

Endüstriyel çay atıklarından üretilen biyokömürün yakıt pillerinde uygulanması-yenilikçi bir yaklaşım

Application of biochar derived from industrial tea waste into the fuel cell-a novel approach

Gökçen AKGÜL^{1*}, Zehra TURAN²

^{1,2}Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Rize, Türkiye.
gokcen.akgul@erdogan.edu.tr, zehratu_r76@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 19.03.2018, Kabul Tarihi/Accepted: 18.02.2019
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2019.34966
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Yakıt pilleri, temiz ve etkin enerji teknolojileri içinde önemli bir rol oynamaktadır. Hidrojeni yakıt olarak kullanan ve diğer türlerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışan proton değişim membran (PEM) yakıt pili, taşınabilir elektrik sistemleri için önemlidir. Yakıt pillerinin çoğu kısmında malzeme olarak karbon malzeme kullanılmaktadır. Bu çalışmada biyokütleden elde edilen karbonize materyal olan biyokömürün (biochar), alternatif, temiz, ucuz ve sürdürülebilir bir karbon malzeme olarak membran elektrot kümesinde kullanımının yakıt pili verimine etkisi incelenmiştir. Özellikle sülfolanmış biyokömür kullanımını ile katalizör kullanımını yarı yarıya azaltılırken daha yüksek yakıt pili voltaj gerilimi elde edilmiştir. Yarı yarıya azaltılan katalizörlü yakıt pili ile 0.56 V gerilim elde edilirken, aynı hücrede sülfolanmış biyokömür kullanıldığında 0.78 V gerilim ölçülmüştür.

Anahtar kelimeler: Yakıt pili, Biyokömür, Çay atıkları

Abstract

Fuel cells play an important role in clean and efficient energy technologies. The proton exchange membrane (PEM) fuel cell, which uses hydrogen as fuel and operates at lower temperatures than other types, is important for portable electrical systems. Carbon material is used in the most of the fuel cell parts. In this study, the effect of biomass derived biochar-the carbonized material- on fuel cell efficiency has been investigated as an alternative, clean, inexpensive and sustainable carbon material in the membrane electrode assembly. Especially the sulphated biochar, the use of catalyst was reduced by half, results in higher fuel-cell voltage. A 0.56 V voltage was obtained with a half-catalyzed fuel cell, while a 0.78 V voltage was measured when sulfated biochar was used in the same cell.

Keywords: Fuel cell, Biochar, Tea waste

1 Giriş

Dünyanın bugünkü enerji gereksiniminin büyük kısmını karşılayan fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Bunun yanı sıra, fosil yakıtların yanması sonucu oluşan karbon dioksit, azot ve kükürt oksit gibi gazlar; sera etkisi, ozon tabakasının incelmeye ve asit yağmurları gibi küresel problemlere neden olmaktadır. Bu da gezegenimiz üzerindeki tüm canlı yaşamları için büyük tehlike haline gelmektedir [1]. Bu yüzden temiz enerji üretim teknolojileri giderek daha da fazla önem kazanmaktadır.

Yakıt hücreleri, temiz ve etkin enerji teknolojileri içinde önemli bir rol oynamaktadır [2]. Farklı uygulamalar için farklı tip yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalar mevcuttur ancak bu çalışmalar özellikle uzay programları uygulamaları, elektrikli ulaşım araçları ve taşınabilir elektrikli araçlar gibi konularda yoğunluk kazanmaktadır [3]. Özellikle hidrojeni yakıt olarak kullanan ve diğer yakıt pili tiplerine göre düşük sıcaklıklarda çalışan proton değişim membran (PEM) yakıt pili türü, üzerinde çokça araştırmalar yapılan bir enerji dönüştürücüsüdür.

Yakıt pilinin çalışması, yakıtın elektrokimyasal indirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonları sonucu anotta yükseltgenip katotta indirgenmesi ve bu olaylar sonucunda ortaya çıkan elektronların elektrik akımına çevrilmesi prensibine dayanmaktadır. Yakıt pili içerisinde elektrik akımı, elektrolit iyonların difüzyonu ve göçü ile transfer edilir. Yakıt hücreleri tersinir termodinamik koşullarda Carnot çevrimine uymazlar, dolayısıyla teorik enerji verimleri oldukça yüksektir. Yakıt pilleri, tersinir iş üreten termal yanma makinelerinden iki kat veya daha fazla verime sahiptirler.

Genel olarak PEM yakıt pili şu parçalardan oluşur;

- Membran-elektrot kümesi,
- Gaz akış tabakaları (bipolar tabaka olarak da adlandırılır, aynı zamanda diğer hücre veya elektrik toplayıcılarla elektrik iletkenliği sağlar) ve
- Yakıt hücresinin sağlamlığını sağlayan son tabaka [4].

PEM yakıt pili hücresinin kalbini, membran elektrot kümesi (membrane electrode assembly, MEA) oluşturur. MEA, klasik olarak nafyon polimer, karbon kumaş ve platin katalizör gibi kısımlar içerir. Yakıt pillerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarının hızı oldukça düşük olduğundan istenilen oranda verim elde etmek için Pt gibi elektrokatalizörler mutlaka kullanılmaktadır.

Yakıt pillerinin çoğu kısmında malzeme olarak karbon tercih edilmektedir. Örneğin bipolar tabaka ve elektrokatalizör destek malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır [5]-[7]. Yüksek elektrik iletkenliği, korozyona ve sıcaklığa dayanıklılığı, kararlı yapısı ve düşük maliyetli olma gibi özellikleri, karbon malzemenin avantajlarıdır. Ancak yakıt pillerinde kullanılan yüksek performans karbon, fosil kaynaklardan ve bu malzemelerin birçok kimyasal veya fiziksel pahalı işlemlerden geçirilmesi ile elde edilmektedir. Ayrıca elektrokatalizörlerin ve iyon iletken membranların pahalılığı, bu teknolojinin yaygınlaşmasında büyük bir engel oluşturmaktadır.

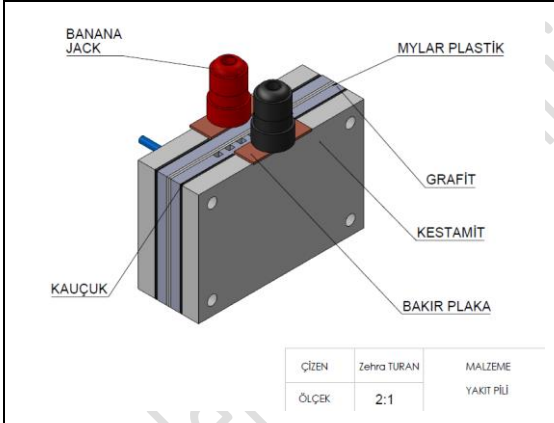
Yakıt pili teknolojisinin yaygınlaşması için maliyetlerin düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için ise alternatif membranlar, katalizörler ve alternatif karbon malzeme

geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar günümüzde popüler araştırma konularından olmuştur [8].

Biyokütleden elde edilen biyokömür (biochar), alternatif, temiz, ucuz ve sürdürülebilir bir karbon malzeme olarak yeşil enerji sistemlerinin geliştirilmesinde önem kazanmaya başlamıştır [9],[10]. Biyokütle, yenilenebilir tek karbon kaynağıdır ve biyokütlenin havasız veya kısmi oksijen içeren atmosferde pirolizi ile karbonize materyal olan biyokömür elde edilir. Diğer yandan biyokömür jenerik bir terimdir ve karakteristikleri üretildiği biyokütlenin cinsine göre değişiklik gösterir [11]. Biyokömür, ekonomik yakıt pili malzemesi olarak ilgi çekmektedir [12]-[14]. Bu çalışmada düşük sıcaklık yakıt pili olan proton-değişim membran yakıt pilinin kalbini oluşturan MEA düzeneğinde, yenilenebilir enerji kaynağı, endüstriyel çay atıkları biyokütlesinden üretilen biyokömürün katalizör tabakasında kullanımının verime etkisi incelenmiştir. Bu çalışmanın literatürdeki diğer çalışmalardan özgün yanı, MEA düzeneğinde fosil kaynaklardan üretilen karbon materyal yerine biyokütle kaynaklı karbonize materyalin kullanılması ve bu karbonize materyalin çok çeşitli ve farklı jenerik yapıları sahip olan biyokütle kaynaklarından çay atıkları biyokütlesinden üretilmiş olmasıdır. Yakıt pillerinde biyokömür uygulamaları ile ilgili sınırlı olan çalışmalara katkıda bulunulacaktır.

2 Deneysel

Deneysel çalışmada kullanılacak olan yakıt pili [15] referansına göre dizayn edilip (Şekil 1) daha sonra imalatı gerçekleştirilmiştir. Grafit bipolar tabakalar (Hidrojen ve hava kanallı) SKC-Karbon tarafından CNC tezgahlarda dizayn ölçülerine uygun olarak imal edilmiştir (Şekil 2(a-b)).

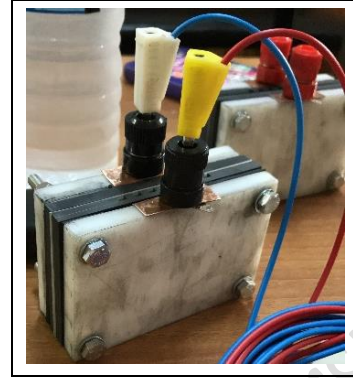


Şekil 1: Yakıt hücresi tasarımı.



Şekil 2: Bipolar tabakalar. (a): Hidrojen akış tabakası, (b): Hava akış tabakası.

Elektron toplayıcı olarak bakır elektrotlar, son tabaka olarak kestamit, yalıtkan malzeme olarak mylar plastik ve kauçuk kullanılmıştır. Tüm tabakalar vidalarla birleştirilmiştir. İmalatı tamamlanan yakıt pili 8.5×5.7 cm boyutlarındadır ve Şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3: İmalatı tamamlanan yakıt pili.

MEA üretimi için gerekli olan nasyon film (nafion 117), %15 nasyon çözeltisi, karbon kumaş ve %67'lik Pt/C katalizörü, TEKSİS firmasından temin edilmiştir. MEA hazırlama tekniği ayrıntılı olarak referans [15]'te bulunabilir. Kısaca, karbon kumaşa %5 nasyon ve Pt katalizörü uygulandıktan sonra nasyon membran ile MEA hazırlanmıştır (Şekil 4). Oluşturulan MEA yaklaşık 10 cm² alana sahiptir.



Şekil 4: MEA oluşturulması.

Bu çalışmada çay atıklarından üretilen biyokömürün etkisini incelemek için 3 farklı MEA oluşturulmuştur. Oluşturulan MEA'larda Pt elektrokatalizörünün miktarı da değiştirilmiştir.

Biyokömür, endüstriyel çay atıklarının azot atmosferinde 500 °C'de pirolizi ile üretilmiştir. 3L hacmindeki quartz reaktöre 50 g numune konulmuştur. Çay atıkları, fırında (Carbolite, HRT 11/150) 10 °C/dk. ısıtma hızıyla biyokömüre dönüştürülmüştür. Alınma süresi 1.5 sa. ve azot akış hızı 1 L/dk.'dır. Elde edilen biyokömür havada ezilerek daha sonra kullanılmak üzere plastik poşette muhafaza edilmiştir (Şekil 5). Biyokömürün yüzey alanı (Quantachrome Autosorb 1C and Quantachrome ASiQwin™) ve elementel analizleri (ASTM D3176-89, LECO CHNS 932) gerçekleştirilmiştir. Morfolojik karakterizasyonlar Scanning Electron Microscope SEM (JEOL/JSM-6610) ile yapılmıştır.



Şekil 5(a): Çay atıkları. (b): Çay atıkları biyokömürü.

Literatürdeki çalışmalara [16]-[18] ve daha önceki çalışmamıza [19] dayanarak üretilen biyokömür H_2SO_4 ile muamele edilmiş ve hidrojen taşıma özelliği geliştirilerek MEA'ya uygulanmıştır.

Yakıt pili hücrelerinde yakıt olarak H_2 gazı kullanılmış ve elektroliz yöntemi ile üretilmiştir. Elektrolizör devresinde çelik elektrotlar (10 cm uzunluğunda 0.5 cm çaplı silindirik çelik çubuk) bir güç kaynağına (Yıldırım Elektronik, Laboratory DC Power Supply) bağlanmış ve H_2SO_4 ile asitlendirilmiş suya (1:1) daldırılmıştır. Gerilim uygulanarak H_2 gazı üretilmiştir. Gazın yakıt piline devamlı akışı şırınga ve serum hortumu ile sağlanmıştır. H_2 gazının akış debisi yaklaşık olarak 0.25 g/sa. olarak hesaplanmıştır.

MEA, yakıt piline yerleştirilmiş, yakıt pili staki kapatılmış ve stakin elektroliz ünitesine bağlanması ile devre tamamlanmıştır. Yakıt pilinden elde edilen gerilim ölçümleri bir multimetre (TT T-ECHNI-C Vc97 Dijital Multimetre) ile yapılmıştır.

3 Sonuçlar ve tartışma

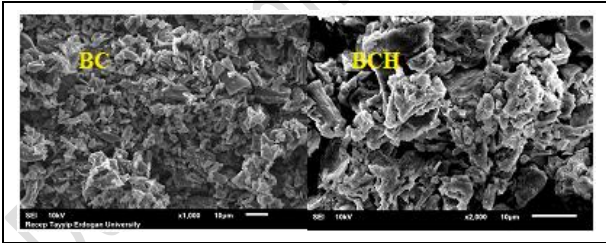
Bu çalışmada kullanılan biyokömür numunelerinin yüzey alanı ve elemental analiz karakteristikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Biyokömür karakteristikleri.

Elemental Analiz	BC	BCH
C (%)	69.6	51.7
H (%)	3.3	3.8
N (%)	2.9	2.3
S (%)	<1	5.5
O (%) (geri kalan)	24.2	36.7
Yüzey alanı (m^2/g)	5.7	0.7

Detaylı karakterizasyonlar [19] ve [26]'da bulunabilir. Burada fark edilen önemli özellik, sülfür içermeyen biyokömürün sülfürik asit ile muamelesi sonrasında yapısına sülfür kazandırmış olmasıdır. Sülfü grupları, biyokömür yüzeyinde aktif gruplar halinde bulunmaktadır ve hidrojen iyonlarını kolayca vererek asidik karakteristik gösterirler. Şekil 6'da BC ve BCH'nin morfolojik görüntüleri verilmiştir. Asit ile muamele, biyokömür yüzeyini aktifleştirmiştir. Yüzey alanının küçülmesi ise muhtemel yapısal çöküşler nedeniyle.

Yakıt pilinde aktivitesi belirlenen MEA'lar; N/Pt, N/BC/Pt ve N/BCH/Pt olarak isimlendirilmiştir. Burada N indisi "Normal", BC indisi "biyokömür" ve BCH indisi " H_2SO_4 ile muamele edilmiş ve sülfolanmış (hidrojenlenmiş) biyokömür"ü belirtmektedir. Pt ise platin katalizörünü belirtmektedir.



Şekil 6: BC ve BCH numunelerinin SEM görüntüleri.

MEA'lardan elde edilen voltaj gerilimleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: MEA çeşitlerinden elde edilen voltaj gerilimleri.

MEA	Uygulanan katalizör miktarı ($\mu g/cm^2$)	Yakıt pili çıkış gücü (Volt)
N/Pt	>500	0.71±0.05
N/BC/Pt	>250	0.56±0.05
N/BCH/Pt	>250	0.78±0.03

Biyokömür kullanmadan üretilen N/Pt-MEA sistemi ile elde edilen voltaj gerilimi 0.71 V olarak ölçülmüştür. Bu değer referans değerleri ile uyumludur. Şöyleki:

Hidrojeni yakıt olarak kullanan yakıt pilinde anotta hidrojen gazı yükseltgenir (1).



Bu reaksiyon standart referans reaksiyonudur ve yarı hücre potansiyeli 0 V olarak kabul edilir. Katotta ise nasyon membrandan geçen proton iyonları ile hava veya oksijen tepkimeye girer, oksijen indirgenir (2).



Toplam pil reaksiyonu eşitlik 3'deki gibidir.



Bu reaksiyonun yarı hücre potansiyeli +1.229 V'dur. Dolayısıyla %100 verimle ve saf hidrojen ve saf oksijen kullanan yakıt pilinde elde edilecek ideal pil potansiyeli 1.229 V'dur. Ancak, pratikte, ohmik kayıplar ve elektrot potansiyellerindeki farklar gibi nedenlerle termodinamik tersinir durumdan 0.4-0.6 V kadar sapmalar gözlenir. Örneğin gazlar kullanılarak tasarlanan yakıt pilinde 25 °C'de 1.18 V akım elde edilmektedir.

Hidrojen-hava yakıt pilleri için tipik voltaj 0.8V civarındadır. Tek yakıt pili, akım yoğunluğuna bağlı olarak 0.5-0.9 V potansiyel sağlar.

MEA içindeki elektrokatalizörler de PEM yakıt pillerinin veriminde önemli bir rol oynamaktadır. Katalizörler elektrokimyasal reaksiyonların hızlarını artırarak pil potansiyelinin 0.1-0.2 V artmasını sağlarlar. Ancak cm^2 'ye uygulanan katalizör miktarı da voltajın verimini etkiler.

N/BC/Pt-MEA sistemi ile elde edilen voltaj gerilimi 0.56 V olmuştur. Burada uygulanan Pt miktarı yarı yarıya azaltılmış, yere biyokömür uygulanmıştır.

Bu çalışmada BC numunesinin elektrokimyasal özellikleri belirlenememle birlikte genel olarak biyokömürün redoks potansiyelinin grafitizasyon mertebesi ile arttığı bilinmektedir [14],[20]. Önceki çalışmalarımız göstermiştir ki çay atıklarından türetilen biyokömür, daha çok amorf yapıya sahiptir [19],[21],[26]. Dolayısıyla N/BC/Pt-MEA sisteminde biyokömürün gerilim performansının iyileştirilmesine negatif ya da pozitif bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Diğer yandan uygulanan katalizör miktarının yarı yarıya düşürülmesi, gerilimin %21 civarında azalmasına neden olmuştur. MEA sisteminde hidrojen taşıyıcı biyokömür kullanıldığı N/BCH/Pt sisteminde ise gerilim miktarı, katalizör miktarı yarı yarıya azaltıldığı halde N/Pt sisteminden daha iyi bir değere ulaşmıştır.

Sülfürik asit ile muamele edilmiş biyokömürlerin biyodizel üretiminde tekrar tekrar birçok kez başarılı bir şekilde H^+ iyonu sağlayıcı olarak kullanılabilirdiği bilinmektedir [16]-[18]. N/BCH/Pt-MEA sisteminde de elektrokatalizörün etkisi ile ortaya çıkan H^+ iyonuna ek olarak nemli ortamda H^+ iyonu sağladığı ve yakıt pilinin performansına büyük katkıda bulunduğu söylenebilir. Biyokömürlerin yakıt pillerinde performans artırıcı olarak kullanılması için yakıt pillerinde nanokarbon uygulamalarında olduğu gibi [22] fiziksel özelliklerinin ekstra iyileştirilmesi de gerekmemektedir. BCH'nin yüzey alanı BC'ye göre oldukça küçülmesine rağmen yakıt pili performansına katkısı daha çok olmuştur.

Sonuç olarak, ucuz veya atıl durumda bulunan yenilenebilir karbon kaynağı biyokütle, yakıt pillerinde performans artırıcı karbon materyal olarak kullanılabilir. Ayrıca, yakıt hücrelerinde uygulanan Pt katalizör miktarının azaltılması ve diğer yandan verimde düşüşün engellenmesi açısından da önemli katkılar sağlayabilme potansiyeline sahiptir. Fosil yakıt kaynaklarının giderek azaldığı ve yakıt kullanma veriminin artırılması gerektiği çağımızda biyokömür gibi yenilikçi malzemeler önem kazanacaktır. Bu çalışmada da gösterildiği üzere sülfürik asit ile muamele edilmiş biyokömür bir proton iyon sağlayıcı olarak yakıt pili verimlerinin artırılması konusundaki çalışmalara yenilikçi katkıda bulunabilecek potansiyel bir malzemedir.

Yakıt hücrelerinde biyokütle enerji kaynaklarından türetilen biyokömür kullanılması, ucuz, yerli, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi bakımından önemli olabilecektir.

4 Tavsiyeler

Katalizör destek malzemesi olarak biyokömür, modifiye edilmiş şekillerde kullanılabilir. Pt katalizör taşıyıcı olarak genellikle karbon siyahı (vulcan XC-72R) kullanılmaktadır. Fakat araştırmacılar, karbon siyahı içinde disperse olmuş Pt katalizörünün gözeneklerde hapsoldüğünü ve bu yüzden elektrokimyasal reaksiyonlarda etkili bir şekilde rol alamadığını belirtmektedir [24],[25]. Biyokömür, bu aksaklığı giderebilecek alternatif bir karbondur.

Gaz difüzyon tabakası olarak yakıt pillerinde genellikle karbon kumaş kullanılmaktadır. Katalizörün uygulandığı ve elektrolit polimere yakın tabakadır. Gaz ile tepkimenin gerçekleşmesi için bu tabakanın gözenekli olması gerekir. Gözenekli yapıdaki biyokömürün bu tür uygulamaları da araştırılmalıdır.

Grafitize olmuş biyokömür, ucuz bipolar tabakaların üretiminde kullanılabilir.

Çok pahalı olan nasyon membran yerine kullanılacak proton değişim membranlarındaki çalışmalar da sülfolanmış materyaller üzerinde yoğunlaşmaktadır [23]. Çünkü sülfolanmış materyallerde hidrojen iyon sağlanması kolaydır. Biyokömür, bu amaçla da kullanılabilir.

Biyokömürün yakıt pillerinin değişik kısımlarında uygulamaları ile ilgili daha fazla çalışmalar yapılması gerekmektedir.

5 Teşekkür

Bu projenin gerçekleştirilmesi için olanak sağlayan TÜBİTAK 2209A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı'na (Proje No: 1919B011603630), Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: FLO-2017-805), Biyokömür numunelerinin üretilmesinde katkısı bulunan İspanya Universidad Autónoma de Madrid'den ortak çalışma partnerimiz Dr. Eduardo Moreno Jiménez ve Dr. Elena Diaz'a, Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü Anatamir Fabrikası'na, Rize Şekerciler Torna CNC Torna Tezgâh Operatörü Erdal AYGÜN'e teşekkürlerimizi sunarız.

6 Kaynaklar

- [1] Jones GA, Warner KJ. "The 21st century population-energy-climate nexus". *Energy Policy*, 93, 206-212, 2016.
- [2] Abas N, Kalair A, Khan N. "Review of fossil fuels and future energy technologies". *Futures*, 69, 31-49, 2015.

- [3] Alaswad A, Baroutaji A, Achour H, Carton J vd. "Developments in fuel cell technologies in the transport sector". *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(), 16499-16508, 2016.
- [4] Peighambaroust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M. "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications". *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 9349-9384, 2010.
- [5] Du L, Shao Y, Sun J, Yin G, vd. "Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes". *Nano Energy*, 29, 314-322, 2016.
- [6] Hermann A, Chaudhuri T, Spagnol P. "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review". *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 1297-1302, 2005.
- [7] Dicks AL. "The role of carbon in fuel cells". *J. Power Sources*, 156, 128-141, 2006.
- [8] Wilberforce T, Alaswad A, Palumbo A, Dassisti M, Olabi AG. "Advances in stationary and portable fuel cell applications". *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 16509-16522, 2016.
- [9] Liu WJ, Jiang H, Yu HQ. "Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material". *Chem. Rev.*, 115, 12251-12285, 2015.
- [10] Wang J, Nie P, Ding B, Dong S, vd. "Biomass derived carbon for energy storage devices". *J. Mater. Chem. A*, 5, 2411-2428, 2017.
- [11] Chowdhury ZZ, Karim MZ, Ashraf MA, Khalid K. "Influence of carbonization temperature on physicochemical properties of biochar derived from slow pyrolysis of durian wood (Durio zibethinus) sawdust". *BioResources*, 11(2), 3356-3372, 2016.
- [12] Goldfarb JL, Dou G, Salari M. "Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 3046-3054, 2017.
- [13] Lee, HW, Kim YM, Kim S, Ryu C, Park SH, Park YK. "Review of the use of activated biochar for energy and environmental applications". *Carbon Letters*, 26, 1-10 2018.
- [14] Klüpfel L, Keiluweit M, Kleber M, Sander M. "Redox Properties of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar)". *Environ. Sci. Technol.*, 48, 5601-5611, 2014.
- [15] Hurley P. *Build Your own Fuel Cells*. Wheelock VT, USA Good Idea Creative Service, 2002.
- [16] Dehkoda AM, West AH, Ellis N. "Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production". *Applied Catalysis A: General*, 382, 197-204, 2010.
- [17] Kastner JR, Miller J, Geller DP, Locklin J, vd. "Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon". *Catal. Today*, 190, 122-132, 2012.
- [18] Dong T, Gao D, Miao C, Yu X, vd. "Two-step microalgal biodiesel production using acidic catalyst generated from pyrolysis-derived biochar". *Energy Convers. Manag.*, 105, 1389-1396, 2015.
- [19] Akgül G, Sözer S, Culfa M. "A novel biochar catalyst for biodiesel production from waste cooking oil". *TÜBAV Bilim*, 10 (4), 29-38, 2017.
- [20] Gabhi RS, Kirk DW, Jia CQ. "Preliminary investigation of electrical conductivity of monolithic biochar". *Carbon*, 116, 435-442, 2017.

- [21] Akgül G, Ates A, Yasar G, Hatipoglu H. "Production and characterisation of biochar from tea waste and its nickel removal capacity from aqueous solutions". *Progress in Industrial Ecology-An International Journal*, 11(2), 105-117, 2017.
- [22] Lu Y, Du, S, Steinberger-Wilckens R. "One-dimensional nanostructured electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells-a review". *Appl. Catal. B Environ.*, 199, 292-314, 2016.
- [23] Quartarone E, Angioni S, Mustarelli P. "Polymer and composite membranes for proton-conducting, high-temperature fuel cells: A critical review". *Materials*, 10, 687, 1-17, 2017.
- [24] Matsumoto T, Komatsu T, Arai K, Yamazaki T, vd. "Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes". *Chem. Commun.*, 840-841, 2004.
- [25] Lobato J, Zamora H, Plaza J, vd. "Enhancement of high temperature PEMFC stability using catalysts based on Pt supported on SiC based materials". *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 516-524, 2016.
- [26] Akgül G, Maden TB, Diaz E, Jiménez EM. "Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of PO₄³⁻ and Cd²⁺ from aqueous solutions". *Journal of Water Reuse and Desalination*, DOI:10.2166/wrd.2018.018.

Düzenlenmemis Sürüm - Uncorrected Versio