Fe₃O₄ Separator on Microbial Fuel Cells Performance*. Polymer Engineering & Science, 2020. 60(2): p. 371-379.
- 24 Di Palma, L., et al., *Synthesis, characterization and performance evaluation of Fe₃O₄/PES nano composite membranes for microbial fuel cell*. European Polymer Journal, 2018. 99: p. 222-229.
- 25 Nagar, H. and V. Aniya, *Microporous material induced composite membrane with reduced oxygen leakage for MFC application*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. 8(5): p. 104117.
- 26 Roshanravan, B., et al., *Application of proton-conducting sulfonated polysulfone incorporated MIL-100 (Fe) composite materials for polymer-electrolyte membrane microbial fuel cells*. Journal of Cleaner Production, 2021. 300: p. 126963.
- 27 Angioni, S., et al., *Novel composite polybenzimidazole-based proton exchange membranes as efficient and sustainable separators for microbial fuel cells*. Journal of Power Sources, 2017. 348: p. 57-65.
- 28 Rudra, R., et al., *Graphite oxide incorporated crosslinked polyvinyl alcohol and sulfonated styrene nanocomposite membrane as separating barrier in single chambered microbial fuel cell*. Journal of Power Sources, 2017. 341: p. 285-293.
- 29 Jung, H.-Y. and S.-H. Roh, *Polyvinylidene fluoride nanofiber composite membrane coated with perfluorinated sulfuric acid for microbial fuel cell application*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2020. 20(9): p. 5711-5715.
- 30 Nagar, H., et al., *A novel microbial fuel cell incorporated with polyvinylchloride/4A zeolite composite membrane for kitchen wastewater reclamation and power generation*. Materials chemistry and physics, 2019. 224: p. 175-185.
- 31 Sivasankaran, A., D. Sangeetha, and Y.-H. Ahn, *Nanocomposite membranes based on sulfonated polystyrene ethylene butylene polystyrene (SSEBS) and sulfonated SiO₂ for microbial fuel cell application*. Chemical Engineering Journal, 2016. 289: p. 442-451.
- 32 Terbish, N., et al., *An investigation into polymer blending, plasticization and cross-linking effect on the performance of chitosan-based composite proton exchange membranes for microbial fuel cell applications*. Journal of Polymer Research, 2020. 27(9): p. 1-14.
- 33 Sirajudeen, A.A.O., et al., *Innovative application of biopolymer composite as proton exchange membrane in microbial fuel cell utilizing real wastewater for electricity generation*. Journal of Cleaner Production, 2021. 278: p. 123449.
- 34 Li, C., et al., *Synthesis, characterization and application of S-TiO₂/PVDF-g-PSSA composite membrane for improved performance in MFCs*. Fuel, 2020. 264: p. 116847.
- 35 Xu, Q., et al., *Study on improvement of the proton conductivity and anti-fouling of proton exchange membrane by doping SGO@ SiO₂ in microbial fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. 44(29): p. 15322-15332.
- 36 Zinadini, S., et al., *High power generation and COD removal in a microbial fuel cell operated by a novel sulfonated PES/PES blend proton exchange membrane*. Energy, 2017. 125: p. 427-438.
- 37 Al-Taie, Z.A., M.S. Shihab, and S. Allami, *Blend Modified Polymers*

- (Polyethersulfone, Expandable Polystyrene, Polyvinylidene fluoride) as a Membrane for Microbial Fuel Cell. *Al-Nahrain Journal of Science*, 2021. 24(2): p. 9-13.
- 38 Arora, B. and P. Attri, Carbon nanotubes (CNTs): a potential nanomaterial for water purification. *Journal of Composites Science*, 2020. 4(3): p. 135.
 - 39 Nagar, H., G. Anusha, and S. Sridhar, Sulfonated polyethersulfone/torlon blend membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes for energy production from kitchen wastewater using microbial fuel cell, in *Energy engineering*. 2017, Springer. p. 163-167.
 - 40 Sowmya, G. and M.R. Prabhu, Fabrication of blend polymer electrolyte membrane with poly (amide imide)-sulfonated poly (ether ether ketone) for microbial fuel cell. *Materials Research Express*, 2018. 6(2): p. 025519.
 - 41 Kumar, V., et al., Analysis of polybenzimidazole and polyvinylpyrrolidone blend membranes as separating barrier in single chambered microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*, 2016. 111: p. 34-42.
 - 42 Harewood, A., et al., Bioelectricity generation from brewery wastewater in a microbial fuel cell using chitosan/biodegradable copolymer membrane. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017. 14(7): p. 1535-1550.
 - 43 Angioni, S., et al., Improving the performances of Nafion™-based membranes for microbial fuel cells with silica-based, organically-functionalized mesostructured fillers. *Journal of Power Sources*, 2016. 334: p. 120-127.
 - 44 Hernández-Flores, G., H. Poggi-Varaldo, and O. Solorza-Feria, Comparison of alternative membranes to replace high cost Nafion ones in microbial fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 2016. 41(48): p. 23354-23362.
 - 45 Tiwari, B., M.T. Noori, and M. Ghangrekar, A novel low cost polyvinyl alcohol-Nafion-borosilicate membrane separator for microbial fuel cell. *Materials Chemistry and Physics*, 2016. 182: p. 86-93.
 - 46 Mousavi, S.A., Effect of casting solvent on the characteristics of Nafion/TiO₂ nanocomposite membranes for microbial fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41(1): p. 476-482.
 - 47 Kumar, V., et al., A nanocomposite membrane composed of incorporated nano-alumina within sulfonated PVDF-co-HFP/Nafion blend as separating barrier in a single chambered microbial fuel cell. *RSC advances*, 2016. 6(28): p. 23571-23580.
 - 48 Kumar, P. and R.P. Bharti, Nanocomposite polymer electrolyte membrane for high performance microbial fuel cell: Synthesis, characterization and application. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019. 166(15): p. F1190.
 - 49 Fan, L., J. Shi, and Y. Xi, PVDF-modified Nafion membrane for improved performance of MFC. *Membranes*, 2020. 10(8): p. 185.
 - 50 Li, W.-W., et al., Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 2011. 102(1): p. 244-252.
 - 51 Pärnamäe, R., et al., Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications. *Journal of Membrane Science*, 2021. 617: p. 118538.
 - 52 Kim, C., et al., Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater. *Chemical*

- Engineering Journal, 2017. 328: p. 703-707.
- 53 Wang, H., et al., *Removal of hexavalent chromium in dual-chamber microbial fuel cells separated by different ion exchange membranes*. Journal of hazardous materials, 2020. 384: p. 121459.
- 54 Wang, H., et al., *Bioelectrochemical remediation of Cr (VI)/Cd (II)-contaminated soil in bipolar membrane microbial fuel cells*. Environmental research, 2020. 186: p. 109582.