

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ AKIŞLI ENZİMATİK YAKIT HÜCRESİ İLE
ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA YETİREN

NİSAN 2022

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ AKIŞLI ENZİMATİK YAKIT HÜCRESİ İLE
ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma YETİREN

DANIŞMAN: PROF. DR. ŞEYDA KORKUT URU

İKİNCİ DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ M. SAMET KILIÇ

ZONGULDAK

Nisan 2022

KABUL:

FATMA YETİREN tarafından hazırlanan “Sürekli Akışlı Enzimatik Yakıt Hücresi İle Elektrik Enerjisi Üretimi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 14/04/2022

Danışman: Prof. Dr. Şeyda KORKUT URU
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü

Üye: Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR
Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü

Üye: Doç. Dr. Derya Yüksel İMER
İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım./....../2022

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Fatma YETİREN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜREKLİ AKIŞLI ENZİMATİK YAKIT HÜCRESİ İLE ELEKTRİK ENERJİSİ ÜRETİMİ

Fatma YETİREN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şeyda KORKUT URU

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi M. Samet KILIÇ

Nisan 2022, 57 sayfa

Bu tez kapsamında, sürdürülebilir enerji üretimi için Poli(pirol-ko-pirol-2-karboksilik asit) filmine dayanan sürekli akışlı enzimatik yakıt hücresi tasarlanmış ve elektrik enerjisi üretme amacıyla kullanılmıştır. Enzimatik yakıt hücresi, 0.51 V' ta glikoz ile işletilmiş ve ardından çalışma parametreleri optimize edildikten sonra kentsel atıksu ile performansı test edilmiştir. 1 mL/dak akış hızında μg düzeyinde enzim immobilize edilerek, 100 mM glikoz varlığında 10 dakikada $0.36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğuna ulaşılırken, kentsel atıksuda $0.85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu elde edilmiştir. Sonuçlar, önerilen enzimatik yakıt hücresinin özellikle glikolitik içerikli atıksu için, atık değerlendirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Anotta oksijen gerektirmeyen *glikoz dehidrogenaz* kullanımı sayesinde, enerji üretimi için sistemi havalandırmaya gerek yoktur. Bu durum, enzimatik yakıt hücresinin oksijen bakımından fakir kentsel atıksulardan, dizayn edilen sistemle verimli bir şekilde enerji üretimi sağlamada bir avantajdır.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar kelimeler: Yakıt hücresi, *glikoz dehidrogenaz*, *bilirubin oksidaz*, glikoz, sürdürülebilir enerji.

Bilim Kodu: 615.02.01



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

ELECTRIC ENERGY GENERATION WITH CONTINUOUS FLOW ENZYMATIC FUEL CELL

Fatma YETİREN

Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Şeyda KORKUT URU

Co-Advisor: Assist. Prof. Dr. M. Samet KILIÇ

April 2022, 57 pages

A continuous flow enzymatic fuel cell based on Poly(Pyrrole-co-Pyrrole-2-carboxylic acid) film was used for sustainable energy generation. The enzymatic fuel cell was operated at 0.51 V with glucose, then its performance was investigated with municipal sewage after the operational parameters were optimized. A power density of $0.36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ in 10 minutes with 100 mM glucose, and $0.85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ with municipal sewage was obtained with μg level enzyme quantity at 1 mL/min flow rate. Results showed that the proposed enzymatic fuel cell could be successfully used at waste utilization, especially for the wastewater with glycolytic content. Thanks to the use of *glucose dehydrogenase*, which does not require oxygen on the anode, there is no need to aerate the system for energy production, which is an advantage in enabling the enzymatic fuel cell to efficiently generate energy using oxygen-scarce wastewater.

Keywords: Fuel cell, *glucose dehydrogenase*, *bilirubin oxidase*, glucose, sustainable energy.

Science Code: 615.02.01



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca üstün tecrübe ve bilgisiyle bana yol gösteren, çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen ve bu projeyi bana öneren kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şeyda KORKUT URU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, zamanını ve hoşgörüsünü eksik etmeyen değerli ikinci danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi M. Samet KILIÇ'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Hilal SARICI ve Tolgahan YAPRAK'a teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca, beni maddi manevi destekleyen, sonsuz sevgi ve ilgisini esirgemeyen değerli Aileme teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL:.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI	5
2.1. GÜNEŞ ENERJİSİ	6
2.2. HİDROELEKTRİK ENERJİ.....	6
2.3. OKYANUS ENERJİSİ.....	7
2.4. JEOTERMAL ENERJİ.....	7
2.5. RÜZGAR ENERJİSİ.....	8
2.6. BİYOENERJİ	8
2.6.1 Enerji Üretiminde Atıksuların Değerlendirilmesi.....	8
BÖLÜM 3 YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİ.....	9
3.1. KİMYASAL YAKIT HÜCRESİ.....	13
3.2. BİYOLOJİK YAKIT HÜCRESİ.....	16
3.2.1. Mikrobiyal Yakıt Hücresi	16
3.2.2. Enzimatik Yakıt Hücresi.....	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
3.3. ENZİMATİK YAKIT HÜCRELERİNİN İŞLETİLMESİ.....	20
3.3.1. Kesikli İşletme	20
3.3.2. Sürekli İşletme	22
 BÖLÜM 4 MATERYAL VE METOT	23
 4.1. KİMYASALLAR	23
4.2. ELEKTROKİMYASAL EKİPMANLAR.....	25
4.3. EYH SİSTEMİ ANOT VE KATODUNUN HAZIRLANIŞI	26
4.4. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM	27
4.4.1. Sürekli Sistem	27
4.4.2. Kesikli Sistem	28
 BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
 5.1. BİYOELEKTROTLARIN YÜZEY KARAKTERİZASYONU.....	29
5.2. İMMOBİLİZE EDİLMİŞ GDH VE BOD ENZİMLERİNİN ELEKTROAKTİF MİKTARININ TESPİTİ.....	32
5.3. BİYOANOT VOLTAJININ BELİRLENMESİ.....	34
5.4. BİYOELEKTROTLARDA POLİ(PY-KO-PYCOOH) FİLM YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ.....	36
5.5. PH VE AKIŞ HIZININ EYH PERFORMANSINA ETKİSİ.....	38
5.6. SÜREKLİ AKIŞLI EYH PERFORMANSI	41
5.7. SÜREKLİ AKIŞLI EYH'NİN KENTSEL ATIKSUDAN GÜÇ ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI	43
 BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	45
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Güneş enerji sistemleri.....	6
Şekil 2.2 Hidroelektrik enerji sistemleri	6
Şekil 2.3 Okyanus enerji sistemleri.....	7
Şekil 2.4 Jeotermal enerji sistemleri	7
Şekil 2.5 Güneş enerji sistemleri.....	8
Şekil 3.1 Yakıt hücrelerinin kullanım alanları	11
Şekil 3.2 Temel yakıt hücresinin şematik gösterimi	12
Şekil 3.3 İki bölmeli MYH'nin şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.4 EYH sisteminin şematik gösterimi	17
Şekil 3.5 MET ve DET şematik gösterimleri	19
Şekil 3.6 İmmobilizasyon teknikleri	19
Şekil 3.7 Kesikli sistem.....	21
Şekil 4.1 Sürekli sistemin şematik olarak gösterimi	27
Şekil 4.2 Akış hücresinin şematik gösterimi	27
Şekil 4.3 Kesikli sistem elektrokimyasal analiz ortamı	28
Şekil 5.1 0.1 V/s tarama hızıyla -0.5 ile +1 V'luk potansiyel aralığında elektrot yüzeyinde Poli(Py-ko-PyCOOH)filmi oluşturmak için gerçekleştirilen elektropolimerizasyon CV görüntüsü.....	29
Şekil 5.2 GDH immobilize edilmiş (A) ve BOD immobilize edilmiş (B) Poli (Py-ko-PyCOOH) kaplı biyoelektrot yüzeylerinin 5 µm büyütme ile SEM görüntüleri.....	30
Şekil 5.3 Farklı tarama hızlarında çekilen biyoanot (A) ve biyokatot (B) CV'lerinden elde edilen redoks akımlarının pik değerlerinin farklı tarama hızlarının karekök değerlerine karşı gösterimi	31
Şekil 5.4 Farklı tarama hızlarında biyoanot (A) ve biyokatot (B) CV'lerinden elde edilen akım değerleri	33
Şekil 5.5 GDH immobilize edilmiş Poli(Py- ko- PyCOOH) biyoanodunun 20, 30 ve 50 mM glikoz çözeltisinden elde edilen DPV grafikleri	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

Şekil 5.6 Farklı polimer yoğunluklarıyla kaplanmış biyoanodik (A) ve biyokatodik (B) akım grafikleri	37
Şekil 5.7 pH'ın biyoanot (A) ve biyokatot (B) akımlarına etkisi	39
Şekil 5.8 Akış hızının biyoanot (A) ve biyokatot (B) akımlarına etkisi.....	40
Şekil 5.9 0.51 V hücre potansiyelinde optimize edilmiş sürekli akışlı EYH biyoanodundan (A) ve biyokatodundan (B) üretilen akım sinyalleri	43
Şekil 5.10 0.51 V hücre potansiyelinde 4.67 kat seyreltilmiş kentsel atık suyun glikoz içeriğinden enerji üretebilen sürekli akışlı EYH sisteminin biyokatodik akımları..	44



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Ana yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım şekilleri	5
Çizelge 3.1 Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması	13





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mm	:Milimetre
cm	:Santimetre
mL	:Mililitre
µL	:Mikrolitre
µA	:Mikroamper
µm	:Mikrometre
mM	:Milimolar
mV	:Milivolt
V	:Volt
Ø	:Çap
M	:Molar
A	:Amper
s	:Saniye
dak	:Dakika
nW	:Nanovat
µW	:Mikrovat
I	:Akım
E	:Hücre Potansiyeli
P	:Güç/Güç Yoğunluğu
J	:Akım Yoğunluğu

KISALTMALAR

ADH	:Alkol dehidrogenaz
BOD	:Bilirubin oksidaz
CDH	:Sellobiyoz dehidrojenaz
CNT	:Karbon Nanotüp

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

CND	:Karbon Nanodot
CV	:Dönüşümlü Voltametri
DET	:Direkt Elektron Transferi
DPV	:Diferansiyel Puls Voltametrisi
EDC	: [N-(3-Dimetilaminopropil)-N-(Etilkarbodiimid hidroklorit)]
ET	:Elektron Transferi
EYH	:Enzimatik Yakıt Hücreleri
FAD	:Flavin Adenin Dinükleotid
GC	:Camsı Karbon
GOx	: <i>Glikoz oksidaz</i>
GDH	: <i>Glikoz dehidrogenaz</i>
HES	:Hidroelektrik Santrali
ITO	:İndiyum Kalay Oksit
LAC	: <i>Lakkaz</i>
MET	:Medyatörlü Elektron Transferi
MWCNT	:Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
MYH	:Mikrobiyal Yakıt Hücresi
NHS	:N-Hidroksisüksinimid
PBS	:Potasyum Fosfat Tampon Çözeltisi
PBQ	:P-benzokinon
PEM	:Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi
Poli (Py-ko-PyCOOH)	:Poli(Pirol-ko-Pirol-2-karboksilik asit)
PPF	:Pirolize Fotorezist Film
PPy	:Polipirol
Py	:Pirol
PyCOOH	:Pirol-2-karboksilik asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PQQ	:Pirolkinolin kinon
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAFB	:Tetrabütil Amonyum Tetrafloroborat
UV	:Ultraviyole





BÖLÜM 1

GİRİŞ

Geçmişten bugüne insanlığın en temel ihtiyaçlarından biri enerji olmuştur. Enerji, insanların korunmasında, yaşamlarının kolaylaştırılmasında ve yaşam standartlarının iyileştirilmesinde önemli bir rol oynar. Sürekli artan nüfus ve ekonomik büyüme nedeniyle enerji ihtiyacı sürekli artış göstermektedir. Fosil kaynakların tükenme tehdidi ve çevre kirliliği nedeniyle enerjinin çeşitlendirilmesi ve çevreye zararı, etkisi en az olan enerji kaynaklarının kullanılması tercih edilmektedir. Enerji tasarrufu önlemleri veya yenilenebilir enerji teknolojilerinden üretilen güç kullanılarak sürdürülebilir enerji anlayışı gerçekleştirilebilir. Sürdürülebilir kalkınma, çeşitli ürünler için insan faaliyetlerinin çevresel etkilerini ölçmek ve karşılaştırmak için yöntemler ve araçlar gerektirir. Günümüzde fosil yakıtların tüketimi, yaşam kalitesindeki iyileşmeler, gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesi ve dünya nüfusunun artması ile birlikte önemli ölçüde artmaktadır. Bu aşırı fosil yakıt tüketiminin sadece fosil yakıt rezervlerinin azalmasında bir artışa yol açmakla kalmayıp aynı zamanda çevre üzerinde önemli bir olumsuz etkisi olduğu ve sağlık riskleri ve küresel iklim değişikliği tehdidiyle sonuçlandığı uzun zamandır bilinmektedir. Çevre yükünü ve enerji tüketimi ile sürdürülebilir olmayan enerji kaynaklarının tükenmesi arasındaki çatışmayı azaltmak için fosil kaynaklardan sürdürülebilir kaynaklara (örneğin güneş, rüzgar, biyokütle ve hidroelektrik) stratejik bir geçiş giderek önem kazanmaktadır. Bu perspektifte, yenilenebilir kaynaklardan enerji toplayabilen çeşitli yeni ve ileri teknolojiler (örn. güneş pilleri) geliştirilmiştir [1].

Enerji üretmek için yenilenebilir kaynakların kullanılması sürdürülebilir kalkınmanın sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır [2]. Bu sebeple, yenilenebilir enerji teknolojilerine yatırım yapmak yatırımcılar arasında cazip hale gelmiş ve bu da dünyanın her yerinde ucuz, güvenilir, ekolojik ve erişilebilir enerji sağlamak için önemli bir adım olmuştur.

Enzimatik yakıt hücreleri (EYH), bir yakıtta depolanan kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi için enzimlerin biyokatalizör olarak kullanıldığı elektrokimyasal cihazlardır. Bu cihazların yüksek güvenilirliği, biyolojik olarak parçalanabilir olması ve hafif

reaksiyon koşulları nedeniyle yeni nesil, çevre dostu, mikro güç kaynağı ve canlı pil olarak büyük ilgi görmektedir [3]. EYH'ler yaygın olarak tek veya iki bölmeli olarak çalıştırılır. İki bölmeli sistemler *in vivo* ortamlardaki EYH sistemlerinin kullanımını sınırlarken, kesikli çalıştırılan sistemler ise sürekli enerji üretimini sınırlamaktadır. EYH sisteminin, yenilenebilir biyokatalizörleri kullanması ve sistemin biyoyoumlu olması EYH'lerinin avantajıdır. EYH'ler, çeşitli endüstriyel uygulamalar için umut verici bir teknoloji olarak kabul edilir [4]. Ayrıca, EYH'nin minyatürleştirilmesi, giyilebilir, taşınabilir ve implante edilebilir cihazlara uygulanmasını mümkün hale getirmiştir. Örneğin; cilt bazlı yakıt için EYH'de esnek bir elektrot uygulanmıştır [5].

Organik atıklar enerji değeri açısından oldukça zengin olup birçok sanayi tesislerinden ve şehirlerden çevreye bırakılmaktadır. Bu organik atıkların değerlendirilmesi ve elektrik enerjisine dönüştürülmesi, sürdürülebilir enerji üretimi ve atıkların en aza indirilmesini sağlayarak çevre kirliliğinin azaltılmasına katkıda bulunur. Şimdiye kadar, organik atıkların değerlendirilmesinde EYH'lerin kullanımı, mikrobiyal yakıt hücrelerine (MYH) kıyasla sınırlıdır. Bununla birlikte, mikroorganizmaların elektrot yüzeylerinde kullanılması sistemin dengesiz olmasına neden olabilir. Çünkü mikroorganizma yüzeyde büyür veya olumsuz koşullar altında sayıları azalır bu yüzden reaksiyon hızı zamanla değişir. Enzimlerin kullanımı ile yakıtta seçicilik artar, böylece özellikle kullanılması istenen yakıt etkili bir şekilde kullanılır. Ayrıca enzimler mikroorganizmalara göre daha kararlı bir işletme sağlamaktadır. Organik atıkların değerlendirildiği EYH sistemlerine örnek verilecek olursa; Bir diş hekimliği muayenehanesinde üretilen bulaşıcı riskli atıkların organik kısmını elektrik enerjisine dönüştürmek için N-fiber-GOx anoduna dayalı bir cihaz geliştirilmiştir [6]. Lignoselülozik biyokütle ön işleminden elde edilen hidrolizat, bir EYH tarafından elektrik enerjisi üretmek için kullanılmıştır. Çalışmada *glikoz oksidaz* (GOx) ve *lakkazın* (LAC) redoks enzimleri, grafit, kobalt ve kitosan içeren elektron transfer medyatörleri ile her bir elektrot yüzeyine immobilize edilmiştir [7]. Peynir altı suyu içeriğindeki laktoz ile reaksiyona giren *sellobiyoz dehidrogenaz* tabanlı bir EYH, enerji üretimi için peynir altı suyunu yakıt olarak kullanmıştır [4]. EYH'lerde yüksek seçici glikoz oksidasyonu için en yaygın kullanılan biyoanot enzimi GOx enzimidir. Fakat GOx enzimi reaksiyon sonucunda zararlı H₂O₂'yi üreterek biyokatotların elektrokatalitik aktivitesini olumsuz yönde etkileyerek EYH'lerin genel performansını düşürür [8-10]. *Glikoz dehidrogenaz* (GDH), daha yüksek substrat seçiciliği, daha yüksek stabilite, daha düşük redoks potansiyeli ve oksijenden bağımsız olması nedenlerinden dolayı GOx'e alternatif olarak kullanılmakta olan bir enzimdir [11].

Bildiğimiz kadarıyla bugüne kadar yapılan çalışmalarda organik olarak zengin kentsel atıksu içeriğini yakıt olarak kullanabilen ve kesintisiz olarak elektrik enerjisine dönüştürebilen bir EYH sistemi geliştirilmemiştir. Bu tez kapsamında, yakıt olarak glikozu kullanan enzim tabanlı bir yakıt hücresi geliştirilip, hücre, kesintisiz ve sürdürülebilir enerji elde etmek amacıyla sürekli sistem modülünde işletilmiştir. Akış hücresinin anot tarafında GDH, katot tarafında *bilirubin oksidaz* (BOD) enzimi tercih edilmiştir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen Poli(pirrol-ko-pirrol-2-karboksilik asit) [Poli(Py-ko-PyCOOH)] iletken filmin karboksilik grupları üzerinden enzimler kimyasal olarak elektrotlara immobilize edilmiştir. Sistem, aşama aşama optimize edildikten sonra standart glikoz çözeltileriyle işletilerek enerji üretimi sağlanmış ve Zonguldak İli Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi'nin atıksuyunda test edilmiştir. Bu sayede atıksu içeriğinde bulunan glikolitik maddelerden yakıt hücresinde kesintisiz ve sürdürülebilir elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilmiş olup, atık değerlendirmesi sağlanabilmiştir.



BÖLÜM 2

YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Enerji kaynakları üç kategoriye ayrılmıştır: fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar. Yenilenebilir enerji kaynakları dünyanın geleceğinde önemli bir rol oynayacaktır. Yenilenebilir teknolojiler temiz enerji kaynakları olarak kabul edilir ve bu kaynakların optimum kullanımı çevresel etkileri en aza indirir, minimum atık oluşturur böylece mevcut ve gelecekteki ekonomik, sosyal ve toplumsal ihtiyaçlara göre sürdürülebilirdir. Güneş tüm enerjilerin kaynağıdır. Güneş enerjisinin birincil biçimleri ısı ve ışıktır. Güneş ışığı ve ısı çevre tarafından çok çeşitli şekillerde dönüştürülür ve emilir. Bu dönüşümlerin bazıları biyokütle ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji akışlarına neden olmaktadır [1]. Yenilenebilir enerji teknolojilerinin büyümesini etkileyen enerji güvenliği, ekonomik etkiler ve karbondioksit emisyonunun azaltılması en büyük faktörler olmuştur [12]. Yenilenebilir enerji kaynakları, tekrar tekrar enerji üretmek için kullanılabilen kaynaklardır; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, vb. ve genellikle alternatif enerji kaynakları olarak adlandırılır. Ana yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım şekilleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Ana yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım şekilleri.

Enerji kaynağı	Enerji dönüşümü ve kullanım seçenekleri
Hidroelektrik	Güç üretimi
Biyokütle	Isı ve güç üretimi, piroliz, gazlaştırma, sindirim
Jeotermal	Kentsel ısıtma, enerji üretimi, hidrotermal
Güneş	Güneş ev sistemi, güneş kurutucuları, güneş ocakları
Rüzgar	Enerji üretimi, rüzgar jeneratörleri, yel değirmenleri, su pompaları
Okyanus	Dalga – Gel Git Akımı

2.1 GÜNEŞ ENERJİSİ

Güneş enerjisi en temel yenilenebilir enerji kaynağıdır ve bu sistemler temiz ve sürdürülebilirdir. Güneş enerjisi, güneş ışığının doğrudan fotovoltaik veya konsantre güneş enerjisi kullanarak elektriğe dönüştürülmesidir [13]. Şekil 2.1.'de sokak aydınlatmasında güneş enerjisinin kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 2.1 Güneş enerji sistemlerinin sokak aydınlatmalarında kullanılması [13].

2.2 HİDROELEKTRİK ENERJİ

Hidroelektrik santralleri (HES) su kaynağına kurulur ve suyun akış esnasındaki gücü kullanarak enerji üretilir. HES'ler hava emisyonu üretmez, ancak su kalitesini ve vahşi yaşam habitatlarını etkileyebilir. Bu nedenle, HES'ler nehir üzerindeki etkileri en aza indirecek şekilde tasarlanmakta ve işletilmektedir. Şekil 2.2'de örnek bir HES gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Örnek hidroelektrik santrali [13].

2.3 OKYANUS ENERJİSİ

Okyanus iki tür enerji üretebilir; güneşin ısısından termal enerji, gelgit ve dalgalardan gelen mekanik enerji. Gelgit enerjisi ve dalga enerjisinin elektriksel dönüşümü genellikle mekanik ekipmanı içerir. Barajlar, türbinlerde ve jeneratörlerde suyu zorlayarak gelgit enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, dalga enerjisi jeneratörü doğrudan etkinleştirmek veya çalışma sıvısına, suya veya havaya aktarmak ve ardından türbini / jeneratörü çalıştırmak için mekanik enerji kullanır [13]. Şekil 2.3'te dalgaların hareketinden faydalanarak elektrik enerjisi üreten örnek bir okyanus enerji sistemi verilmiştir.



Şekil 2.3 Pelamis (dalgalardan enerji üreten yapı) [14].

2.4 JEOTERMAL ENERJİ

Jeotermal enerji yer kabuğunun derinliklerindeki magmadan kaynaklı oluşan sıcak akışkanlardan ve su buharından elde edilen enerji çeşitidir. Yeraltı suları magmadaki sıcaklık sayesinde ısınarak sıcak akışkan (su, mineralli su), buhar veya gaz formunda yeryüzüne ulaşır. Bu jeotermal kaynaklar elektrik enerjisi üretimi, konut ısıtma, sağlık amaçlı kaplıca gibi birçok alanda kullanılmaktadır [15]. Jeotermal santrallerinde Şekil 2.4'teki şematik çizimde gösterildiği gibi sırasıyla yer altından gelen yüksek sıcaklığa sahip sıvı, buhar veya gaz formundaki maddelerden elde edilen basınç ile türbin dönmekte ve elektrik üretilmektedir.



Şekil 2.4 Jeotermal santrallerinden elektrik üretimi şematik gösterimi [16].

2.5 RÜZGAR ENERJİSİ

Rüzgar enerjisi yenilenebilir, çevreye atık oluşturmeyen temiz bir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisinin tükenmemesi, güvenli olması, yerli olması, ucuz olması, çevreye herhangi bir zararlı atık oluşturmaması bu enerji kaynağının sürdürülebilir bir alternatif enerji kaynağı olmasını sağlamaktadır [17]. Rüzgar türbinleri tarafından rüzgardaki kinetik enerjisi önce mekanik daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülmesiyle rüzgardan elektrik üretimi elde edilir [18]. Şekil 2.5'te rüzgardan elektrik elde edilen rüzgar türbinleri gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Rüzgar türbinleri [19].

2.6 BİYOENERJİ

Biyoenjeri, biyolojik materyallerden veya faaliyetlerden üretilen bir çeşit alternatif enerji kaynaklarındandır. Biyoenjeri bitkisel, hayvansal, organik atık, mikroorganizma gibi her türlü organik yapıdaki maddelerin klasik veya modern teknoloji gibi yöntemler kullanılarak dönüştürülmesi sonucu elde edilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyoenjeri çevre kirliliği, sera gazı emisyonları, kaynak yetersizliği gibi sorunların önüne geçerek ülkelerce temel enerji kaynağı olarak görülmektedir. Özellikle biyoyakıtlar yenilenebilirliği, çevre dostu olmaları ve sürdürülebilirliği ile fosil yakıtlara nazaran gelişmiş ülkelerde tercih sebebidir. Biyokütle, fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı azaltma potansiyeline sahip sürdürülebilir bir enerji kaynağı sunar. Farklı teknolojilerle biyokütleler gaz, sıvı ve katı yakıtlara dönüştürülerek biyogaz, biyodizel, metan, hidrojen, biyoyakıt hücreleri gibi enerji kaynakları elde edilir. Biyoenjeri kaynaklarının enerji taleplerini karşılaması, temiz ve güvenilir olması nedeniyle dünya genelinde büyük ilgi görmektedir. Biyoenjerinin geçmişten günümüze kullanıldığı ve halen geliştirilmekte olan bir enerji kaynağı olarak bilinmektedir [20, 21, 22].

2.6.1 Enerji Üretiminde Atıksuların Değerlendirilmesi

Yerleşim bölgelerinden ve endüstri bölgelerinden atılan atıksular önemli miktarda kirlilik yükü oluşturmaktadır. Bu atıksularda bulunan patojen mikroorganizmalar, organik maddeler, askıda katı maddeler (doğal gübreler, bitki artıkları, humus), asitler, bazlar, azot, fosfor, potasyum, sabun kalıntıları, deterjanlar vb. su kaynaklarına karışması sonucu su kirliliği oluşturur ve ekolojik dengenin bozulmasına neden olur. Atıksulardaki bu kirleticilerin miktarı ve çeşitliliği atıksuyun kaynağına bağlı olarak değişmektedir [23, 24]. Atıksulardaki organik besin bakımından zengin kirleticiler atıksuyun geri kazanımında ve enerji üretiminde alternatif bir kaynak olabilir. Bazı araştırmacılar MYH'lerin atık su arıtma tesislerinde organik maddeyi parçalayarak enerji üretimi için kullanılabilir ve ayrıca izleme gerektiren parametreler için biyosensör olarak uygulama için analiz edilebileceğini öne sürmüşlerdir [25]. Erenler ve arkadaşları zeytinyağı işletmesinde zeytin kara suyu, süt ürünleri işletmesinden peynir altı suyu ve şeker fabrikasından melas atıksuyunu kendilerinin geliştirmiş olduğu MYH sisteminde elektrik üretimi için kullanmıştır. Melas, zeytin kara suyu ve peynir altı suyundan elde ettikleri elektrik enerjileri sırasıyla 0.54 V, 0.38 V, 0.41 V olarak rapor etmiştir [26]. Başka bir çalışmada Liu ve ekibi atıksu arıtma tesisinden evsel atıksu temin ederek MYH sistemlerinde denemiş ve 3.7 W/m^3 enerji elde etmişlerdir [27]. Bira fabrikasından alınmış bira atıksuyu MYH'lerinde test eden Feng ve arkadaşları çalışmalarından 63 mW/m^2 güç elde etmiştir [28]. Üçgül ve arkadaşları tekstil fabrikası atıksuyundaki boyarmaddeleri MYH sistemine uygulamış ve 175 mV elektrik akımı elde etmiştir [29]. Mardanpour ve arkadaşları mandıra sanayisinden aldıkları süt ürünleri atıksuyunu MYH sisteminde kullanmış ve maksimum 20.2 W/m^3 güç elde etmişlerdir [30]. Evsel atıksuyun arıtımı ve elektrik enerjisi üretimi için Liu ve arkadaşları fotokatalitik yakıt hücresi sisteminde atıksu içeriğindeki asetik asitten 0.67 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmiştir [31]. Başka bir çalışmada şeker pancarı işleme atıksuyunu MYH sisteminde kullanarak 14.9 mW/m^2 güç yoğunluğu ürettiklerini bildirmiştir [32]. Min ve ekibi ise domuz çiftliğinden alınan domuz atıksuyunu MYH'lerinde test etmiş ve 45 mW/m^2 'lik bir enerji ürettiklerini rapor etmiştir [33].



BÖLÜM 3

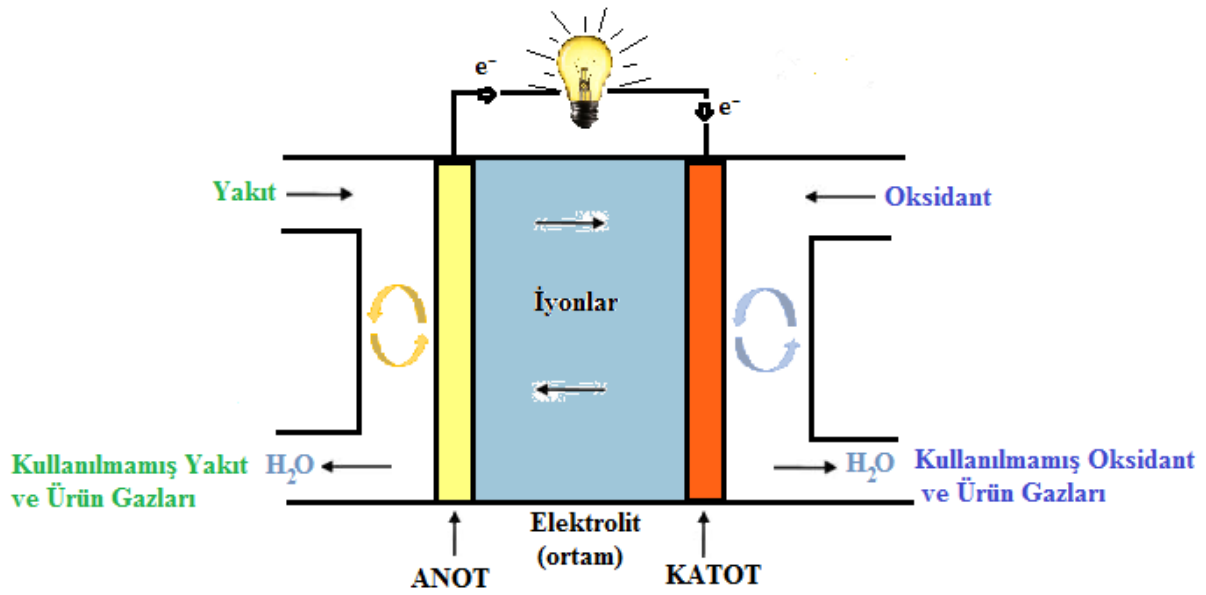
YAKIT HÜCRESİ TEKNOLOJİSİ

Yakıt hücresi, çevre dostu, temiz, verimli ve sürdürülebilir bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Yakıt hücrelerinde elektrik enerjisi yakıt kaynağının elektrokimyasal dönüşümüyle elde edilir, kimyasal enerji, ısı ve elektrik enerjisine dönüştürülür. Herhangi bir ara eleman veya dönen hareketli parçaları olmadığından konvansiyonel güç üretim sistemlerinden farklıdırlar ve sessiz çalışırlar. Yakıt hücrelerinde yanma olmadığı için hava kirliliği oluşturabilecek emisyon üretmezler, ısı ve su buharı oluştururlar. Bu nedenle çevre ve insan sağlığı için güvenilir bir enerji kaynağıdır [34, 36]. Genel olarak pillere benzetilse de yakıt hücreleri depolama aracı değil, enerji dönüşüm cihazlarıdır. Yakıt hücrelerinin Şekil 3.1’de görüldüğü gibi arabalarda, şarj cihazlarında, bilgisayar bataryalarında, alkol ölçer cihazlarında birçok kullanım alanları vardır ve halen geliştirilmektedir.



Şekil 3.1 Yakıt hücrelerinin kullanım alanları [37-40].

Yakıt hücrelerine genel olarak bakıldığında (Şekil 3.2), anot ve katot olarak adlandırılan çalışma elektrotlarından, yakıt ve elektrolitten oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt anot çalışma elektrotu tarafında yükseltgenirken, katot çalışma elektrotu tarafından da indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Anot elektrotunda tepkimeler sonucu elektronlar ve iyonlar salınır. Oluşan elektronlar bir dış devre yardımıyla katot elektrotuna aktarılır, iyonlar ise elektrolit yardımıyla katot elektrotuna doğru iletilir ve devre tamamlanmış olur. Böylece yakıt hücreleri elektrotlarda oluşan elektrokimyasal tepkimeler sonucu elektrik enerjisi meydana getirirler. Yakıt hücrelerinde elektrik enerjisinin sürdürülebilirliği yakıt ve oksidant sağlandığı sürece gerçekleşir [34, 36].



Şekil 3.2 Temel yakıt hücresinin şematik gösterimi

Yakıt hücreleri temel olarak, kimyasal yakıt hücreleri ve biyolojik hücreleri olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Kimyasal yakıt hücrelerinde verim oldukça iyi olmasına rağmen yüksek çalışma sıcaklığı ve maliyetinin yanı sıra elektrotların aşırı pH ve sıcaklık değerlerinden aşınması gibi dezavantajları da vardır. Kimyasal yakıt hücrelerinde kullanılan elektrotların yüzey alanları büyüktür ve aşınmaları durumunda periyodik olarak değiştirilmesi söz konusudur. Bu durum, mevcut teknolojiyi maliyetli hale getirmektedir. Bu dezavantajlar maliyeti daha düşük ve temiz, çevre dostu olan biyolojik yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. Biyolojik yakıt hücreleri, kullanım alanlarının yaygınlığına göre MYH ve EYH

olmak üzere 2 ana sınıfta toplanmaktadır. Çizelge 3.1’de yakıt hücrelerinin sınıflandırılması gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması.

Kimyasal Yakıt Hücreleri	Biyolojik Yakıt Hücreleri
Alkali Yakıt Hücreleri	Mikrobiyal Yakıt Hücreleri
Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri	Enzimatik Yakıt Hücreleri
Fosforik Asitli Yakıt Hücreleri	
Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt Hücreleri	
Katı Oksit Yakıt Hücreleri	
Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri	

3.1 KİMYASAL YAKIT HÜCRESİ

Kimyasal yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına veya kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılır.

Alkali Yakıt Hücreleri: Bu tür yakıt hücresinde alkali bir elektrolit olan potasyum hidroksit (KOH) ve nikel, gümüş, platin gibi çeşitli elektro metal katalizörler kullanılmaktadır. Bu yakıt hücresinde çalışma sıcaklığına göre elektrolit konsantrasyonu değişim göstermektedir. Yani 75-100°C çalışma sıcaklığında KOH konsantrasyonu %30-50, 120°C’nin üstündeki çalışma sıcaklığında %85’lik KOH konsantrasyonu gerekmektedir. Alkali yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan hidrojen, tarafından hidroksil (OH⁻) iyonunun salınmasıyla reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu su molekülü oluşurken ortaya elektronlar çıkar. Açığa çıkan elektronlar bir dış devre yardımıyla katot elektrotuna ulaşır ve böylece devre tamamlanmış olur [34, 42]. Alkali yakıt hücrelerinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir:

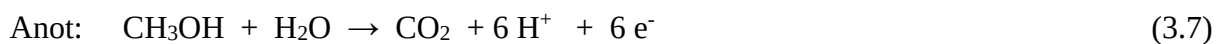


Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücreleri: Bu yakıt hücrelerinde elektrotlar arasında proton iletkenliğe sahip Nafion vb. gibi polimer membran, sistemde katalizör olarak da genellikle Pt kullanılmaktadır. Burada membranın görevi reaksiyonlar sonucu oluşan protonların anottan katota doğru taşınmasını sağlamaktır. Katota gelen protonlar oksijen ile birleşerek su açığa çıkartırlar. Diğer yandan oluşan elektronlar bir dış devreden yol izleyerek elektrik akımını oluşturmaktadırlar [43]. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PEM) oluşan reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir:



Fosforik Asitli Yakıt Hücreleri: Elektrolit olarak saf fosforik asit (H_3PO_4) kullanılan fosforik asit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklıkları 175- 200°C aralığındadır. Genellikle Pt katalizörü kullanılmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda fosforik asidin iyonik iletkenliği düşüktür ve Pt katalizöründen kaynaklanan karbon monoksit (CO) zehirlenmesine neden olur. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda çalıştırılması uygun değildir. Hücre içerisindeki elektrik akımı oluşturan reaksiyonlar PEM yakıt hücreleri ile aynıdır. Yalnız elektrolit olarak polimer membran değil yüksek yoğunluktaki H_3PO_4 kullanılmaktadır [44].

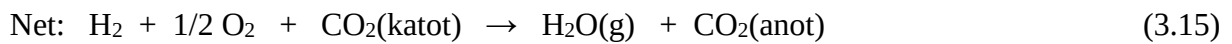
Doğrudan Metanol Kullanan Yakıt Hücreleri: PEM yakıt hücrelerinin bir çeşidi olan doğrudan metanol kullanılan yakıt hücreleri isminden de anlaşılacağı üzere yakıt olarak metanol (CH_3OH) kullanılmaktadır. Elektrolit olarak PEM’ deki gibi polimer membran kullanılmaktadır. Metanol yakıtı karbondioksit (CO_2) ve hidrojen iyonlarına anot tarafında dönüştürülür ve hidrojen iyonları membran yardımıyla katota taşınır. Oksijen ile reaksiyona giren hidrojen iyonları suyu oluştururlar. Metanolün ayrışmasıyla oluşan serbest elektronlar dış devreden geçerek elektrik akımını oluşturmaktadır. Doğrudan metanol kullanılan yakıt hücreleri 120°C çalışma sıcaklığına sahiptir. Düşük sıcaklıklarda çalıştırıldığında daha fazla katalizöre ihtiyaç duyduklarından dolayı maliyetleri artmaktadır. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırlar [45]. Bu yakıt hücrelerinde elektrik akımının oluşturulduğu reaksiyonların denklemleri aşağıda gösterilmiştir.



Katı Oksit Yakıt Hücreleri: Diğer yakıt hücrelerinden en temel farkı kullanılan elektrolitin katı olmasıdır. Çalışma sıcaklıkları 750-1000°C gibi yüksek sıcaklıklardadır. Yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır. İyon olarak iletken katı seramik elektrolit genellikle Zr metalinden oluşmaktadır. Katı elektrolit yüksek sıcaklıkta oksit (O^{2-}) iyonlarını anot tarafına iletmektedir. Oksijen iyonları hidrojen yakıtı ile reaksiyona girerek elektronları ve suyu oluşturmaktadır. Elektronlar harici bir dış devreden yol izleyerek elektrik akımını meydana getirmektedir [46]. Katı oksit yakıt hücrelerindeki reaksiyonlar aşağıdaki gibi formüle edilebilir.



Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri: Yaklaşık 700°C sıcaklıkta çalışan bu yakıt hücrelerinde erimiş karbonat tuzu elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları sebebiyle nikel gibi ucuz metal katalizörler kullanılabilir. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinin çalışma ilkesine bakıldığında yüksek sıcaklıkta elektrolit olarak kullanılan karbonat tuzları eriyerek iyonlaşırlar böylece elektrotlar arası iyon geçişi sağlanmaktadır. Hidrojen yakıtı ile erimiş olan bu iyonlar anotta reaksiyona girerek CO_2 ve su ortaya çıkartmaktadırlar. Oluşan elektronlar ise harici bir dış devreden katota doğru ilerleyerek elektrik akımı sağlanmış olur. Katotta bulunan oksijen ve anotta reaksiyon sonucu oluşan CO_2 gazları tekrar karbonat iyonlarını oluştururlar ve böylece döngü sağlanmış olmaktadır [47]. Erimiş karbonat yakıt hücrelerinde meydana gelen reaksiyonların formülleri aşağıda verilmiştir:



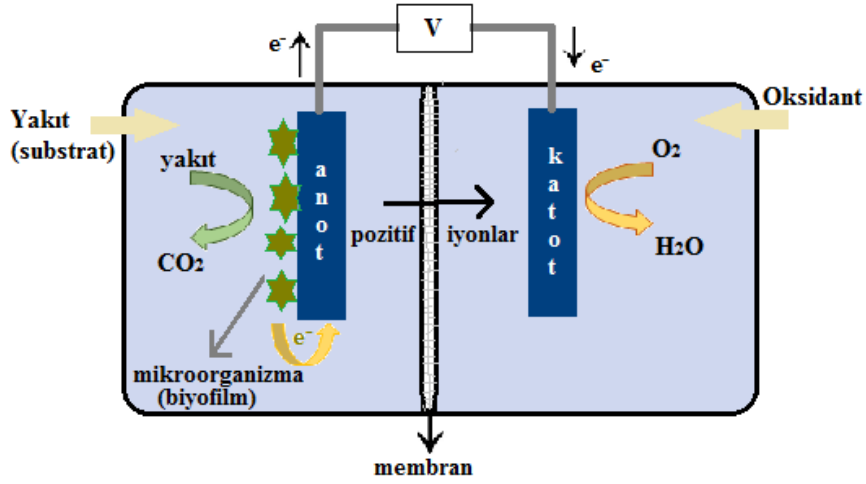
Kimyasal yakıt hücrelerinde hidrojen gibi depolanması zor yakıt kullanılması, yüksek sıcaklıklardan kaynaklı korozyon ve hücre parçalarının bozulmaları, düşük güç yoğunluğu v.b. dezavantajları sebebiyle çevre dostu, yenilenebilir biyokatalizör kullanılan, yüksek verimli, normal şartlarda çalışabilen biyolojik yakıt hücrelerine olan ilgi daha çok artmaktadır.

3.2 BİYOLOJİK YAKIT HÜCRESİ

Kimyasal yakıt hücrelerine göre daha çok avantaja sahip biyolojik yakıt hücrelerinde katalizör olarak yaygın şekilde mikroorganizma veya enzim gibi biyolojik yapılar kullanılmaktadır. Biyoyakıt hücrelerinde biyokimyasal etkileşimler sonucunda kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür. Temel çalışma prensibi kimyasal yakıt hücreleri ile aynıdır. Düşük sıcaklıklarda biyolojik katalitik reaksiyonlardan yararlanarak enerji üretilir. Biyolojik katalizör kullanımı nedeniyle yakıt olarak hidrojen veya metanol kullanımı ile sınırlı değildir, doğadaki çok çeşitli substratlardan faydalanarak elektrik enerjisi elde edilebilir. Biyoyakıt hücrelerinde kullanılan tipik yakıtlar glikoz, metanol, etanol ve laktat olmasına rağmen, çok çeşitli yakıtlar da kullanılabilir. Çünkü canlı hücreler birçok alkol, yağ asidi ve karbonhidratlar da dahil olmak üzere çok çeşitli substratları oksitlemek için metabolik yollara sahiptir.

3.2.1 Mikrobiyal Yakıt Hücresi

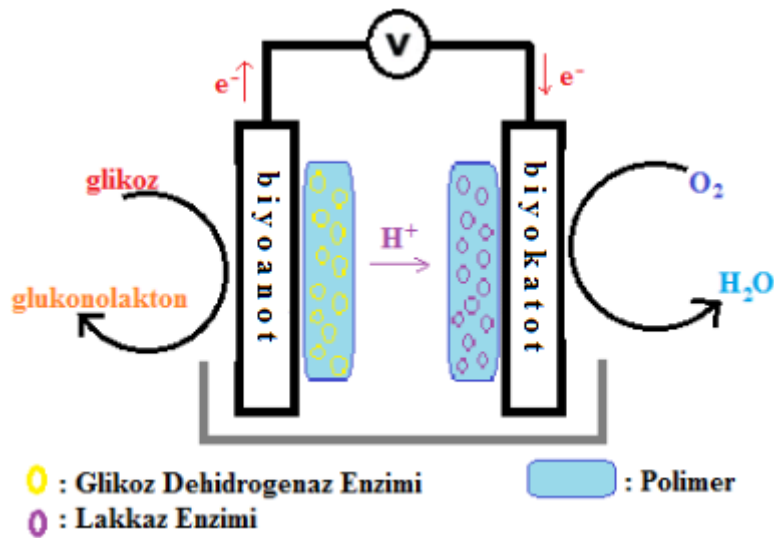
MYH, mikroorganizmalar kullanılarak organik bileşiklerde depolanan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürür. MYH sistemlerinde anot tarafındaki mikroorganizma katalizörü yakıtı (mikrobiyal besin) oksitleyerek elektronlarına ve protonlarına ayırır. Pozitif iyonlar katot tarafına geçişi sağlanırken serbest elektronlar da bir dış devre yardımı ile katot tarafına doğru hareket eder. Katot tarafına iletilen elektronlar devreyi tamamlayarak elektrik enerjisi elde edilir. Oksitlenmeyle eş zamanlı olarak indirgenme olayları gerçekleşir. MYH sistemleri tek bölmeli ve iki bölmeli olarak tasarlanabilirler. İki bölmeli sistemlerde anot ve katot kısımları birbirlerinden seçici geçirimli bir membran tarafından ayrılmaktadır. Membran katot tarafına sadece pozitif iyonları geçirmektedir. Tek bölmeli sistemlerde ise arada membran yoktur, anot ve katot kısımları aynı hücre içindedir [48, 49]. Şekil 3.3’de iki bölmeli MYH sistemine örnek gösterilmiştir.



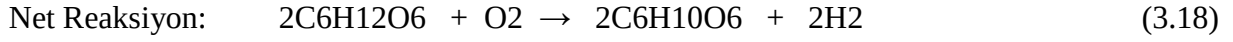
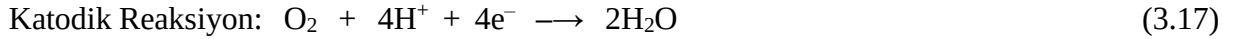
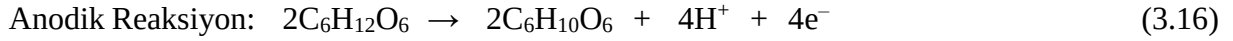
Şekil 3.3 İki bölmeli MYH'nin şematik gösterimi.

3.2.2 Enzimatik Yakıt Hücresi

EYH elektrokatalizör olarak enzimleri kullanarak organik yakıtlardan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir [50]. Diğer yakıt hücrelerinde olduğu gibi iletken elektrolit ile ayrılmış anot ve katot elektrotlarından oluşmaktadır. EYH sistemlerinde uygun redoks enzimleri seçilerek biyoanot tarafından yakıt oksitlenir. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan elektronlar bir harici devre ile biyokatoda taşınır, oluşan iyonlar ise iletken elektrolit yardımıyla biyokatot tarafına iletilerek devre tamamlanmış olur. Böylece elektrik enerjisi meydana gelir [51]. Şekil 3.4'te iletken bir polimer yardımı ile biyoanota GDH enzimi, biyokataota LAC enzimi immobilize edilerek elektrik enerjisi üretilen örnek bir EYH sisteminin şematik gösterimi ve sistemdeki reaksiyonlar verilmiştir.

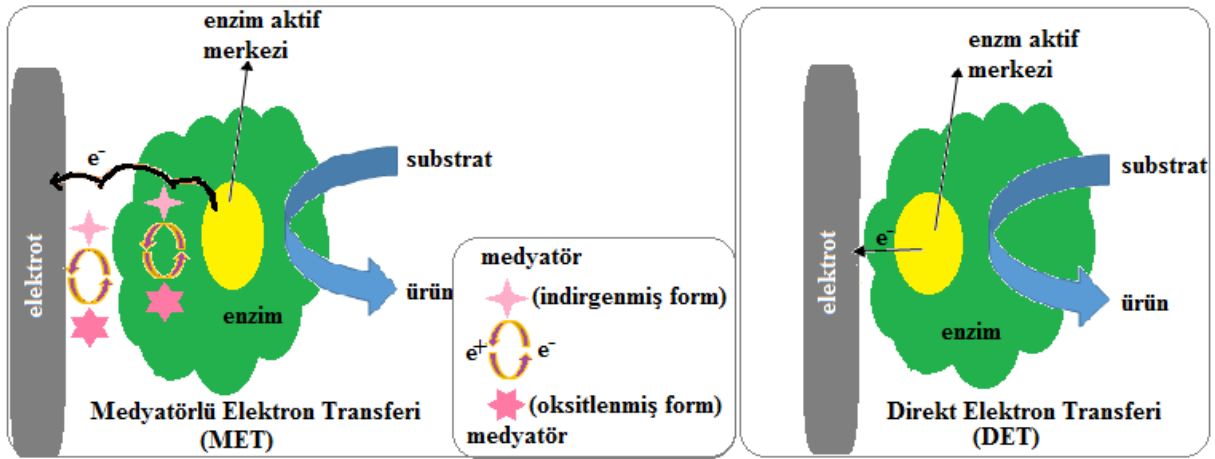


Şekil 3.4 EYH sisteminin şematik gösterimi.



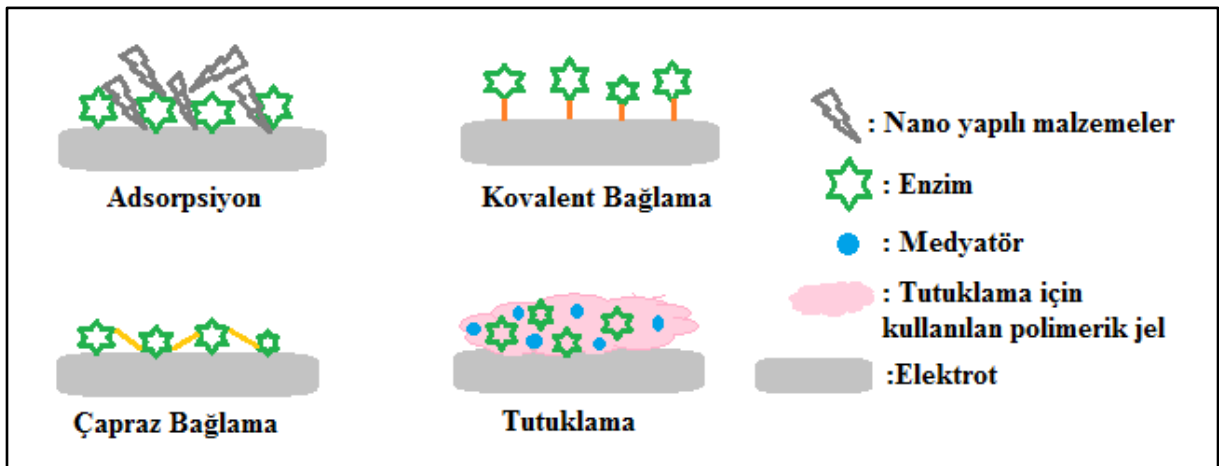
EYH sistemlerinde enzimler katalizör olarak kullanıldığından genellikle alkoller, şeker ve amin maddeleri yakıt olarak kullanılır, ancak enzimler tarafından oksitlenebilen herhangi başka bir madde de yakıt olarak kullanılabilir (özellikle atık sudaki organik kirleticiler). Böylece EYH sistemi sudaki organik atıkları enerjiye dönüştürürken bir yandan da çevre kirliliği azaltılmış olur [52]. EYH’lerde enzim kullanılması diğer yakıt hücrelerine göre büyük avantaj sağlamaktadır. Enzimlerin kullanımı diğer metal katalizörlü yakıt hücrelerine göre ekonomiktir, enzimli yakıt hücreleri daha düşük sıcaklıklarda ve pH değerlerinde çalışmaktadır. Ayrıca enzimler substratlarına karşı özgül oldukları için biyoanot ve biyokatot elektrotları arada membran olmaksızın tek bir hücre içerisinde çalışırlar bu yüzden fazla yer kaplamazlar, minyatürleştirilebilirler [53].

EYH’lerde elektrotların dizaynı çalışma performansını direkt etkilemektedir. EYH’lerde elektrik enerjisinin oluşumu elektronlara bağlı olduğu için enzim ile elektrot arasındaki elektron transferi ne kadar iyiye verim o derece yüksektir. Enzim ile elektrot arasındaki elektron transferi (ET) spesifiktir, genel olarak iki sınıfta incelenir: medyatörlü (aracılı) elektron transferi (MET) ve direkt elektron transferi (DET) [51]. Bazı redoks enzimlerinin aktif merkezi, protein kabuğunun içine derinlemesine gömülü olduğu için, enzim aktif merkezleri ile elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık nedeniyle doğrudan elektron transferine sahip olamazlar. Bu durumda medyatör adı verilen elektron transfer araçları kullanılarak enzim aktif merkezi ile elektrot arasında doğrudan elektriksel iletişim kurulabilir. Bu yapay elektron verici veya alıcı medyatörler birçok redoks enzimleriyle uyumlu bir şekilde çalışırlar. Ferrosen türevleri, benzokinon, hidrokinon ve pirolokinolin kinin GOx için en yaygın kullanılan medyatörler olarak bilinmektedir [54]. Bazı redoks enzimlerin ise aktif merkezleri ile elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık fazla olmadığından aktif merkezden elektronlar aracıya ihtiyaç duymaksızın elektrota transfer edilirler. Bu durum ise DET olarak bilinmektedir [55]. Şekil 3.5’te MET ve DET’in şematik gösterimleri verilmiştir.



Şekil 3.5 MET ve DET şematik gösterimleri.

EYH sistemlerinde enzimlerin ve araçların elektrot yüzeyine daha yakın olması ve sabitlenmesi için immobilizasyon teknikleri kullanılır. Bu immobilizasyon sayesinde enzimin stabilitesi artar, araçların ortamdaki sızması, enzimlerin ortamdaki kofaktörlerden etkilenmesini engellenir ve reaksiyonlar sonucu salınan elektronların kolayca yakalanıp elektrota aktarılması sağlanır. EYH sistemlerinde enzim ve medyatörler adsorpsiyon, kovalent bağlama, tutuklama ve çapraz bağlama teknikleriyle elektrot yüzeyine immobilize edilebilir. Şekil 3.6’da şematik olarak immobilizasyon teknikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Immobilizasyon teknikleri.

3.3 ENZİMATİK YAKIT HÜCRELERİNİN İŞLETİLMESİ

Bir EYH sistemi bir biyoanot ve bir biyokatot çalışma elektrotları, referans elektrot ve karşıt elektrot düzeneğinden oluşmaktadır. Biyoanota ve biyokatota uygun hücre potansiyeli verilerek, potansiyostat amperometrik akım-zaman programında çalıştırılır. Yakıt, sisteme eklendiğinde biyoanot enzimi ile oksidasyonu sonucu meydana gelen elektronlar uygulanan hücre potansiyeli altında biyokatot enzimine ulaşır. Biyokatot enzimi biyoanot tarafından gelen elektronları kullanarak moleküler oksijeni suya indirger. Sisteme yakıt eklendikçe bu reaksiyonlar devam eder ve elektron akışıyla devrede elektrik akımı üretilmiş olur. Sistemde üretilen güç (P) devreden geçen akım (I) miktarı ile sistemin hücre potansiyelinin ($E_{hücre}$) çarpımı ile hesaplanır. Sistemin hücre potansiyeli ($E_{hücre}$) ise katot elektrot potansiyelinden (E_{katot}) anot elektrot potansiyeli (E_{anot}) çıkarılarak hesaplanır. İlgili eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$E_{hücre} = E_{katot} - E_{anot} \quad (3.19)$$

$$P = I \times E_{hücre} \text{ (Joule Kanunu)} \quad (3.20)$$

P: Güç üretimi (Watt)

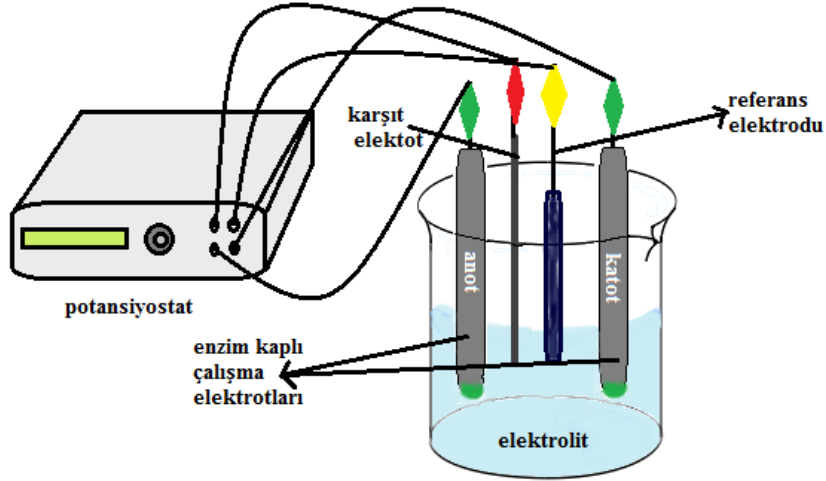
I: Devreden geçen elektrik akımı (Amper)

$E_{hücre}$: Hücre potansiyeli (Volt)

EYH sistemleri uygulamanın amacına göre kesikli veya sürekli olmak üzere iki farklı şekilde işletilirler.

3.3.1 Kesikli İşletme

EYH'lerde kesikli işletme; elektrotlar belirli hacimdeki elektrolit içine daldırılarak reaksiyonların gerçekleştiği dörtlü elektrot sistemleridir. Bu sistemlerde uygun hücre potansiyeli altında ortamda yakıt yok iken sistem çalıştırılır, akım değeri dengeye geldiğinde ortama belli aralıklarla yakıt yüklemesi yapılır. Şekil 3.7'de şematik olarak verilen EYH sisteminde enzim kaplı anot ve katot çalışma elektrotları, karşıt elektrot ve referans elektrot, elektrolit içeren hücre içerisine daldırılarak elektrik potansiyeli uygulandığını göstermektedir.



Şekil 3.7 Kesikli sistem.

Kakehi ve arkadaşları GDH enzim tabanlı DET prensibine dayalı bir EYH sistemi geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada, 100 mM potasyum fosfat tampon (PBS) çözeltisi içerisinde GDH enzim tabanlı Pt anot elektrotu ve Pt katot elektrotu daldırılarak sistem kesikli olarak işletilmiştir. GDH enzim kullanılan bu yakıt hücresinin maksimum gücü 66 nW olarak rapor edilmiştir [56]. Fujimagari ve arkadaşları gümüş nanotellerini kullanarak esnek bir glikoz biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. Biyoyakıt hücresi GOx ve ferrosen ile modifiye edilmiş gözenekli bir karbon biyoanot ve BOD ile modifiye edilmiş bir biyokatot elektrotlarından oluşmuştur. Oda sıcaklığında 100 mM glikoz içeren PBS'ye daldırılarak çalıştırılan biyoyakıt hücresinden $0.98 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu ve $0.29 \mu\text{W}$ 'lık maksimum güç elde edilmiştir [57]. Zebda ve arkadaşları geliştirmiş olduğu glikoz biyoyakıt hücresinde anot ve katot için GOx ve LAC enzimlerini çok duvarlı karbon nano tüplere (CNT) immobilize ederek biyoelektrotları meydana getirmiştir. Glukoz içeren 0.1 M PBS çözeltisinde yapılan deney sonucunda $1.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 'lık güç yoğunluğu üretilmiştir [58]. Zhao ve arkadaşları DET'e dayalı bir glukoz biyosensörü ve biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. Karbon nanodot (CND) modifiye edilmiş camı karbon (GC) elektrotlarına anot için GOx enzimi, katot için BOD enzimi immobilize edilmiştir. Biyosensör uygulaması için elde edilen sonuca göre sistem, 0-0.64 mM arasında değişen glukoz konsantrasyonlarını doğru ölçmüş, sensörden $6.1 \mu\text{A}/\text{mM}$ 'lık yüksek hassasiyet ve $1.07(\pm 0.03) \mu\text{M}$ belirleme limiti elde edilmiştir. Biyoyakıt hücresinden 4 mM glukoz içeren fosfat tamponunda $40.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'lık maksimum güç yoğunluğu üretilmiştir [59]. Babadi ve arkadaşları GC elektrot yüzeyine üç boyutlu (3D) grafen modifiye ederek biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. Araştırmacılar çalışmalarında 3D grafen sentezleyip GC biyoanot elektroduna GOx enzimini immobilize etmişlerdir. Tasarladıkları biyoyakıt hücresinden 0.4 V'de 164

mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir [60]. Neto ve arkadaşları çok duvarlı CNT ile modifiye edilmiş enzimatik, membransız etanol/O₂ biyoyakıt hücresi geliştirmiştir. Etanolün biyooksidasyonundan yararlanarak pirolokinolin kinon (PQQ) bağlı *alkol dehidrogenaz* (ADH) enzimi biyoanotta, BOD enzimi ise biyokatotta kullanılmıştır. Biyoyakıt hücresini DET ve MET mekanizmalı olarak test etmişlerdir. DET mekanizmalı uygulamada 22 mW/cm²'lik maksimum güç değeri üretilirken, ferrosen redoks polimer aracılı MET mekanizmasında ise 226 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir [61]. Aribas ve arkadaşları şeffaf ve nanoyapılı iletkenlere dayalı, membransız enzimatik biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. İndiyum kalay oksit (ITO) iletken camları elektrot olarak kullanarak biyoanot için *sellobiyoz dehidrogenaz* (CDH) enzimi, biyokatot için BOD enzimini elektrot yüzeylerine immobilize etmişlerdir. Optimize ettikleri biyoyakıt hücresinde 0.35 V potansiyelde 1.4 µW/cm²'ye kadar güç üretimi sağlandığını bildirmişlerdir [62]. Ji ve çalışma arkadaşları, biyoyakıt hücrelerinin güç üretimini artırmak için Fe₃O₄-karbon nano fiber altın parçacık içeren bir hibrit sistem kullanmıştır. Deneylerinde biyoanot için GOx, biyokatot için BOD enzimlerini kullanmışlardır. 5 mM glukoz içeren 0.1 M PBS'de çalıştırdıkları EYH sisteminde 0.68 V potansiyelde 126 µW/cm²'lik maksimum güç elde ettiklerini rapor etmişlerdir [63].

3.3.2 Sürekli İşletme

Sürekli işletmede, dörtlü elektrot sistemi bir sürekli akış hücresine bağlı olup, uygun hücre potansiyeli altında yakıt içeren çalışma ortamı bir pompa vasıtasıyla akış hücresinden sürekli olarak belirlenen hızda geçirilir. Yakıt çözeltisi isteğe bağlı olarak sirkülasyon şeklinde de sistemden geçirilebilir. Sürekli işletme modunda kesintisiz olarak enerji üretimi sağlanabilmektedir. Literatürde Desmaële ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada T-şeklinde mikro kanallı üç boyutlu mikroakışkan çipe dayalı bir biyoyakıt hücresi geliştirmiştir. Her bir mikrokanal içinde laminer akışların eşit bir şekilde dağılımı sağlanmış ve her iki kanalın da üst ve alt duvarlarında altın elektrotlar yerleştirilmiş olup anot elektrot için GOx enzimi, katot elektrot için LAC enzimi kullanmıştır. Paralel bağlı sistemde 150 µL/dak akış hızında maksimum 12.5 ± 0.05 µW net güç üretmiştir. Ayrıca ürettikleri güç ile uzak bir bilgisayara sıcaklık ölçümleri gönderen kablosuz bir sensöre elektrik enerjisi sağlayabileceklerini rapor etmişlerdir [64]. Tek kanallı bir cihaza gömülü üç EYH'den oluşan bir sistemde domuz derisinden elde edilen fizyolojik sıvıyı test eden Toit ve arkadaşları tasarladıkları EYH'lerde gözenekli altın elektrotlara anot için GOx ve katot için LAC enzimlerini immobilize etmişlerdir. Elektriksel olarak paralel bağlanan EYH'lerden 0,35 mL/dak akış hızında, 27 mM glikoz

konsantrasyonundan elde ettikleri maksimum güç yoğunluğu $2.75 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'dir [65]. Guerrero ve çalışma ekibi pirolize fotorezist film (PPF) elektrotlarını içeren, Y şekilli mikrokanal içine yerleştirilmiş bir mikroakışkan biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. Anot için GOx immobilize edilmiş ferrosenyum bazlı bir polietilenimin polimeri kullanılırken, katot için LAC immobilize edilmiş antrasen ile modifiye olmuş çok duvarlı karbon nanotüpler ve Nafion karışımı kullanmıştır. Hücreden oda sıcaklığında $70 \mu\text{L}/\text{dak}$ akış hızı altında maksimum $64 \pm 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu sağlanmıştır [66]. Mazar ve çalışma arkadaşları mikroelettrot yapımı için baskılı devre kartı kullanarak Y-şekilli mikroakışkan bir biyoyakıt hücresi geliştirmiştir. Bakır elektrot yüzeyine grafen oksit altın nanoparçacıklarını (AuNP'ler) modifiye etmiş ve enzim immobilizasyonu sağlamışlardır. Tasarladıkları sistemden 100 mM glikoz içeren PBS'de, $50 \mu\text{L}/\text{dak}$ akış hızında maksimum $36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu elde etmişlerdir [67]. Jayapiriya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CNT kaplı grafen (C-LIG) elektrotları, Y şeklindeki mikrokanallı biyoyakıt hücresinde kullanılmıştır. Anotta GOx, katotta LAC enzimi kullanılmıştır. Anot ve katot çözeltilerinde sırasıyla *p*-benzokinon (PBQ) ve ABTS gibi araçlar kullanılmıştır. Tasarladıkları mikro akışlı biyoyakıt hücresinden, 40 mM glikoz içeren 0.1 mM PBS'de, $200 \text{ mL}/\text{dak}$ akış hızında $2.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu elde etmişlerdir [68]. Villalpando ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine GOx enzimini biyoanota immobilize etmiş ve mikroakışkan yakıt hücresinde kullanmıştır. Tasarladıkları mikroakışkan yakıt hücresinden, $8.33 \mu\text{L}/\text{dak}$ akış hızında elde ettikleri maksimum güç yoğunluğu $610 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak bildirilmiştir [69]. Zebda ve arkadaşları hem laminar akış hem de enzime dayalı glikoz/ O_2 biyoyakıt hücresinin tasarımında ilk kez Y-şekilli bir mikroakışkan kanalı kullanmıştır. Deney sırasında, yakıt ve oksitleyici çözeltilerin akışları, konvektif karıştırma olmaksızın altın elektrot yüzeylerinden paralel olarak sağlanmıştır. Katot çözeltisi olarak LAC ve ABTS içeren 0.2 M sitrat tamponu kullanılırken, anot çözeltisi olarak da GOx ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ içeren 0.2 M PBS kullanılmıştır. Tasarlanan biyoyakıt hücresinden sağlanan maksimum güç yoğunluğu, $1000 \mu\text{L}/\text{dak}$ akış hızında ve 0.3 V potansiyelde $110 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'ye kadar ulaşmıştır [70]. Torrinha ve arkadaşları sıvı aktarımının parmak basıncıyla gerçekleştirildiği, entegre bir mikroakışkan biyoyakıt hücresi tasarlamıştır. Biyokatalizör desteği, Vulkan karbon siyahı süspansiyonunun vakumla filtrasyonu yoluyla üretilen esnek, kağıt benzeri elektrotlarla sağlamıştır. Çalışmada, biyoanot elektrodu için GOx, biyokatot elektrodu için BOD enzimleri kullanılmıştır. Tasarlanan biyoyakıt hücresinden 10 mM glikoz içeren 0.1 M PBS'de 0.24 V potansiyelde yaklaşık $28 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'lik bir maksimum güç yoğunluğu elde edilmiştir [71]. Kim ve arkadaşları tek kullanımlık kağıt bazlı membransız mikroakışkan bir EYH geliştirmiştir. GOx ve LAC enzimlerini CNT elektrotları yüzeyine

immobilize ederek, mikro ölçekli, Y şekilli ve çapraz akışlı EYH'ler dizayn edilmiştir. Çalışma ekibi anot ve katot çözeltisinin 5 mm genişliğinde gözenekli bir mikro kanaldan 0.5 $\mu\text{L}/\text{dak}$ akış hızında aktığını varsaymıştır. Glikoz konsantrasyonu sırasıyla Y-şekilli ve çapraz akışlı konfigürasyonlarda 100 ve 200 mM olacak şekilde sistemler işletilmiştir. Maksimum güç yoğunluğu ($104.2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) ve maksimum akım yoğunluğu ($615.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) Y-şekilli kanal konfigürasyonundan yakıt olarak 100 mM glikoz kullanıldığında elde edilmiştir [72].



BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

4.1 KİMYASALLAR

D(+) glikoz monohidrat, sodyum hidroksit (NaOH), pirol-2-karboksilik asit (Py-COOH, 99%), pirol (Py, 98%), [N-(3 Dimetilaminopropil)-N-(Etilkarbodiimid hidroklorit)](EDC), N-Hidroksisüksinimid (NHS), lityum perklorat (LiClO₄, 99%), potasyum hidroksit (KOH, ≥ 85%) ve hidroklorik asit (HCl, 36.5-38%), BOD (from Myrothecium verrucaria, 15000-65000 units/g solid (29000 units/g solid)), GDH (from Pseudomonas sp. (beyaz toz, ≥200 U/mg)) Sigma-Aldrich firmasından, sülfirik asit (H₂SO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂, %25), tetrabütilamonyum tetrafloroborat (TBAFB), asetonitril (≥99% GC grade), potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄), di potasyum hidrojen fosfat (K₂HPO₄), gluteraldehit (25%) Merck firmasından temin edilmiştir. Glikoz ve enzimlerin stok çözeltileri pH 7, 50 mM PBS ile hazırlanmıştır.

4.2 ELEKTROKİMYASAL EKİPMANLAR

Çalışmalarda CH Instruments 1040C marka potansiyostat, Shimadzu UV-1800 marka UV-spektrofotometre, CH Instruments marka sürekli akış hücresi, Waters 515 marka HPLC pompası, Eppendorf marka otomatik mikropipetler, DragonLab MS-H-S marka manyetik karıştırıcı, Denver Instrument marka hassas tartı cihazı, Inolab pH 7110 marka pH metre, Milipore Direct-Q 3 UV marka ultra saf su cihazı kullanılmıştır. Akış hücresi kendinden 2 adet altın (Ø=2 mm) çalışma elektroduna sahiptir. Kesikli sistem için kullanılan 2 adet altın çalışma elektrodu (Ø=2 mm), Pt karşıt elektrodu, Ag/AgCl referans elektrot, Ag⁰/Ag⁺ susuz referans elektrot, elektrot temizleme kitleri ve cam hücreler CH Instruments firmasından temin edilmiştir. Kesikli sistem, biyoanot voltajının tespitinde ve elektrotların yüzeyinde oluşturulan polimerik film tabakalarının difüzyon katsayılarının tespitinde kullanılmıştır.

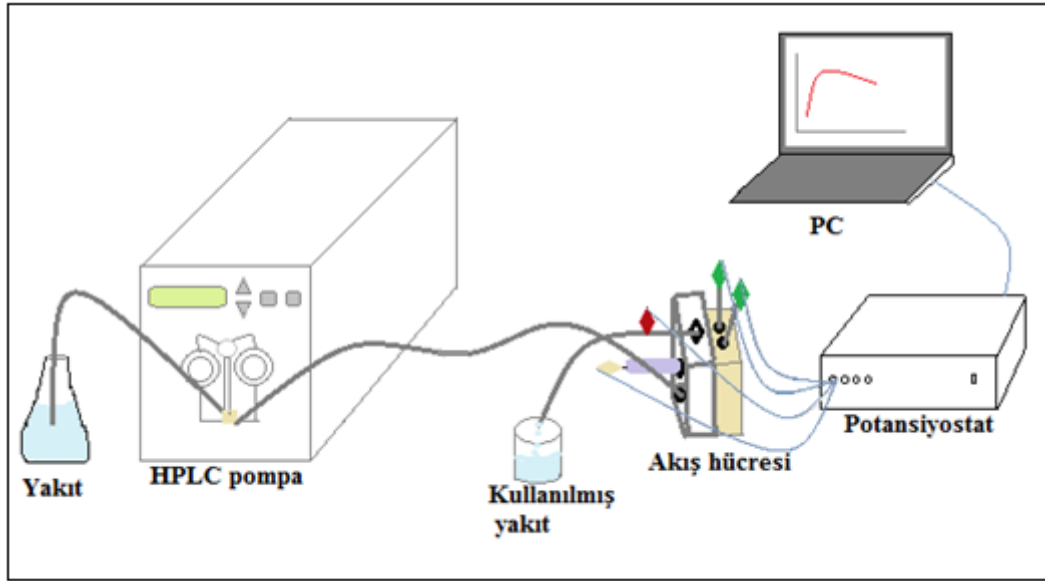
4.3 EYH SİSTEMİ ANOT VE KATODUNUN HAZIRLANIŞI

Altın çalışma elektrotlarına her deneyden önce temizlik prosedürü uygulanmıştır. Elektrotların yüzeyi sırasıyla 0.05, 0.3 ve 1 mikron boyutlarındaki alüminyum tozları ile farklı büyüklükteki zımparalardan geçirildikten sonra ultra saf su ile yıkanmıştır. Yüzeyi zımparalanan elektrotlar, saf suda hazırlanan %25'lik H_2O_2 ve 50 mM KOH karışımında 10 dakika bekletilip ultra saf su ile yıkanmıştır. Temizlenen çalışma elektrotları, Pt çubuk ve referans elektrot ($Ag/AgCl$), 50 mM KOH içeren ortama daldırılarak, -0.2 V ile -1.2 V arasında 50 mV/s tarama hızında 2 dakika dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile yüzeylerinde biriken mikron seviyede kirliliğin ve iyonların giderilmesi için temizlenmiştir. Temizlenen elektrotlar son olarak ultra saf sudan geçirilerek hazır hale getirilmiştir. Temizlenen anot ve katot yüzeyleri elektropolimerizasyon tekniği kullanılarak Poli(Py-ko-PyCOOH) polimerik filmleriyle kaplanmıştır. Hem anot hem de katot için kaplama ortamı 10 mL asetonitrilde hazırlanmış 5 mM pirol, 10 mM pirol-2-karboksilik asit ve 20 mM TBAFB'den oluşmaktadır. Kaplama ortamına altın çalışma elektrodu, Pt çubuk ve referans elektrot (Ag^0/Ag^+) daldırılarak, CV tekniği ile (-0.5) – (+1) V potansiyel aralığında anot için 25, katot için 40 segment kurgulanarak 100 mV/s tarama hızında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimerik film yüzeyindeki karboksilik grupların aktivasyonu için, 15 mM EDC ve 300 mM NHS içeren saf suya kaplanan elektrotlar daldırılmış ve oda koşullarında 2 saat bekletilmiştir. Yüzeyleri aktiveleştirilen anot ve katot, enzimin yüzeylere kimyasal olarak bağlanmasına olanak vermektedir. Kimyasal enzim immobilizasyonu için pH 7, 50 mM PBS tamponunda hazırlanmış 8 mg/mL'lik enzim çözeltilerinden, elektrodun anot tarafına 5 μ L GDH enziminden, katot tarafına 5 μ L BOD enziminden damlatılarak elektrotların yüzeyindeki sıvının oda koşullarında buharlaşması sağlanmıştır. Elektrotlar, yüzeyinde bağlanmamış enzimleri temizlemek için saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

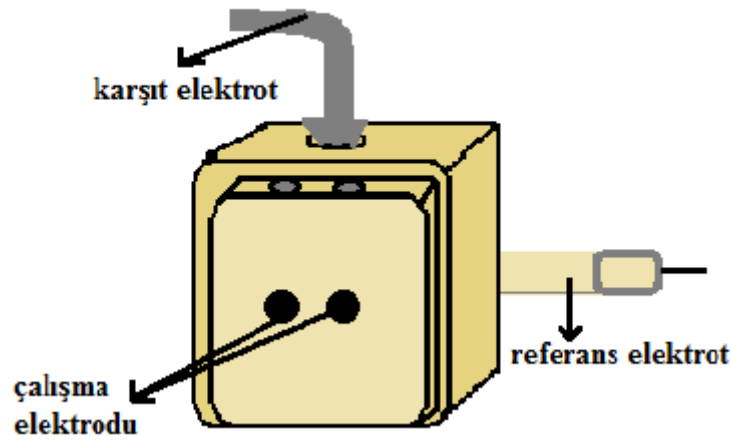
4.4. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜM

4.4.1 Sürekli Sistem

Enerji üretiminin sağlanacağı elektrokimyasal ölçümler sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Sürekli sistem, Şekil 4.1'deki gösterildiği gibi akışı sağlayan HPLC pompası, enzim immobilize edilmiş anot ve katodun bağlı bulunduğu sürekli akış hücresi, potansiyostat ve kaydedici bilgisayar elemanlarından oluşmaktadır. Sistemin sürekli akış hücresi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Sürekli sistemin şematik gösterimi.



Şekil 4.2 Akış hücresinin şematik gösterimi.

Hücreye ulaşan sürekli akışlı çözelti, çapraz akışlı bir sistemde HPLC pompası aracılığıyla EYH sisteminin önce anot tarafına, ardından katot tarafına iletilmiştir. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans elektrodu akış hücresinin arkasına monte edilirken, Pt'den yapılmış akış çıkış borusu karşıt elektrot görevi görmüştür. Akış hücresi, elektrotların ve elektrik bağlantısının entegre edildiği bir akış hücresi aparatına vida ile sıkılarak yerleştirilmiştir. Çalışma için, pompa başlangıçta pH 7, 50 mM PBS'yi 1 mL/dak akış hızında verecek şekilde ayarlanmıştır. Sürekli akış sistemi, 0.51 V'luk hücre potansiyelinde çalıştırılarak, 1 mL/dak akış hızında sistemden 50 mM PBS sirküle edilmeye başlanmış, kararlı hal/ denge akımına ulaşıldıktan sonra PBS'de hazırlanan glikoz çözeltisi sirküle edilmiştir. Glikoz sirkülasyonu sırasında üretilen akım değerleri potansiyostatta zaman karşı kaydedilmiştir.

4.4.2. Kesikli Sistem

Sürekli akışlı EYH'nin çalıştırılmasından önce, hazırlanan biyoanot ve biyokatodun difüzyon katsayılarının ve biyoanot voltajının tespit edilmesi için kesikli EYH sistemi kullanılmıştır. Kesikli EYH'de anot ve katot tarafı için 2 mm çapındaki Au elektrotlar kullanılmıştır. Elektrotlar Bölüm 4.3'te sunulduğu şekilde hazırlanmıştır. Sistem, işletme süresince biyoanot ve biyokatot ile birlikte Ag/AgCl referansı ve Pt çubuk elektrottan oluşan dörtlü elektrot sisteminin pH 7, 50 mM PBS içeren 10 mL'lik cam hücreye daldırılmasıyla çalıştırılmıştır. Potansiyostat tarafından kaydedilen akım değeri dengeye ulaştıktan sonra, cam hücreye glikoz çözeltisinden belli aralıklarla kesikli olarak eklenmiş ve her glikoz yüklemeinden üretilen akım değerleri kaydedilmiştir. Kesikli EYH sistemi Şekil 4.3'te verilmiştir.



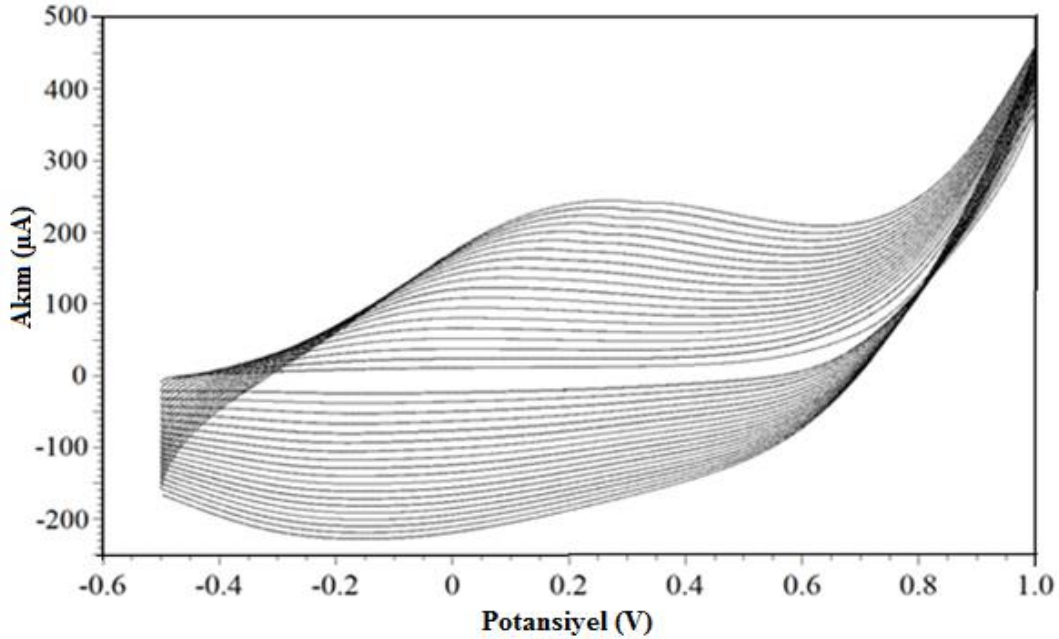
Şekil 4.3 Kesikli sistem elektrokimyasal analiz ortamı.

BÖLÜM 5

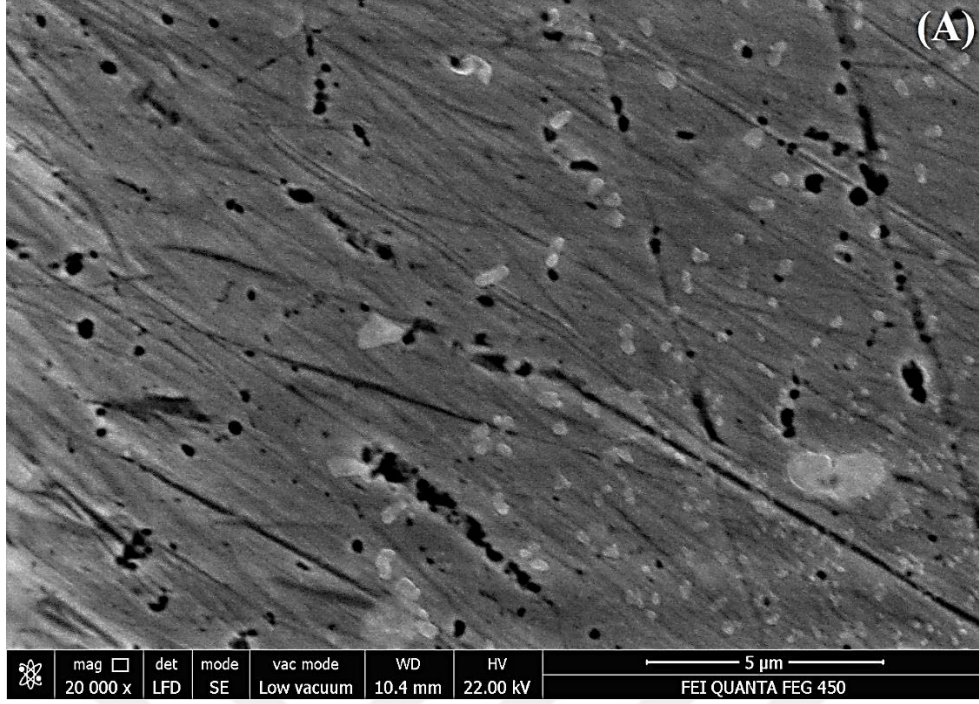
BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. BİYOELEKTROTLARIN YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Kopolimerik iletken Poli(Py-ko-PyCOOH) filmin elektropolimerizasyonu, Bölüm 4.3'te verilen prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon işleminin CV'si Şekil 5.1'de sunulmuştur. Pirel ve pirel 2-karboksilik asidin elektrooksidasyonu, geniş bir pozitif potansiyel aralığında açıkça gözlenmiştir. Döngü sayısı arttıkça akım değerlerinin arttığı CV'den açıkça görülmüştür. Tipik pirel oksidasyon CV şekli, Au elektrodu yüzeyinde iletken bir Poli(Py-ko-PyCOOH) oluştuğunu göstermiştir. Quanta FEG 450 model cihazla alınan Poli(Py-ko-PyCOOH) film kaplı GDH immobilize biyoanot ve BOD immobilize biyokatotunun taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 5.1 ve 5.2'de gösterilmiştir. Anot ve katot yüzeylerine farklı enzimlerin bağlanmasından dolayı yüzey morfolojilerinde küçük farklılıklar gözlenmiştir.

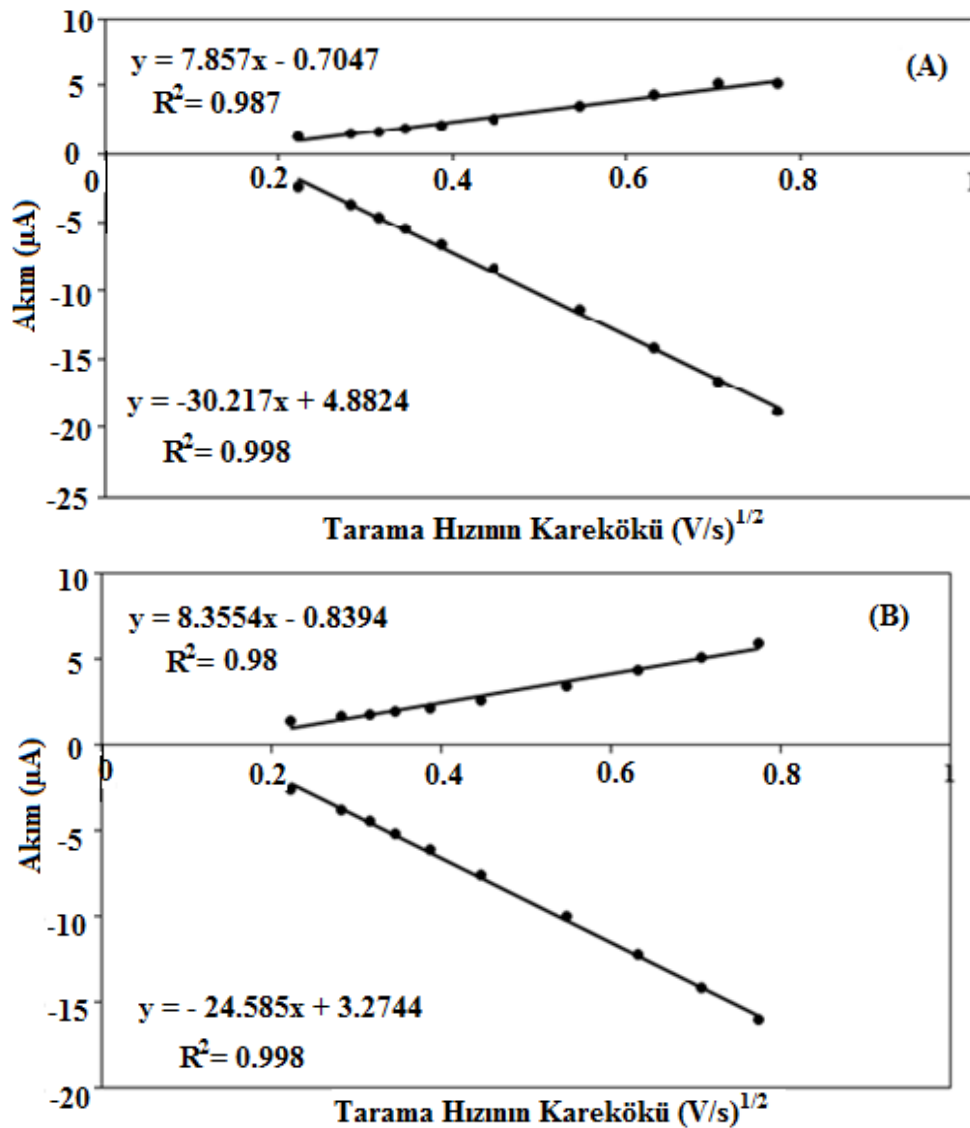


Şekil 5.1 0.1 V/s tarama hızıyla -0.5 ile +1 V'luk potansiyel aralığında elektrot yüzeyinde Poli(Py-ko-PyCOOH) filmi oluşturmak için gerçekleştirilen elektropolimerizasyon CV görüntüsü.



Şekil 5.2 GDH immobilize edilmiş (A) ve BOD immobilize edilmiş (B) Poli (Py-ko-PyCOOH) kaplı biyoelektrot yüzeylerinin 5 μm büyütme ile SEM görüntüleri.

Çalışmada hazırlanan biyoanot ve biyokatot yüzeylerinde difüzyon katsayılarını belirlemek için, kesikli sistemde 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ içeren 10 mL ultra saf suda, hem GDH hem de BOD immobilize Poli(Py-ko-PyCOOH) biyoelektrotların -1 ile +1 V arasında değişen potansiyel aralığında tarama hızları değiştirilerek (0.05'ten 0.6 V/s'ye kadar) CV grafikleri çekilmiştir. CV'lerden elde edilen anodik ve katodik akımların artan tarama hızı ile orantılı olarak arttığı görülmüş ve Fe^{+3} için anodik ve katodik akımların pikleri açıkça gözlenmiştir (gösterilmemiştir). Bu sonuç, redoks reaksiyonunun geri dönüşümlü olduğunu göstermiştir. Biyoanot ve biyokatodun her CV'sinden elde edilen bu pik akım değerleri, tarama hızının kareköküne karşı çizilerek her iki elektrot için doğrusal grafikler Şekil 5.3' de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Farklı tarama hızlarında çekilen biyoanot (A) ve biyokatot (B) CV'lerinden elde edilen redoks akımlarının pik değerlerinin farklı tarama hızlarının karekök değerlerine karşı gösterimi.

Hem biyoanot hem de biyokatot için difüzyon katsayısının hesabında kullanılan Randles-Sevcik formülü eşitlik 5.1’de verilmiştir.

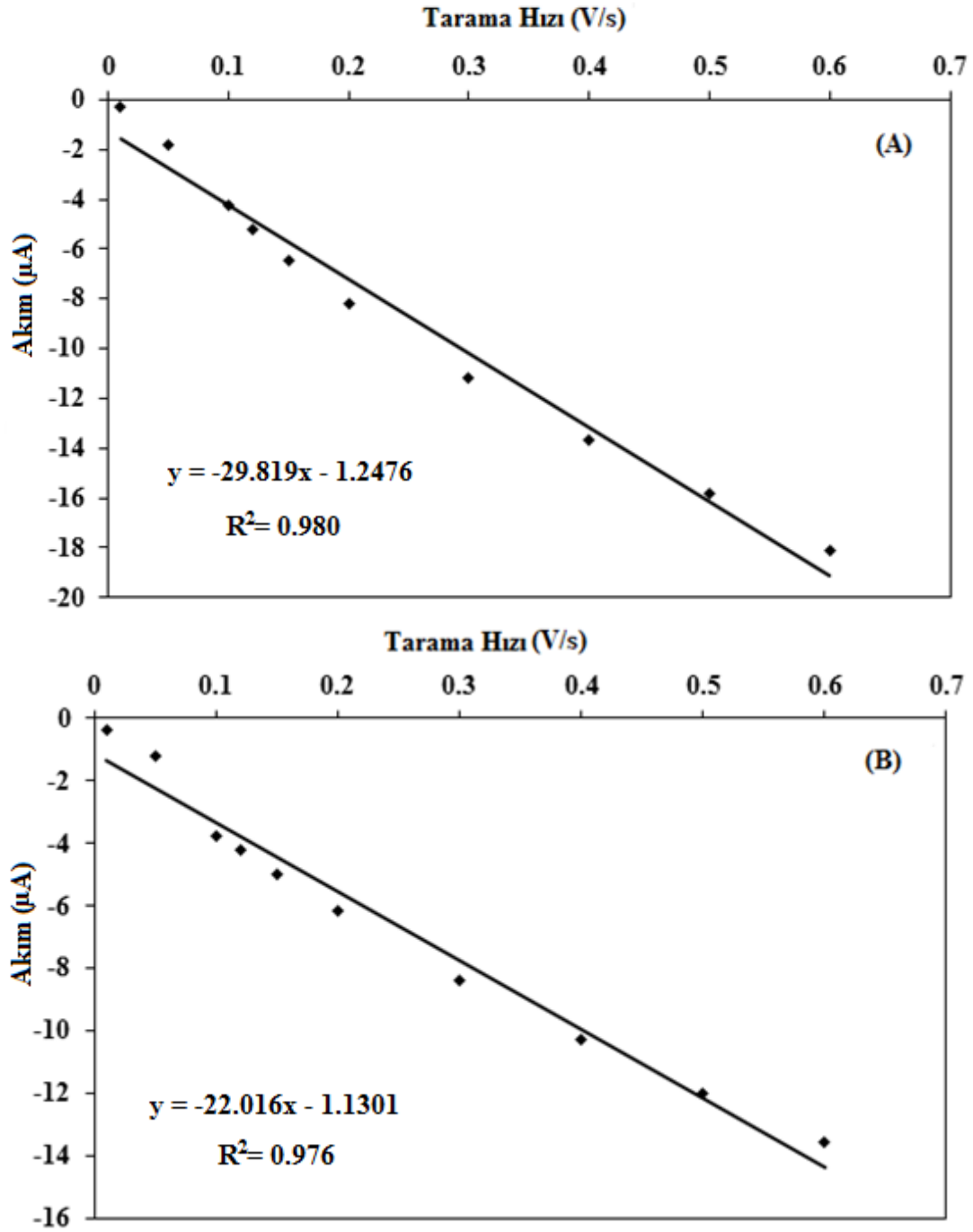
$$I_p = (2.69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (5.1)$$

Burada I_p tepe akımı (A), v tarama hızı (V/s), C analit konsantrasyonu (mol/cm³), D difüzyon katsayısı (cm²/s), A elektrot yüzey alanı (cm²) ve n elektron sayısıdır. Demir iyonu için redüksiyon (DFe) ve oksidasyon (DFe⁺) difüzyon katsayıları sırasıyla biyoanotta 8.97×10^{-9} cm²/s ve 1.26×10^{-7} cm²/s, biyokatotta 8.97×10^{-9} cm²/s ve 5.61×10^{-8} cm²/s olarak hesaplanmıştır. Yapılan bir çalışmada, Ru(NH₃)₆³⁺ aracılı polipirrol (PPy) kaplı farklı elektrot yüzeyleri için difüzyon katsayılarının 5.2×10^{-8} cm²/s ve 5.8×10^{-8} cm²/s olarak hesaplandığı rapor edilmiştir [73]. Elektrokimyasal polimerizasyonda iletkenliği iyileştirmek için 1,4-naptakinon sülfonik asit kullanılarak fenazin-2,3-diimino'nun (pirol-2-il)’in kullanıldığı bir araştırmada difüzyon katsayısı değerleri hem redüksiyon hem de oksidasyon için 4.62×10^{-7} cm²/s olarak belirlenmiştir [74]. Bir başka çalışmada ise PPy film kaplı elektrot için difüzyon katsayıları sırasıyla 1.2×10^{-9} cm²/s ve 2.3×10^{-10} cm²/s olarak hesaplanmıştır [75]. Tez kapsamında hazırlanan enzim immobilize edilmiş Poli(Py-ko-PyCOOH) biyoelektrotların difüzyon katsayılarının önceki çalışmalara göre yeterli iletkenlik sağladığı sonucuna varılmıştır. Anodik ve katodik akımların pik yaptığı potansiyel değerleri arasındaki fark (ΔE_p), her iki elektrot için yaklaşık 59 mV olduğundan, her iki elektrodun elektron transfer özelliğinin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2 İMMOBİLİZE EDİLMİŞ GDH VE BOD ENZİMLERİNİN ELEKTROAKTİF MİKTARININ TESPİTİ

Bir elektrot yüzeyindeki toplam immobilize enzim miktarından ziyade, immobilize edilen miktarın ne kadarının elektroaktivite gösterebildiği, elektrodun akım üretme kapasitesi için oldukça önemlidir. Elektroaktif enzim miktarı CV tekniği ve Faraday kanunu kullanılarak deneysel olarak belirlenebilmektedir. Bu amaçla, GDH ve BOD immobilize edilmiş Poli (Py-ko-PyCOOH) film kaplı biyoelektrotlar için -1 ile +1 V arasındaki potansiyellerde, 0.01 ile 0.6 V/s arasında değişen tarama hızlarında pH 7, 50 mM PBS içinde kesikli sisteminde CV çalışmaları yapılmıştır. Biyoanot ve biyokatodun anodik ve katodik akımları artan tarama hızı ile artmıştır. Biyoanot ve biyokatodun her bir tarama hızındaki CV’sinden elde edilen akım

değerleri tarama hızına karşı çizilerek, her iki elektrot için elde edilen grafikler Şekil 5.4'de verilmiştir.



Şekil 5.4 Farklı tarama hızlarında biyoanot (A) ve biyokatot (B) CV'lerinden elde edilen akım değerleri.

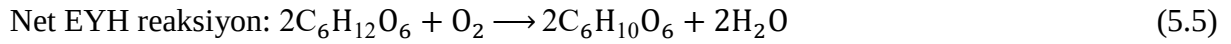
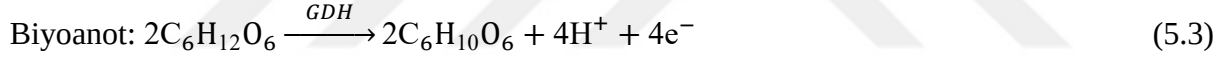
Biyoelektrot yüzeylerinde GDH ve BOD enzimlerinin elektroaktivite gösterebildiği konsantrasyonları Faraday yasası ile hesaplanmıştır. İlgili formül eşitlik 5.2'de verilmiştir [76].

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (5.2)$$

Burada I_p tepe akımı, v tarama hızı, A elektrot yüzey alanı, n elektron sayısı, Γ elektroaktif yüzey konsantrasyonu, F Faraday sabiti, R hız sabiti ve T sıcaklıktır. Sırasıyla $v=0.5$ V/s, $n=2$, $A = 0.0314$ cm², $F = 96485$ C/mol, $R = 8.314$ J/K mol, $T = 298.15$ K ve GDH ve BOD immobilize Poli(Py-ko-PyCOOH)biyoelektrotları için $I_{p(GDH)}=1.6 \times 10^{-5}$ A, $I_{p(BOD)}=1.1 \times 10^{-5}$ A (0.5 V/s'lik tarama hızındaki değerler) olduğu dikkate alınarak hesaplama yapılmıştır. Biyoelektrotlar üzerindeki elektroaktif GDH ve BOD miktarları sırasıyla 0.86 ve 0.35 µg olarak hesaplanmıştır.

5.3 BİYOANOT VOLTAJININ BELİRLENMESİ

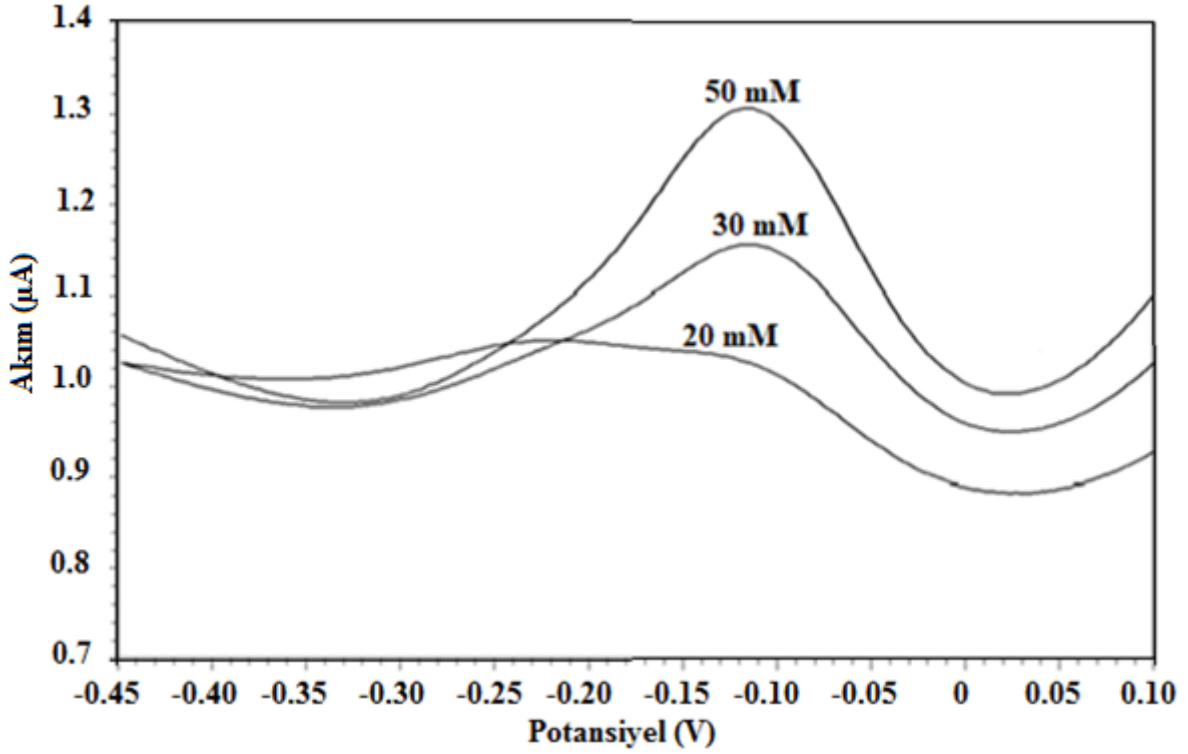
EYH sisteminde yakıt (glukoz) varlığında enzimatik reaksiyonlar aşağıdaki biyokimyasal reaksiyonlara göre gerçekleşir:



Sistemde, biyoanottan biyokatoda elektron akışı sağlamak için, EYH'nin her iki tarafına uygun bir potansiyel uygulanmaktadır. Reaksiyon, EYH'nin performansını doğrudan etkileyen biyoanot tarafından başlar. Glukoz, uygun bir potansiyel altında biyoanot enzimi GDH tarafından glukonolaktona oksitlenir ve bu biyokimyasal reaksiyon sonucunda elektronlar serbest bırakılır (eşitlik 5.3). Serbest bırakılan elektronlar, uygulanan biyoanot potansiyelinin itici gücü nedeniyle sırasıyla enzimden polimere, ardından biyoanot elektrot materyaline ve harici devreden de biyokatot tarafına çekilir. Serbest bırakılan elektronlar, uygulanan biyokatot potansiyeliyle birlikte biyokatot tarafından yakalanır ve ardından biyokatot yüzeyindeki Poli(Py-ko-PyCOOH) zincirine aktarılır. Biyokatot enzimi BOD, aktarılan bu elektronları kullanarak, işletme ortamındaki moleküler oksijeni suya indirger (eşitlik 5.4). Katot potansiyelinden anot potansiyelinin çıkarılmasıyla hesaplanan hücre potansiyeli altında

biyokatoda doğru yolalan elektronlar, biyokatot tarafında elektrik akımı olarak kendini göstermektedir. Net EYH reaksiyonu eşitlik 5.5'te gösterilmiştir.

Biyoanot tarafındaki biyokimyasal reaksiyonların yüksek verimliliği, EYH sisteminin performansını doğrudan etkiler, çünkü katot tarafındaki oksijen indirgemesi büyük ölçüde anottan yakalanan elektronlara bağlıdır. Bu nedenle, en yüksek EYH performansını elde etmek için uygun bir anot potansiyeli belirlenmelidir. Bu amaçla, glikozun kesin oksidasyon potansiyelini belirlemek için DPV tekniği ile deneyler yapılmıştır. DPV tekniği, faradaik olmayan akımın azalması için zaman tanır ve bu nedenle, küçük miktarlarda yüzeye bağlı moleküller izlenirken hassasiyet önemli ölçüde artar [77-79]. Deneylerde DPV parametreleri, uygun sinyalleri almak için +0.002 V'luk voltaj artışında, +0.1 V genlikte, 0.06 s darbe genişliğinde, 0.75 s darbe periyodunda ve uygulanan potansiyel değeri -1 V ve +1 V aralığında ayarlanmıştır. DPV deneyleri, sırasıyla 20, 30 ve 50 mM glikoz içeren pH 7, 50 mM PBS ortamlarında (destek elektrolit olarak kullanılan 0.7 mg/mL LiClO₄ içerir) gerçekleştirilmiş ve her ortamda biyoanotta kaydedilen DPV grafiği Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekil 5.5'deki DPV grafiklerinde gözlenen akımların glikoz konsantrasyonları ile orantılı olarak anot tarafında -0.15 V'de pik yaparak arttığı gözlenmiştir. Bir araştırma makalesinde, EYH'nin biyoanot tarafı için osmiyum redoks polimeri [Os (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin)₂ (PVI)₁₀Cl]⁺ modifiye edilmiş farklı FAD bağımlı GDH'lar kullanılmış ve anoda uygulanan potansiyel +0.17 V olarak rapor edilmiştir [80]. Başka bir araştırma makalesinde, altın bağlayıcı peptit ile birleştirilmiş FAD'a bağlı GDH kullanılarak glikoz biyoalgılama sistemi yapılmış ve kronoamperometrik teknikle glikoz tayini için sistem -0.2 V'ta çalıştırılmıştır [81]. Literatür sonuçları incelendiğinde GDH enzimi tabanlı biyoanot içeren EYH'lerin anot potansiyelinin deneysel koşullara ve elektrot yüzeyleri üzerine kaplanan biyofilm tabakalarının yapısına bağlı olarak değiştiği anlaşılmaktadır. Katot enzimi olan BOD için teorik oksijen indirgeme potansiyeli +0.36 V olarak bildirilmiştir [82]. Başka bir raporda BOD'nin redoks potansiyelinin +0.3 V'un üzerinde olduğu rapor edilmiştir [83]. Bölümümüzde yapılan önceki EYH çalışmalarında, farklı tasarımlarla oluşturulan BOD immobilize edilmiş biyokatotların potansiyeli optimize edilmiş ve maksimum güç üretimi için bu potansiyel değerinin +0.36 V olması gerektiği tespit edilmiştir [84-87]. Bu nedenle, tez kapsamında tasarlanan EYH'nin BOD immobilize biyokatot tarafı için +0.36 V'luk çalışma potansiyeli kullanılmıştır.

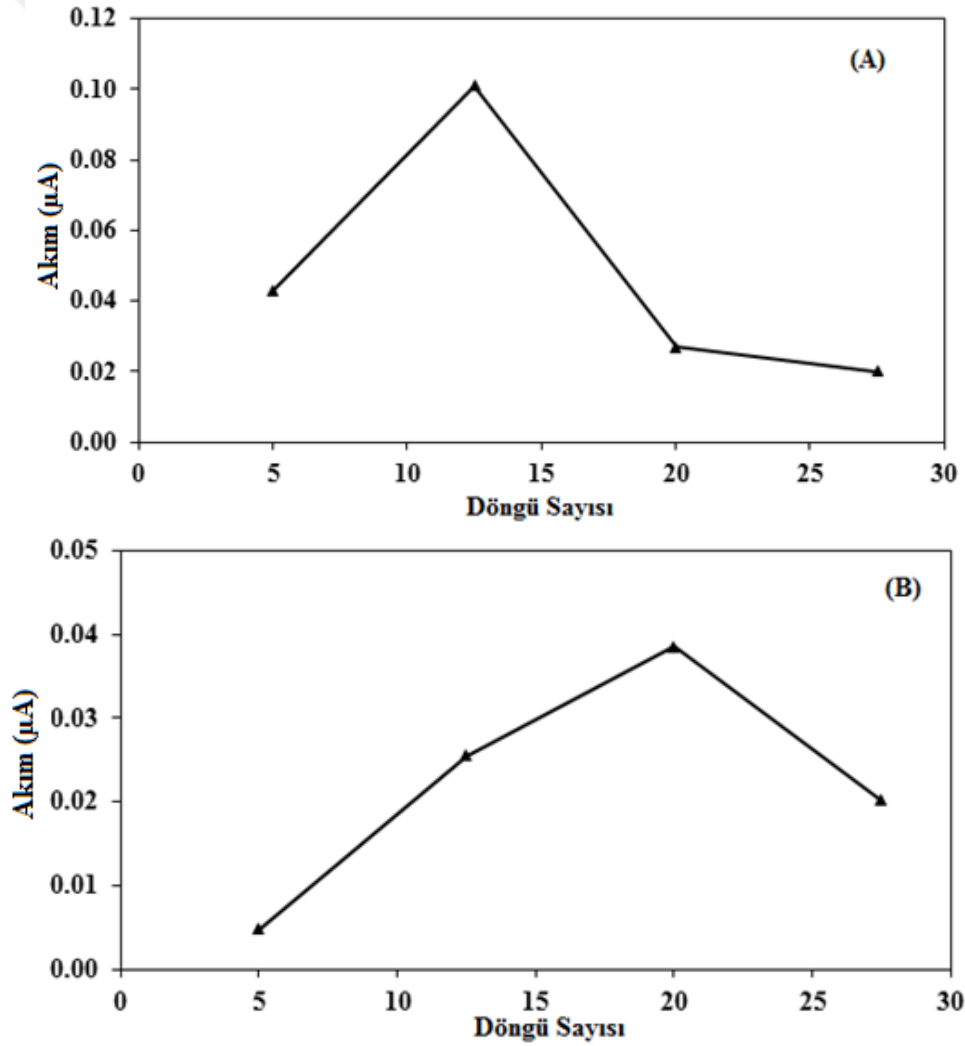


Şekil 5.5 GDH immobilize edilmiş Poli(Py- ko- PyCOOH) biyoanodunun 20, 30 ve 50 mM glikoz çözeltisinden elde edilen DPV grafikleri.

5.4 BİYOELEKTROTLARDA POLİ(Py-ko-PyCOOH) FİLM YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ

Biyolojik yakıt hücrelerinin elektrot yüzeylerindeki polimer film yoğunluğunun artırılması bir difüzyon bariyeri oluşturarak amperometrik sinyalde düşüşe neden olabilir. Bu durum, enzimden elektroda elektron taşıma mekanizması üzerinde bir engelleme etkisi oluşturmaktadır [85]. Bunun tam aksine, yüzeyde artan polimer yoğunluğu, EYH'yi daha güçlü hale getiren daha yüksek miktarlarda enzimin immobilizasyonu için geniş bir yüzey alanı sağlamaktadır [86]. Polimerik film yoğunluğunun artışıdaki yukarıda sayılan avantaj ve dezavantajlar düşünüldüğünde, EYH'den maksimum performans elde etmek için hem biyoanot hem de biyokatot tarafındaki polimerik film yoğunluğunun optimize edilmesi gerekmektedir. Deneylerde, kopolimer sentezleme adımında, enzim immobilizasyon kapasitesini arttırmak amacıyla, fonksiyonel karboksilik asit grubu aracılığıyla kimyasal enzim immobilizasyonunu sağlayan pirol-2-karboksilik asit monomer miktarı, pirol monomer miktarının iki katı kadar kullanılmıştır. EYH elektrotlarının yüzeyinde, CV tekniği ile elektropolimerizasyon döngü sayısını arttırmak suretiyle (5-12.5-20-27.5 döngü) farklı film yoğunluklarında Poli(Py-ko-

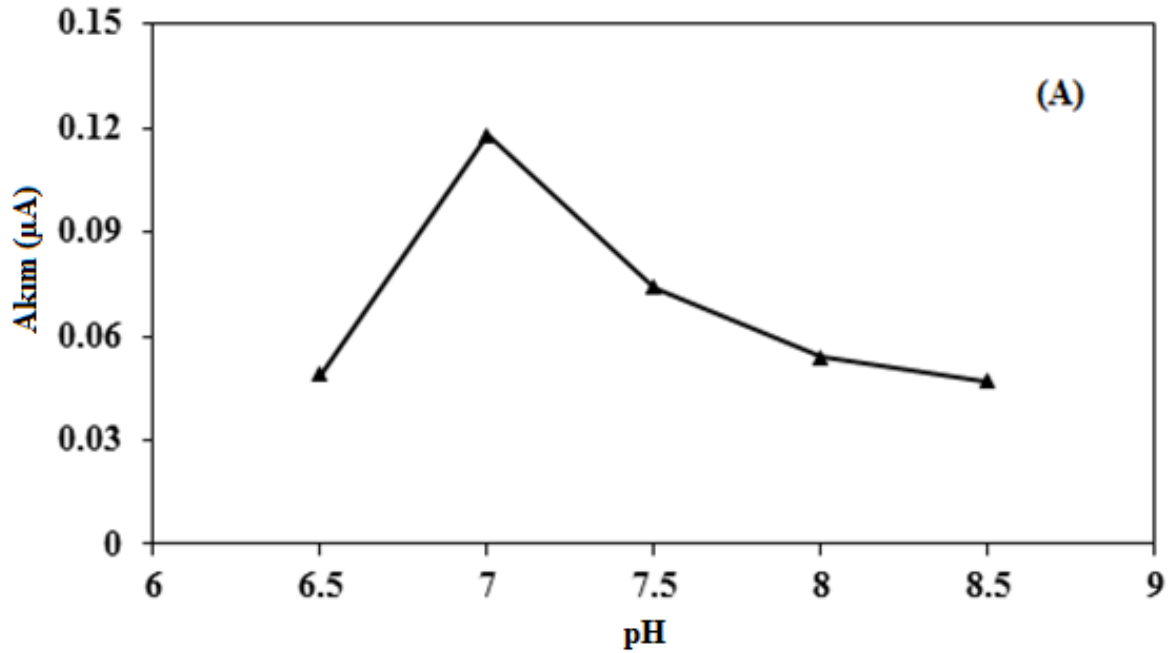
PyCOOH) filmler kaplanmıştır. Farklı polimer miktarları ile hazırlanan çok sayıda EYH sistemi, pH 7, 50 mM PBS (0.7 mg/mL LiClO₄ içeren) içinde hazırlanan 200 mM glikozun, 0.51 V hücre potansiyeli altında 1 mL/dak akış hızında sistemden geçirilmesiyle çalıştırılmıştır. Farklı döngü sayılarında kaplanmış EYH'lerin biyoanotlarından ve biyokatotlarından elde edilen akımlar Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.6'dan, sürekli akışlı EYH sisteminden maksimum akımların biyoanot için 12.5 ve biyokatot için 20 olan elektropolimerizasyon döngü sayılarından elde edildiği açıkça görülmüştür. Sonuçlar, biyoanodik ve biyokatodik akımların sırasıyla 12.5 ve 20 döngü sayısına kadar arttığını ve ardından döngü sayısının artmasının akım sinyalinin düşmesine yol açtığını göstermiştir. Bu sonuç, biyoelektrot yüzeylerindeki aşırı miktardaki polimerin, elektrot yüzeyine doğru gerçekleşen yakıt difüzyonuna bir engel oluşturduğuna ve buna bağlı olarak yüzeyde elektron transferinin yetersizleşmesine bağlanabilir.

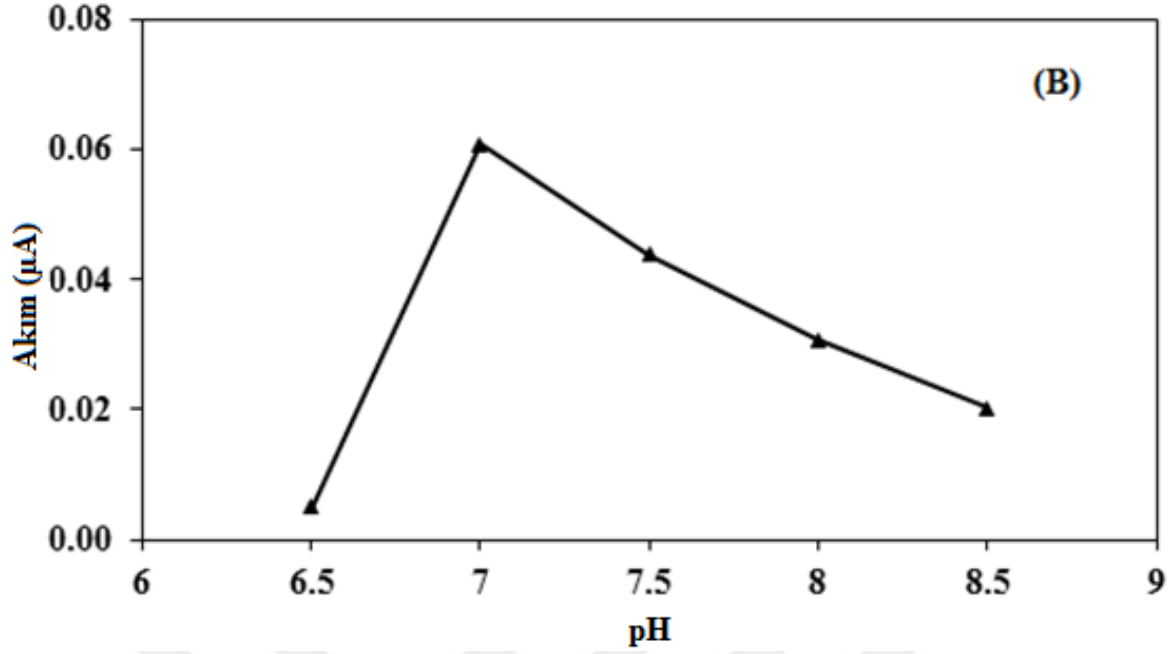


Şekil 5.6 Farklı polimer yoğunluklarıyla kaplanmış biyoanodik (A) ve biyokatodik (B) akım grafikleri.

5.5 pH VE AKIŞ HIZININ EYH PERFORMANSINA ETKİSİ

Biyoanot ve biyokatot enzimleri, iki elektrodun da birbirinden farklı ortamda kullanılmasını sağlayan bir membran olmaksızın, aynı ortamda katalitik aktivite gösterdiğinden, EYH sistem performansı açısından her iki enzimin de aynı çalışma ortamında yüksek aktivite gösterebildiği optimum bir pH değeri belirlenmelidir. Çalışmada bu amaçla, sürekli akışlı EYH sistemi, 6.5-7-7.5-8 ve 8.5 farklı pH değerlerinde 0.7 mg/mL LiClO₄ içeren PBS’de çözölmüş 200 mM glikoz ile ayrı ayrı 0.51 V hücre potansiyelinde, 1 mL/dak akış hızında çalıştırılmıştır. Her pH’da biyoanot ve biyokatot taraflarından üretilen akımlar Şekil 5.7’de verilmiştir. EYH’nin hem biyoanodu hem de biyokatodundan elde edilen akımlar pH 6.5’ten 7’ye çıkarıldığında artmış, daha sonra pH 8.5’e kadar kademeli olarak azalmıştır. İlgili çalışmalarda hem GDH hem de BOD enzimleri için benzer sonuçlar pH 7 civarında rapor edilmiştir [88-91, 84]. Hem biyoanotta hem de biyokatotta maksimum akım pH 7’de gözlemlendiğinden, tasarlanan sürekli akış EYH için optimum pH değeri 7 olacak şekilde seçilmiştir.

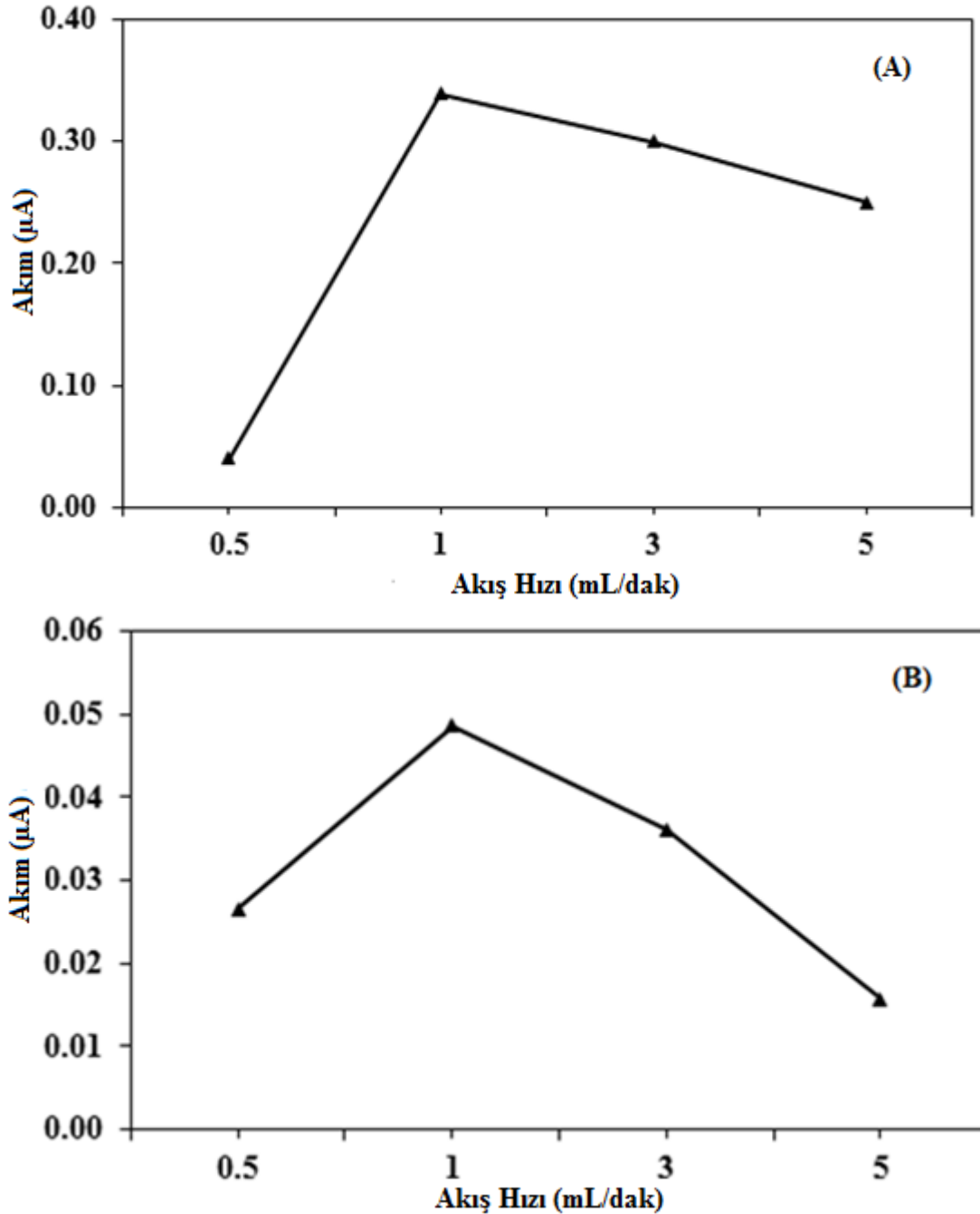




Şekil 5.7 pH'ın biyoanot (A) ve biyokatot (B) akımlarına etkisi.

Sürekli EYH sisteminde, akış hızı, biyoanot enzimi GDH tarafından glikozun tamamen oksitlenmesine izin verecek şekilde, biyokatot enzimi BOD tarafından açığa çıkan elektronlarla oksijenin suya indirgenmesine olanak tanıyacak şekilde ayarlanmalıdır. Yüksek akış hızları, artan türbülans nedeniyle bioelektrot yüzeylerinin ulaşılması zor bölgelerine daha iyi substrat difüzyonu sağlayabilir [92]. Bununla birlikte, akış hızındaki üstel artışlar yakıt ve biyokatalizör arasında meydana gelen enzimatik reaksiyonu engelleyebileceğinden sistem performansı düşer. Bu nedenlerle sürekli akışlı bir EYH sisteminde akış hızının iyi ayarlanması gerekir. Akış hızının EYH performansı üzerindeki etkisi, 0.51 V hücre potansiyelinde 200 mM glikoz sirkülasyonu ile 0.5 ile 5 mL/dak arasında artan akış hızlarında incelenmiştir. Akış hızının bir fonksiyonu olarak biyoanot ve biyokatottan üretilen akım değerleri Şekil 5.8'de verilmiştir. Akım değerlerinin sürekli akışlı EYH'nin her iki elektrotunda 1 mL/dak akış hızına kadar arttığı ve ardından 5 mL/dak'lık akış hızına kadar azaldığı görülmüştür. Akış hücresindeki artan akış hızı ile, enzimatik reaksiyon için glikozun tutulma süresi kısaltmaya başlamış, bu da doğrudan biyoanodik akımların ve dolayısıyla da biyokatodik akımların düşmesine neden olmuştur. Şekil 5.8'den EYH sisteminin maksimum akımın gözlemlendiği 1 mL/dak akış hızına kadar difüzyon kuvvetlerinin kontrolü altında olduğu açıkça görülmektedir. Akış hızı 0.5'ten 1 mL/dak'ya yükseltilerek substrat difüzyonu önemli ölçüde artmıştır. Daha sonra akış hızı 1 mL/dak'den fazla olduğunda, özellikle anotta akım değerlerindeki düşüşlerin nispeten daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, substrat difüzyonunun 1 mL/dak akış hızında maksimuma ulaştığını

göstermektedir. Yüksek akış hızlarında hem biyoanot hem de biyokatottaki akımların azalmasının nedeni ise, yakıtın hücredeki yetersiz kalış süresine bağlanabilir. Bu sonuca göre, deneylerde EYH sistemini en iyi performansta çalıştırmak için substrat difüzyonunun maksimum olduğu 1 mL/dak akış hızı seçilmiştir. Benzer bir çalışmada, bir grup araştırmacı tarafından *malat dehidrojenaz*-LAC ve ADH-LAC bazlı sürekli akışlı biyoyakıt hücreleri tasarlanmış ve tasarlanan EYH'ler 0.584 V ve 0.618 V'luk açık devre potansiyelinde işletilerek optimum akış hızının 3 mL/dak olduğu tespit edilmiştir [93].



Şekil 5.8 Akış hızının biyoanot (A) ve biyokatot (B) akımlarına etkisi.

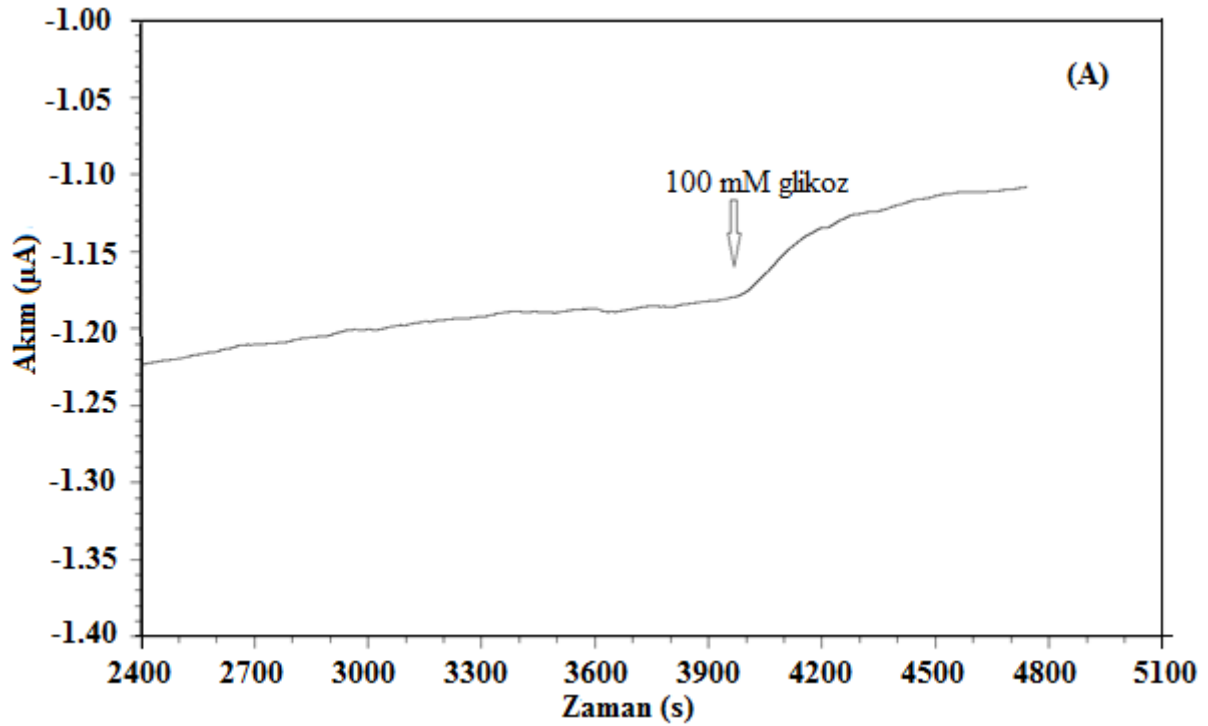
5.6 SÜREKLİ AKIŞLI EYH PERFORMANSI

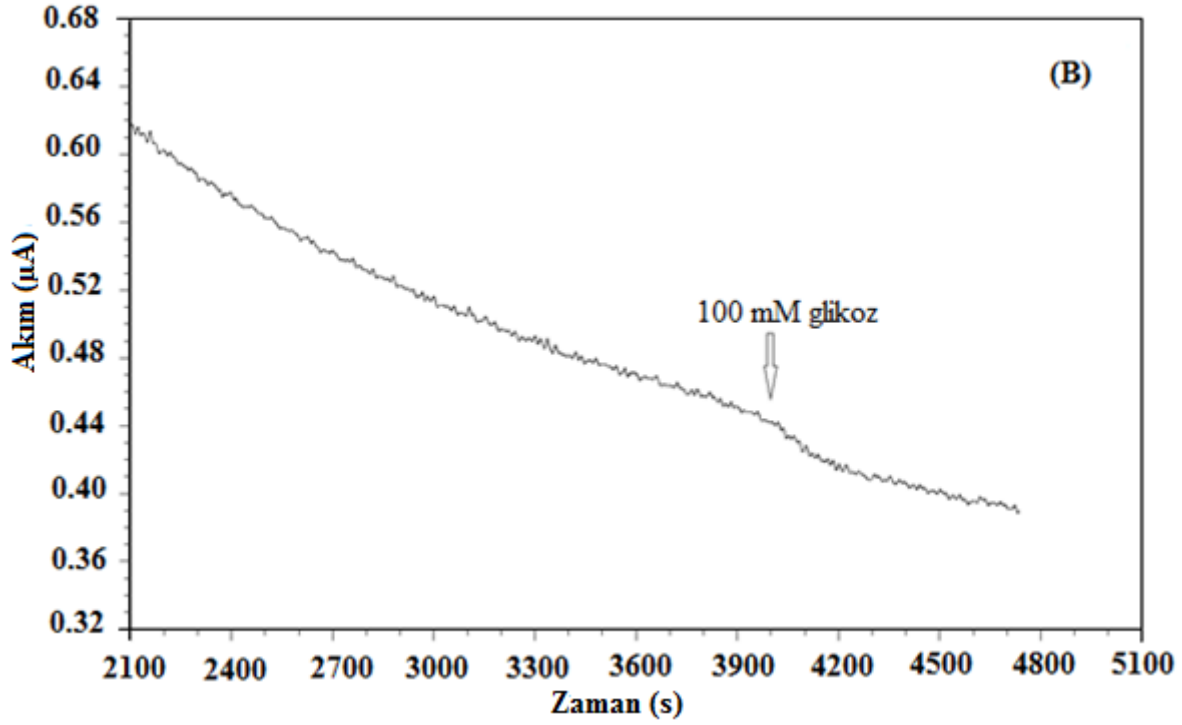
Biyoyakıt hücrelerinde amaç, daha iyi hücre tasarımı ve elektrik akımının tasarlanan sistemden daha kolay akmasını sağlayan, genel dirençleri azaltabilen prototiplerin hazırlanmasıdır [93]. Biyokatot tarafına akan elektronlar, bir biyoyakıt hücresinin elektrik üretme kapasitesini belirler. Bu nedenle, biyokatot performansı genel biyoyakıt hücre performansının belirleyici faktördür [95]. Biyokatot ve biyoanot arasındaki termodinamik potansiyel farkı, hücre potansiyelini ifade eder (eşitlik 3.19). Termodinamik potansiyelin maksimuma çıkarılması daha iyi biyoyakıt hücre performansı sağlamaktadır [94]. Bir biyoyakıt hücresinin güç yoğunluğu, hücre potansiyelinin ve sistemden üretilen akım yoğunluğunun bir ölçüsü olarak tanımlanır [96]. İlgili formül eşitlik 3.20’de verilmiştir. Bir biyoyakıt hücresinin elektrik enerjisi üretim performansı, eşitlik 3.19 ve 3.20’de açıklanan formüller kullanılarak kolayca hesaplanabilir.

Optimize edilmiş sürekli akışlı EYH sistemi, sistemden tampon çözelti geçirilerek çalıştırılmış ve kararlı hal/denge akımlarına ulaşılan kadar beklenmiştir. Ardından sistem, 0.51 V’luk hücre potansiyeli altında 1 mL/dak akış hızında, 100 mM glikoz sirkülasyonu yapılarak çalıştırılmıştır. Yakıt olarak glikozu kullanan sistemin biyoanodik ve biyokatodik akım-zaman grafikleri sırasıyla Şekil 5.9A Şekil 5.9B’de verilmiştir. Grafiklerden elde edilen akım değişimleri, ilgili formülde yerine konularak 100 mM glikozdan elde edilen maksimum güç yoğunluğu, 10 dakikalık çalışma süresi boyunca 0.36 $\mu\text{W}/\text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. EYH sistemlerinde doğrudan elektron transferinin zor olduğu durumlarda, gücü artırmak için genellikle çok çeşitli elektron aracıları (medyatörler) kullanılmaktadır. Fakat, bu sistemler daha pahalıdır ve karbon nanotüpler, iyonik sıvı, osmiyum redoks polimerleri, titanyum tabanlı filmler ve metal nanoparçacıklar katkılı kopolimerler vb. dahil olmak üzere karmaşık yapılara sahiptirler. Yapılan bir çalışmada, güç yoğunluğu, çeşitli medyatörlerle birleştirilmiş EYH’ler için 5-10 $\mu\text{W}/\text{cm}$ aralığındadır [97-99]. Örneğin, son yıllarda mükemmel sinyaller elde etmek için yaygın olarak kullanılan bir malzeme olan osmiyum içeren GOx-LAC EYH sistemi için 0.24 V’luk bir hücre potansiyelinde 0.11-0.17 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ’lik bir güç yoğunluğu aralığı rapor edilmiştir [100]. Bu çalışmaya benzer şekilde GDH ile tasarlanan bir EYH biyokatotu, 20 mM glikozdan 64 nW/cm²’lik güç yoğunluğu üretmiştir [101]. Medyatörsüz ve glikoz ile beslenen minyatür bir EYH’den akış ile ilk sürekli enerji üretimi 2015 yılında rapor edilmiştir. Yayınlanan çalışmada, yüksek gözenekli Au (hPG) yüzeylerde anodik enzim olarak GOx ve katodik enzim olarak LAC’ın immobilizasyonu sağlanarak tek kanallı ve iki paralel kanallı iki farklı sürekli akışlı EYH tasarımı incelenmiştir. hPG’nin, köpük benzeri morfoloji, yüksek

iletkenlik, geniş yüzey alanı, üç boyutlu açık gözeneklilik ve biyouyumluluk sağlayabilme özelliklerinden dolayı, enzim immobilizasyonu için ideal bir destek olduğu belirtilmiştir. Bu iki sürekli akışlı EYH'den, işletmenin ilk 24 saati boyunca elde edilen maksimum güç üretimi, 0.35 mL/dak akış hızında yaklaşık 0.8 μ W olarak rapor edilmiştir [102].

Sürekli akışlı bir EYH'de, omik düşüşü en aza indirmek için kullanılan bir membran olmaksızın uygulanan akış hızları içinde biyoanot ve biyokatotta elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bu durum akım yoğunluğunu maksimize etmektedir [103]. Sürekli akış EYH'nin bir diğer avantajı, yakıtın elektrot yüzey alanının büyük bir kısmıyla temas edebilmesidir [104]. Bu avantajlar, sürekli akışlı EYH'lerin yakın gelecekte mini/mikro cihazlara güç sağlayabileceğini göstermektedir. Çalışmamızda, herhangi bir medyatör kullanmadan nanogram miktarındaki anot ve katot enzimlerinin kullanılmasıyla elde edilen güç değeri mikro cihazların çalıştırılması için yeterlidir. Tasarlanan EYH'nin güç üretimi, gelecekteki çalışmalarda elektrot yüzey alanları artırılarak iyileştirmeye açıktır.



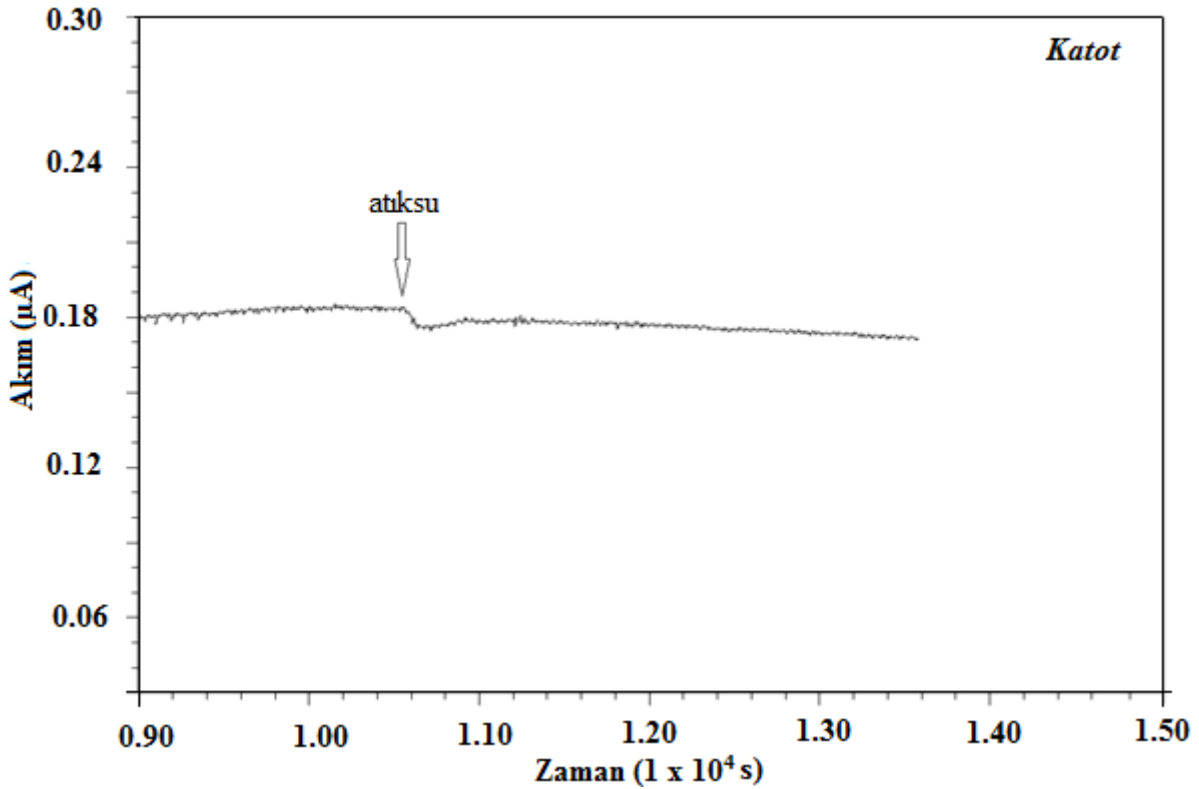


Şekil 5.9 0.51 V hücre potansiyelinde optimize edilmiş sürekli akışlı EYH biyoanodundan (A) ve biyokatodundan (B) üretilen akım sinyalleri.

5.7 SÜREKLİ AKIŞLI EYH'NİN KENTSEL ATIKSUDAN GÜÇ ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Biyolojik atıksu arıtımı sırasında, mikrobiyal faaliyetin hidroliz aşamasında tüm organik maddeler glikoz formuna dönüştürülür. Bu işlem, enerjilerini sağlamak için kompleks hidrokarbonları glikoliz yoluyla glikoza parçalayan aktif çamur mikroorganizmaları sayesinde havalandırma tankında aerobik biyolojik oksidasyonun ilk aşamasında gerçekleşir. Bu suların arıtılması ve deşarjlarının yanı sıra, kentsel kanalizasyon sularında dönüştürülmüş yüksek glikoz formu, EYH sisteminde bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir. Tez çalışmasında tasarlanan EYH'de atıkların enerji üretimi için kullanılması amacıyla, Zonguldak İli Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi aktif çamur reaktörünün giriş bölgesinden kanalizasyon suyu toplanmıştır. Toplanan numune, deneylerden önce bakterileri ve diğer katı partikül içeriğini uzaklaştırmak için 0.45 μm çaplı selüloz asetat Whatman membranından süzölmüştür. Sürekli akışlı EYH sistemi, 0.7 mg/mL LiClO_4 içeren PBS'de 0.51 V hücre potansiyelinde ve 1 mL/dak akış hızında çalıştırılmış, kararlı hal/denge akımına ulaşılan kadar beklenmiştir. Daha sonra, numune, aynı PBS kullanılarak 4.67 kat seyreltilmiş ve aynı akış hızında sistemden sirküle edilmiştir.

Atıksuyun glikoz içeriğini kullanan sistemin ürettiği biyokatodik akımlar Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu sonuca göre, sistemde atıksudan üretilen güç yoğunluğu, 10 dakikalık çalışma süresi boyunca $0.85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Sürekli akışlı EYH sisteminde, kentsel atıksudan makul bir güç yoğunluğu elde edildiği anlaşılmıştır. Benzer çalışmalarda, maksimum güç yoğunluğu sentetik atıksudan $0.673 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ [93] ve inek mandırası atık sıvısından $0.034 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır [105]. Laboratuvarımızda yapılan önceki başka bir çalışmada, aynı atıksu numunesi için maksimum güç yoğunluğu $0.46 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ [94] olarak bulunmuştur. Bu tez kapsamında tasarlanan EYH ile atık sudan elde edilen güç yoğunluğu ($0.85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) 100 mM standart glikozdan elde edilen güç yoğunluğunun iki katından fazla çıkmıştır. Bu sonuca göre, atık sularda bulunması muhtemel çok çeşitli muhtevanın da sistemde glikozun yanında glikolitik içeriklerin yakıt olarak kullanılabilceği ve yakıt özelliklerine sahip ekstra bileşiklerin enerji üretimine katkıda bulunduğu açıktır. Bu sonuç, arıtma için atıksu arıtma tesislerine iletilen organik bazlı atıksuların enerji üretimi için kullanılmasının son derece verimli olacağının bir göstergesidir.



Şekil 5.10 0.51 V hücre potansiyelinde 4.67 kat seyreltilmiş kentsel atık suyun glikoz içeriğinden enerji üretebilen sürekli akışlı EYH sisteminin biyokatodik akımları.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Bu çalışmada, glikoz içeriği yüksek atık suları yakıt olarak kullanabilen ve sürekli besleme sayesinde yenilenebilir ve kesintisiz enerji üretebilen bir EYH kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, Poli(Py-ko-PyCOOH) film kaplı GDH biyoanodu ve BOD biyokodu içeren sürekli bir akış hücresi, kendisine bağlı referans ve karşıt elektrot ile EYH'nin ana kompartmanını oluşturmuştur. Güç üretimini en üst düzeye çıkarmak için sistem optimize edilmiş ve 100 mM glikozdan 0.15 V potansiyelde 10 dakikada $0.36 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ güç yoğunluğu üretilmiştir. 1 mL/dak akış hızında kentsel atıksu ile beslenen sürekli akışlı EYH sisteminden 10 dakikada $0.85 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 'lik bir güç yoğunluğu üretilmiştir. GDH enzimi sayesinde glikozun oksidasyonu için oksijene ihtiyaç duyulmaması, sisteme ilave oksijen verilmesi ihtiyacını ortadan kaldırarak sistemin doğrudan oksijen içeriği düşük atık sularda kullanılmasına olanak sağlamıştır. Burada gösterilen strateji çok basittir, etkilidir ve sürdürülebilir/yenilenebilir enerji dönüşüm teknolojilerini geliştirmenin bir yolunu sunmaktadır. Gelecekte yapılacak benzer çalışmalarda, organik kirletici içeriğine sahip kullanılmış atıksulardan EYH ile enerji üretim kapasitesini artırabilmek, çalışma elektrotlarının yüzeylerini nanoteknolojik partiküller kullanarak modifiye etmekle mümkün olabilir. Tez kapsamında elde ettiğimiz sonuçlar tasarlanan EYH'nin güç üretim performansının arttırılabileceğinin göstergesi olmuş ve gelecekte bu konuda yapılacak olan projelere zemin hazırlamıştır.



KAYNAKLAR

- [1] **Panwar N L, Kaushik S C and Kothari S** (2011) Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 1513-1524.
- [2] **Altıntaş T, Turk T and Vayvay O** (2016) Renewable Energy for a Sustainable Future. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*, 1: 7-13.
- [3] **Rossetti S, Tandoi V, Wanner J** (2017) *Activated Sludge Separation Problems: Theory, Control Measures, Practical Experiences*. 2st edition, ISBN: 9781780408644, IWA Publishing, London, 497 pp/s.
- [4] **Wuang R, Pengkang J, Chenggang L, Xiaochang W, Lei Z** (2013) A Study on The Migration and Transformation Law of Nitrogen in Urine in Municipal Wastewater Transportation and Treatment, *Water Science and Technology*, 68: 1072-1078.
- [5] **Pundir C, Jakhar S, Narwal V** (2019) Determination of Urea With Special Emphasis on Biosensors: A review, *Biosensors and Bioelectronics*, 123: 36-50.
- [6] **Sullivan D, Havlin J** (1991) Flow Injection Analysis of Urea Nitrogen in Soil Extracts, *Soil Science Society of America Journal*, 55: 109-113.
- [7] **Goeyens L, Kindermans N, Yusuf MA, Elskens M** (1998) A Room Temperature Procedure for the Manual Determination of Urea in Seawater, *Coastal and Shelf Science*, 47: 415-418.
- [8] **Lefier D** (1996) Analytical Methods for the Determination of the Urea Content in Milk. *Federation Internationale de Laiterie-International Dairy Federation*, 35-38.
- [9] **Jensen PS, Bak J, Ladefoged S, Andersson S** (2004) Determination of Urea, Glucose, and Phosphate in Dialysate With Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60: 899-905.
- [10] **Clark S, Francis PS, Conlan XA, Barnett NW** (2007) Determination of Urea Using High-Performance Liquid Chromatography With Fluorescence Detection After Automated Derivatisation With Xanthidrol, *Journal of Chromatography A*, 1161: 207-213.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [11] **Nouira W, Maaref A, Vocanson F, Siadat M, Saulnier J, Lagarde F, Jaffrezic NR** (2012) Enhancement of Enzymatic IDE Biosensor Response Using Gold Nanoparticles Example of The Detection of Urea. *Electroanalysis*, 24: 1088-1094.
- [12] **Abolhosseini S, Heshmati A and Altmann J** (2014) A Review of Renewable Energy Supply and Energy Efficiency Technologies. *The Institute for the Study of Labor (IZA)*, IZA Discussion Paper No. 8145.
- [13] **Gorjian S** (2017) An Introduction to the Renewable Energy Resources: Renewable Energy Technologies. *ResearchGate*, 1-43.
- [14] **URL-1** <<https://slidetodoc.com/dalga-enerjisi-dipl-ing-cemal-elk-dalga-enerjisi/>>, Ziyaret tarihi: 27.10.2021.
- [15] **Erdoğan N** (2020) Türkiye’de Yenilenebilir Enerjiye Yönelik Teşvikler İle Yenilenebilir Enerji Üretimi Arasındaki Etkileşim ve Finansal Yansımaları. *Yüksek Lisans Tezi*, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Muhasebe Finans ve Bankacılık Anabilim Dalı, Sivas, 99 s.
- [16] **URL-2** <<https://www.insaport.com/makale/jeotermal-enerji/>>, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [17] **İlkılıç Z** (2016) Türkiye’de Rüzgar Enerjisi ve Rüzgar Enerji Sistemlerinin Gelişimi. *Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6: 2/2.
- [18] **Elilibüyük U ve Üçgül İ** (2014) Rüzgâr Türbinleri, Çeşitleri ve Rüzgâr Enerjisi Depolama Yöntemleri. *Yekarum e-Dergi*, 2:3.
- [19] **URL-8** <<http://www.ayetek.com/ruzgar-enerjisi-turbinleri-ne-ise-yarar/>>, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [20] **Aslantaş A** (2018) Dünya’da Ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisinin Kullanımı ve Potansiyeli. *Yüksek Lisans Tezi*, KTO Karatay Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme Anabilim Dalı, Konya, 99s.
- [21] **Başar A** (2016) Yarrowia Lipolytica ile Deponi Sızıntı Suyundan Enerji ve Biyokütle Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 77s.
- [22] **Yiğit F** (2021) Biyoenerji Teknolojilerinin Ürün Bazında Karşılaştırılması Ve Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şanlıurfa, 65s.
- [23] **URL-3** <<https://cdn.bartın.edu.tr/cevre/d2a58cf6-55c1-42ad-b4dc-e05c5446656e/su-kirliligi-3.pdf>> Ziyaret tarihi: 24.01.2022.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [24] URL6<https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/26098/modresource/content/1/Cevre_Kirliligi_Bolum5.pdf>, Ziyaret tarihi: 27.01.2022.
- [25] **Do MH, Ngo HH, Guo WS, Liu Y, Chang SW, Nguyen DD, Nghiem LD, Ni BJ** (2018) Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review. *Science of the Total Environment*, 639: 910–920.
- [26] **Erenler A ve Ülke EN** (2018) Mikrobiyal Yakıt Hücre Teknolojisini Kullanarak Gıda Endüstrisi Atıklarından Elektrik Enerjisi Üretimi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 8 (2/2): 22-36.
- [27] **Liu H and Logan BE** (2004) Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environmental Science & Technology*, 38 (14): 4040-4046.
- [28] **Feng Y, Wang X, Logan BE, Lee H** (2008) Brewery Wastewater Treatment Using Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Appl Microbiol Biotechnol*, 78: 873–880.
- [29] **Üçgül İ ve Yılmaz F** (2015) Tekstil Atık Suları Kullanarak Mikrobiyel Yakıt Hücresi ile Elektrik Üretiminin Araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 20 (2): 57-66.
- [30] **Mardanpour MM, Esfahany MN, Behzad T, Sedaqatvand R** (2012) Single Chamber Microbial Fuel Cell With Spiral Anode for Dairy Wastewater Treatment. *Biosensors and Bioelectronics*, 38: 64–269.
- [31] **Liu Y, Liu J, Zhou B, Li X, Chen H, Chen Q, Wang Z, Li L, Wang J, Cai W** (2011) Efficient Electricity Production And Simultaneously Wastewater Treatment Via A High-Performance Photocatalytic Fuel Cell. *Water Research*, 45: 3991-3998.
- [32] **Rahman A, Borhan MS, Rahman S** (2017) Evaluation Of Microbial Fuel Cell (MFC) For Bioelectricity Generation and Pollutants Removal from Sugar Beet Processing Wastewater (SBPW) Treatment & Bioelectricity Generation From SBPW Using MFC. *Water Science & Technology*, 11s.
- [33] **Min B, Kim JR, Oh SE, Regan JM, Logan BE** (2005) Electricity Generation from Swine Wastewater Using Microbial Fuel Cells. *Water Research*, 39: 4961–4968.
- [34] **Aksu Y** (2018) Üç Boyutlu Modellerde Yakıt Hücresi Performansını Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 60s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [35] **Ural Z ve Gençoğlu MT** (2009) Yakıt Pillerinin Konutsal Uygulamalarda Kullanımı. V. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, Diyarbakır, 149-154s.
- [36] **Çavuşoğlu A** (2006) Yakıt Pilleri Ve Kullanım Alanları. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa, 130s.
- [37] **URL-5** < <https://www.flickr.com/photos/nrel/29701676042/> >, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [38] **URL-6** < https://www.chip.com.tr/haber/hidrojenle-calisan-yakit-hucresi-sarj-cihazi_61305.htm >, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [39] **URL-7** < <https://tr.aliexpress.com/i/33014214280.html> >, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [40] **URL-8** < <https://tr.topwar.ru/63673-gibridnye-elektroprivody-i-toplivnye-elementy.html> >, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [41] **URL-9** < <https://spectrum.ieee.org/concept-of-fuel-cells-powering-laptops-pops-up-again> >, Ziyaret tarihi: 28.10.2021.
- [42] **Güney SY** (2019) PEM Yakıt Hücreleri İçin Membran-Elektrot-Yığınlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 151s.
- [43] **Nişancı FG** (2019) Biyokömür Yakıtı Kullanılan Doğrudan Karbon Yakıt Pilinin Modellenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Rize, 55s.
- [44] **Güçtaş D** (2020) Katı Oksit Yakıt Hücreleri İçin Serya Esaslı Elektrolitlerin Hazırlanması: Sinterlenme Kinetiğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 99s.
- [45] **Şahin A** (2013) Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 238s.
- [46] **Luo R and Shafiee M** (2021) The Application Of Metaheuristics İn Optimal Parameter Identification Of Solid Oxide Fuel Cell. *Energy Reports*, 7: 2563–2573.
- [47] **Yılmaz A, Ünvar S, Ekmen M, Aydın S** (2017) Yakıt Pili Teknolojisi. *Technological Applied Sciences (NWSATAS)*, 12 (4): 185-192.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [48] **Özpek Ö** (2012) Atıksu Kullanılarak Mikrobiyal Yakıt Hücresi ile Elektrik Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 103s.
- [49] **Khan N, Khan MD, Nizami AS, Rehan M, Shaida A, Ahmada A and Khan MZ** (2018) Energy Generation Through Bioelectrochemical Degradation of Pentachlorophenol in Microbial Fuel Cell. *RSC Advances*, 8: 20726–20736.
- [50] **Korkut S, Kiliç MS and Hazer B** (2019) Newly Designed Bioanode for Glucose/O₂ Biofuel Cells to Generate Renewable Energy, *Asia-Pac J Chem Eng*, 2374.
- [51] **Xiao X, Xia HQ, Wu R, Bai L, Yan L, et al.**(2019) Tackling the Challenges of Enzymatic (Bio)Fuel Cells. *American Chemical Society*, hal-02167914.
- [52] **Lia X, Lva P, Yaoa Y, Fengc Q, Mensaha A, Lia D and Weia Q** (2020) A Novel Single-Enzymatic Biofuel Cell Based on Highly Flexible Conductive Bacterial Cellulose Electrode Utilizing Pollutants as Fuel. *Chemical Engineering Journal*, 379: 122316.
- [53] **Aarona D, Boroleb AP, Yiaccoumia S, Tsourisa C** (2012) Effects of Operating Conditions on Internal Resistances in Enzyme Fuel Cells Studied Via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 201: 59– 65.
- [55] **Yu EH and Scott K** (2010) Enzymatic Biofuel Cells-Fabrication of Enzyme Electrodes. *Energies*, 3: 23-42.
- [56] **Kakehi N, Yamazaki T, Tsugawa W and Sode K** (2007) A Novel Wireless Glucose Sensor Employing Direct Electron Transfer Principle Based Enzyme Fuel Cell. *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 2250–2255.
- [57] **Fujimagari Y, Fukushi Y and Nishioka** (2015) Stretchable Biofuel Cells With Silver Nano Wiring on A Polydimethylsiloxane Substrat. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 28 (3): 357-361.
- [58] **Zebda A, Gondran C, Goff AL, Holzinger M, Cinquin P, Cosnier S** (2011) Mediatorless High-Power Glucose Biofuel Cells Based on Compressed Carbon Nanotube-Enzyme Electrodes, *Nature Communications*, 2: 370.
- [59] **Zhao M, Gao Y, Sun J, Gao F** (2015) Mediatorless Glucose Biosensor and Direct Electron Transfer-Type Glucose/Air Biofuel Cell Enabled with Carbon Nanodots, *Analytical Chemistry*, 1-27s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [60] **Babadi AA, Mohtar WAAQIW, Chang JS, Ilham Z, Jamaludin AA, Zamiri G, Akbarzadeh O, Basirun WJ** (2019) High-Performance Enzymatic Biofuel Cell Based on Three-Dimensional Graphene, *International Journal of Hydrogen Energy*, 0360-3199s.
- [61] **Neto SA, Milton RD, Hickey DP, Andrade ARD, Minteer SD** (2016) Membraneless Enzymatic Ethanol/O₂ Fuel Cell: Transitioning From an Air-Breathing Pt-Based Cathode to A Bilirubin Oxidase-Based Biocathode, *Journal of Power Sources*, 324: 208-214.
- [62] **Arribasa EG, Bobrowskib T, Baric CD, Sliozbergb K, Ludwig R, Toscanoe MD, Lacey ALD, Pitac M, Schuhmannb W, Shleev S** (2017) Transparent, Mediator and Membrane-Free Enzymatic Fuel Cell Based on Nanostructured Chemically Modified Indium Tin Oxide Electrodes, *Biosensors and Bioelectronics*, 97: 46–52.
- [63] **Ji Y, Gai P, Feng J, Wang L, Zhang J, Zhu JJ** (2017) A Fe₃O₄–Carbon Nanofiber/Gold Nanoparticle Hybrid for Enzymatic Biofuel Cells With Larger Power Output, *Journal of Materials Chemistry A, The Royal Society of Chemistry*, 5: 11026-11031.
- [64] **Desmaëlea D, Renaudb L, Tingry S** (2015) A Wireless Sensor Powered By a Flexible Stack of Membranelessenzymatic Biofuel Cells, *Sensors and Actuators B*, 220: 583–589.
- [65] **Toit H, Rashidi R, Ferdani DW, Charro MBD, Sangan CM, Lorenzo MD** (2016) Generating Power From Transdermal Extracts Using A Multi-Electrode Miniature Enzymatic Fuel Cell, *Biosensors and Bioelectronics*, 78: 411–417.
- [66] **Guerrero MJG, Esquivel JP, Molas DS, Godignon P, Munoz FX, Campo FJ, Giroud F, Shelley D. Minteer SD, Sabate N** (2013) Membraneless Glucose/O₂ Microfluidic Enzymatic Biofuel Cell Using Pyrolyzed Photoresist Film Electrodes. *The Royal Society of Chemistry*, 13: 2972-2979.
- [67] **Mazar FM, Alijanianzadeh M, Rad AM, Heydari P** (2021) Microfluidic Rapid Prototype Enzymatic Biofuel Cell Based on a Nanocomposite. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 7: 599414.
- [68] **Jayapiriya US, Rewatkar P, Goel S** (2020) Miniaturized Polymeric Enzymatic Biofuel Cell With Integrated Microfluidic Device and Enhanced Laser Ablated Bioelectrodes, *International Journal of Hydrogen Energy. Research Square*, 1-9s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [69] **Villalpanda RAE, Dector A, Dector D, Zuria AM, Torres SMD, Valencia MG, Arriaga LG, Garcia JL** (2016) Glucose Microfluidic Fuel Cell Using Air as Oxidant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-7s.
- [70] **Zebda A, Renaud L, Cretin M, Pichot F, Innocent C, Ferrigno R, Tingry S** (2009) A Microfluidic Glucose Biofuel Cell to Generate Micropower From Enzymes at Ambient Temperature. *Electrochemistry Communications*, 11: 592–595.
- [71] **Torrinha A, Montenegro MCBSM, Araújo AN** (2019) Conjugation of Glucose Oxidase and Bilirubin Oxidase Bioelectrodes as Biofuel Cell in a Finger-Powered Microfluidic Platform. *Electrochimica Acta*, 318: 922-930.
- [72] **Kim M, Kwon Y, Ahn Y** (2021) Paper-Based Mediatorless Enzymatic Microfluidic Biofuel Cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 190: 113391.
- [73] **Ghica ME, Brett CMA** (2006) Development of Novel Glucose and Pyruvate Biosensors at Poly(Neutral Red) Modified Carbon Film Electrodes. Application to Natural Samples. *Electroanalysis*, 18: 748-756.
- [74] **Ward W, Botha S, Iwuoha E, Baker P** (2014) Actuation Behaviour of a Derivatized Pyrrole Accordion Type Polymer. *International Journal of Electrochemical Science*, 9: 4776-4792.
- [75] **Ariza MJ, Otero TF** (2005) Ionic Diffusion Across Oxidized Polypyrrole Membranes and During Oxidation of The Free-Standing Film, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 226–271s.
- [76] **Laviron E** (1979) The Use of Linear Potential Sweep Voltammetry and of A.C. Voltammetry for the Study of the Surface Electrochemical Reaction of Strongly Adsorbed Systems and of Redox Modified Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 100: 263-270.
- [77] **Korkut Ş, Göl S, Kılıç MS** (2020) Poly(pyrrole-co-pyrrole-2-carboxylic acid)/Pyruvate Oxidase Based Biosensor for Phosphate: Determination of the Potential and Application in Streams. *Electroanalysis*, 32: 271-280.
- [78] **Brown AP, Anson FC** (1977) Cyclic and Differential Pulse Voltammetric Behavior of Reactants Confined to the Electrode Surface. *Analytical Chemistry*, 49(11):1589-1595.
- [79] **Korkut Ş, Uzuncar S, Kılıç MS, Hazer B** (2018) Electrochemical Determination of Urea Using a Gold Nanoparticle-Copolymer Coated-Enzyme Modified Gold Electrode. *Instrumentation Science & Technology*, 1-18s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [80] **Zafar MN, Beden N, Leech D, Sygmund C, Ludwig R, Gorton L** (2012) Characterization of Different FAD-Dependent Glucose Dehydrogenases for Possible Use in Glucose-Based Biosensors and Biofuel Cells. *Anal Bioanal Chem*, 402: 2069-2077.
- [81] **Lee H, Lee YS, Reginald SS, Baek S, Lee EM, Choi IG, Chang IS** (2020) Biosensing and Electrochemical Properties of Flavin Adenine Dinucleotide (FAD)-Dependent Glucose Dehydrogenase (GDH) Fused to a Gold Binding Peptide. *Biosensors and Bioelectronics*, 165: 112427.
- [82] **Bartona SC, Atanassov P** (2004) Enzymatic Biofuel Cells for Implantable and Micro-Scale Devices, Preprint Papers-American Chemical Society. *Division Fuel Chemistry*, 49: 476-478.
- [83] **Barriere F, Kavanagh P, Leech D** (2006) A Laccase–Glucose Oxidase Biofuel Cell Prototype Operating in a Physiological Buffer. *Electrochim Acta*, 51: 5187-5192.
- [84] **Kılıç MS, Korkut Ş, Hazer B, Erhan E** (2014) Development and Operation of Gold and Cobalt Oxide Nanoparticles Containing Polypropylene Based Enzymatic Fuel Cell for Renewable Fuels. *Biosensors and Bioelectronics*, 61: 500-505.
- [85] **Kılıç MS, Korkut Ş, Hazer B** (2015) A Novel Poly(Propylene-Co-Imidazole) Based Biofuel Cell: System Optimization and Operation for Energy Generation. *Materials Science and Engineering C*, 47: 165-171.
- [86] **Korkut Ş, Kılıç MS** (2016) Power Improvement of Enzymatic Fuel Cells Used for Sustainable Energy Generation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(3): 859- 866.
- [87] **Korkut Ş, Kılıç MS, Uzuncar S, Hazer B** (2016) Novel Graphene-Modified Poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) Enzymatic Fuel Cell with Operation in Plant Leaves. *Analytical Letters*, 49(14): 2322-2336.
- [88] **Kobayashi Y, Horikoshi K** (1980) Purification and Properties of NAD-Dependent d-Glucose Dehydrogenase Produced by Alkalophilic *Corynebacterium* sp. No. 93-1. *Agricultural and Biological Chemistry*, 44(10): 2261-2269.
- [89] **Saleh FS, Mao L, Ohsaka T** (2012) A Promising Dehydrogenase-Based Bioanode for a Glucose Biosensor and Glucose/O₂ Biofuel Cell. *The Royal Society of Chemistry*, 137: 2233-2238.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [90] **Koushanpour A, Gamella M, Guz N, Katz E** (2017) A Biofuel Cell Based on Biocatalytic Reactions of Glucose on Both Anode and Cathode Electrodes. *Electroanalysis*, 29: 950-954.
- [91] **Mano N, Mao F, Heller A** (2003) Characteristics of a Miniature Compartment-less Glucose O₂ Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant. *J American Chemical Society*, 125: 6588-6594.
- [92] **Toit HD, Lorenzo MD** (2015) Continuous Power Generation from Glucose With Two Different Miniature Flow-Through Enzymatic Biofuel Cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 69: 199–205.
- [93] **Rincón RA, Laua C, Luckarift HR, Garcia KE, Adakins E, Johnson GR, Atanassov P** (2011) Enzymatic Fuel Cells: Integrating Flow-Through Anode and Air-Breathing Cathode Into a Membrane-Less Biofuel Cell Design. *Biosensors and Bioelectronics*, 27: 132-136.
- [94] **Neto SA, Andrade ARD** (2013) New Energy Sources: The Enzymatic Biofuel Cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (12): 1891-1912.
- [95] **Korkut Ş, Kılıç MS, Sanal T, Hazer B** (2017) The Operation of Enzymatic Fuel Cell Fabricated With Rationally Designed Poly(Caprolactone-G-Ethylene Glycol) Copolymers. *Materials Science and Engineering C*, 76: 787-793.
- [96] **Korkut Ş, Kılıç MS** (2016) Design of a Mediated Enzymatic Fuel Cell to Generate Power From Renewable Fuel Sources. *Environmental Technology*, 37 (2): 163-171.
- [97] **Nazaruk E, Smoliński S, Ossor MS, Ginalska G, Fiedurek J, Rogalski J, Bilewicz R** (2008) Enzymatic Biofuel Cell Based on Electrodes Modified With Lipid Liquid-Crystalline Cubic Phases. *Journal of Power Sources*, 183(2): 533-538.
- [98] **Tan Y, Xie Q, Huang J, Duan W, Ma M, Yao S** (2008) Study on Glucose Biofuel Cells Using an Electrochemical Noise Device. *Electroanalysis*, 20 (14): 1599-1606.
- [99] **Deng L, Shang L, Wang Y, Wang T, Chen H, Dong S** (2008) Multilayer Structured Carbon Nanotubes/Poly-L-Lysine/Laccase Composite Cathode for Glucose/O₂ Biofuel Cell. *Electrochemistry Communications*, 10 (7): 1012-1015.
- [100] **Jenkins P, Tuurala S, Vaari A, Valkiainen M, Smolander M, Leech D** (2012) A Comparison of Glucose Oxidase and Aldose Dehydrogenase as Mediated Anodes in Printed Glucose/Oxygen Enzymatic Fuel Cells Using ABTS/Laccase Cathodes. *Bioelectrochemistry*, 87: 172-177.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [101] **Okuda J, Yamazaki T, Fukasawa M, Kakehi N, Sode K** (2007) The Application of Engineered Glucose Dehydrogenase to a Direct Electron–Transfer-Type Continuous Glucose Monitoring System and a Compartmentless Biofuel Cell. *Analytical Letters*, 40 (3): 431-440.
- [102] **Zebda A, Innocent C, Renaud L, Cretin M, Pichot F, Ferrigno R, Tingry S** (2011) Biofuel's Engineering Process Technology. *Enzyme Based Microfluidic Biofuel Cell to Generate Micropower*, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN: 978-953-307-480-1, InTech, 566-584.
- [103] **Reid RC, Giroud F, Minteer SD, Gale BK** (2013) Enzymatic Biofuel Cell with a Flow-through Toray Paper Bioanode for Improved Fuel Utilization. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (9): 612-619.
- [104] **Ghangrekar MM, Shinde VB** (2007) Performance of Membrane-Less Microbial Fuel Cell Treating Wastewater And Effect of Electrode Distance and area on Electricity Production. *Bioresource Technology*, 98 (15): 2879-2885.
- [105] **Yokoyama H, Ohmori H, Ishida M, Waki M, Tanaka Y** (2006) Treatment of Cow-Waste Slurry By a Microbial Fuel Cell and the Properties of the Treated Slurry as a Liquid Manure. *Animal Science Journal*, 77 (6): 634-638.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma Yetiren, 1987 yılında Antalya ili Muratpaşa ilçesinde doğmuştur. İlk ve orta öğretimini Antalya ili Muratpaşa ilçesinde tamamladı. 2013 yılında Antalya Serik Endüstri/Anadolu Meslek lisesinden mezun oldu. 2014-2018 yılları arasında Bartın Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2018 yılında Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.

