

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE VERİMİ ARTTIRMAK AMACIYLA YENİ
ELEKTROT VE MEMBRANLARIN TASARLANMASI**

İSMAİL AĞIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. İBRAHİM İŞILDAK**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE VERİMİ ARTTIRMAK AMACIYLA YENİ
ELEKTROT VE MEMBRANLARIN TASARLANMASI**

İsmail AĞIR tarafından hazırlanan tez çalışması 28.01.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. İbrahim Işıldak
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İbrahim Işıldak
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zafer Ömer ÖZDEMİR
Kırklareli Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-04-YL03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana yardımcı olan ve yol gösteren hocam Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK'a, Yrd. Doç. Dr. Zafer Ömer ÖZDEMİR'e laboratuvar çalışma arkadaşlarım Mustafa NİĞDE ve Rıdvan YILDIRIM'a ve eğitim hayatım boyunca desteğini eksik etmeyen aileme teşekkürlerimi sunuyorum.

OCAK, 2014

İsmail AĞIR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	1
1.3 Hipotez	1
BÖLÜM 2	
MİKROBİYAL YAKIT PİLİ.....	3
2.1 Mikrobiyal yakıt pillerinin kısa tarihçesi	4
2.2 Mikrobiyal yakıt pilinin özellikleri	5
2.3 MYP’de enerji dönüşümleri	6
2.4 MYP tasarımları	11
2.5 MYP Bileşenleri	15
2.5.1 Elektrotlar	16
2.5.2 Biyo-katalizörler: mikroorganizmalar	18
2.5.3 Yakıt: mikroorganizma besini	21
2.5.4 Ayırıcı Membranlar	22
2.6 Mikrobiyal yakıt pili performansının belirlenmesi	28
BÖLÜM 3	
SENTEZ ve MODİFİKASYON ÇALIŞMALARI	30

3.1 Gereksinimlerinin belirlenmesi	30
3.2 Üretim planının tartışılması	30
3.3 Membran ve elektrotların üretimi	32
3.3.1 Film-kompozit yapının elde edilmesi	32
3.3.2 İletken polimer katkılı elektrotun üretimi	35
BÖLÜM 4	
TESTLER.....	38
4.1 Deney tasarımı	38
4.2 Veri toplayıcı	41
4.3 Ölçüm Yöntemi ve Hesaplamalar	44
4.4 Membran Denemeleri	47
4.5 Elektrot Denemeleri	47
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER	49
5.1 Membran Denemeleri	49
5.2 Elektrot Denemeleri	53
5.3 Sonuç Tablosu	57
KAYNAKLAR	59
EK-A	
VERİ TOPLAMA YAZILIMININ KODLARI	65
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGE LİSTESİ

Ω	Ohm
ΔE	Gerilim farkı (volt)
$\eta_{act,k}$	Katotta aktivasyon polarizasyonu kaybı
$\eta_{act,a}$	Anotta aktivasyon polarizasyonu kaybı

KISALTMA LİSTESİ

ADG	Açık devre gerilimi
ATP	Adenozin tri fosfat
CNF	Karbon nano fiber
FPMFC	Düz tabaka MYP
MYP	Mikrobiyal yakıt pili
mV	Mili volt
NADH	Nikotinamid adenin dinükleotit
NADPH	Nikotinamid adenin dinükleotit fosfat –
MEA	Membran elektrot grubu
MES	Mikrobiyal elektrokimyasal sistemler
OCV	Açık devre gerilimi
rRNA	Ribozomal ribonükleik asit
PANI	Polianilin
PEM	Proton değişirme membranı
PES	Polietersülfon
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Mikrobiyal yakıt pili teknik çizimi	4
Şekil 2.2 Mikrobiyal yakıt pilinin çalışma mekanizması.....	7
Şekil 2.3 Mikroorganizmalardan elektrotlara elektron aktarım yolları	10
Şekil 2.4 2 bölmeli MYP tasarımları.....	13
Şekil 2.5 Düz tabaka MYP.....	14
Şekil 2.6 Proton zıplama mekanizması	24
Şekil 2.7 Nano kompozit membranda proton taşınması.....	25
Şekil 2.8 Polimer kompozit membranların AFM fotoğrafları.....	27
Şekil 3.1 PMMA + akrilik sıvısı tabanlı membran denemeleri	31
Şekil 3.2 Dijital mikroskop altında silikon tabanlı membran görüntüleri	34
Şekil 3.3 Silikon tabanlı membranın SEM görüntüleri.....	35
Şekil 3.4 Eleklerin modifiye elektrot haline gelmeden önceki hali	36
Şekil 3.5 Modifiye çelik elek elektrotun SEM görüntüleri	37
Şekil 4.1 Ana deponun 3B çizimi	38
Şekil 4.2 Ana depo	39
Şekil 4.3 Biyoreaktörün 3B tasarımı	40
Şekil 4.4 Deney düzeneğinin şematik resmi	41
Şekil 4.5 Özel tasarım veri toplayıcısı	42
Şekil 4.6 Özel veri toplayıcı yazılımı.....	42
Şekil 4.7 Deney düzeneği	43
Şekil 4.8 Polarizasyon eğrisi.	46
Şekil 4.9 Güç yoğunluğu eğrisi	47
Şekil 4.10 Değiştirilebilir direnç devresi	48
Şekil 5.1 Nafion membran ve karbon kağıt elektrotlu MYP sonuçları	50
Şekil 5.2 Nafion membranın uğradığı biyozarar.....	51
Şekil 5.3 Silikon kompozit membranın mV/zaman grafiği.....	52
Şekil 5.4 Silikon tabanlı membranın biyozarara uğrama durumu.....	53
Şekil 5.5 Membran denemelerinin karşılaştırmalı grafiği.....	53
Şekil 5.6 Çelik elek elektrotlu MYP'den elde edilen gerilim değerleri	54
Şekil 5.7 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin açık devre gerilim değerleri	55
Şekil 5.8 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin $R_{ext}=1000\Omega$ 'da gerilim değerleri.....	55
Şekil 5.9 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin gerilim/akım eğrisi	56
Şekil 5.10 Güç yoğunluğu eğrisi	57

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Tespit edilmiş bazı mikroorganizma türleri ve elektron aktarma türleri.....	8
Çizelge 2.2 Yaygın olarak gerçekleşen reaksiyonların redoks potansiyelleri.....	9
Çizelge 2.3 MYP türleri	15
Çizelge 2.4 MYP’de yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar ve özellikleri	20
Çizelge 2.5 MYP’de yaygın olarak kullanılan ayırıcıların karşılaştırılması.....	26
Çizelge 5.1 tüm sonuçları gösteren tablo	57

**MİKROBİYAL YAKIT HÜCRELERİNDE VERİMİ ARTTIRMAK AMACIYLA YENİ
ELEKTROT VE MEMBRANLARIN TASARLANMASI**

İsmail AĞIR

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Günümüzde teknoloji artık hayatımızın içerisinde her zaman yer almaktadır. Bunun sonucunda teknolojik altyapı ve donanımları kullanmak için gereken toplam enerji de artmıştır. Artan enerji ihtiyacını karşılamak için yeni çözümlere ihtiyaç vardır. Mikrobiyal yakıt hücreleri veya mikrobiyal yakıt pilleri (MYP) mikroorganizmaların gerçekleştirdiği biyoreaksiyonları kullanarak elektrik akımı üreten cihazlardır. Mikrobiyal yakıt pilleri, biyokütleden elektrik enerjisi üretilmesinde yepyeni yaklaşımlar getirmektedir.

MYP'lerin sahip olduğu kullanım imkanları çok farklı amaçlar için yeniden tasarımlarını sağlamıştır. Ancak gerçek hayatta uygulanma örnekleri çok azdır bunun önde gelen nedeni ise yüksek malzeme maliyetleridir. Bu maliyetlerinden büyük bir kısmını elektrot ve membranlar oluşturmaktadır.

Membranlar proton aktarımını sağlayan malzemelerden üretilmektedir. Elektrotlar ise bakterilerin tutunmasına uygun bir yapıda olmalıdır. Çalışmamızda çok düşük maliyetler ile elde edilen membran ve elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrot ve membranların sağladığı verim katkısı incelenmiştir. Buna göre MYP'lerde kullanılan ve mevcut pahalı malzemelere alternatif olabilecek malzemelerin tasarlanabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alternatif enerji, elektrokimya, işlevsel malzemeler, mikrobiyal yakıt pili

**DESIGNING OF NEW MEMBRANE AND ELECTRODES FOR IMPROVING
EFFICIENCY IN MICROBIAL FUEL CELL**

İsmail AĞIR

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. İbrahim İŞILDAK

Nowadays technology is in our life almost always. As a result of this, for answering energy demands of these technological resources and devices, the total requirement energy is increased. We need new alternative energy production options for meet energy demand. Microbial fuel cell is one of new option for production electricity from biomass. A microbial fuel cell (MFC) is a device that generates electrical energy by the bioreaction of microorganisms.

MFCs are re-designed for a lot different purposes owing to their wide utilizing ability. But real world MFC application examples are still a little due to material costs. High material costs are mainly provided by electrode and membranes.

Membranes are produced with proton transferring materials. Electrodes have to suitable for bacterial film forming. In this work we used new materials to design new electrode and membrane with very little costs. We also investigated their effects on the efficiency. As a result of our work, we can say its possible to design new and cheap materials alternative to existing materials in microbial fuel cell.

Keywords: Alternative energy, electrochemistry, functionalized materials, microbial fuel cell,

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Mikrobiyal yakıt pili (MYP veya mikrobiyal yakıt hücresi) M. Potter'ın 1911 yılında ortaya attığı bakterilerden elektrik enerjisi üretme fikrinin somutlaşmış halidir. MYP, doğada bulunan bakterilerin yaşamak için yaptıkları biyolojik aktivitelerin kontrollü yapılması ile enerji elde edilmesini sağlamaktadır. MYP tek başına bir biyoreaktör olarak düşünülebilmektedir. Çalışma mantığı elektrotlar ile bakterilerin etkileşmesidir. Bu da bakterilerin kontrollü ortamda yaşatılmalarını gerektirmektedir. MYP teknolojisi gerek bakterilerin yaşam şartlarının en uygun hale getirilmesi bilgisinin ilerlemesi gerek ise malzeme biliminin gelişmesi sonucunda son yirmi beş yılda katlanarak büyüyen bir hızla günümüze gelmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Amacımız MYP'lerin gerçek dünyada kullanılmasına katkı sağlamak için yeni malzemeler kullanılarak daha ucuza geliştirilebilmesinin yolunu açmaktır. MYP'nin temel bileşenlerinden olan elektrot ve membran bu amaçlarla tasarlanacaktır. Tasarlanan membran ve elektrot daha sonra test edilecektir.

1.3 Hipotez

MYP'ler biyoelektrokimyasal sistemlerdir. MYP çalışmaları için hem elektronik, hem kimya hem de biyoloji bilgisi gerekmektedir. Biyoreaktörlerin en yüksek verimde çalıştırılabilmeleri tasarımlarına bağlıdır. Reaktör bileşenlerinin malzemesi bu

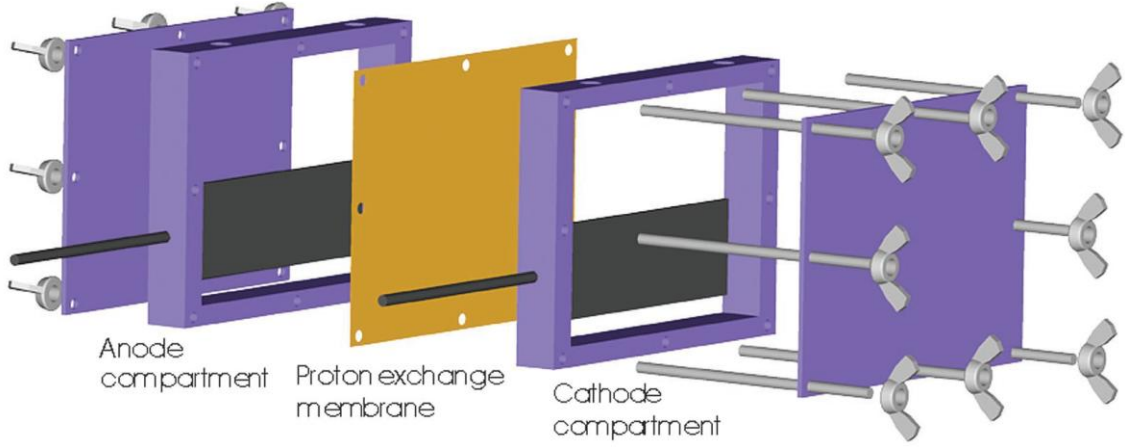
tasarımda çok önemli bir konuma sahiptir. MYP'lerde ayırıcı membran olarak kullanılan malzemenin proton geçirgenliği önemlidir. Buradan yola çıkılarak pH tayininde kullanılan protona duyarlı bir membran malzemesinin MYP'ye uyarlanması gerçekleştirilecektir. Ayrıca elektrotlarda yüzey alanının çok önemli olduğu bilinmektedir. İletken bir polimerle, modifiye edilmiş yüksek yüzey alanına sahip nano katmanlar oluşturan grafit malzemenin, ucuz bir metal eleğe tutturulması sağlanacaktır.

BÖLÜM 2

MİKROBİYAL YAKIT PİLİ

Fosil yakıtlar söz konusu olduğu sürece, toplumun enerji ihtiyacının karşılanması için enerji verimliliğinde yapılan artışlar tek başına sera gazı salımlarını azaltmaya yetmemektedir. Ülkelerin dengeli büyümesi ve çevre sağlığının korunması adına yapılacak her planlamanın en önemli bir parçası enerji verimliliğidir ancak yeni enerji kaynaklarının bulunması ve yeni teknolojilerin geliştirilmesi de gerekmektedir. Bu yeni teknolojiler şüphesiz kısa dönemlerde tolere edilebilecek miktardan daha düşük düzeylerde karbon dioksit salınımı yapmalıdır [1].

Mikrobiyal yakıt pili (MYP) biyoparçalanabilir maddelerden ve organik atıklardan sürdürülebilir ve çevre dostu bir elektrik enerjisi üretme teknolojisidir. MYP, bakterilerin organik madde metabolizmasıyla üretilen mikrobiyal indirgeme gücünün elektrik enerjisine dönüştürüldüğü biyo-elektrokimyasal bir çeviricidir (transducer). MYP, küçük ölçekte güç gerektiren uygulamalar için klasik enerji üretme yöntemlerine yeni bir alternatiftir [2].



Şekil 2.1 Mikrobiyal yakıt pili teknik çizimi [3]

2.1 Mikrobiyal yakıt pillerinin kısa tarihçesi

Biyokimyasal yollarla, canlılar kullanılarak elektrik enerjisinin elde edilmesi ya da diğer bir ifadeyle canlı organizmaların metabolik faaliyetleriyle elektrik üretimi arasında kurulan bağın geçmişi, Luigi Galvani'nin kurbağa bacaklarından elektrik üretimini gözlemlediği ve "hayvan elektriği" teorisi adıyla yayınladığı yıllar olan 18. Yüzyıla kadar gitmektedir [4].

1910 yılına gelindiğinde Potter ilk defa platin elektrotlar kullanarak *Escherichia coli* ve *Saccharomyces* ile elektrik üretme çalışmalarında bulunmuştur ancak bu çalışmalar o yıllarda çok ilgi görmemiştir. 1931 yılında ise Cohen, ilk mikrobiyal yakıt pili olan Potter'in çalışmalarını incelemiştir [4].

1980 yılına gelene kadar MYP çalışmaları tek düze devam etmiştir. Ancak o yıllarda elektron taşıyıcı medyatörlerin eklenmesiyle akım ve güç çıkışının çok yüksek seviyelerde arttığı görülmüş ve bu da ilgi çekici olmuştur. Fakat bir süre sonra medyatörlerin kararsızlaşması ve toksik özellikte olmaları kullanımlarını sınırlamıştır. MYP'lerin gelişiminde çok önemli bir dönüm noktası; bakterilerin iletken, nano boyuttaki pilileriyle membrandan elektrota doğrudan elektron aktardıklarının anlaşılmasıyla geçilmiştir [5].

2.2 Mikrobiyal yakıt pilinin özellikleri

MYP düşük yoğunluklu organik atığın (biyokütle) yada atık suyun başka türlü kullanılamaz bir haldeyken, doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlar. Bu dönüşüm sessiz ve yenilenebilir özelliktedir [6].

MYP teknolojisinin kullanımı kolaydır ve tasarımsal olarak esnektir. Mikroorganizmaların yaşam aktivitelerinin metal elektrotlarla olan ilişkisinin incelenmesi biyoelektrokimya denilen araştırma alanında önemli bir yerdedir. MYP üzerine yapılan çalışmalar ile özel amaçlar için üretilmiş çeşitli MYP tasarımları ortaya çıkmıştır. Örnek olarak; hidrojen, metan, hidrojen peroksit, kostik, asetat, etanol, amonyum, butirat, kaprilat üretimi. Alglerin ve mayaların hem substrat hem de biyokatalizör kullanıldığı çalışmalar vardır. Bitki köklerinden salgılanan besinlerin mikroorganizmalar tarafından alınıp bitki büyümesine katkı sağlayan ürünlere dönüşümü sağlanırken bir yandan da elektrik enerjisinin elde edilmesi mümkündür. Zararlı atık ve maddelerin biyolojik yolla iyileştirilmesi yapılırken elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Çeşitli biyokimyasal bileşiklerin mikrobiyal yolla üretilmesi ve bu sırada enerji üretilmesi gibi çok özel konularda kendine yer bulması MYP'nin eşsiz özellikte bir biyoreaktör işletim tipi olmasını sağlamaktadır [7], [8], [9], [10], [11], [12] .

Bataklığa gömülü elektrotlardan oluşan bataklık tipi MYP'lerin ortamda organik kirlilik olduğu sürece çalışacağı düşünülmektedir. Bu teknolojinin sağladığı enerjiyle kablolu haberleşme ile sinyal gönderen çevresel sensörlerin uzun yıllar boyunca pil sorunu olmadan çalışması sağlanabilmektedir [13].

MYP'nin enerji verimini kısıtlayan etmenlerin her birisi, MYP'nin olumsuz özelliği olmak zorunda değildir. MYP kullanımının uygulama olarak bir zararı bulunmamaktadır. Genel olarak MYP'nin olumsuz özelliklerinin, kullanımının yaygınlaşması önündeki engeller olduğu söylenebilmektedir. Bu engellerin başında malzeme maliyetleri gelmektedir. Elektrot ve membran malzemeleri MYP maliyetinin %75'ini oluşturmaktadır. Her MYP tasarımının ortak bir çıkması vardır, elektrot ve membranların kullanım ömürleri çeşitli etmenler nedeniyle kısadır. Belirli bir süre kullanıldıktan sonra değiştirilmeleri veya en azından temizlenmeleri gerekmektedir. Pilot ölçekli MYP çalışmaları mevcuttur [14], [15].

Biyoreaktörlerin olumsuz özellikleri arasında kendimiz de tecrübe ettiğimiz gibi birleştirme zorlukları, gaz ve sıvı sızıntılarına karşı yalıtım zorlukları ve fiyatlarının yüksek oluşu vardır. Bir MYP biyoreaktörü ile çalışılırken anaerobik ortamlar sağlanmak zorundadır ve anaerobik biyoreaksiyonların yan ürünleri nedeniyle kötü koku sorunu mevcuttur. Karışık kültür ortamları yüksek performans vermektedir ve pH-sıcaklık (pH 5.5-10.5, sıcaklık 4 °C – 35 °C) gibi etmenlerin geniş bir aralıkta MYP'nin çalışması için elverişli olduğu bilinmektedir. Bu artı bir özelliktir çünkü saf kültürler ile çalışmak hem maliyetli hem de zordur [16], [17], [18].

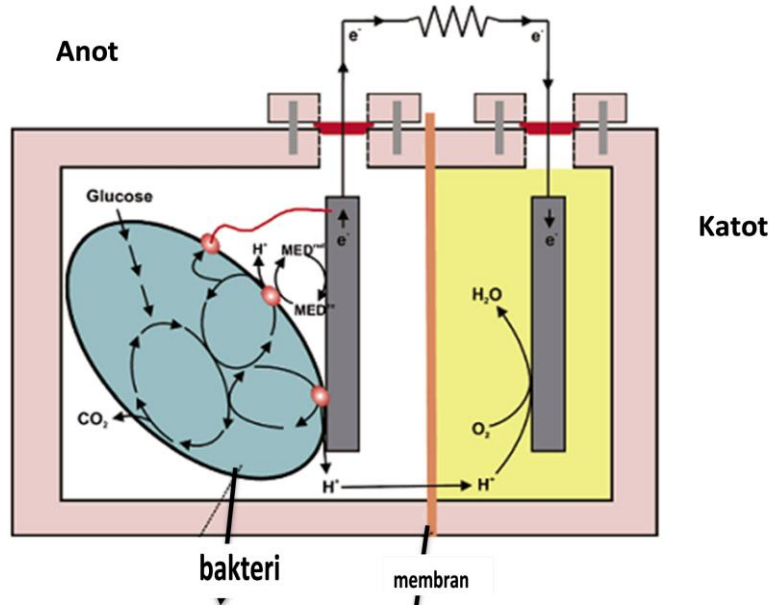
MYP'lerde elektrik enerjisi üretilirken atık olarak çok düşük miktarlarda CO₂ ve metan gazları çıkabilmektedir ancak ana atık hidrojen yakıt pilinde olduğu gibi, sudur. Dünyada çok değişik ortam şartlarında yaşayan bakteri türleri tespit edilmiştir ve bu mikroorganizmaların MYP'de kullanılmaları önemli bir araştırma konusudur. Bu kullanım sayesinde başka bir yolla sürekli enerji sağlanması mümkün olmayan örnek olarak yüksek sıcaklıkta, havasız, karanlık veya ulaşılması zor yerlerde MYP, elektrik enerjisi sağlamak için bir fırsattır [19], [20], [21].

2.3 MYP'de enerji dönüşümleri

Bakteriler yaşamaları için gereken enerjiyi, glikoz veya asetat gibi bir elektron kaynağından aldıkları elektronları, oksijen gibi bir elektron alıcısına aktararak sağlarlar. Bu elektron alıcı ve verici arasındaki potansiyel farkın yüksek olması bakteriye daha çok enerji sağlar ve genellikle daha yüksek büyüme oranını ifade eder. Mikrobiyal yakıt pilinde bakteriler enerjilerini sağlarken elektronlarını, bir son elektron alıcısına vermek yerine, genellikle anot denilen bir elektrotta aktarırlar. Daha sonra bu elektrottan iletilerek, bir direnç veya benzeri güç tüketen bir yapı üzerinden diğer bir elektrotta geçen elektronlar, devreyi tamamlamış olurlar ve böylece bakteriler yardımıyla besinlerde bulunan biyokimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmüş olmaktadır [22].

Mikroorganizmaların büyük çoğunluğu biyokimyasal enerjiyi ATP'ye çevirmek için solunum yaparlar. Solunum, elektronların son elektron alıcısına elektron taşıyıcı proteinler ile aktarılmasıyla biten bir dizi reaksiyonları içermektedir. Pek çok solunum türünde oksijen, nitrat ve sülfat gibi suda çözünebilen bileşikler son elektron alıcısı

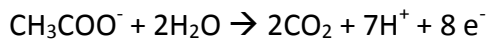
olarak kullanılırken bazı mikroorganizmalar; metal oksitler, karbon ve metal elektrotlar gibi katı elektron alıcıları da kullanabilmektedir [23].



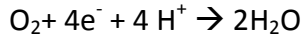
Şekil 1.2 Mikrobiyal yakıt pilinin çalışma mekanizması (Türkçeleştirilmiştir) [24]

Mikrobiyal yakıt pillerinde elektrik enerjisi üretimi bakterilerin canlılık hareketleriyle sağlandığı için, canlı hücre zarından dışarı ve içeri olan proton ve elektron akışını yöneten metabolik yollar bilinmelidir. Kullanılan besinin (substrat) yanı sıra anodik potansiyelin de bakteriyel metabolizmayı etkilediği bilinmektedir [25].

Yakıt pilindeki enerji dönüşüm reaksiyonları, substratın karbon dioksit ve suya mikroorganizmalar aracılığıyla parçalanması ve yan ürün olarak elektrik enerjisi açığa çıkması şeklinde özetlenebilir. Elektrik enerjisi dış devreden akan elektronlar ile üretilmektedir. Anot bölgesinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonlar başlıca, substratın parçalanması ve elektron açığa çıkmasını ifade eder. Asetatın substrat olarak kullanılması durumunda tipik bir reaksiyon denklemi şöyle olacaktır:



Buna karşılık açığa çıkan elektronlar devre üzerinden, hidrojen iyonları ise (proton) ayırıcı membrandan katot bölgesine geçtiğinde katot elektrotu üzerinde şu reaksiyon gerçekleşir:



MYP’de akımın artması anot potansiyelini düşürür, bu da bakterilerin daha çok indirgenmiş kompleksler üzerinden elektron nakil etmesine neden olur. Anot potansiyeli sonuç olarak elektron naklinin redoks potansiyelini belirler ve bu da metabolizmayı göstermektedir. Anot potansiyeline bağlı olarak çeşitli metabolik yollardan bahsedilebilmektedir. Bunlar, yüksek redoks oksidatif metabolizma, ortadan düşüğe redoks oksidatif metabolizma ve fermantasyondur.

Yüksek anot potansiyellerinde bakteriler oksidatif metabolizmalarındaki solunum zincirini kullanabilirler. Elektronlar ve protonlar NADH dehidrojenaz, ubiquinon, koenzim Q ve sitokromlar ile taşınabilir. Oksidatif fosforilasyon kullanan yolların MYP’de yer aldıklarında enerji verimini %65’in üzerinde arttırdığı rapor edilmiştir. Çizelge 1’de MYP’de kullanılan çeşitli bakterilerin mümkün olabilecek elektron aktarım yolları yaygın kaniya dayanarak verilmiştir [25].

Çizelge 2.1 Tespit edilmiş bazı mikroorganizma türleri ve elektron aktarma türleri

METABOLİZMA TÜRÜ	AKTARIM TÜRÜ	ORGANİZMA ÖRNEKLERİ	SON BAKTERİYEL ELEKTRON MEKİĞİ
Oksidatif metabolizma	Membran yönlendirmeli	<i>Rhodoferax ferrireducens</i>	Bilinmiyor
		<i>Geobacter sulfurreducens</i>	89 kDa c-tipi sitokrom
	Medyatör yönlendirmeli	<i>Escherichia coli</i>	Hidrojenaz
		<i>Shewanella putrefaciens</i>	Kinonlar
		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Piyosiyenin

Bakteriler glikoz gibi indirgenmiş ve düşük potansiyeldeki bir substrattan kopardıkları elektronları oksijen gibi yüksek potansiyele sahip bir elektron alıcısına aktararak enerjilerini sağlarlar. Bu sırada bakteri metabolizmasında gerçekleşen en yaygın reaksiyonlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir [26].

Çizelge 2.2 Yaygın olarak gerçekleşen reaksiyonların redoks potansiyelleri (mV, mili volt)

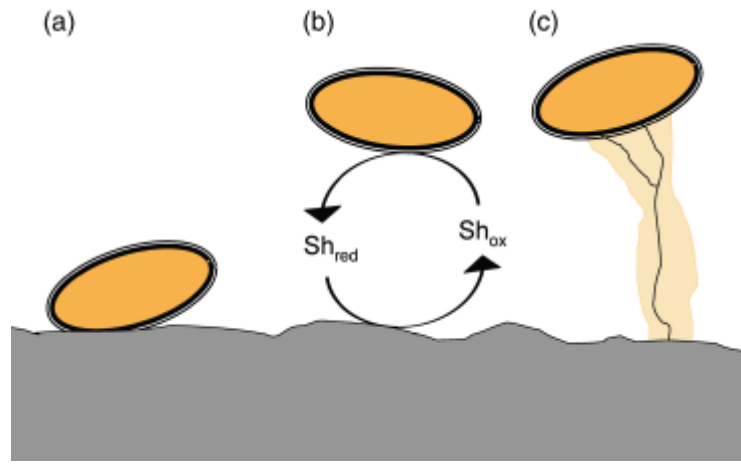
REDOKS REAKSİYONU	E' _o (mV)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	-420
$Ferrodoksin(Fe^{3+}) + e^- \rightarrow Ferrodoksin(Fe^{2+})$	-420
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightarrow NADH$	-320
$S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S$	-274
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \rightarrow H_2S + 4H_2O$	-220
$Piruvat^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Laktat^{2-}$	-185
$Ubikinon + 2H^+ + 2e^- \rightarrow UbikinonH_2$	+100
$NO_2^- + 8H^+ + 6e^- \rightarrow NH_4^+ + 2H_2O$	+440
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+771
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+840

MYP'de kazanılan enerji aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$\Delta G = -n \times F \times \Delta E$$

[n: aktarılan elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 Coulomb/mol), ΔE elektron alıcısı ve vericisi arasındaki potansiyel farkı ifade etmektedir]. Örnek olarak eğer bakteriler glikozdan NADH formunda bir eşlenik türetirse ve daha sonra NADH'tan oksijene elektronlarını aktarırsa (potansiyel kayıpları göz ardı edildiği durum içindir) potansiyel farkı $\Delta E = +840mV - (-320mV) = 1160 mV$ değerindedir ve NADH 2 elektronlu olduğu için kazanılan enerji $\Delta G = 2 \times 10^2 kJ/mol$ olarak hesaplanır. Bu enerjinin düşük olması bakterilerin büyümesinin yavaş olacağı manasına gelmektedir. MYP'de oksijen olmadığı durumda anotun varsayılan elektron alıcı olarak iş yapabilmesi için anot potansiyelinin besin çözeltisinin taşıdığı potansiyelden yüksek olması gerekmektedir [25].

Bilim adamları mikroorganizma bünyesinde solunum faaliyeti sonucunda üretilen elektronun anot elektrotu nasıl taşındığına yönelik üç farklı yoldan bahsetmişlerdir. İlk aktarım yolağı bakteri ve katı elektrot arasında elektron transferinin doğrudan gerçekleştiğini söylemektedir (Şekil 2.3, a). Bu görüşü solunumu gerçekleştirmek amacıyla hücrenin dış zarında bulunan sitokromlar desteklemektedir. Bu yolağı kullanan bakterilerin biyofilm oluşturması zordur çünkü doğrudan temas istenilmektedir.



Şekil 2.2 Mikroorganizmalardan elektrotlara elektron aktarım yolları [23]

Pek çok mikrobiyal türün dış tabakalarında iletken olmayan lipit bir membran, peptidoglikanlar ve lipopolisakkaritler bulunmaktadır ki bu da anota elektron transferini engellemektedir [27].

Bu noktada çözünebilir bir elektron taşıyıcının varlığı gerekir. Elektron taşıyıcı maddeler medyatör olarak adlandırılırlar (Şekil 2.3, b). Medyatörler bakteriden elektrotu elektronu alırlar ve yükseltgenirler, elektrotu temas edip eski hallerine dönerler, bakteriye yeniden temas ettiklerinde tekrar kullanılabilirler. Yeniden kullanılabilirliklerinden dolayı “elektron mekiğı” ismini de almışlardır. Ayrıca bakterilerin melanin, fenazin, flavin ve quinon (kinon) gibi bazı elektron mekiklerini üretebildiğı de bilinmektedir. Medyatörler elektronları hücreden anota taşıyarak süreci hızlandırırlar ve performansı arttırırlar fakat tükenirler ve değıştirilmeleri gerekli olur [23].

Medyatörler bakteri hücrelerine oksidize olmuş halleriyle nüfuz ederler ve burada indirgeyici ajanlarla etkileşerek (indirgenmiş sitokromlar, NADH, NADPH) indirgenirler.

İndirgenmiş medyatör ayrıca hücre zarından geçiş yapabilir özelliktedir ve elektrokatalitik olarak oksidize edileceği anot elektrotu yüzeyine difüze olabilmektedir. Daha sonra oksidize olmuş medyatör bu döngüyü tekrarlamak üzere serbest bırakılmaktadır. Bu döngü sayesinde metabolik indirgeyici güç elektronlar vasıtasıyla, elektrik gücü olarak elektrotlar ile alınmaktadır. Bu sırada hücre metabolizması ve medyatör etkileşimiyle salınan protonlar, proton değiştirme membranı ile katot bölmesine taşınacaktır. Katot bölgesinde bu protonlar ferrisiyanit yada oksijen gibi bir madde tarafından tüketilmektedir. Daha sonra oksijen suya dönüşerek, ferrisiyanit ise ferrosiyanite dönüşerek indirgenmiş olacaktır [2].

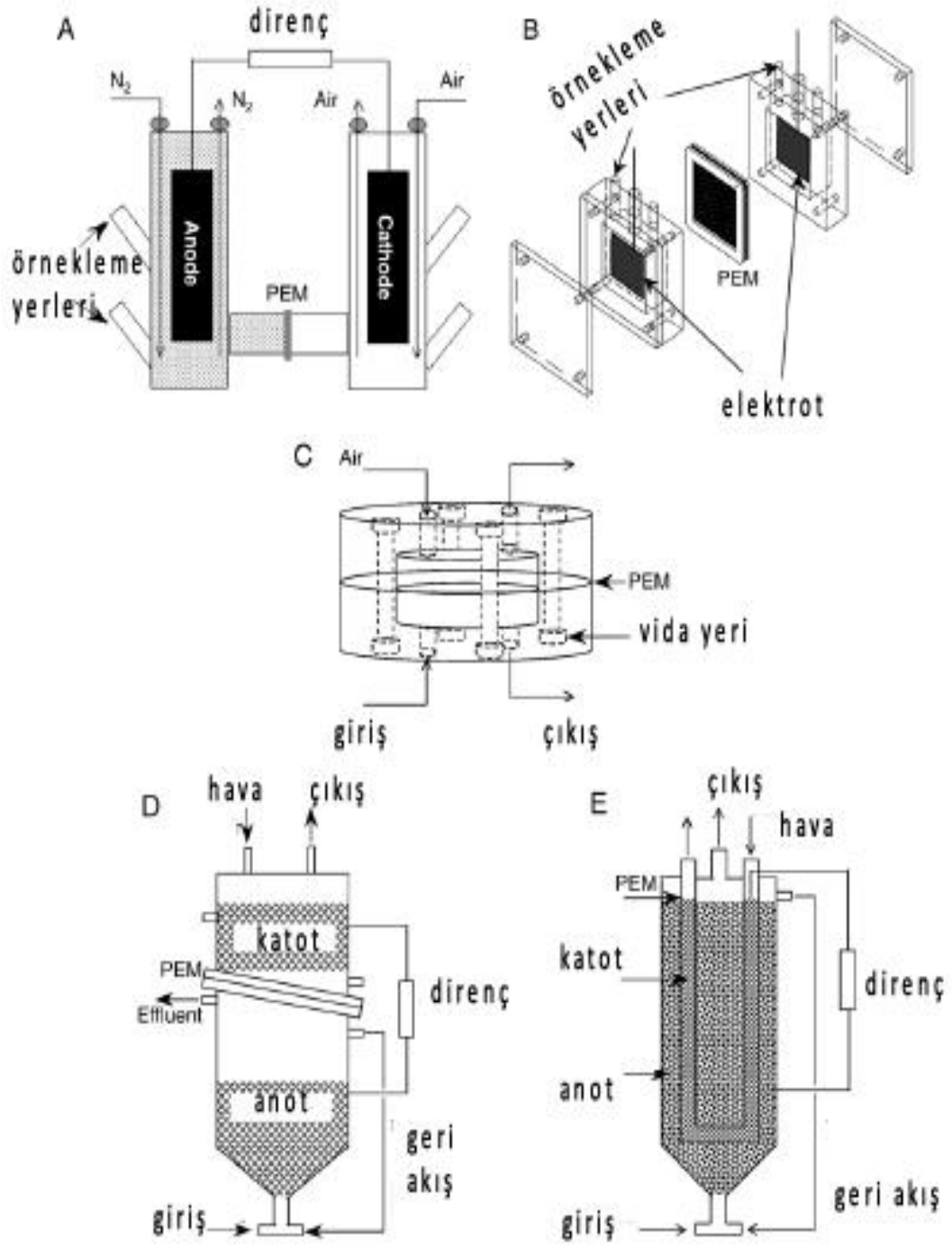
Bir diğer elektron aktarım yolağı da hücre dışı biyofilm matriks içerisinde bulunan ve hücrenin bir parçası olan iletken nano-kablolarla olmaktadır (Şekil 2.3, c). Bazı bakterilerde bulunan pililerin elektron aktardığı tespit edilmiştir [28].

2.4 MYP tasarımları

Mikrobiyal yakıt pilinin tasarımı, hem en yüksek verim elde etmek için gerekli olan anot-katot düzeneklerini hem de farklı amaçlarla kullanılan MYP'leri ifade etmektedir. Mikrobiyal elektrokimyasal sistemler (MES) genel bir tanım olarak biyobozunabilir malzemeler içerisindeki depolanmış enerjiyi doğrudan elektrik akımına ve kimyasallara, mikroorganizmaları kullanarak dönüştüren sistemlerdir. Bu yeni teknoloji hem oksidasyon hem de redüksiyon yönlendirmeli prosesler için oldukça esnek bir temel sağlamaktadır. Çok farklı tasarımlarda da olsalar tüm biyo-elektrokimyasal sistemler temelde içerisinde okside edilen ve elektrik akımına dönüştürülen biyobozunur substratların olduğu bir anot bölgesi içermektedir. Bu temel kullanılarak mikrobiyal yakıt pili, mikrobiyal elektrolizis hücresi, mikrobiyal elektrosentez sistemi yada sudan tuz uzaklaştırma hücreleri tasarlanmaktadır. Literatürlerde 47 farklı MES tasarımı tanımlanmıştır ve bunların yaklaşık yarısı elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır [29].

Şu an ki teknoloji seviyesinde MYP'lerin gerçek dünyada kullanımları oldukça kısıtlıdır. Bu kısıtları aşmak için tasarımsal değişikliklerle daha yüksek performans elde edilirken daha düşük işletim maliyetleri elde edilmeye çalışılmaktadır. En yaygın kullanılan MYP tasarımı bizim de deneylerimizde kullandığımız çift bölmeli tasarımıdır. Bu reaktörler ile

genelde kesikli bir şekilde ve glikoz, asetat gibi bir besin ile hazırlanmış tanımlanmış çözelti ortamları kullanılarak çalışılmaktadır. Tek kullanım yerleri laboratuvarlardır. İki bölmeli MYP tipik olarak bir anot bölgesi, bir katot bölgesi, anot-katot elektrotları ve proton değiştirici membran içermektedir. Daha sonra MYP bileşenleri bölümünde bu parçalar ayrıntılı olarak anlatılacaktır. Bu bileşenler çeşitli şekillerde tasarlanmış olabilir. Şekil 2.4’de gösterildiği gibi 4 farklı 2 bölmeli MYP tasarımından bahsedilebilir. Bu Şekil 2.4 A ile gösterilen tasarım en basit MYP kabul edilen, iki silindirik bölmenin tuz köprüsü veya katyon değiştirme membranıyla birleştirildiği H tipi tasarımıdır. Bu yapıda katyon değiştirici membranın boyutları ve proton aktarım verimliliği güç üretimini sınırlamaktadır. Şekil 2.4’de B ve C ile gösterilen dikdörtgen ve silindirik çizimler ise minyatür ölçeklerde çalışmaya uygun tasarımlardır ve bu tasarım kullanılarak MYP’lerin kullanım alanı çok fazla çeşitlendirilebilmektedir. Şekil 2.4’de D ve E ile gösterilen tasarım yukarı akışlı silindirik reaktör bölmelerinden oluşmaktadır. Bu tasarımın sağladığı avantaj kolay ölçek büyütme imkanı sunmasıdır. Ancak her iki tasarımda da sıvı geri dönüşü sağlandığından üretilen gücün pompa işletim maliyetlerinden az olduğu bir durum ortaya çıkmaktadır. Bahsettiğimiz gibi bu MYP elektrik enerjisi üretiminden çok atık su arıtma için özelleşmiş bir tasarımıdır [5].



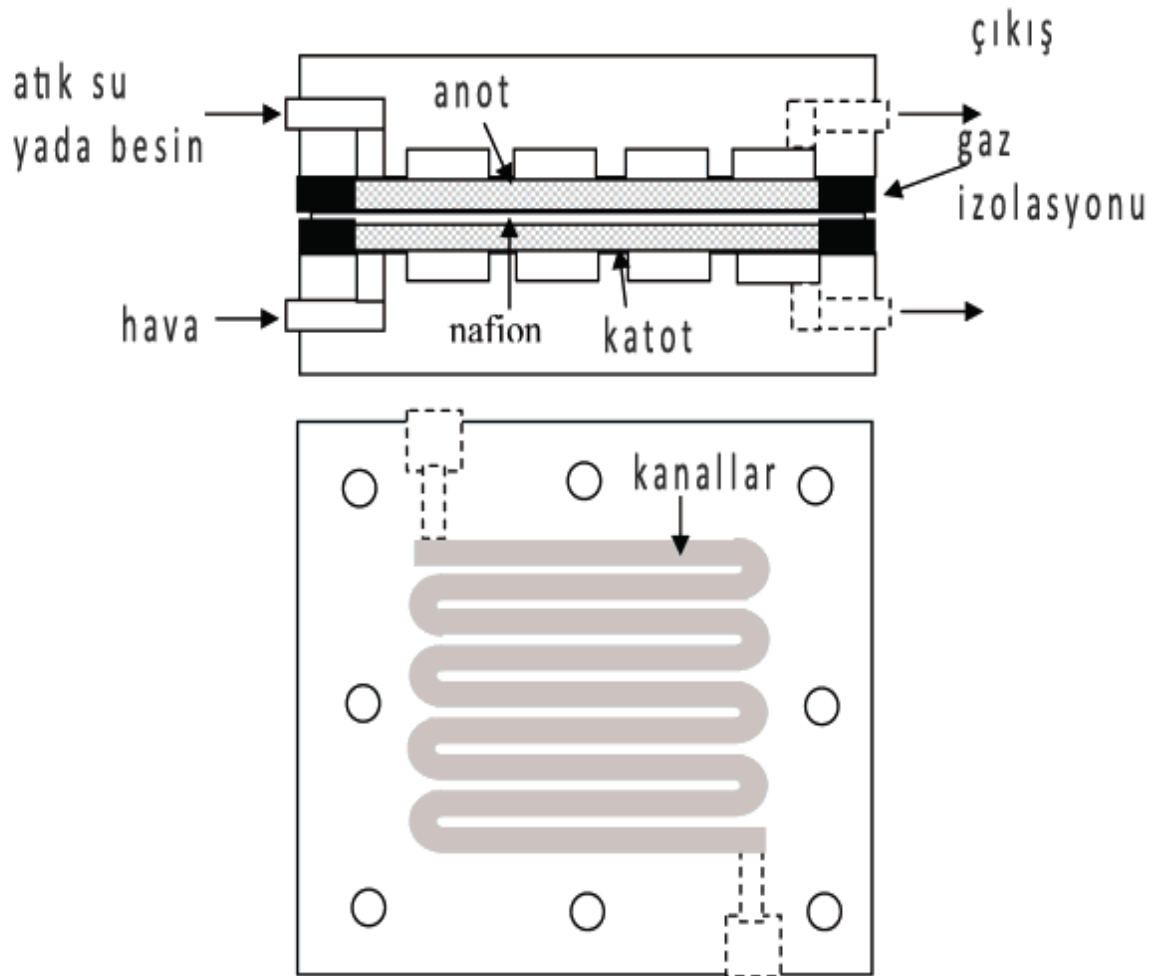
Şekil 2.3 2 bölmeli MYP tasarımları [5] Türkçeleştirilmiştir

Bir çalışmada klasik hidrojen yakıt pili taklit edilerek bir MYP reaktörü yapılmıştır. Bu reaktör Şekil 2.5’de gösterildiği gibi iki düz tabaka arasına sıkıştırılmış bileşenlerden oluşmaktadır ve bu nedenle de düz tabaka MYP adını almıştır (FPMFC). Burada yakıt

pillerinde olduğu gibi anot ve katot elektrot membran üzerine tutturularak membran elektrot grubu oluşturulmuştur.

Tek yaprak karbon kağıt Nafion membranın bir tarafına sıcak baskıyla yapıştırılmıştır. Bu tasarım, hem sürekli hem kesikli işletim için uygundur ve elektrot malzemesinde bir katalist yer aldığından katolite ihtiyaç olmadan hava ile de çalışabilir.

Düz tabaka MYP'lerin oldukça sağlam bir tasarımı olduğu söylenebilmektedir. Anot bölmesinin mikro ölçeklerde kanallar döşemeye uygun olması mikroorganizma kontrolünün daha yakından yapılmasına imkan sağlamaktadır [30].



Şekil 2.4 Düz tabaka MYP [30] Türkçeleştirilmiştir

MYP tasarımları 5 farklı yönden incelenerek 17 farklı türe ayrılabilir. Çizelge 2.3'de MYP türleri sıralanmıştır.

Çizelge 2.3 MYP türleri [31]

AYIRMA KRİTERİ	FARKLI TÜRLER
Biyoreaktör tasarımları	Tek bölmeli
	Çift bölmeli
	Çok bölmeli
	Rulo şeklinde bölmeli
Reaktör yapısı	Düz tabaka
	Disk
	Boru şeklinde
	Eş merkezli silindirler
Ayırıcı özelliği	Tuz köprüsü
	Membransız
	Anyon değiştirme membranı
	Katyon değiştirme membranı
Akış tipi	Kesikli
	Sürekli
Katot türü	Hava katotu
	Biyokatot
	Kimyasal katot

2.5 MYP Bileşenleri

Tipik bir MYP biyoreaktörü bir anot bölmesi, bir katot bölmesi ve bir ayırıcıdan oluşmaktadır. Anot bölgesinde anot elektrot bulunur ve aynı şekilde bir katot elektrot katot bölgesinde bulunur. İki bölme bir harici devre ile bağlanmıştır. Bu devrede bir direnç veya elektrik enerjisi tüketen bir bileşen bulunur. MYP'nin çalışması için gereken diğer bileşenler anot bölgesinde yaşayan mikroorganizmalar ve bunların tükettiği

substratlar ile anot bölmesine ilave edilebilen medyatörler ve katot bölgesinde son elektron alıcısı olarak oksijen yerine kullanılan ferrisiyanit gibi oksitleyici ajanlardır.

MYP üretmenin ilk adımı elde edilen elektrik enerjisinin ve kolomp veriminin en yükseğe çıkarılması için gereken pil tasarımının en uzun ömürlü, sonradan ölçek büyötmeye müsait ve düşük maliyetli malzemelerden yapılmasıdır. MYP tasarımında düşük maliyetlerde yüksek enerji elde edilmeye odaklanmak şarttır çünkü ferrisiyanit ve permanganat gibi yüksek enerji katolitlerini kullanarak süreklilik elde edilmesi ve maliyetlerin kabul edilebilir bir seviyede tutulması mümkün değildir.

2.5.1 Elektrotlar

Anot elektrotu için aranan başlıca özellikler: yüksek iletkenlik, korozyona dayanıklılık, hacim başına yüksek yüzey alanı oranı, yüksek gözeneklilik, biyozarara karşı dayanıklılık ("biofouling" ile bakterilerin elektrotu işlevsiz hale getirmesidir), pahalı olmamak ve ölçek büyötmeye uygunluk olarak sıralanabilir. Sayılan özellikler içerisinde iletkenliğin yüksek olması diğer biyofilm reaktörlerinden farklı olarak MYP reaktörler malzemelerinde gereken bir özelliktir. Anotun elektrik iletkenliği multimetrelerin direnç ölçme metoduyla kolaylıkla ölçülebilir. Buna göre 1 cm uzunluğundaki malzemelerden karbon kağıt yaklaşık olarak 0.1 Ω /cm, grafit fiberi 0.8 Ω /cm ve iletken polimer tabaka 130 Ω /cm değerinde dirence sahiptir. Bakterilerin ürettiği elektronların elektroda geçerken malzemedan kaynaklı bir elektriksel dirençle karşılaşması üretilen güç üzerinde önemli düşüşlere neden olabilir. Metallerin elektriksel iletkenliği çok iyidir ancak aradığımız korozyona dayanıklılık şartı metal kullanımımızı sınırlandırabilir çünkü bakterilerin malzemeye yapışması ve iyi bir elektrik bağlantısı kurması gerekmektedir. Paslanmaz çelik bu koşulları sağlamasına rağmen yine de yüksek güç üretmekte yeterli olmamaktadır. Buda bize malzemelerin korozyona dayanıklılık ve iyi iletken oluşlarının yanında yüzeyleriyle de ilgilenmemiz gerektiğini göstermektedir [32].

Karbon kağıt, kumaş, köpük olarak işlendiğinde elektrot olarak kullanılabilir ve MYP'lerde anot olarak kullanımı çok yaygındır. Bu malzemeler yüksek iletkenliğe sahiptir ve bakteriyel büyöme için uygun oldukları gözlenmiştir. Karbon elektrotlar oldukça kırılğan ve katı olmalarına rağmen kullanımları kolaydır. Bu elektrotların paslanmaz bir metal (çelik gibi) kablo ile kullanılmaları bakıra göre daha uygundur.

Karbon kumaşlar kağıtlara göre daha esnektir. Karbon köpükler daha kalındır ve bakterilerin büyümesi için daha çok yüzey alanı sağlamaktadırlar fakat kullanımları daha az yaygındır. RVC (camsı) karbonlar çok iyi iletkenliğe sahiptirler (dirençleri 0.005 Ω/cm) ve yüksek gözeneklilikleri vardır (%97) [32].

Bahsedilen karbon elektrotlardan sonuçta hangisinin en yüksek güç verimi elde etmemizi sağladığı konusunda çok az çalışma yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada yeni bir anot malzemesi denenirken, anot malzemelerinin karşılaştırma için performansı belirlemede tek etmen olması gerektiği belirtilmiştir [33].

Grafit çubuk, keçe, köpük, tabaka ve yapraklar ayrıca kullanılmaktadır. Hali hazırda birbirinden çok farklı fiyatlarla satılan, çok farklı birleşimlerde ve yüzey alanlarında grafit elektrotlar mevcuttur. Grafit çubuklar elektrokimyasal çalışmalarda çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafit yapraklar ile MYP çalışmaları mikrobiyal biyofilmlerin mikroskop altındaki analiz çalışmalarını gerçekleştirmek için oldukça uygun bulunmaktadır. Yapılan bir çalışma daha geniş yüzey alanına sahip grafit keçelerin grafit yapraklara göre MYP performansını 3 kat arttırdığını ortaya koymuştur [34].

Anot malzemelerinin hemen hepsi katot yapımında da kullanılabilir. Anot elektrotun katottan tek farkı katalizörlerdir. Katalizör katot bölmesinde çözelti içerisinde de bulunabilir (ferrisiyanit gibi) yada elektrot içerisinde de bulunabilir (platin gibi). Kullanışlı ve ölçeklenebilir bir MYP teknolojisi geliştirmenin önemli bir basamağı da katot tasarımıdır. Katot üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sebebiyle katalistin, havanın ve suyun aynı yerde toplanması gerektirmektedir. Katalist iletken olmalıdır fakat aynı anda hem hava ve suya temas edebileceğinden proton ve elektronların aynı anda ulaşabileceği bir yapıda olmalıdır. Oksijen suda çözünebilir fakat havadaki oksijen oranı sudan çok çok daha fazladır [32].

En yaygın kullanılan katot malzemesi bir yüzeyi katalist platin ile yüklenmiş karbon tabakalardır. Hava katotu yöntemi uygulanmadığı durumlarda katotun katalist içeren yüzeyi su ile temas eder. Sadece karbon içeren plakalara laboratuvarında katalist eklemek mümkündür veya ticari olarak 35 $\text{mg-Pt}/\text{cm}^2$ gibi oranlarda katalist içeren katotlar da satılmaktadır. Bir çalışmaya göre laboratuvarında hazırlanan katotların ticarilere göre daha iyi olabileceği söylenmiştir ve 0.1 ile 2 mg/cm^2 arasında değişen

oranlarda platin yükü değiştirilmiş fakat bunun hava-katot MYP'lerde verimi ciddi manada etkilemediği vurgulanmıştır [35].

Eğer katot hava ile temas etmiyorsa (hava-katot değilse) oksijen kullanılmadığından dolayı katalist gerekmez ve bu durumda düz karbon katotların kullanımı yeterlidir. Katot bölmesinde katottan elektron alacak maddelere katolit denilmektedir. En yaygın kullanılan katolit ferrisiyanittir. Bu gibi katolitlerin en büyük dezavantajı yenilenmeleri gerekmesidir. Fakat bir çalışmada da gösterildiği gibi oksijen kullanımının olmaması güç verimine olumlu etki yapmaktadır [3].

Katotta katalist olarak bakterilerin kullanımı da halen daha geliştirilmeye devam eden başarılı bir bakış açısidir. Bir çalışmada hidrojen yakıt pilinde sade çelik katot üzeri deniz suyundan elde edilen bir biyofilm ile kaplandığında verimin 30 kat daha arttığı gözlenmiştir. "Biyokatot" ismiyle anılan bu yaklaşımın dikkat çekişi katolit olarak nitratin kullanıldığı bir çalışmayla olmuştur. Katyon değiştirme membranının kullanıldığı MYP'de besin olarak asetat seçilmiştir ve 4W/m^3 güce, 0.214 V potansiyel değerine ulaşılmıştır [36], [37].

2.5.2 Biyo-katalizörler: mikroorganizmalar

M.C. Potter adlı bilim adamı 1911 yılında bir bilimsel yayınında şöyle demiştir " Organik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından parçalanması işlemine elektrik enerjisi açığa çıkması eşlik eder". MYP'deki mikroorganizmalar temel olarak anot bölgesinde bulunmakta ve besinleri oksidize etmektedirler. Sonuçta anot çözeltisine proton ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Hidrojen yakıt piliyle mikrobiyal yakıt pilinin çalışma mantıkları arasındaki farklılık, MYP'de anot bölgesinde yakıtın enerjiye dönüşmesinde esas olarak mikroorganizmaların görev yapmasıdır. Mikroorganizmalar canlı oldukları için bu durumda "biyokatalizörlük" yaptıkları da söylenebilmektedir. Bilindiği gibi katalistlerin katalizledikleri reaksiyon için herhangi bir enerji talepleri olmamaktadır. Bu açıdan bakıldığında mikroorganizmalar substratlar içerisindeki enerjinin bir kısmını kendi yaşamaları için kullandıklarından, tam olarak katalizörlük yaptıkları söylenememektedir [38].

Pek çok anaerobik bakteri sadece nitrat veya sülfat gibi dış kaynaklı olan ve hücre zarından geçebilen çözünebilen bileşiklere elektron transferi yapabilmektedir. Eksoelektrojen bakterilerin bu bakterilerden olmadığı düşünülmektedir. MYP’de mikroorganizmalar hem anot hem de katot elektrotuyla etkileşime geçebilmektedir. Bu mikroorganizmaların isimlendirilmesi pek çok şekilde yapılabilir. Yaygın olan isimleri: anodafilik bakteri, eksoelektrojen, elektrojenik mikroorganizma, anot soluyan bakteri ve elektrokimyasal aktif mikroorganizmadır. Diğer bir ifadeyle genel olarak anot bölgesinde elektron açığa çıkaran bakterilere, elektrot indirgeyen bakteri de denilmektedir. Doğadaki biyokimyasal aktivitelerde (metal indirgenmesi ve yükseltgenmesi, karbon döngüsü, ağır metallerin ve fosforun kompleksleştirilmesi ve sorpsiyonu, mineral çözünmesi gibi) elektrokimyasal aktif biyofilmlerin çok önemli görevler aldıkları bilinmektedir [39].

Eksoelektrojenik aktivite gösterebilen bakterilerin çeşitliliği üzerine çalışmalar henüz yenidir. Farklılaştırarak metal indirgeyen iki cins olan *Shewanella* ve *Geobacter* hakkında son zamanlarda oldukça fazla çalışma yapılmış ve veri toplanmıştır. Çeşitli saf kültürlerin genom dizilerinin ulaşılabilir olması doğal elektrik enerjisi üretimi hakkında çok daha fazla bilgi elde edilebilmesini sağlamıştır [40].

2001 yılında yayınlanan bir makale, deniz tabanındaki bataklık çamuruna grafit bir anot ve deniz tabanına yakın bir yerde deniz suyu içerisinde grafit bir katot elektrot koyularak yapılan özel bir mikrobiyal yakıt pilinden bahsetmektedir. Bu MYP ile 0.01W/m^2 elektrik enerjisi üretildiği belirtilmiştir. Bu tasarım daha sonra başka bir grup bilim insanı tarafından laboratuvar koşullarında tekrarlanmıştır ve üretilen elektrik akımının mikroorganizma kaynaklı olduğu, sterilizasyon sağlandığı anda akım üretiminin durmasının gösterilmesiyle ispat edilmiştir [41].

Bir deneyde bir tatlı su bataklığı içerisine konan MYP’nin anot elektrotu jiletle kazınmış ve 16S rRNA analizi ile bakteriyel çeşitlilik incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda MYP sistemine bağlanmayan elektrot üzerinde bir zenginleşme olmaz iken MYP’ye anot olarak bağlanan elektrot üzerinde *Geobacteraceae* türlerinin zenginleştiği görülmüştür. Ayrıca tuzlu su ve tatlı sularda tekrarlanan deneyler ile *Desulfuromonas* türlerinin tuzlu sularda daha baskın olduğu görülmüştür. *Desulfuromonas* ve *Geobacter* türlerinin

sadece elektrotu elektron alıcısı olarak kullanarak yaşayabildiği tespit edilmiştir. MYP teknolojisinde *Geobacteraceae*'ler ile medyatör gerekmeden enerji üretilebilmesi bir dönüm noktası olmuştur Çizelge 2.4'de MYP ile yaygın olarak çalışılan mikroorganizma türleri verilmiştir [42].

Alglerin katot bölmesinde oksijen kaynağı olarak kullanılması mümkündür. Bu konuda başarılı çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca ekmek mayası ismiyle bilinen *Saccharomyces cerevisiae*'in de MYP'de anot bölmesinde eksoelektrojen aktivitesi gözlenmiştir [43], [44].

Çizelge 2.4 MYP'de yaygın olarak kullanılan mikroorganizmalar ve özellikleri [25]

Mikroorganizma	Özelliği
<i>Aeromonas hydrophila</i>	Asetat ile medyatörsüz çalışma
<i>Alcaligenes faecalis</i> , <i>Enterococcus gallinarum</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Kendi ortamını devam ettirebilen türlerin birlikteliği
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i>	Sülfat/sülfid'i medyatör olarak kullanma
<i>Escherichia coli</i>	Metilen mavisi gibi medyatörler gerektirir
<i>Geobacter metallireducens</i> , <i>Geobacter sulfurreducens</i>	Nano-kablolar ile medyatörsüz enerji üretimi
<i>Lactobacillus plantarum</i>	Ferrik şelatların medyatör olarak kullanımı
<i>Rhodospirillum rubrum</i> , <i>Shewanella putrefaciens</i>	Medyatörsüz çalışabilme

2.5.3 Yakıt: mikroorganizma besini

Substrat, her biyolojik proseste temel karbon, besin ve enerji kaynağı olduğu için oldukça önemlidir. MYP'nin üstün özelliklerinde de belirtildiği gibi günümüzde üzerinde çok geniş çalışmalar yapılan biyoenerji konusunun temeli yine biyoyakıt yani besindir. Organik besinlerin yada atıkların ekonomik olarak avantajlı bir şekilde ve verimli bir yolla enerjiye dönüştürülmesi esas noktadır. Bu anlamda besinlerin kimyasal yapıları ve içerisindeki bileşenlerin yoğunluk oranları MYP'de kullanılabilirliklerini belirlemede etkilidir [45].

MYP'de substrat farklılıklarının sadece anot biyofilm üzerindeki bakteriyel topluluk kimliklerini değil daha da önemlisi güç yoğunluğunu ve kolomp verimini etkilediği rapor edilmiştir. Bir çalışmada substratın MYP performansını etkileyen en önemli etkenlerden biri olduğu belirtilmiştir [46], [47].

Asetat elektroaktif bakterileri etkinleştirmek için yaygın olarak kullanılan bir besindir. MYP çalışmalarında yeni bir işletme koşulu, reaktör tasarımı, bileşen tasarımı yapılacaksa besin olarak asetat kullanılmaktadır. Asetatın basit yapıda olması hücrelerin fermentasyon ve metanojenesis çevirimlerine girmemesini de sağlamaktadır. MYP'lerde yaygın olarak kullanılan bir diğer besin ise glikozdur. Bir çalışmada glikoz ile asetat karşılaştırılmış ve asetatta enerji dönüşüm verimi %42 olarak hesaplanmış iken bu oran glikoz substrat olarak kullanıldığında sadece %3 olarak hesaplanmıştır [48], [49].

MYP çalışmalarında kontrollü anaerobik ortamın ve pH, iletkenlik gibi ortam değerlerinin göz önüne alındığı durumlarda sentetik atık su hazırlamak iyi bir yöntemdir. Ayrıca organik kirlilik yükünün takip edildiği deney düzeneklerinde farklı besleme hızlarıyla farklı sonuçlar almak da mümkündür. Katı atık depolanma bölgelerinden elde edilen anaerobik çamurlar hem organik kirlilik yükü hem de inorganik makro bileşiklerce zengindir. MYP tasarımı bölümünde bahsedildiği gibi yukarı akışlı tasarıma sahip reaktörler bu aktif çamurların iyileştirilmesinde kullanılmış ve elektrik enerjisine dönüşümleri sağlanmıştır [50].

Ayrıca MYP'nin anot bölmesinde güneş ışığı kullanarak fotosentez yapan canlıların kendilerinin yada dışarı verdikleri besinlerin substrat olarak kullanımı mümkündür. Bu

konuda yaygın olarak alg türleri kullanılmaktadır. Bir çalışmada 110mW/m^2 güç yoğunluğuna ulaşılmıştır [51].

2.5.4 Ayırıcı Membranlar

Hidrojen yakıt pillerinde hidrojen ve oksijen gazlarını ayrı bölmelerde tutan ve proton transferine izin veren membranlar (PEM) temel bir bileşendir. Mikrobiyal yakıt pilinde hidrojen yakıt pilinden farklı olarak membran olmazsa olmaz bir parça değildir çünkü su da protonları iletebilir. Yakıt pillerinde membran elektrot grubu (MEA) kullanılarak, katalist tabaka doğrudan membrana bağlanılır ve en yüksek performans elde edilmiş olur. Membran elektrot grupları MYP'lerde de kullanılabilir. Bir çalışmada katoda bağlanmış membranlı MYP'nin hiç membranı olmayan MYP'ye göre daha düşük başarı gösterdiği rapor edilmiştir. Bu da bizlere MYP'lerde membranın enerji üretimine olumsuz etki edebileceğini göstermektedir.

Mikrobiyal yakıt pillerinde ayırıcı membranların ilk görevi anot ve katot sıvılarını birbirinden ayrı tutmaktır. Anot bölmesine katot bölmesinden ferrisiyanit yada oksijen geçişi istenilmeyen bir durumdur. Membranın asıl katkısı anotta üretilen protonların katot bölmesine göç etmesini sağlamasıdır. Burada membranın protona seçici olması istenmektedir. Rastgele herhangi bir malzemeden üretilmiş bir membran muhtemelen protonları geçirmeyecektir. Membranın bir diğer seçici özelliği de istenmeyen türlerin anottan katoda (veya tersi) geçişine engel olmaktır. Kolomp verimini arttırmak için anottan katoda substrat, katottan da anota oksijen geçişi istenilmez. Tek bölmeli MYP'lerde bile membranların ayırıcı özelliği kullanışlı olabilmektedir [52].

En ilkel ayırıcılardan birisi tuz köprüsüdür. Tuz köprüsünde iki bölme arasındaki iyon transferleri bir elektrolitle doldurulmuş cam bir tüpten sağlanmaktadır. Substrat ve gaz geçirgenliğini engellemek amacıyla agar gibi bir maddenin de doldurulduğu bu tüpte elektrolit doygun KCl çözeltisi ve fosfat tamponu olabilir. Tuz köprüsü basitliği ve ucuzluğuyla öne çıkmaktadır. Fakat yüksek iç dirence sebep olması nedeniyle performans üzerinde önemli dezavantajı vardır. Tuz köprüsü yönteminde düşük iç dirençler elde etmek için özelleştirilmiş elektrolitler kullanılabilir [53].

Mikrobiyal yakıt pillerinde membranların en büyük sorunu yüksek fiyatlı olmaları ve zamanla performans kaybetmeleridir. Hidrojen yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan Nafion membranlar 1400\$, ucuz bir alternatif olan CMI-7000 membran ise 80\$ metre kare fiyatına sahiptir. Membranların önümüze çıkarttığı sorunlar yüksek fiyatlarının ölçek büyötmeye izin vermemesi ve iç direnci arttırmasıdır. Membranın protonların geçişini kolaylaştırmaması durumunda performans önemli ölçüde düşmektedir. Yüksek iç dirence sahip membranlar ile oluşturulan MYP'lerin performansları düşüktür çünkü protonların yada proton taşıyan iyonların anottan katota geçememesi düşük akım ve güç yoğunluğu elde edilmesine neden olmaktadır [54].

Membranların performansa bir diğer etkisi ise gaz geçirgenlikleri ile olmaktadır. Üretilen güçü ve kolomp verimini düşüren bir diğer etki ise gözenekli yapıdaki membranların gözeneklerinden her iki tarafa olan gaz ve substrat geçişidir [55].

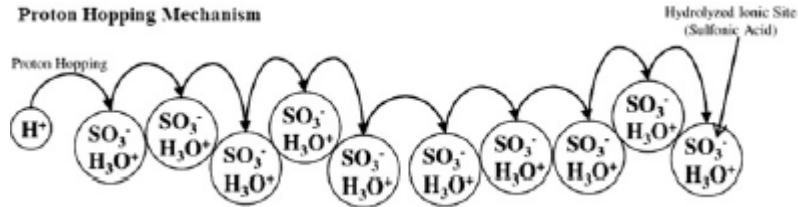
Çalışmamızda tasarladığımız membran düşük iç dirence sahiptir ve iyonların membran içerisinde transferi çok kolaydır. Ayrıca membranın kompozit yapısı ile yüksek gözeneklilik elde edilmiştir. Hem gözenekli bir yapıya sahip oluşu hem de yüksek iletkenlik özelliklerine sahip bir membran ile MYP'lerde yapılan çok fazla çalışma olmamıştır. Burada akla gelebilecek ilk sorun oksijen geçirgenliğidir. Ancak en çok kullanılan gözenekli olmayan membran Nafion'un da oksijen geçirdiği gözlenmiştir [56].

Katottan anota oksijen geçirimi çözünmüş oksijen elektrotları ile ölçülebilmektedir. Bir çalışmada oksijen geçirmemede tamamen başarılı bir membranın henüz üretilmediği rapor edilmiştir. Sistein anot bölmesinde oksijen ile karşılaştığında disülfid dimeri sistine dönüşmektedir. Oksijenin anot bölgesindeki olumsuz etkilerinden korunmanın yolu sistein gibi kimyasallar yada azot gazı kullanmak olarak verilmiştir [57].

Katyon değiştirme membranları MYP'lerde uzun süreden beri ayırıcı olarak kullanılmaktadır. Proton transfer için tasarlandıklarından proton değiştirme membranı olarak da adlandırılırlar. Nafion 117 (Dupont ürünüdür) en çok kullanılan katyon değiştirici membrandır. 117 sayısı membranın kalınlığını ifade eden model numarasıdır. Düşük pH'da, kontrollü su içeriğine sahip bir ortamda kararlı bir şekilde çalışmak için optimize edilmiştir. Asıl kullanım yeri hidrojen yakıt pili olduğu için MYP'nin anot bölgesindeki olumsuz koşullara istenildiği gibi karşılık verememektedir. Nafion proton

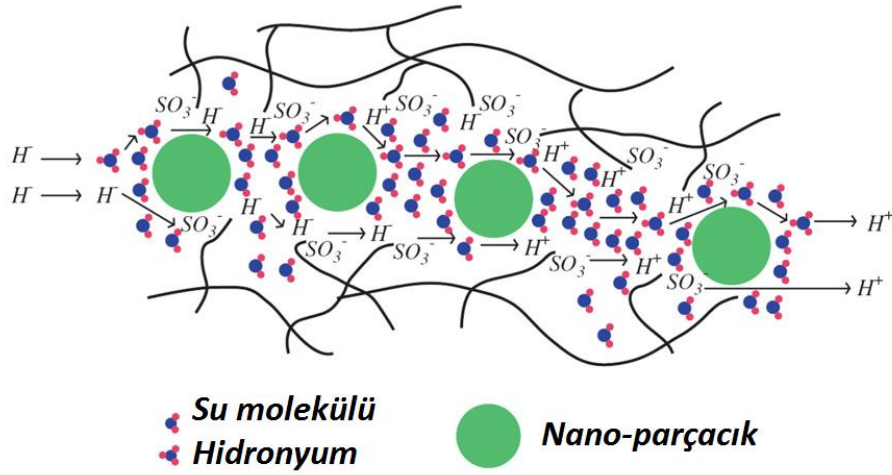
değiştirme membranı olarak anılsa da sadece proton (H^+) değil, MYP içerisindeyken diğer küçük pozitif yüklü iyonları da geçirdiği söylenmektedir ki bu iyonlar anodik çözeltide protona göre 10000 kat daha fazla bulunabilmektedir [58].

Bir proton değiştirme membranı (PEM) için temel kimlik özelliğini, proton iletkenliği belirlemektedir. Yüksek akım yoğunluklarında çalışan bir membran isteniyorsa iyonik direnç dolayısıyla kayıplar meydana gelecektir. Moleküler düzeyde bakıldığında ıslanmış polimerik bir matristen proton aktarımı iki temel prensiple olmaktadır: proton zıplaması ve difüzyon mekanizması. Proton zıplama mekanizmasında protonlar membran içerisinde bir hidrolize iyonik bölgeden diğerine zıplayarak ilerlemektedir. Anot bölmesinde üretilen proton hidronyum iyonundan koparak su molekülüne yapışmakta ve daha sonra bu hidronyum iyonundan başka bir proton zıplayarak bir diğer su molekülüne yapışmaktadır. Bu mekanizmada iyonik kümeler su varlığında şişmekte ve proton aktarımına uygun hale gelmektedirler. Basitleştirilmiş bir zıplama mekanizması çizimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Nafion gibi per-floro-sülfonik asit membranlarda bu mekanizmanın iletkenliğe katkısının düşük olduğu söylenmektedir [59].



Şekil 2.5 Proton zıplama mekanizması [59]

İkinci proton taşıma mekanizması olan difüzyona taşınmalı mekanizma da denilmektedir. Burada H_3O^+ elektrokimyasal farklılıklara cevap olarak sıvı ortamda taşınmaktadır. Su moleküllerine bağlanmış protonlar ($H^+(H_2O)_x$) membran boyunca elektroosmotik güç sonucunda bir yada daha fazla su molekülünü beraberinde sürüklemektedir. Bunun yapı içerisinde boşlukların olması gerekmektedir. Şekil 2.7'de nano kompozit yapıları bir membranın katyon taşıma mekanizması gösterilmiştir [60].



Şekil 2.6 Nano kompozit membranda proton taşınması [60]

Nafion, hidrofilik sülfonat gruplarının eklendiği SO_3^- hidrofobik florokarbon temel zincir ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) içeren per-florosulfonik asit bir membrandır. Nafion'un katyonlara olan genel ilgisi, bu eksi yüklü sülfonat gruplarının varlığı nedeniyledir [61].

Protonlar ile diğer katyonların taşınmalarının yarışma halinde olması MYP performansını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Normalde substrat parçalandığında oluşan protonlar katot tarafından tüketilmektedir. Ancak protonların anot bölmesinde hapis olması veya yeterli miktarda taşınamaması durumunda katotta pH yükselmesi, anotta ise pH düşmesi meydana gelir ve bu fark diğer iyonların taşınması ile dengelenmeye çalışılır. pH değişimi anot bölmesindeki bakteriyel solunumu etkiler ve dolayısıyla akım üretimi bozulur. Katottaki ani pH yükselişi ise kataliste gelen protonların azalmasına neden olur.

Bir diğer katyon değiştirme membranı CEM (CMI 7000, Membrane International tarafından üretilmektedir) MYP çalışmalarında kullanılan bir ayırıcıdır. Nafion'a göre daha kalın ve serttir, daha dayanıklı olduğu söylenebilmektedir. CMI 7000 dayanıklıdır çünkü çapraz bağlanmış jel polistiren ve divinilbenzen yapıdan oluşan bir asit polimer membrandır. Ayrıca yüksek miktarlarda sülfonik asit grupları içermektedir. Bu özellikleri proton geçirgenliğinin ve mekanik dayanımının Nafion'a yetiştirilebilir olmasını sağlasa da yüksek omik dirençle sahiptirler [62].

Protonların etkin olarak taşınmaması durumunda pH dengesinin daha etkili bir şekilde sağlanması için katyonlardan ziyade anyonların transferini sağlayan membranların

kullanılması da düşünölmüş ve çalışılmıştır. Bunun sonucunda fosfat anyonları gibi bazı pH tamponu olarak kullanılan kimyasalların etkili bir şekilde proton taşıyabileceğı gözlenmiştir. Çalışmada anyon değıştirici membran (AEM, AMI 7001) kullanan Kim ve arkadaşları iki bölmeli MYP ile testler yapmışlardır. Membranın her iki tarafında fosfat konsantrasyonlarını ölçtüklerinde fosfat iyonlarının etkili bir şekilde taşındığını ve bu sayede pH dengesinin anot bölmesinde de dengelenebildiğini gözlemlemişlerdir. Çalışma sonucunda Nafion'un sağladığı performansı yakalamak için bazı iyileştirmelerin hala gerekli olduğu ve hem anot hem de katotta daha iyi pH dengelenmesi için protonların yada proton taşıyan fosfat gibi grupların akışının daha yüksek olması gerektiğı belirtilmiştir [63].

Çizelge 2.5'de yaygın olarak kullanılan membran türleri ve bunların olumlu ve olumsuz özellikleri listelenmiştir.

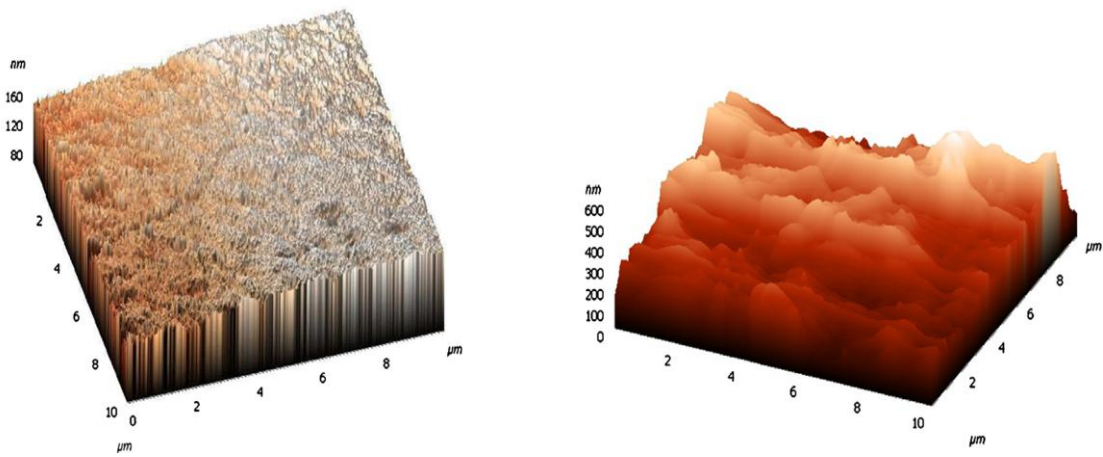
Çizelge 2.5 MYP'de yaygın olarak kullanılan ayırıcıların karşılaştırılması [64]

Ayırıcı	Faydaları	Zararları
Yok	Yüksek proton aktarımı, yüksek güç yoğunluğu, düşük maliyetler ve basit yapılanma özelliğı	Oksijen geçirgenliğı, substrat kaybı, katot işlevsizleşmesi, yüksek elektrot boşluğu nedeniyle yüksek iç direnç oluşumu
İyon değıştirici membranlar	Anot ve katot bölmelerinin etkili ayırımı, düşük substrat kaybı ve oksijen geçirgenliğı	Zamanla düşen proton aktarımı ve dolayısıyla pH bölünmesi, membran hasarı, yüksek maliyet
Tuz köprüsü	Basit yapılanma, düşük maliyet	Yüksek iç direnç, zamanla tükenme

Nano kompozit polimer membranlar ve polimer organik/inorganik madde karışımları ile hazırlanan membranlar ile normal bir membran türünden ayrı ayrı elde edilebilecek yüksek iletkenlik, düşük maliyet, dayanıklılık gibi faydalar bir araya toplanabilmektedir. Yapıya nano boyuttaki maddelerin eklenmesi ile yüzey özellikleri değıştirilmektedir. Örnek olarak aktive edilmiş CNF (karbon nano fiber)/Nafion membran (anorganik fiberler + polimer membran) ile 57,64 mW/m² maksimum güç üretimi gerçekleştirilmiştir ki bu değır aktive edilmemiş CNF/Nafion kompozit membrandan

daha fazladır. Buna neden olarak gözeneklerin büyüklüğü, gözeneklilik yüzdesi ve daha düşük yüzey pürüzlülüğü gösterilmiştir [65].

Şekil 2.8’de sol tarafta PES (polietersülfon)–5% Fe_3O_4 sağ tarafta ise PES–20% Fe_3O_4 polimer kompozit membranların üç boyutlu AFM (atomik kuvvet mikroskopi) fotoğrafları verilmiştir. Yapıdaki nano inorganik maddenin membran yüzeyinin pürüzlülüğünü nasıl etkilediği açıkça görülebilmektedir. Bir çalışmada membranların yüksek pürüzlü olmasının biyobozunmayı hızlandırdığı ve MYP performansını olumsuz etkilediği rapor edilmiştir [66].



Şekil 2.7 Polimer kompozit membranların AFM fotoğrafları [66]

Son yıllarda kompozit ve nano kompozit membranların tasarlanması konusunun çok önem kazandığı söylenmektedir. Bunun sonucunda Nafion’dan daha iyi performansların daha düşük maliyetlerle elde edilebileceği öngörülmektedir. Bir çalışmada bilim adamları Nafion membran ile iletken bir polimer olan polianilin birleştirilerek bir kompozit membran hazırlanmışlar ve MYP’de daha yüksek enerji elde edebilmişlerdir. Daha önce belirtildiği gibi kompozit yapı sayesinde Nafion’a ek özellikler sağlanmıştır. Polianilin eklenmesi ile anottan katoda bakteriyel göç engellenmiş ve proton iletkenliği arttırılmıştır. Membranın biyobozunma oranı da azaltılmıştır [67].

2.6 Mikrobiyal yakıt pili performansının belirlenmesi

MYP’lerde güç çıkışı ve kolomp verimi mikroorganizma türü, MYP reaktör tasarımı ve çeşitli işletim koşullarıyla değişmektedir. Kolomp verimi substrattan elektrik enerjisi

olarak elde edilen kolomp sayısının, substrat içerisindeki toplam kolomp sayısına bölünmesiyle bulunmaktadır. Etkili bir MYP tasarlamının bir gerekliliği de yüksek kolomp verimidir. Anaerobik arıtma teknolojileriyle yarışabilmesi için MYP'deki kolomp veriminin en az %80 olması gerektiği söylenmektedir [68].

En iyi MYP performansının elde edilmesi, oksijen gibi yüksek potansiyele sahip bir son elektron alıcı ile glikoz gibi düşük potansiyele sahip bir organik besin arasında olan elektrokimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Ancak en iyi gerilim değeri bilinmemektedir çünkü substratın harcadığı karışık solunum faaliyeti zinciri mikroptan mikroba değişmektedir ve hatta aynı mikrop için farklı büyüme koşullarında bile farklı olabilmektedir [25].

MYP ile elde edilebilecek en iyi teorik potansiyel değerleri Nernst denkleminden elde edilebilmektedir ve bu değerler 2.3. bölümde Çizelge 2.2'de verilmiştir. Gerçek MYP performansı her zaman için teorik değerden düşük olmaktadır ve bunun nedeni geri dönemeyen kayıplardır. Tüm kayıpları içeren model şudur:

$$E_{pil} = E_{katot} - |\eta_{act,k} + h_{conc,k}| - E_{anot} - |\eta_{act,a} + h_{conc,a}| - i x R_i$$

$\eta_{act,k}$, $\eta_{act,a}$: sırasıyla katot ve anotta aktivasyon polarizasyon kayıpları

$h_{conc,k}$, $h_{conc,a}$: sırasıyla katot ve anotta konsantrasyon polarizasyonu

R_i : toplam iç direnç

i : dış devreden geçen akım

Aktivasyon polarizasyonu, reaksiyona giren türlere, aşmaları gereken aktivasyon enerjisi olarak verilmektedir. Bu durum elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal reaksiyon hızı yavaş ise sınırlayıcı bir adım olarak karşımıza çıkabilmektedir. Aktivasyon polarizasyonuna; reaktan türlerin adsorpsiyonu, hücre çift tabaka membranından elektronların aktarımı, ürün türlerinin desorpsiyonu ve elektrot yüzeyinin fiziksel durumu katkı sağlamaktadır. Eğer mikroorganizmalar anota elektron aktaramıyorlarsa aktivasyon polarizasyonu engel oluşturabilir ve bu durum medyatör eklenerek giderilmektedir. İletken bir piliye sahip bakteriler kullanıldığına aktivasyon polarizasyonu çok azalmaktadır. Katotta da benzer durum söz konusudur. Bu nedenle örnek olarak grafit üzerine platin katalizör kullanılarak katottaki su üreten oksijen reaksiyonuna daha düşük enerji sınırlamasıyla girilmesi sağlanmaktadır. Genellikle

düşük akım yoğunluğunda aktivasyon polarizasyonunun baskın olduğu söylenmektedir. Akımın ve iyonların kolay hareket edebilmesi için elektronik sınırlar aşılma zorundadır [32].

Elektrolit içerisinde iyonların ve elektrotlar arasındaki dış devreden elektronların akışını engelleyen direnç omik kayıplar denilmektedir. Elektrolitlerde omik kayıplar baskındır ve elektrotlar arasındaki mesafenin azaltılması veya elektrolitin iyonik iletkenliğinin artırılması ile azaltılabilmektedir. Proton değişirme membranları ayrıca membran geçişinden kaynaklı gerilim farkı oluşturur ve bu da bir direnç sebebidir [69].

Konsantrasyon polarizasyonu, yığın sıvı halindeki başlangıç substrat miktarını koruyamamaktan kaynaklanmaktadır. Bazen yavaş reaktan ve ürün kütle aktarım oranları bu duruma sebep olmaktadır. Bazı MYP'lerde katot gerilim aşımı katotta yeterli miktarda son elektron alıcı olmamasından kaynaklanır ve sonuç olarak güç yoğunluğu düşmektedir. Anot yüzeyinde güçlü oksidasyon kuvveti olduğu zaman bu duruma rastlanılmaktadır. Konsantrasyon polarizasyonunun oluşmasında difüzyona engel olabilecek etmenler hücre tasarımı, kalın çamurlu biyofilmler ve hidrodinamik koşullar olabilmektedir [70].

İyi bir MYP biyoreaktöründe kütle aktarımları mutlaka iyi olmak zorundadır. Karıştırmak, çalkalamak yada hava üflemek konsantrasyon gradyentine katkı sağlarken enerji tüketimini arttırmaktadırlar [5].

SENTEZ ve MODİFİKASYON ÇALIŞMALARI

3.1 Gereksinimlerinin belirlenmesi

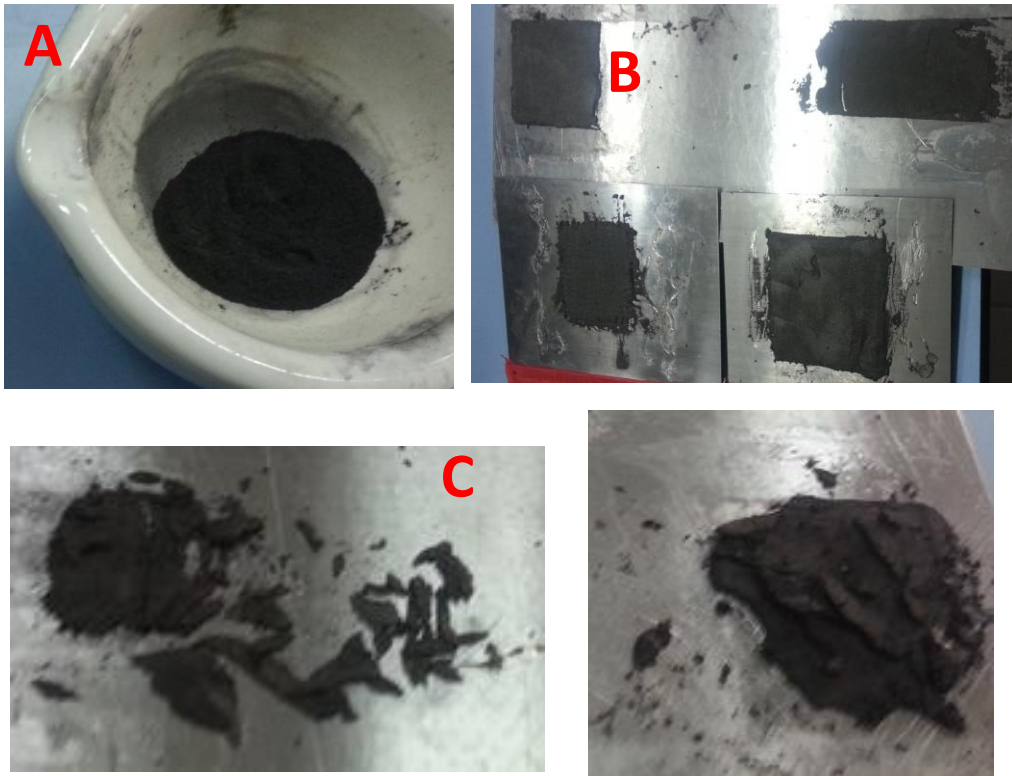
Mikrobiyal yakıt pillerinin zayıf yönlerini telafi edecek araştırmalar yapmak için gerekli membran ve elektrot üretimleri yapılacaktır. Membranların ve elektrotların olumsuz özelliklerinin MYP'lerin yaygınlaşması önünde bir engel olmaması arzulanmaktadır. Bu amaçla düşük maliyetli, biyozarardan en az etkilenen ve yüksek proton geçirme kabiliyeti olan membranlar tasarlanmalıdır. Tasarlanan membran ayrıca kolay üretilibilmeli, kırılğan olmamalı ve kolay kullanılabilmelidir. Diğer taraftan MYP'lerin yaygınlaşması için sistemde kullanılan anot ve katot elektrotlar da yine kolay üretilibilmeli ve düşük maliyetlerle elde edilebilmelidir. Elektrotlar mekanik olarak dayanıklı, istenilen şekil ve boyutlarda, elektron iletkenliği yüksek, elektriksel direnci düşük, mikroorganizmaların tutunmasına ve yaşamasına uygun gözenekleri olan bir yapıda ve toksik olmayan malzeme ve desteklerden üretilmelidir.

3.2 Üretim planının tartışılması

Çalışmada öncelikle, Quinhydrone ve nano grafit tozlarının bir polimer ile kompozit film haline getirilerek, proton değiştirici membran üretilmesi amaçlandı. Hedef yapı film halinde olduğu için kullanılacak polimerin kompozit yapıyı oluştururken yapı elemanlarını işlevsizleştirmemesi önem taşımaktadır.

Membran gereksinimlerine uygun olarak üretim öncesinde çeşitli denemeler yapıldı. Kompozit yapıyı esnek ve dayanıklı kılacak polimer katkı olarak PMMA (poli-(metil

metakrilat)-) kullanılması ilk olarak denendi. 0.5 gram PMMA, az miktarlarda grafit ve Quinhydrone'la karıştırıldı, havanda dövüldükten sonra tekrar karıştırıldı (Şekil 3.1 A). Daha sonra polimerleştirici "Imicryl" (akrilik sıvısı) eklenerek kurumaya bırakıldı (Şekil 3.1 B). Bu karışımın çok zor şekillendirildiği ve ortaya çıkan filmin oldukça kırılgan özellikler gösterdiği tespit edildi (Şekil 3.1 C). PMMA yerine jelatin tozları ve su kullanılarak deney tekrarlandı bunun sonucunda, oldukça iyi şekillendirilebilen, esnek, dayanıklı fakat yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla bozulabilen ve içerisinde fazlaca hava boşluğu bulunduran bir yapı elde edildi. Ayrıca jelatin yüzeyinin bol gözenekli oluşu ve kendisinin bakterilere besin olabilmesi biyozarara uğrama riskini arttırmaktadır. Jelatinden de vaz geçildikten sonra, ticari olarak silikon ismiyle anılan ve denendi çok kolay bir polimer olan polysiloksilan sıvısı birleştirici polimer olarak denendi ve oldukça başarılı bulundu.



Şekil 3.1 PMMA + akrilik sıvısı tabanlı membran denemeleri

Elektrot üretimi ucuz ve gözenekli olan ayrıca kaplanmaya müsait olan çelik temelli alaşım malzemedan üretilmiş eleklerin kaplanması fikrinden yola çıkılarak yapıldı. Buna benzer şekilde bir çalışmada anot elektrot alanı grafit granülleri kullanılarak arttırılmış ve bu sayede önemli derecede verim artışı sağlanmıştır [71].

Elimizdeki nano boyutta yüksek yüzey alanı sağlayan tabakalar içeren modifiye grafit suda dağıtıldıktan sonra çelik elek suya daldırılıp çıkarıldı ve kurumaya bırakıldı. Kurutulduktan sonra tekrar suya daldırıldığında çelik elek üzerindeki grafit tozlarının büyük bir kısmının suya aktığı görüldü. Bu durumda bağlayıcı polimer yapının değiştirilmesi düşünüldü. Bu nedenle polysiloksilan gibi esnek polimer yapıların kullanımı yoluna gidildi. Elektrotların hazırlanmasında ise yüksek gözeneklilik elde etmek amacıyla, çelik elektrot yüzeyinin polianilin gibi iletken polimer ve modifiye grafit ile kaplanması yoluna gidildi. Elde edilen yapı yüzeyine aktivasyonu artırmak amacıyla metal aktivatörlerin nano-tabaka şeklinde kaplanması mümkün olabileceği öngörülmektedir.

3.3 Membran ve elektrotların üretimi

3.3.1 Film-kompozit yapının elde edilmesi

Malzemeler

Quinhydrone, çözelti içerisine daldırıldığında hidrojen iyonlarına duyarlılık gösteren kristal bir yapıya girmektedir ve bu özelliğinden dolayı pH ölçmede eskiden beri kullanılan bir maddedir. Suda bir miktar çözünmektedir. Kinon ve hidrokinona aynı konsantrasyonlarda ayrılmaktadır. Bu iki bileşik de kolaylıkla birbirlerine oksidize olabilmekte veya indirgenebilmektedir.

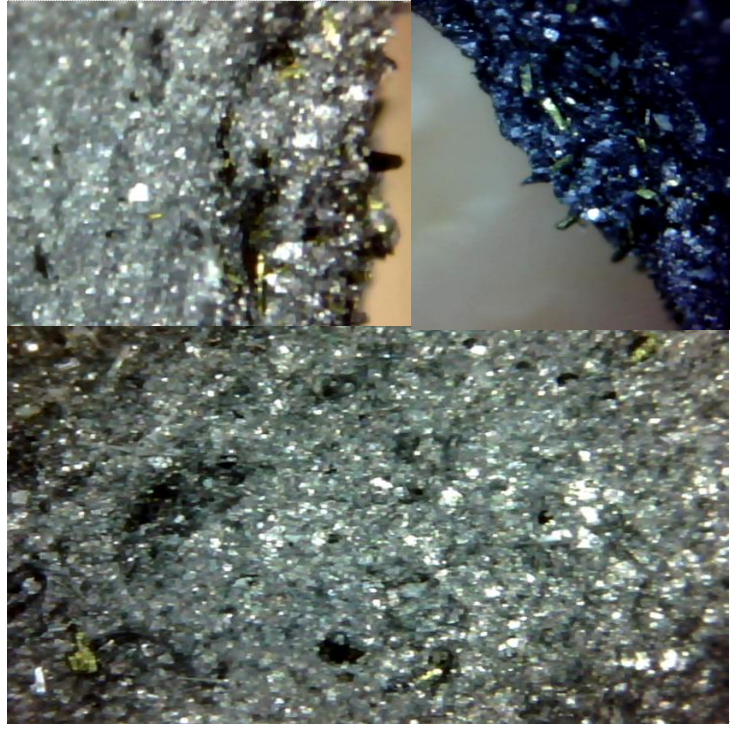
Modifiye edilmiş nano-grafit toz daha önce de bahsedildiği gibi yüksek gözenekliliğe sahip katmanlardan oluşmaktadır. Bu grafit normal grafiğe göre suda daha iyi dağılmaktadır. Gözenekli yapısı sayesinde Quinhydrone ile beraber pH sensör yapımında kullanılabilir.

Polysiloksilan yani ticari ismiyle silikon, ticari olarak satılmaktadır. Silikon düşük toksiteye ve kimyasal aktiviteye sahiptir. Mikrobiyal büyümeyi desteklememektedir. Silikonun bizim için iki olumsuz özelliği vardır, birincisi oksijen geçirgenliğinin ikincisi de elektriksel direncinin yüksek olmasıdır.

Tüm bu maddelerin ayrı ayrı faydalı özelliklerini tek bir yapıda toplayarak, en uygun özellikleri taşıyan kompozit bir membran tasarlamak fikri üretim planında dikkate alındı.

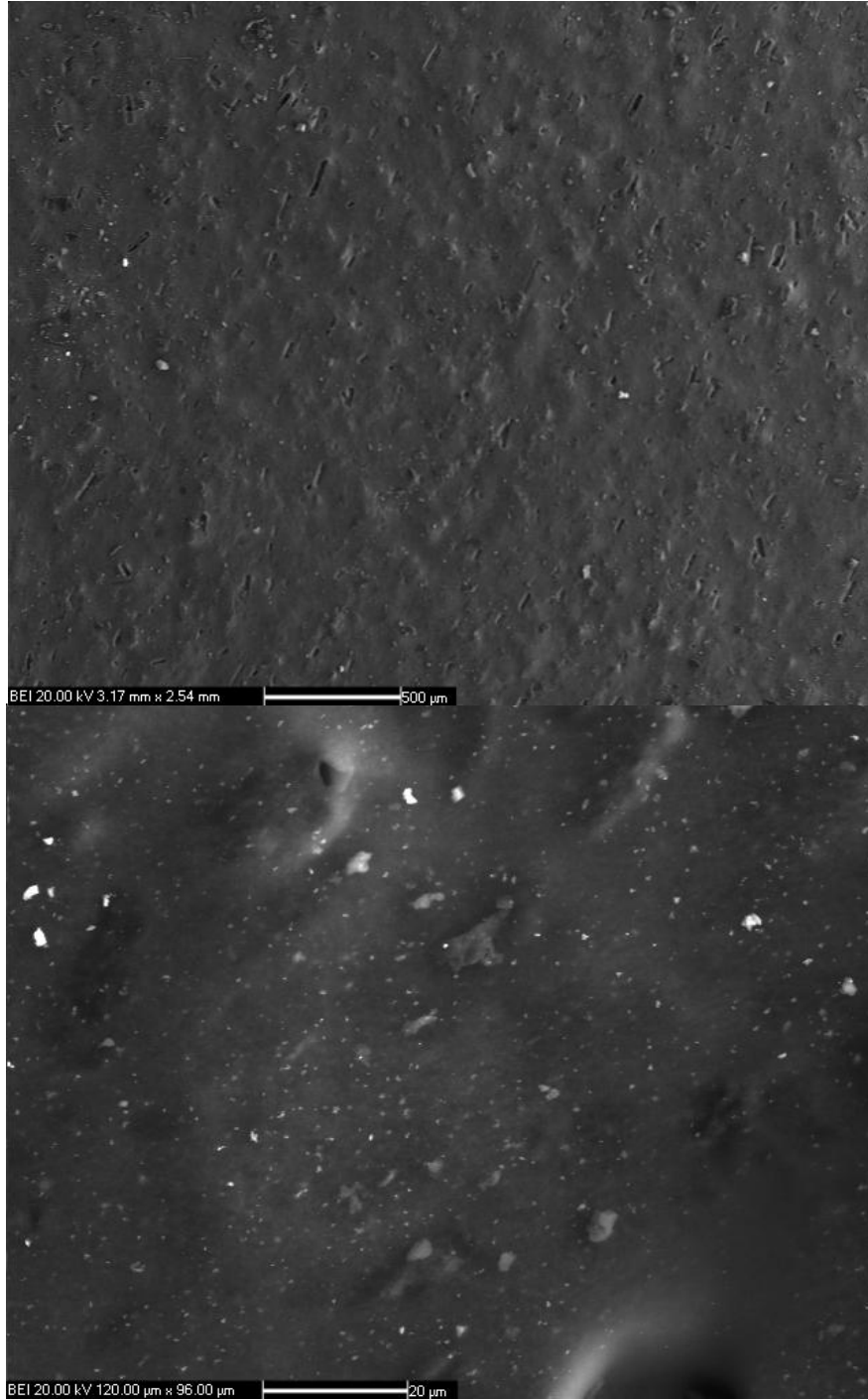
Üretim

Öncelikle kullanılacak madde miktarları belirlendi. Ön çalışmalardan hareketle, 2 gram polysiloksilan ve 2 gram aktif bileşen içeren karışım (ağırlıkça %60 grafit ve %40 Quinhydrone) uygun oran olarak görüldü. Bu oranlarda karıştırılan toz halindeki maddeler bir falkon tüpe konuldu. Tüpün kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra 3 dakika vorteks işlemine tabi tutuldu. Daha sonra bir havana konularak havan eli ile yine 3 dakika kadar bir süre dövüldü. Polysiloksilan'ın film haline kolaylıkla getirilmesi için parlak A4 kağıtları döküm tabanı olarak kullanıldı. Bu kağıt üzerinde membran ölçülerinde olası taşmaları engellemek için sınır duvarları sıvı yapıştırıcı ile yapıştırılan plastik şeritler ile oluşturuldu. Silikon sıvısı kağıt üzerine dökülerek dövülmüş toz üzerine serpiştirildi. Elde edilen hamur 5 dakika boyunca karıştırıldı. Eşit bir dağılımdan emin olununca el spatulaları kullanılarak film çekme aygıtı ile filme dönüştürüldü. Oluşan filmin katılaşması için bir gün beklenildi. Bir günün sonunda dikkatlice çıkarıldı. Fazlalıklar makas ile kesildi. Membranın kalınlığı her yerde aynı olmamakla birlikte ortalama 1 mm oldu. Şekil 3.2'de hazırlanan silikon temelli kompozit membran kesitinin 175 kat büyütülerek dijital mikroskop ile alınan görüntüleri verilmiştir. Yapı içerisindeki Quinhydrone parçacıkları ve grafit tabakaları belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.2 Dijital mikroskop altında silikon tabanlı membran görüntüleri

Kompozit malzemenin şekillendirilme zorluğu membran yüzeyinin iyi kontrol edilememesine yol açmaktadır. Şekil 3.3’de hazırlanan membranın SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden anlaşıldığı gibi yüzeyde bakterilerin yerleşebilmesi için çok az bir gözenekli yapı bulunmaktadır. Ayrıca yüzeyde var olan çatlak ve yarıklar, proton aktarımı olumsuz etkileyebilmektedir. Çünkü bu boşluklarda su ve hava kabarcıkları veya substrat kalıntıları kalabilme ihtimali söz konusudur.

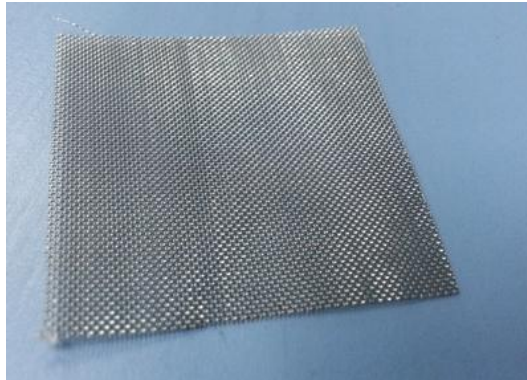


Şekil 3.3 Silikon tabanlı membranın SEM görüntüleri

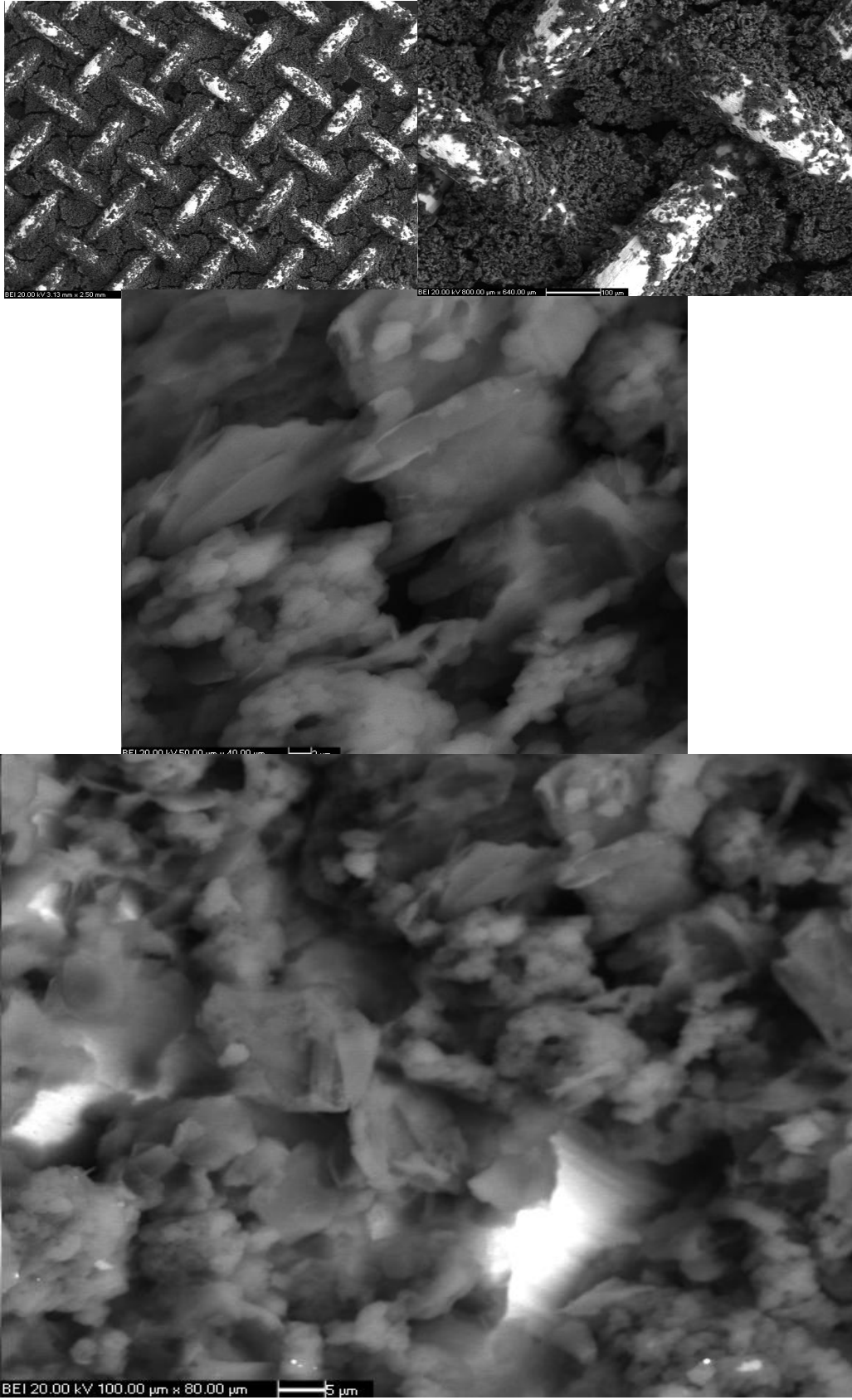
3.3.2 İletken polimer katkıli elektrotun üretimi

Elektrot üretimi mümkün olduğu kadar ucuzluk ve üretim maliyetlerinin düşük olması hedeflenerek yapıldı. Çelik örgü yapıdaki metal elek, polianilin ve modifiye grafit ile kaplanarak yeni elektrotlar üretildi. Öncelikle 0,5 gram polianilin (emeraldin tabanlı

tozu) kendisini en iyi çözen çözücülerden birisi olan THF (tetrahidrofuran) içerisinde bir gün süreyle bekletilerek çözünmesi sağlandı. Sonra çözeltiye 0,5 gram modifiye grafit atıldı ve 25 dakika çalkalama işlemi ile bu karışımın homojen olarak dağılması sağlandı. 4,5 cm X 4,5 cm ölçülerinde kesilen çelik elekler 5 defa bu çözeltiye daldırılıp çıkarıldı. Böylece daldırma yöntemiyle çelik eleğin kaplanması sağlandı. Her bir daldırmadan sonra elek aralıklarının dolduğu ve işlemin devamı ile bunların da üstünde tabakaların oluştuğu gözlemlendi. Daha sonra eleklerin kuruması için bir gün süresince beklenildi. Kurumadan sonra polianilin ve grafit tozunun mekanik etkiyle yüzeyden koptuğu gözlemlendi. Fakat elektrotta kaplanan miktarın gayet yeterli olduğu kararına varıldı. Kaplamadan sonra kurutma haricinde ek bir muamele yapılmayan elektrotlar kullanıma hazır hale getirildi. Bu işlemler sonucu elde edilen yeni anot elektrot kullanıldığında bakterilerin MYP'ye kolay uyum sağlayacağı öngörüldü. Bunun sonucunda anot elektrot üzerinde mikroorganizma vasıtasıyla gerçekleşecek biyokimyasal reaksiyonların ortaya çıkaracağı serbest elektronların en az kayıpla tutulması hedeflendi. Şekil 3.4'de bu çelik elektrotun kaplama yapılmadan önceki halinin fotoğrafı ve Şekil 3.5'de kaplama yapıldıktan sonraki halinin SEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Eleklerin modifiye elektrot haline gelmeden önceki hali



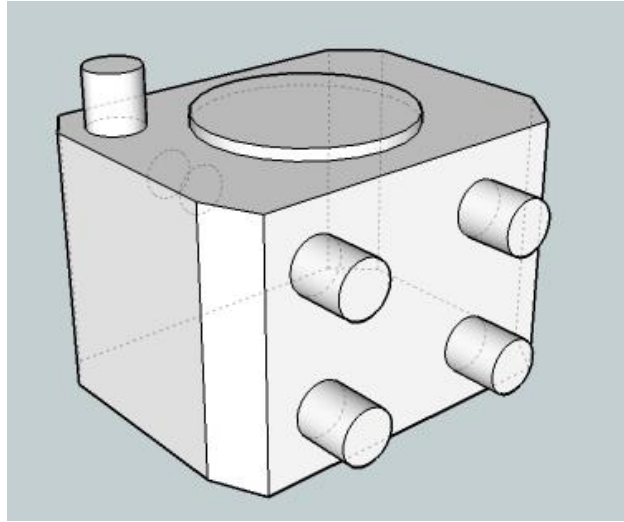
Şekil 3.5 Modifiye çelek elek elektrotun SEM görüntüleri

BÖLÜM 4

TESTLER

4.1 Deney tasarımı

Sentezlenen membranın Nafion membran ile karşılaştırılması için, aynı anda aynı mikrobiyal kaynaktan beslenen iki farklı MYP'nin eşit zamanda ve eşit medyatör içeriği ile çalıştırılması sağlandı. Anot bölgesinde çalıştırılacak mikroorganizmaların tutulacağı ve besleneceği bir ana depo (yaklaşık olarak 2 L hacmindedir) tasarlandı. Şekil 4.1 'de bu deponun 3B çizimi gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Ana deponun 3B çizimi

Bu depoda döngü için 2 alt tarafta iki üst tarafta olmak üzere silikon tıpalarla yapılmış toplam 4 adet giriş-çıkış kapısı ve pH örnekleme için orta yükseklikte bir adet kapı vardır. Ayrıca oluşacak gazların çıkışı için ucuna iğne takılmış silikon boru, izole edilmiş bir şırınga ile yapılmış katı madde giriş kapısına takılı silikon tıpaya geçirilmiştir (Şekil

4.2). Ana depo manyetik karıştırıcı üzerine konuldu ve içerisinde sürekli karıştırma sağlamak amacı ile balık magnet atıldı.



Şekil 4.2 Ana depo

Depoya konan mikroorganizmalar, ağaç yaprakları gibi bitkisel atıklarla bataklığa dönüşmüş, düşük miktarda çamur içeren bir su kanalından temin edildi. Toplanan örnekler kapağı kapalı bir pet şişede yaklaşık bir ay süre bekletildi.

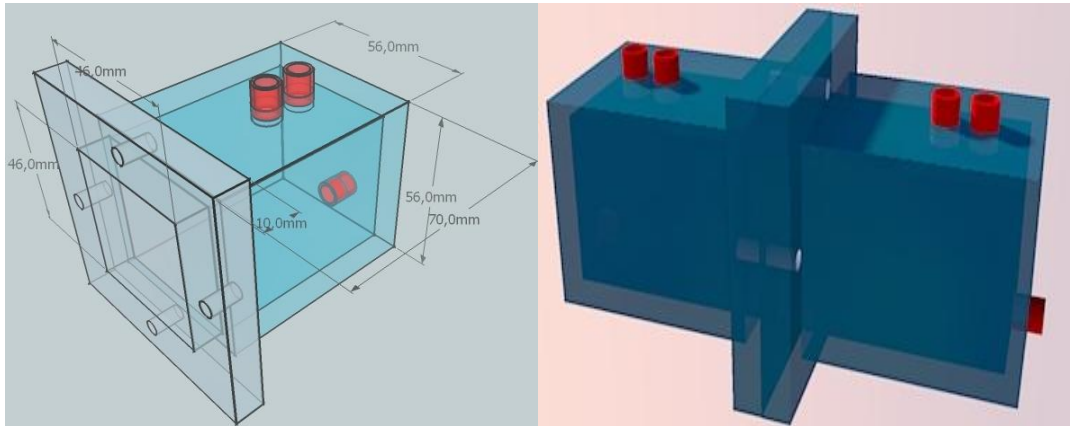
Besin olarak “Marine broth” ismiyle bilinen kültür geliştirme besin ortamına benzer bir besin karışımı hazırlandı. Madde içerikleri aşağıda verildiği gibidir:

Tripton 5g/L, pepton 5g/L, maya ekstraktı 3g/L, sodyum klorit 18 g/L, magnezyum klorit 5g/L, magnezyum sülfat 3g/L, sodyum bikarbonat 0.2g/L, potasyum bromid, stronsiyum asetat 0.2g/L. Ayrıca ek olarak 3g/L D-glukoz eklenmiştir. Bu besi ortamında maya ekstraktının yeterli mineral ve vitaminleri sağladığı düşünülmektedir. MYP’lerde en yüksek enerji eldesi sağlayan substrat olan asetat da karışıma ilave edildi.

750 ml bataklık suyu ve yaklaşık 50 ml kadar sulu çamur besin deposuna atıldı. 1 molar stok sodyum fosfat tamponu kullanılarak (pH 7.1), her gün 100 ml besin ve 100 ml 50 mM tampon çözeltisi depoya ilave edildi. Besin ile beraber 0.2 mg 1,4-benzoquinone medyatör olarak eklendi. 1,4-benzoquinone, mikroorganizmalarda solunum faaliyetlerinde kullanılan koenzim Q10 ile aynı yapıda bir medyatördür.

Mikroorganizma deposuna bir balık magnet konularak ve sürekli karışması sağlandı. İki gün yaklaşık olarak 25 °C oda sıcaklığında besin çözeltisi ile karıştırılan bakterilerin böylece uyum sağlamaları istendi. Deneyden önce depo ortamının anaerobik olduğuna emin olmak için deponun tüm giriş ve çıkışları izole edildi.

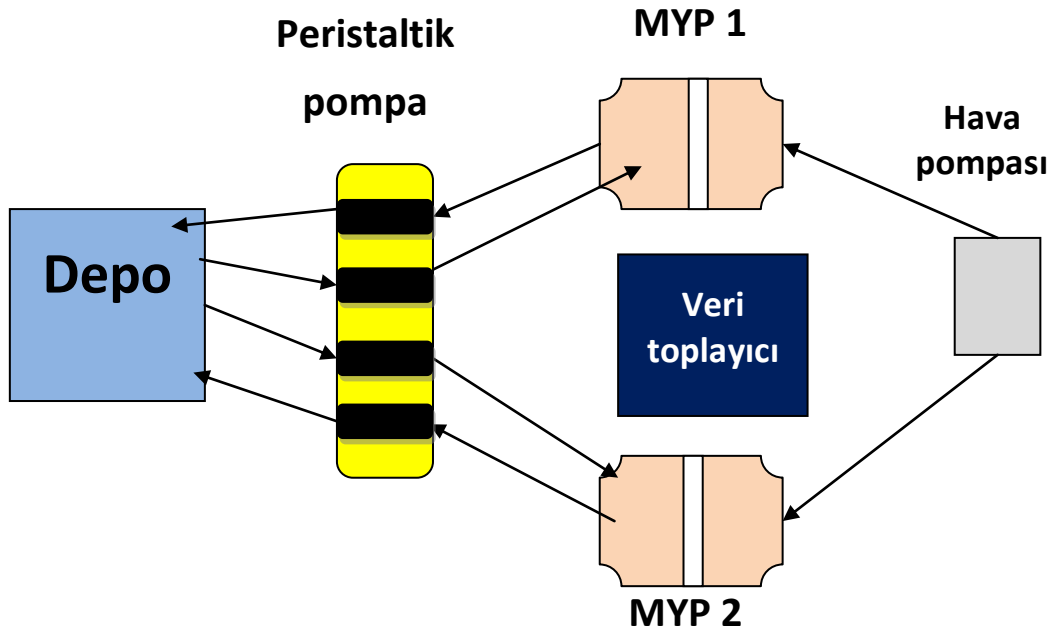
Kullanılan biyoreaktörler “SketchUp” isimli 3 boyutlu modelleme yazılımıyla modellendi. PMMA levhalardan lazer kesim ile yaptırılan parçalar siyanoakrilat yapıştırıcı ve sıcak silikon tabancası kullanılarak birleştirildi. Boru bağlantıları silikon tıplar ile izole edildi. Sıvı silikon genel izolasyon malzemesi olarak kullanıldı. Anot ve katot bölmeleri aynı görünüme sahip olarak tasarlandı. Bölmeler 150 ml çözelti alma hacmine sahipti. Bölmeler birbirlerine 4 adet vida ile sıkıca tutturulabilir bir şekildeydi. Membran, bölmelere sıkıştırılmış iki akım toplayıcı metal çerçeve arasında bastırıldı. Membran denemelerinde kullanılan elektrotlar akım toplayıcılara tel ile bağlandı ve ölçüleri 2 cm x 4 cm olup 8 cm² alana sahipti. Elektrotlar karbon tabakadan oluşmaktaydı. Akım toplayıcılar çelik malzemeden delikli yapıda üretildi. Akım toplayıcı EPDM bir izolasyon bantıyla çerçeveselendi. Elektrotlar ve akım toplayıcılar “h-tec” şirketinin 1919 PEMFC Kit adlı ürününden çıkartılarak kullanıldı. Şekil 4.3’de anot ve katot bölmesinin 3 boyutlu çizimi ve birleştirilmiş hali gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Biyoreaktörün 3B tasarımı

Deney düzeneği Şekil 4.4’de belirtildiği gibi tasarlandı. Kullanılan çok kanallı peristaltik pompa (Ismatech, IPC 8) ile her iki MYP’de de saatte 30 ml hacminde bir ortam değişimi sağlandı. Elektrot deneylerinde katot bölmelerine 70 ml saf su ve 70 ml 50mM fosfat tamponu ilave edildi. Ayrıca hava taşı kullanılarak akvaryum tipi bir pompa ile havalanması sağlandı. Membran denemelerinde katot elektrotu platin içerdiği için hava

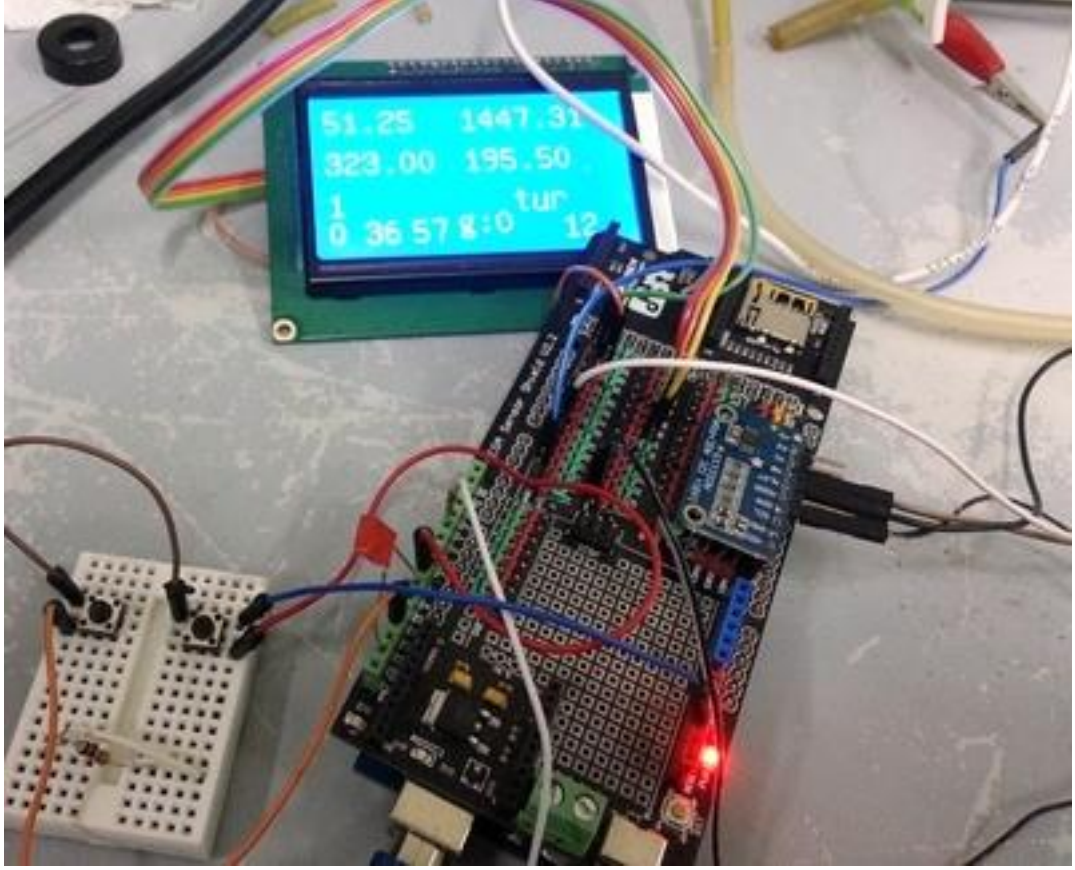
katotu kullanıldı. Anot bölmeleri ve bakteri deposu karıştırıcı üzerinde magnet kullanılarak sürekli karıştırıldı.



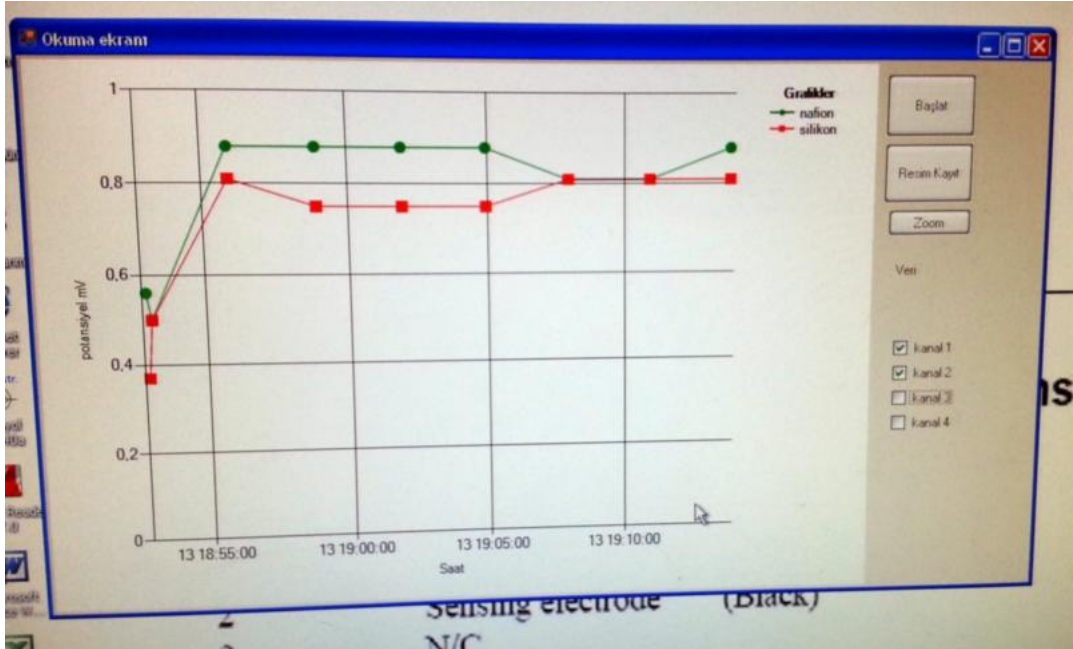
Şekil 4.4 Deney düzeneğinin şematik resmi

4.2 Veri toplayıcı

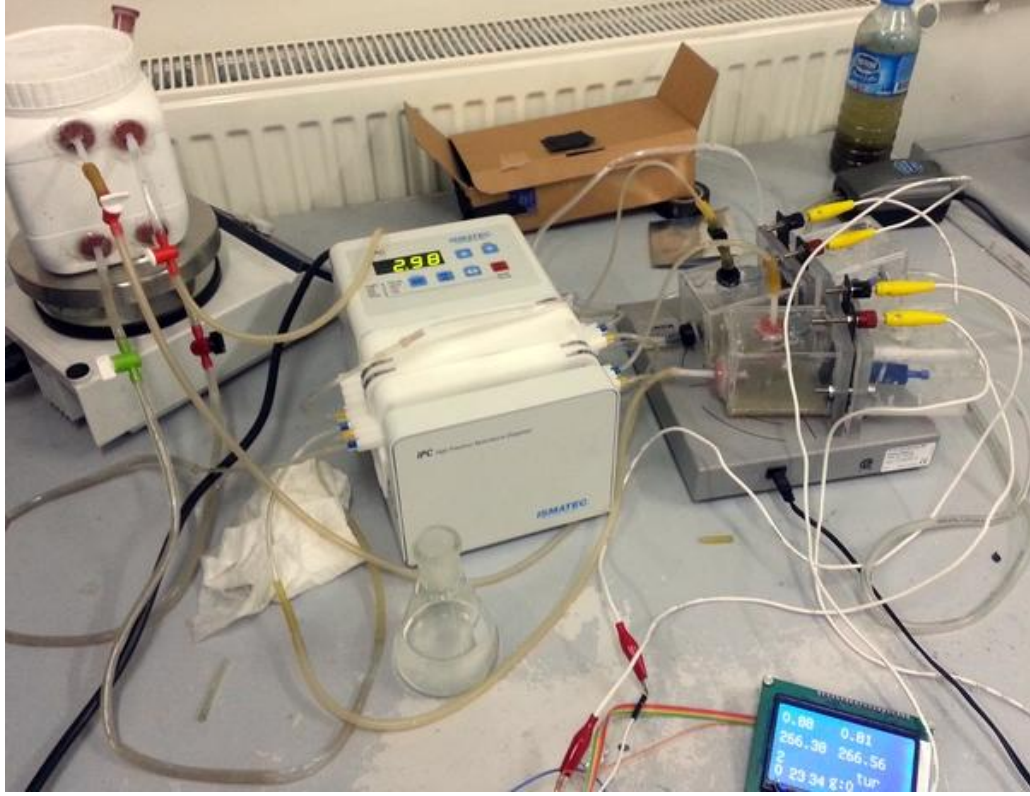
MYP'lerde üretilen elektrik enerjisi, tarafımızdan yeni tasarlanan veri toplayıcısı ile görüntülenerek kayıt edildi (Şekil 4.5). Veri toplayıcısı 2048 mV aralığında çalışan 16 bit analog dijital dönüştürücüye sahipti (0,0625 mV hassasiyete eşittir). Veri toplayıcımız ayarlanan süre aralıklarında veya anlık olarak 4 farklı kanaldan ölçülen potansiyel değerlerini 128x64 grafik LCD ekrandan gösterebilme, hafıza kartına kayıt etme ve aynı anda USB bağlantısı üzerinden veri gönderme özelliğine sahipti. Veri toplayıcısının verileri tarafımızdan geliştirilen bir yazılım aracılığıyla bilgisayar ortamına alınarak grafik ara yüzünde görüntülenirken, yine aynı anda bilgisayar üzerinde ayrı bir dosyada kayıt edilebilmekteydi (Şekil 4.6). Ek A'da bu yazılımın kodları verilmiştir. Özel tasarımı olan bu bilgisayar yazılımı ve veri toplayıcı donanım, mikrobiyal yakıt pili çalışmaları için yeterli ve hızlı bir çözüm olarak geliştirildi. Deney süresince elde edilen potansiyel verileri bu sistem ve yazılım ile her 3 dakikada bir kayıt edildi. Elde edilen değerlerden grafikler bahsedilen yazılım ile oluşturuldu. Şekil 4.7 A ve B'de deney düzeneğine ait fotoğraflar görülmektedir.



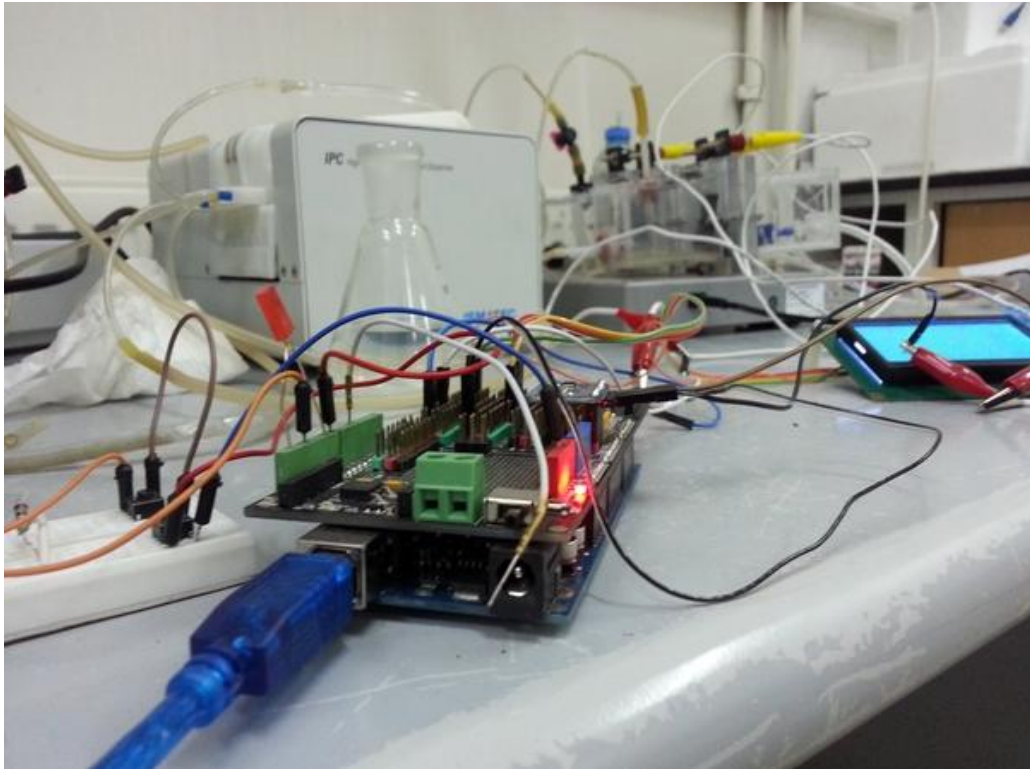
Şekil 4.5 Özel tasarım veri toplayıcısı



Şekil 4.6 Özel veri toplayıcı yazılımı



Şekil 4.7 A Deney düzeneği



Şekil 4.7 B Deney düzeneği

4.3 Ölçüm Yöntemi ve Hesaplamalar

Yarı hücre reaksiyonları dikkate alınarak, MYP’de gerçekleşen reaksiyonlar incelendi. Buna göre hücre potansiyeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir. Anot potansiyelinin eksi işaretli olması burada indirgenme reaksiyonlarının olduğunu göstermektedir.

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}}$$

MYP’nin ürettiği en yüksek gerilim değeri açık devre gerilimidir (ADG). ADG değeri sonsuz direnç ve sıfır akımı ifade eder. MYP dış devresine bağlanan direnç düştükçe okunan gerilim değeri düşmektedir. ADG değeri MYP’nin elektrik enerjisi üretim performansını karşılaştırmada önemlidir.

Bir pilin ürettiği potansiyel değeri akım değerine Ohm kanunu ile dönüştürülmektedir:

$$V = I \times R$$

V: Gerilim (volt)

I: Akım (amper, A)

R: Direnç (ohm, Ω)

Akım ve direnç değerleri kullanılarak güç eşitliğine göre watt cinsinden güç yoğunluğu şu eşitlikle hesaplanmaktadır:

$$P = I \cdot E$$

Bu eşitlik ayrıca iki şekilde yazılabilir:

$$P = E^2 / R$$

ve

$$P = I^2 \cdot R$$

P: Watt

E: MYP’den ölçülen potansiyel değeridir.

R: Dış devreye bağlı olan yükün ohm cinsinden direnç değerini ifade etmektedir.

Ortalama akım yoğunluğu, ortalama anot potansiyeli ve onların standart hesaplamaları belirli zaman aralıklarında (3 dakikada bir) yapıldı. MYP’lerin elektrik üretim

performansları araştırılırken sadece üretilen akıma bakmak yeterli değildir. Bu nedenle anot yüzey alanının farklı olduğu çalışmalar arasında performans karşılaştırılması yapmak için aşağıda verilen eşitlikler kullanıldı:

$$P_{An}=E_{MFC}^2/(A_{An} * R_{ext}) \text{ ve } P_{Cat}=E_{MFC}^2/(A_{Cat} * R_{ext})$$

P_{An} : Anotta üretilen güç (watt)

E_{MFC}^2 : Okunan potansiyel değeri

A_{An} :Anot elektrotun yüzey alanı (cm²)

R_{ext} :Dış devre yükünün omik direnci (Ω)

P_{An} : Katotta üretilen güç (watt)

A_{Cat} :Katot elektrotun yüzey alanı (cm²)

Tasarladığımız ölçüm sistemi ile elde edilen potansiyel değerleri bilgisayar ortamında işlenebilir formattaydı. Akım yoğunluğu I (A/cm²) pil potansiyeli (V), kullanılan R direncinin değeri Ω ve kullanılan elektrotun yüzey alanı A_{el} (cm²) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplandı:

$$I=E/(R * A_{el})$$

A_{el} : Anot elektrot alanı (cm²)

Açık devre geriliminden yola çıkılarak, farklı dirençler ile devre tamamlandığı durumda MYP’de üretilen gerilim şu eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$E= OCV- I * R_{int}$$

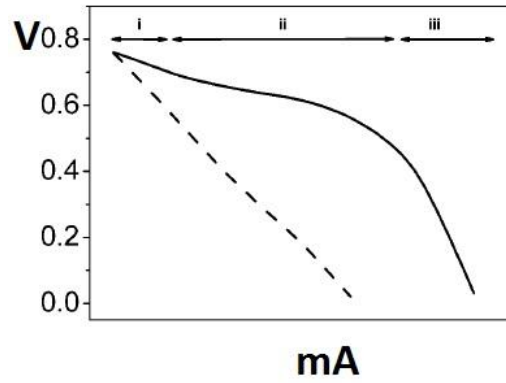
Bu eşitlik bize R_{int} ile ifade edilen tüm kayıpları bulmamızda kolaylık sağlamaktadır. Güç üretimindeki dikkate değer bir diğer husus da toplam reaktör hacmidir, buna göre aşağıdaki eşitlik ile hacme bağlı güç yoğunluğu hesaplandı:

$$P_v = \frac{E_{MFC}^2}{v R_{ext}}$$

P_v : Hacimsel güç oranı (W/m³)

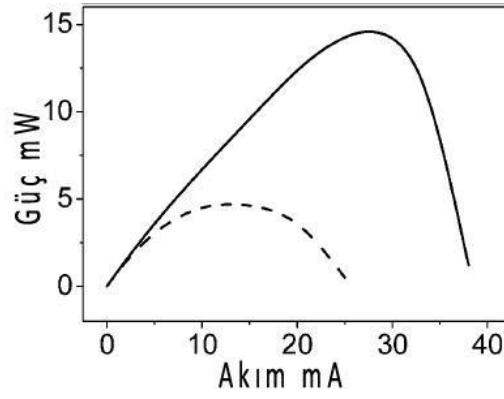
MYP ve yakıt pillerinde iç direnci bulmak için polarizasyon eğrisi kullanılmaktadır. Polarizasyon eğrisi gerilim değerlerini akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak gösteren bir eğridir. Polarizasyon eğrisi potansiyostat ile yada değiştirilebilir direnç kutusu ile çizilebilmektedir [72].

Polarizasyon eğrileri genellikle üç bölüme ayrılabilir (Şekil 4.8). İlk bölümde sıfır akım varlığında ADG değerinde aktivasyon kayıpları baskındır. İkinci bölümde ohmik kayıplar baskındır ve gerilim değeri yavaşça ve direnç ile doğrusal olarak düşmektedir. Üçüncü bölümde yüksek akım nedeniyle gerilim değerinde büyük düşmeler meydana gelmektedir. Burada kütle aktarımı etkilerinden dolayı derişimsel kayıplardan söz edilebilir [73].



Şekil 4.8 Polarizasyon eğrisi [24]

MYP'lerde performans değerlendirmesinin yaygın bir göstergesi de güç yoğunluğu eğrisidir. Maksimum güç yoğunluğu noktası (MPP) tüm alternatif elektrik enerjisi elde etme yöntemlerinde önemli bir değerdir. Güç yoğunluğu eğrisi gücü akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak ifade etmektedir ve polarizasyon eğrisinden elde edilmektedir. Şekil 4.9'da şekil 4.8'deki polarizasyon eğrisinden elde edilmiş güç yoğunluğu eğrisi gösterilmiştir. Bu grafikte yaklaşık 14 olan maksimum güç yoğunluğu noktasının omik kayıpların azaldığı bölgede ortaya çıktığı görülmektedir. Polarizasyon eğrisinin omik kayıpların olduğu bölgedeki eğiminin iç dirence eşit olduğu söylenebilir. Bu eğim değeri çeşitli matematiksel yöntemlerle hesaplanabilmektedir [74].



Şekil 4.9 Güç yoğunluğu eğrisi [24]

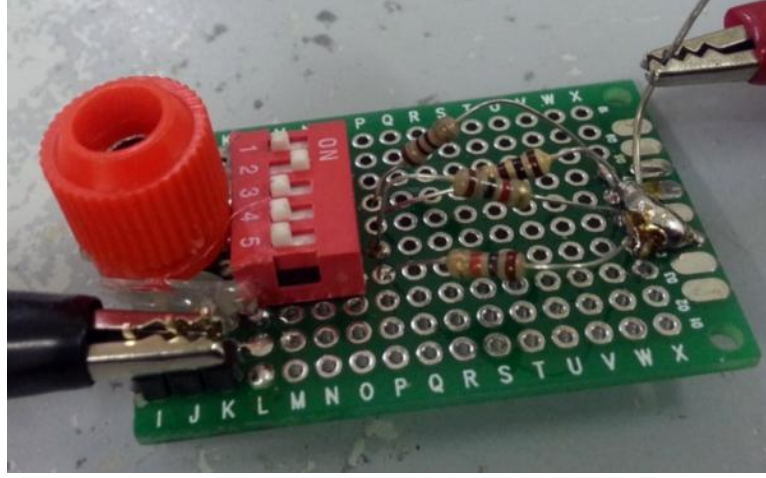
4.4 Membran Denemeleri

MYP 1’de Nafion membran, MYP 2’de tasarladığımız membran kullanıldı. Membran denemelerinde sadece ADG değerleri karşılaştırıldı. Eşit sürede kullanılan membranların biyozarara uğrama durumları da göz önüne alınarak mikrobiyal yakıt pili çalışma süreleri belirlendi.

4.5 Elektrot Denemeleri

Modifiye edilmiş çelik elek elektrotlar kullanılarak yapılan MYP denemeleri, Şekil 17’de gösterilen deney düzeneğinde olduğu gibi eşdeğer Nafion membranlar fakat farklı elektrotlar kullanılarak gerçekleştirildi. Elektrotlardan birisi hiçbir müdahalede bulunulmamış paslanmaz çelik elek iken diğeri poli-(anilin) ve modifiye grafit ile kaplanan çelik elektrottu. Elektrotlar 4,5 cm x 4,5 cm boyutlarındaydı. Çelik elektrotlarda elek boşluk aralığı 0,3 x 0,3 mm’di. Elek tel kalınlığı 0,1 mm’di. Elektrot denemeleri yapılırken belirli bir süre ADG değeri takip edildi. Daha sonra en yüksek güç yoğunluğu noktasını bulmak amacıyla tarafımızdan tasarlanan 10Ω, 100 Ω, 1000 Ω, 10000 Ω değerlerinde dirençler içeren bir devre kartını kullanarak polarizasyon eğrisi çıkartıldı (Şekil 4.10). Bu devre kartı 5 girişi ve çıkışı olan bir anahtar kullanılarak yapıldı. Direnç değişimi el ile yapıldı. Burada önemli olan nokta direnç değerlerinin bilinen ve aynı zaman aralıklarında, sıfır direnç değerinden başlayarak arttırılması yada yüksek bir değerden sıfıra kadar eşit aralıklarla azaltılmasıdır. Her defasında ölçülen gerilim değerleri Ohm kanunu ile güç ve akım hesaplanmasında kullanıldı. Her bir direnç değişimi arasında belirli bir süre beklenilmesi mikroorganizmaların koşullanması için

gereklidir. Bu sürenin çok uzun olmaması besin miktarının özdeşliği açısından önemlidir. Çalışmamızda 9 dakika bekleme aralıkları kullanıldı.

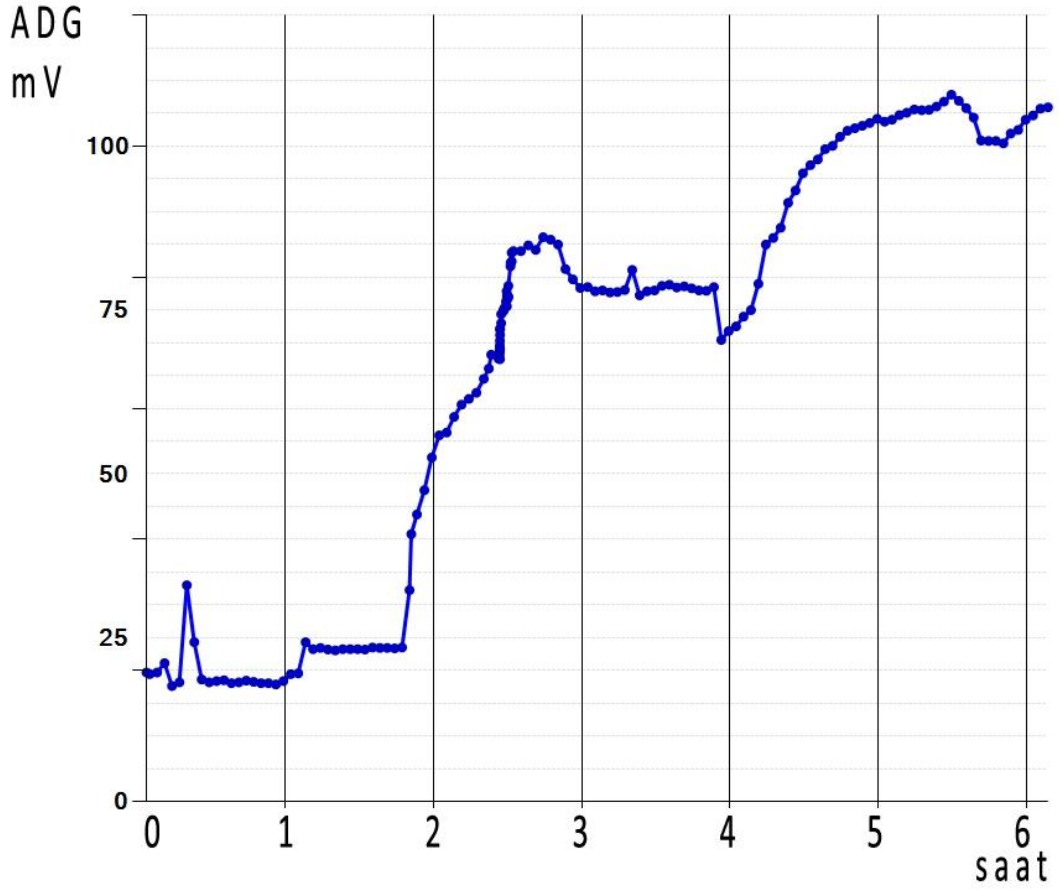


Şekil 4.10 Değiştirilebilir direnç devresi

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Membran Denemeleri

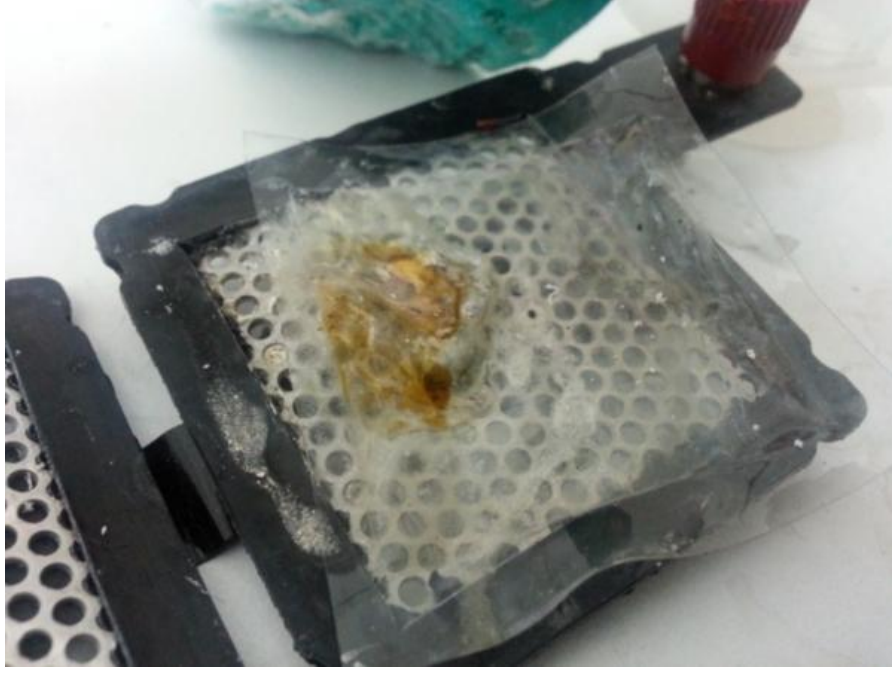
Aşağıda Şekil 5.1’de Nafion membran için yaklaşık 6 saat süresince çalıştırılan MYP’nin açık devre gerilim değerlerini gösteren grafik görülmektedir. Bu süre içerisinde ölçülen en yüksek gerilim değeri 105 mV oldu. 5 saatten sonra medyatör tükendiği için üretilen gerilim değerlerinde önemli derecede düşme meydana geldiği gözlemlendi. Ancak sistemin ürettiği gerilim değerinin sabit bir hızda azaldığı izlendi. Bu durum mikroorganizmaların büyüme eğiliminde olduğunu ve sistemin kararlı olarak enerji ürettiğini göstermektedir.



Şekil 5.1 Nafion membran ve karbon kağıt elektrotlu MYP sonuçları

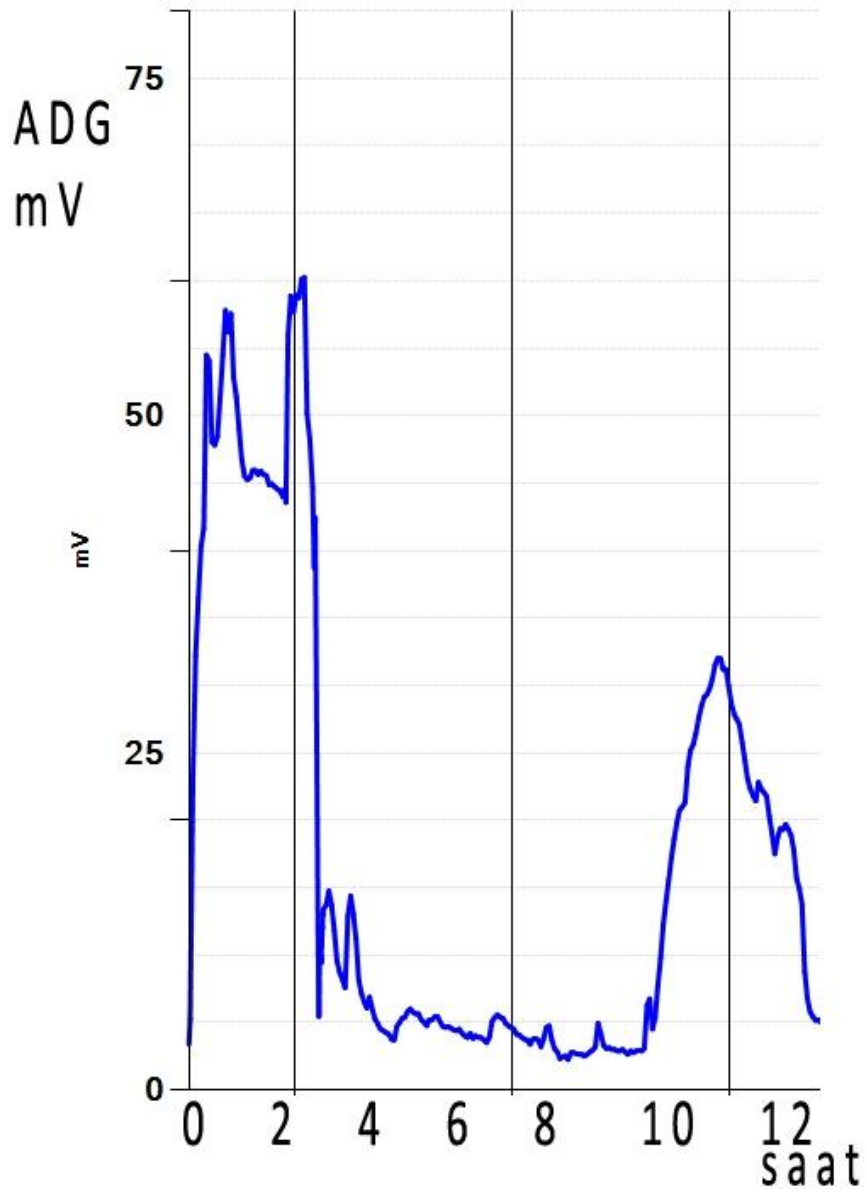
Deneyin ilk dakikalarında gerilim değerindeki artış oranının yavaş olması ve düşük gerilim değerlerinin okunması hem mikroorganizmaların ortama uyum sağlama sürecini hem de aktivasyon polarizasyonundan kaynaklanan değişimleri göstermektedir.

Nafion membran ile çalışan MYP'den çıkartılan membranın uğradığı biyozarar gözle görünebilir düzeydedir. Şekil 5.2'de gösterildiği gibi membran yüzeyi hasara uğramıştır. Yeniden kullanılması için temizlenmesi yada rejenerasyonu gerekmektedir. Yüzeyde meydana gelen biyozararın da proton aktarımını zamanla olumsuz etkilediği ve böylece ADG değerinin düştüğü tahmin edilmektedir.



Şekil 5.2 Nafion membranının uğradığı biyozarar

Kompozit silikon membran, Nafion membrandan 6 saat daha uzun süre çalıştırılabilmiştir. Okunan en yüksek ADG değeri 60 mV olarak bulunmuştur. Bu değer Nafion’la okunandan yaklaşık olarak %40 daha azdır. Silikon membranın performansının da Nafion gibi zamanla düştüğü tespit gözlenmiştir. Ancak hiçbir besin veya medyatör ilavesi olmadığı halde ikinci 6 saat içerisinde tekrar yükselişe geçtiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak membranın içerisindeki maddelerin akması veya membran yüzeylerindeki teması engelleyen hava veya su boşluklarının ortadan kalkması gibi ihtimaller düşünülmektedir. Şekil 5.3’de 12 saat çalıştırılan MYP’nin açık devre gerilim değerleri gösterilmektedir.

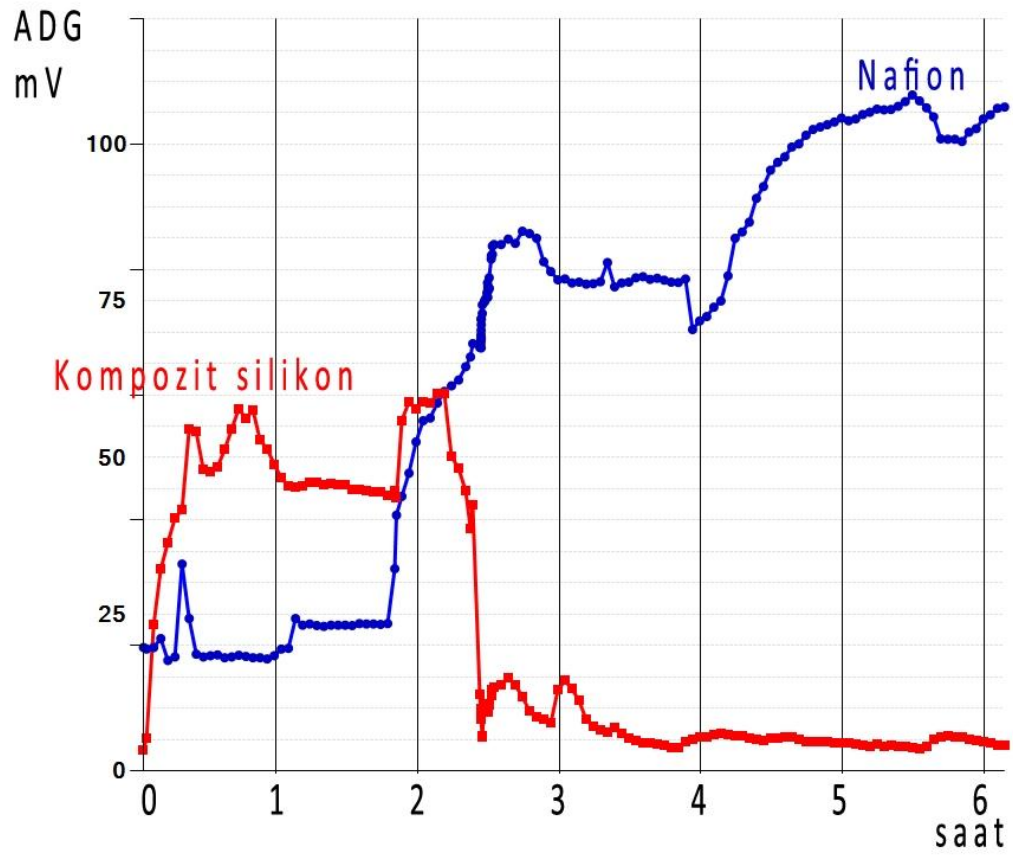


Şekil 5.3 Silikon kompozit membranın mV/zaman grafiği

Kompozit silikon membranın içerisindeki Quinhydrone'un ortama aktığı gözlenmiştir. Bu durum Quinhydrone'un sulu ortama akmasını engelleyen bir polimer matriks kullanılması ile engellenebilir. Membranın biyoistilaya uğramaması durumunda bu özellik kullanılarak medyatörlü membranların tasarlanması da mümkün görülmektedir. Bu salımdan dolayı membranın proton aktarımının zamanla düşeceği tahmin edilmiştir. Ancak böyle bir durum gözlenmemiştir. Silikon kompozit membran yüzeyinin çok az biyozarara uğraması bunun nedeni olarak tahmin edilmiştir. Şekil 5.4 'de kullanılmış membranın fotoğrafı gösterilmiştir. Membran denemelerinde elde edilen açık devre gerilim değerleri Şekil 5.5'de tek bir grafik üzerinde gösterilmiştir.



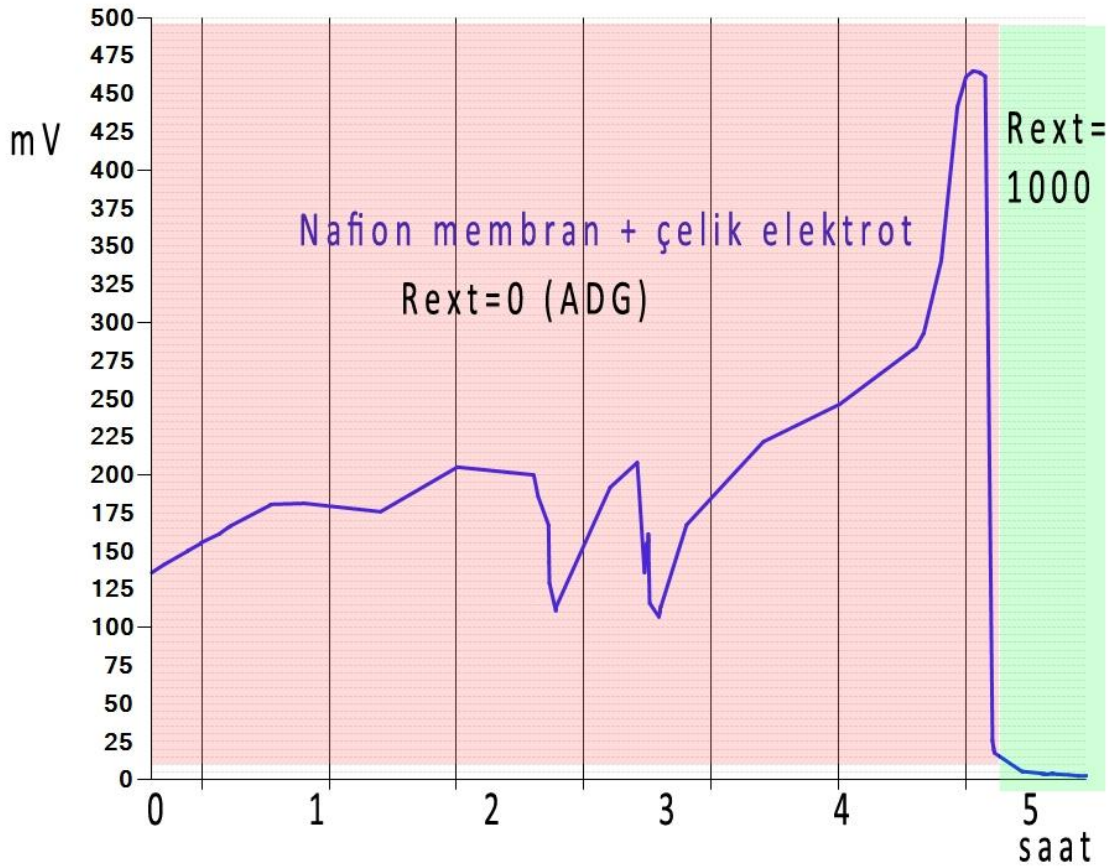
Şekil 5.4 Silikon tabanlı membranin biyozarara uğrama durumu



Şekil 5.5 Membran denemelerinin karşılaştırmalı grafiği

5.2 Elektrot Denemeleri

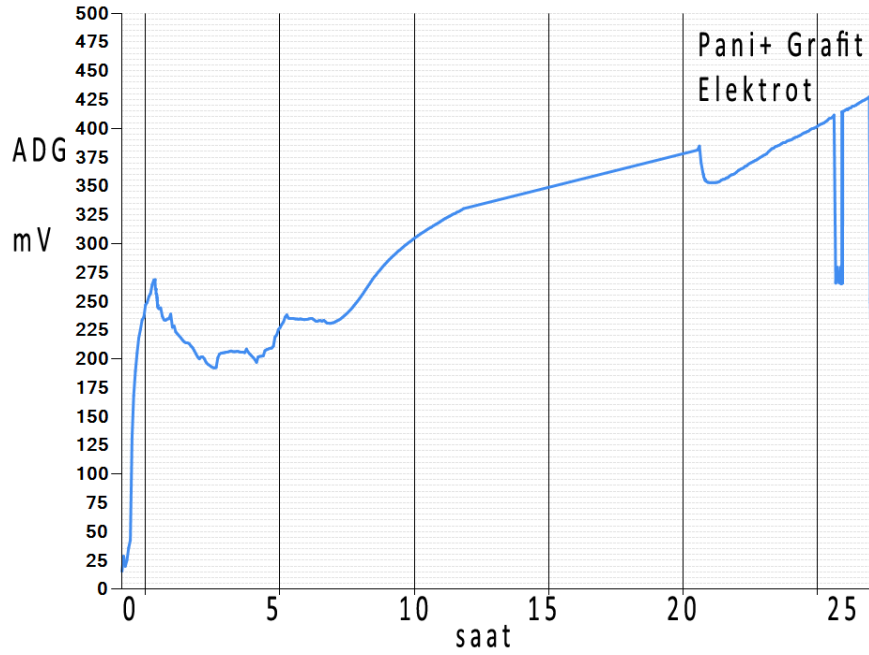
Hiçbir müdahalede bulunmadığımız çelik elek elektrot içeren MYP'nin ADG değerinin hızlı bir şekilde yükseldiği tespit edilmiştir. Yaklaşık 5 saatin sonunda ADG değerinin 460 mV olduğu görülmüştür (Şekil 5.6, pembe bölge). Daha sonra dış devreye 1000Ω değerinde bir direnç bağlanmıştır (Şekil 5.6, yeşil bölge). Beklenildiği gibi direnç bağlanması sonrasında elde edilen gerilim değerinde önemli miktarlarda düşme olmuştur. Gerilim değeri 4 mV'a kadar inmiştir. Ortama medyatör eklenmesi de kayda değer bir artışı getirmemiştir. Güç hesabı yapıldığında bu elektrotu ve Nafion membranın kullanıldığı MYP'nin ürettiği akım değerinin 4 μ A, güç değerinin ise $16 \cdot 10^{-6}$ mW olduğu bulunmuştur. Güç yoğunluğu ise 0,01 mW/m² olarak hesaplanmıştır. Sistemin akım yoğunluğu ise 2,5 mA/m² olarak bulunmuştur.



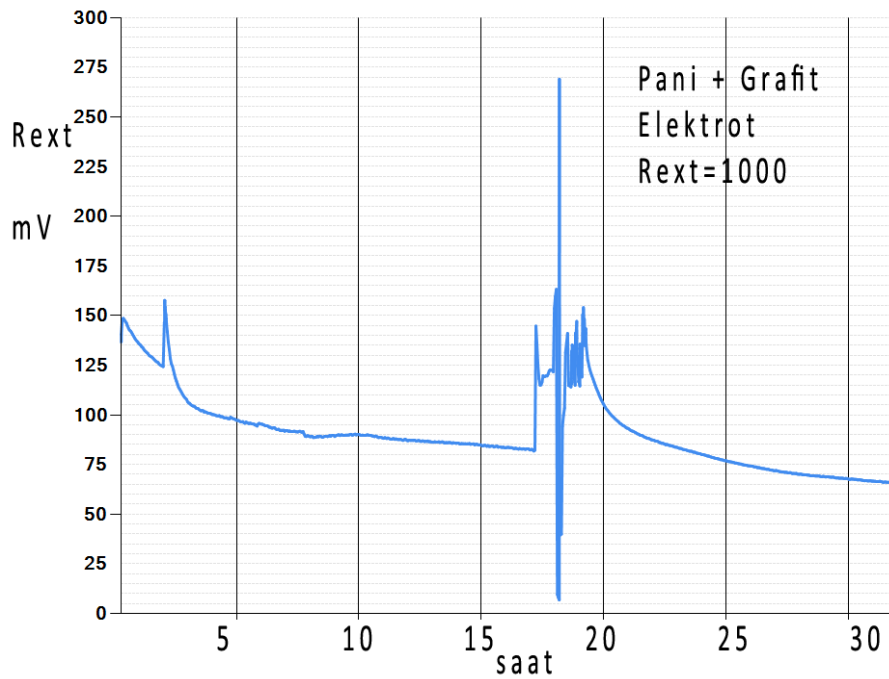
Şekil 5.6 Çelik elek elektrotlu MYP'den elde edilen gerilim değerleri

Modifiye elektrot kullanılarak çalıştırılan MYP'de 425 mV ADG değerine ulaşınca kadar yaklaşık 25 saat geçmiştir (Şekil 5.7). Bu değerden sonra 1000 Ω değerinde bir

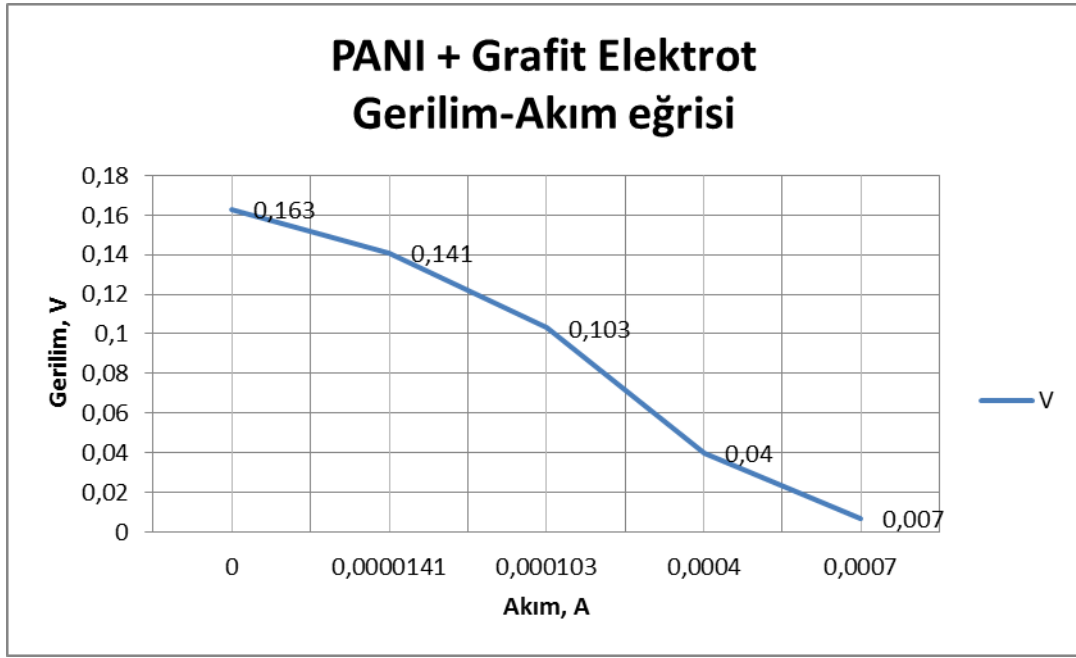
direnç bağlanarak dış devre oluşturulmuştur. Direnç bağlanması ile birlikte okunan değer 150 mV'a gerilemiştir (Şekil 5.8). 30 saat süresince 1000 Ω 'luk direnç taşıyan dış devrede çalıştırılan MYP daha sonra güç eğrisi çıkarılmak üzere tekrar ADP ölçümü alınmıştır. 4.2.2. bölümde belirtilen yöntemle gerilime karşılık akım grafiği çıkartılmıştır (Şekil 5.9).



Şekil 5.7 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin açık devre gerilim değerleri



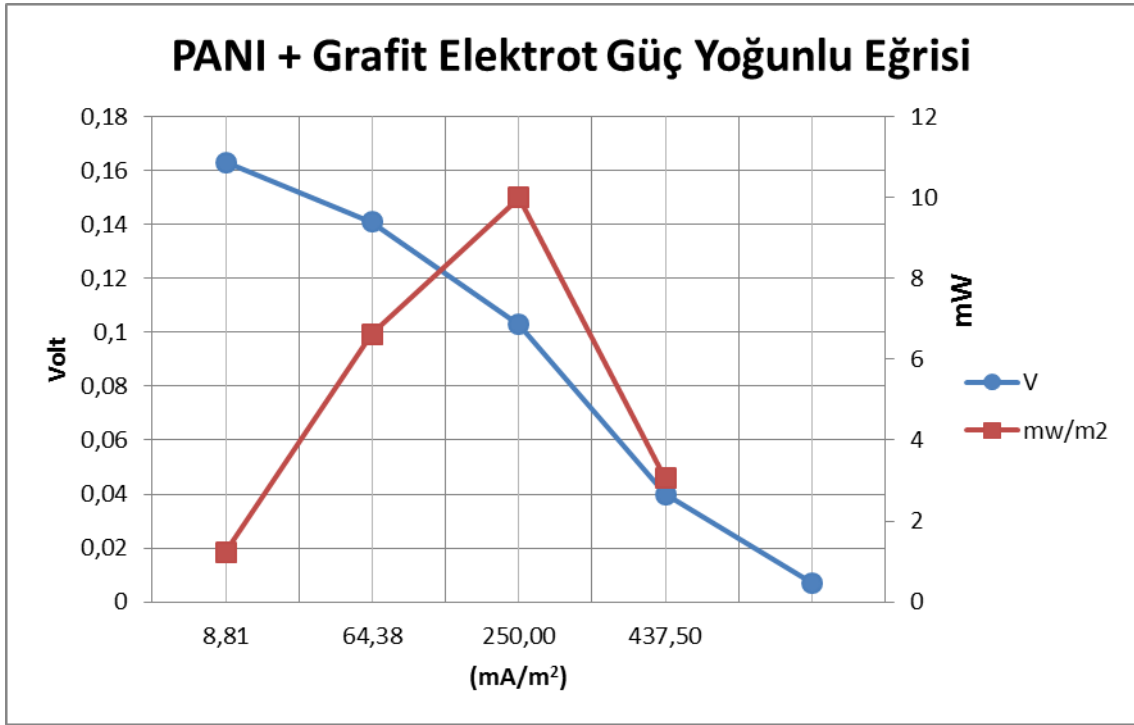
Şekil 5.8 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin $R_{ext}=1000\Omega$ 'da gerilim değerleri



Şekil 5.9 PANI + grafit elektrotlu MYP'nin gerilim/akım eğrisi

Bu grafik incelendiğinde ohmik kayıpların olduğu bölgenin, 103 ve 141 mV gerilim değerlerinin okunduğu aralık olduğu belirlenmiştir. Bu kısmın eğiminden yola çıkılarak iç direnç yaklaşık olarak 427 Ω hesaplanmıştır. Yine 4.2.2. bölümde belirtildiği gibi güç yoğunluğu eğrisi çıkartılmıştır (Şekil 5.10). Bu grafikten de görüleceği gibi, en yüksek güç değeri 100 Ω değerindeki dış direnç ile alınmıştır. Bu değer 1000 Ω ile 10 Ω arasındadır. Bu durum daha önce ifade edildiği gibi iç direnç değerinin bu bölgede olduğunu göstermektedir.

$E = OCV - I \cdot R_{int}$ formülünden yola çıkılarak en yüksek güç değeri için R_{int} değeri 333 Ω olarak hesaplanmıştır. Grafikten çıkarılan diğer bir sonuca göre elde edilen en yüksek güç yoğunluğu değeri 10 mW/m² 'dir. Bu değer çelik elek elektrotlar ile elde edilenden 1000 kat daha büyüktür. Karşılaştırma 1000 Ω 'luk direnç değeri bağliken elde edilen sonuçlara göre yapılırsa, bu oran 664 olmaktadır. Akım yoğunluğu değerine bakıldığında modifiye elektrotun başarısının 64 mA/m² değeriyle diğerine göre 25,6 kat daha büyük olduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 5.10 Güç yoğunluğu eğrisi

5.3 Sonuç Tablosu

Aşağıda Çizelge 5.1’da elde edilen tüm sonuçlar tablo haline getirilmiştir.

Çizelge 5.1 tüm sonuçları gösteren tablo

Membran	Elektrot	En Yüksek ADG	Akım yoğunluğu	Güç Yoğunluğu
Nafion	Çelik elek	460 mV	2,5 mA/m ²	0,01 mW/m ²
Nafion	PANI+ grafit+ çelik elek	425 mV	64 mA/m ²	10 mW/m ²
Nafion	Grafit tabaka	100	Hesaplanmadı	Hesaplanmadı
Kompozit silikon	Grafit tabaka	60	Hesaplanmadı	Hesaplanmadı

Bu deneyler ile birlikte ayrıca MYP alışmaları için özel tasarladığımız veri toplayıcı yazılımı ve donanımı da test etmiş olduk. Sistemin sonraki çalışmalar için gayet yeterli, hızlı ve pratik olup, sonuçları okuma ve kayıt etmekte oldukça başarılı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Oliveirab, V.B., (2013). "Overview on the developments of microbial fuel cells", *Biochemical Engineering Journal*, 73:53-64.
- [2] Ieropoulos, Ioannis, A., John Greenman, Chris Melhuish ve John Hart., (2005). "Comparative Study of Three Types of Microbial Fuel Cell", *Enzyme and Microbial Technology*, 37.2: 238-45.
- [3] Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S.D., Verhaege, M. ve Verstraete, W., (2004). "Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer", *Appl. Environ. Microbiol.*,70(9):5373-5382
- [4] Piccolino, M., (1998). "Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani", *Brain Res Bull*, 46:381–407.
- [5] Du, Z, Li, H ve Gu, T., (2007). "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy", *Biotechnol Adv.*,25(5):464-82.
- [6] Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, SD. ve Verstraete, W., (2003). "A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency", *Biotechnol Lett.*,25(18):1531-5.
- [7] Klope, A., Rubenwolf, S., Bücking, C., ve diğerleri, (2010). "A versatile miniature bioreactor and its application to bioelectrochemistry studies", *Biosens Bioelectron.*,25(12):2559-65.
- [8] Van eerten-jansen, MC., Veldhoen, AB., Plugge, CM., Stams, AJ, Buisman, CJ. ve Terheijne, A., (2013). "Microbial community analysis of a methane-producing biocathode in a bioelectrochemical system", *Archaea*,481784.
- [9] Lobato, J., González, .A, Fernández, FJ., Cañizares, P. ve Rodrigo, MA., (2013). "Lagooning microbial fuel cells: A first approach by coupling electricity producing microorganisms and algae", *Applied Energy*, 110:220-226.
- [10] Sayed, ET., Tsujiguchi, T. ve Nakagawa, N., (2012). "Catalytic activity of baker's yeast in a mediatorless microbial fuel cell", *Bioelectrochemistry*, 86:97-101.

- [11] Strik, DPBTB., Hamelers, HVM., Snel, JFH. ve Buisman, CJN., (2008). "Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell", *Int. J. Energy Res*, 32(9):870-876.
- [12] Morris, JM., Jin, S., Cri, B. ve Pruden, (2009). "A. Microbial fuel cell in enhancing anaerobic biodegradation of diesel", *Chemical Engineering Journal*, 146(2):161-167.
- [13] Donovan, C., Dewan, A., Peng, H., Heo, D. ve Beyenal, H., (2011). "Power management system for a 2.5W remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell", *Journal of Power Sources*, 196(3):1171-1177.
- [14] Zhuang, L., Yuan, Y., Wang, Y. ve Zhou, S., (2012). "Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater", *Bioresour Technol*, 123:406-12.
- [15] Jiang, D., Li, X., Raymond, D., Mooradain, J. ve Li, B., (2010). "Power recovery with multi-anode/cathode microbial fuel cells suitable for future large-scale applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16):8683-8689.
- [16] Juang, D., (2012). "Organic Removal Efficiencies and Power Production Capabilities of Microbial Fuel Cells with Pure Cultures and Mixed Culture", *APCBEE Procedia*, 1:2-7
- [17] Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabré, M., Balaguer, MD. ve Colprim, J., (2010). "Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells", *Bioresour Technol*, 101(24):9594-9.
- [18] Larrosa-Guerrero, A., Scott, K., Head, I., Mateo, F., Ginesta, A. ve Godinez, C., (2010). "Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells", *Fuel*, 89(12):3985-3994.
- [19] Mathis, BJ., Marshall, CW., Milliken, CE., Makkar, RS., Creager, SE. ve May, HD., (2008). "Electricity generation by thermophilic microorganisms from marine sediment", *Appl Microbiol Biotechnol*, 78(1):147-55.
- [20] Abrevaya, XC., Sacco, N., Mauas, PJ. ve Cortón, E., (2011). "Archaea-based microbial fuel cell operating at high ionic strength conditions", *Extremophiles*, 15(6):633-42.
- [21] Bullen, RA., Arnot, TC., Lakeman, JB. ve Walsh, FC., (2006). "Biofuel cells and their development", *Biosens Bioelectron*, 21(11):2015-45.
- [22] Rao, J. R., Richter, G. J., Vonsturm, F. ve Weidlich, E., (1976). "Performance of glucose electrodes and characteristics of different biofuel cell constructions", *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 3(1):139-150
- [23] Torres, CI., Marcus, AK., Lee, HS., Parameswaran, P., Krajmalnik-brown, R. ve Rittmann BE., (2010). "A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria", *FEMS Microbiol Rev.*, 34(1):3-17.
- [24] Logan, BE., Hamelers, B., Rozendal, R. ve diğerleri, (2006). "Microbial fuel cells: methodology and technology", *Environ Sci Technol.*, 40(17):5181-92.

- [25] Rabaey, K. ve Verstraete, W., (2005). "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation", *Trends Biotechnol.*, 23(6):291-8.
- [26] Madigan, M.T. ve diğerleri, (2000). *Brock Biology of Microorganisms*, Prentice Hall
- [27] Davis, F. ve Higson, SPJ., (2007). "Biofuel cells—recent advances and applications", *Biosens Bioelectron*, 22:1224–35.
- [28] Reguera, G., McCarthy, KD., Mehta, T., Nicoll, JS., Tuominen, MT. ve Lovley, DR., (2005). "Extracellular electron transfer via microbial nanowires", *Nature* 435: 1098–1101.
- [29] Wang, H. ve Ren, ZJ., (2013). "A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology", *Biotechnol Adv*, 31(8):1796-807.
- [30] Min, B. ve Logan, BE., (2004). "Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell", *Environ. Sci. Technol*, 38(21):5809-5814.
- [31] Zhou, M., Wang, H., Hassett, DJ. ve Gu, T., (2013). "Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts", *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 88(4):508-518.
- [32] Logan, BE., (2008). *Microbial Fuel Cells*. John Wiley & Sons, New Jersey
- [33] Oh, SE. ve Logan, BE., (2006). "Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells", *Appl Microbiol Biotechnol*, 70(2):162-9.
- [34] Chaudhuri, SK. ve Lovley, DR., (2003). "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells", *Nat. Biotechnol*, 21(10):1229-32.
- [35] Cheng, S., Liu, H. ve Logan, BE., (2006). "Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells", *Environ Sci Technol*, 40(1):364-9.
- [36] Bergel, A., Feron, D. ve Mollica, A., (2005). "Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm", *Electrochem. Commun.*, 7(9):900-904.
- [37] Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., De Schamphelaire, L., Pham, T.H., Boeckx, P., Boon, N. ve Verstraete, W., (2007). Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.*, 41(9):3354-3360.
- [38] Lovley, DR., (2006). "Bug juice: harvesting electricity with microorganisms", *Nat. Rev. Microbiol.*, 4(7):497-508.
- [39] Lovley, DR., (2008). "The microbe electric: conversion of organic matter to electricity", *Curr. Opin. Biotechnol.*, 19(6):564-71.

- [40] Heidelberg, J.F., Paulsen, I.T., Nelson, K.E., ve diğerleri.(2002) . Genome sequence of the dissimilatory metal ion reducing bacterium *Shewanella oneidensis*. Nat. Biotechnol. 21:118-123.
- [41] Debabov, V.G., (2008). "Electricity from microorganisms", Microbiology, 77(2):123-131.
- [42] Derek, R. Lovley., (2005). "Microbial Energizers: Fuel Cells that keep on going", Microbe, 17:323-329
- [43] Powell, E.E., Bolster, J.C., Hill, G.A. ve Evitts R.W., (2009). "Complete Microbiological Fuel Cell: A Photosynthetic Cathode Coupled to a Fermentative Anode", Energy Sources, A:23-26
- [44] Walker, A.L. ve Walker, J.C.W., (2006). "Biological fuel cell and an application as a reserve power source", J. Power Source, 160:123-129.
- [45] Angenent, L.T. ve Wrenn, B. A., (2008). "Optimizing mixed-culture bioprocessing to convert wastes into bioenergy", Bioenergy, 179-194.
- [46] Chae, K. J., Choi, M.-J., Lee, J. W., Kim K. Y. ve Kim I. S., (2009). "Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells", Biores. Technol., 100:3518-3525.
- [47] Liu, Z., Liu, J., Zhang, S. ve Su, Z., (2009). "Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates", Biochem. Eng. J., 45:185-191.
- [48] Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M. ve Lovley, D.R., (2002). "Electrode-reducing microorganisms harvesting energy from marine sediments", Science 295: 483-485.
- [49] Lee, H.S., Parameswaran, P. Kato-Marcus, A., Torres C.I. ve Rittman, B.E., (2008). "Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates", WaterRes., 42:1501–1510.
- [50] Gálvez, A., Greenman, ve J., Ieropoulos, (2009)." Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality", Biores. Technol., 100:5085-5091.
- [51] Strik, D.P.B.T.B., Terlouw, H., Hamelers, H.V.M. ve Buisman, C.J.N., (2008). "Renewable sustainable biocatalyzed electricity production in a photosynthetic algal microbial fuel cell (PAMFC)", Appl. Microbiol. Biotechnol., 81:659-668.
- [52] Liu, H. ve Logan, B.E., (2004). "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane", Environ. Sci. Technol., 38(14):4040-4046.
- [53] Liu, Z.D. ve Li, H.R., (2007). "Effects of bio- and abio-factors on electricity production in a mediatorless microbial fuel cell", Biochem. Eng. J., 36:209-214.
- [54] Ji, E., Moon, H., Piao, J., Ha, P.T., An, J., Kim, D. ve diğerleri, (2011)." Interface resistances of anion exchange membranes in microbial fuel cells with low ionic strength", Biosensors and Bioelectronics, 26:3266-71.

- [55] Zhao, F., Slade, RC. ve Varcoe, JR., (2009). "Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective", *Chem Soc Rev*, 38(7):1926-39.
- [56] Chae, Kyu Jung, Mijin, Choi, Folusho, F. Ajayi ve Wooshin, Park., (2008). "Mass Transport Through A Proton Exchange Membrane (Nafion) In Microbial Fuel Cells", *Energy & Fuels*, 22.1:169-176.
- [57] Logan, BE., Murano, C., Scott, K., Gray, ND. ve Head, IM., (2005). "Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell", *Water Res.*, 39(5):942-52.
- [58] Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.V. ve Guisman, C.J.N. (2006) "Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance", *Environ. Sci. Technol.*, 40(17):5206-521
- [59] Deluca, N.W ve Elabd, YA., (2006). "Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review", *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 44:2201,13.
- [60] Peighambardoust, S., Rowshanzamir, S. ve Amjadi, M., (2010). "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *International Journal of Hydrogen Energy.*, 35(17):9349-9384.
- [61] Mauritz, KA. ve Moore, RB., (2004). "State of understanding of Nafion", *Chem Rev.*, 104(10):4535-85.
- [62] Harnisch, F., Schröder, U., Schol, F., (2008). "The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, 42:1740-1746.
- [63] Kim, J.R. Cheng, S., Oh, S.-E. ve Logan, B.E., (2007). "Power generation using different cation, anion and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, 41 (3):1004-1009
- [64] Li, WW., Sheng, GP., Liu, XW. ve Yu, HQ., (2011). "Recent advances in the separators for microbial fuel cells", *Bioresour Technol*, 102(1):244-52
- [65] Ghasemi, M., Shahgaldi, S., Ismail, M., Yaakob, Z. ve Daud, WRW., (2012). "New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems", *Chemical Engineering Journal.*, 184:82-89.
- [66] Rahimnejad, M., Ghasemi, M., Najafpour, G. ve diğerleri, (2012). "Synthesis, characterization and application studies of self-made Fe₃O₄/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell", *Electrochimica Acta.*, 85:700-706.
- [67] Mokhtarian, N., Ghasemi, M., Wan, Daud WR., Ismail, M., Najafpour, G. ve Alam, J., (2013). "Improvement of Microbial Fuel Cell Performance by Using Nafion Polyaniline Composite Membranes as a Separator", *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 10(4):041008
- [68] Hamelers, H.V.M., Sleutels, T.H.J.A., Jeremiasse, A.W., Post, J.W., Strik, D.P.B.T.B. ve Rozendal, R.A., (2009). Technological factors affecting BES

performance and bottlenecks towards scale up. Bio-electrochemical Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application. Londra

- [69] Cheng, S., Liu, H. ve Logan, BE., (2006). "Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing", *Environ Sci Technol.*, 40:2426-32.
- [70] Elmekawy, A., Hegab, HM., Dominguez-benetton, X. ve Pant, D., (2013). "Internal resistance of microfluidic microbial fuel cell: challenges and potential opportunities", *Bioresour Technol.*, 142:672-82.
- [71] Di Lorenzo, M., Scott, K., Curtis, TP. ve Head, IM., (2010). "Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell", *Chemical Engineering Journal.*, 156(1):40-48.
- [72] Hoogers, G. E., (2003). *Fuel Cell Technology Handbook*. Florida.
- [73] Fan, Y., Sharbrough, E. ve Liu, H., (2008). "Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells", *Environ. Sci. Technol.*, 42(21):8101-8107.
- [74] Wang, H., Park, JD. ve Ren, Z., (2012). "Active energy harvesting from microbial fuel cells at the maximum power point without using resistors", *Environ Sci Technol.*, 46(9):5247-52.

VERİ TOPLAMA YAZILIMININ KODLARI

Program.cs dosyası

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Windows.Forms;

namespace serialmschart
{
    static class Program
    {
        /// <summary>
        /// The main entry point for the application.
        /// </summary>
        [STAThread]
        static void Main()
        {
            Application.EnableVisualStyles();
            Application.SetCompatibleTextRenderingDefault(false);
            Application.Run(new main());
        }
    }
}
```

Main.cd dosyası

```
using System;
using System.Linq;
using System.Data;
using System.Text;
using System.Drawing;
using System.IO.Ports;
```

```

using System.Windows.Forms;
using System.ComponentModel;
using System.Collections.Generic;
namespace serialmschart
{
    public partial class main : Form
    {
        SerialPort seriport;
        string kanal1, kanal2, kanal3, kanal4, deneyadi;
        public main()
        {
            InitializeComponent();
            textBox3.Text = System.DateTime.Now.Date.ToShortDateString();
            seriport = new SerialPort();
            RefreshComPortList();
            seriport.BaudRate = Convert.ToInt32("9600");
            seriport.DataBits = Convert.ToInt32("8");
            seriport.Parity = Parity.None;
            seriport.PortName = cmbPortName.Text;
            seriport.Close();
        }

        private void RefreshComPortList()
        {
            string selected = RefreshComPortList(cmbPortName.Items.Cast<string>(),
            cmbPortName.SelectedItem as string, seriport.IsOpen);
            if (!String.IsNullOrEmpty(selected))
            {
                cmbPortName.Items.Clear();
                cmbPortName.Items.AddRange(OrderedPortNames());
                cmbPortName.SelectedItem = selected;
            }
        }

        private string RefreshComPortList(IEnumerable<string> PreviousPortNames, string
        CurrentSelection, bool PortOpen)
        {
            string selected = null;
            string[] ports = SerialPort.GetPortNames();
            bool updated = PreviousPortNames.Except(ports).Count() > 0 ||
            ports.Except(PreviousPortNames).Count() > 0;
            if (updated)
            {
                ports = OrderedPortNames();
                string newest =
                SerialPort.GetPortNames().Except(PreviousPortNames).OrderBy(a =>
                a).LastOrDefault();
            }
        }
    }
}

```

```

        if (PortOpen)
        {
            if (ports.Contains(CurrentSelection)) selected = CurrentSelection;
            else if (!String.IsNullOrEmpty(newest)) selected = newest;
            else selected = ports.LastOrDefault();
        }
        else
        {
            if (!String.IsNullOrEmpty(newest)) selected = newest;
            else if (ports.Contains(CurrentSelection)) selected = CurrentSelection;
            else selected = ports.LastOrDefault();
        }
    }
    return selected;
}

private string[] OrderedPortNames()
{
    int num;
    return SerialPort.GetPortNames().OrderBy(a => a.Length > 3 &&
int.TryParse(a.Substring(3), out num) ? num : 0).ToArray();
}

private void cmbPortName_SelectedIndexChanged(object sender, EventArgs e)
{
    seriport.PortName = cmbPortName.Text;
}

private void button1_Click(object sender, EventArgs e)
{
    kanal1=textBox1.Text;
    kanal2= textBox2.Text;
    kanal3= textBox3.Text;
    kanal4 = textBox4.Text;
    deneyadi = textBox5.Text;
    Form1 f1 = new Form1(kanal1, kanal2, kanal3, kanal4, seriport, deneyadi);
    this.Hide();
    f1.Show();
}
}
}

```

Form1.cs Dosyası

```

using System;
using System.Linq;
using System.Data;
using System.Text;

```

```

using System.Drawing;
using System.IO.Ports;
using System.Windows.Forms;
using System.ComponentModel;
using System.Collections.Generic;
using System.IO;
using System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting;
using System.Diagnostics;
namespace serialmschart
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        SerialPort seriport;
        string kanal1, kanal2, kanal3, kanal4, deneyadi;
        string[] la;
        string[] za;
        private StreamWriter[] filewriters;
        private static FileStream[] files;
        TimeSpan testSpan;
        Stopwatch stopw;
        DateTime dt;
        public Form1(string kanal1, string kanal2, string kanal3, string kanal4, SerialPort
Comport, string deneyadi)
        {
            InitializeComponent();
            string[] la = { kanal1, kanal2, kanal3, kanal4 };
            string[] za = { "zkanal1", "zkanal2", "zkanal3", "zkanal4" };
            this.seriport = Comport;
            TimeSpan testSpan = TimeSpan.FromMilliseconds(0);
            stopw = new Stopwatch();
            stopw.Start();
            seriport.DtrEnable = true;
            seriport.Close();
            seriport.DataReceived += new
SerialDataReceivedEventHandler(myport_DataReceived);
            seriport.ErrorReceived += new
SerialErrorReceivedEventHandler(myport_ErrorReceived);
            seriport.ReadTimeout = 1000;
            dt = new DateTime();
            dt = DateTime.Now;
            this.kanal1 = kanal1;
            this.kanal2 = kanal2;
            this.kanal3 = kanal3;
            this.kanal4 = kanal4;
            this.deneyadi = deneyadi;
        }
    }
}

```

```

        chart1.Series[0].XValueType =
System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting.ChartValueType.DateTime;
        filewriters = new StreamWriter[8];
        files = new FileStream[8];
        String MainURL = "Veriler";
        String FolderPath = MainURL + "/" + deneyadi;
        if (!System.IO.Directory.Exists(FolderPath))
        {
            System.IO.Directory.CreateDirectory(FolderPath);
        }

        for (int i = 0; i < 4; i++)
        {
            files[i] = new FileStream(FolderPath + "/" + la[i] + ".txt",
FileMode.OpenOrCreate, FileAccess.Write);
            filewriters[i] = new StreamWriter(files[i]);
        }

        for (int i = 0; i < 4; i++)
        {
            files[i + 4] = new FileStream(FolderPath + "/" + za[i] + ".txt",
FileMode.OpenOrCreate, FileAccess.Write);
            filewriters[i + 4] = new StreamWriter(files[i + 4]);
        }
        chart1.ChartAreas[0].AxisX.LabelStyle.Format = "dd HH:mm:ss";
        chart1.Series[0].Name = kanal1;
        chart1.Series[1].Name = kanal2;
        chart1.Series[2].Name = kanal3;
        chart1.Series[3].Name = kanal4;
    }
    int x = 10;
    int pointIndex = 0;
    private void ekle(double k1, double k2, double k3, double k4)
    {
        DateTime now = DateTime.Now;
        DateTime af = new DateTime();
        dt.Add(stopw.Elapsed);
        TimeSpan a = new TimeSpan();
        TimeSpan span = now.Subtract(dt);
        af = Convert.ToDateTime(span.ToString());
        if (kanal1 == "yok")
            k1 = 0;
        if (kanal2 == "yok")
            k2 = 0;
        if (kanal3 == "yok")
            k3 = 0;
        if (kanal4 == "yok")

```

```

        k4 = 0;
        chart1.Series[0].Points.AddXY(af, 10);
        filewriters[0].WriteLine(k1);
        filewriters[0].Flush();
        filewriters[1].WriteLine(k2);
        filewriters[1].Flush();
        filewriters[2].WriteLine(k3);
        filewriters[2].Flush();
        filewriters[3].WriteLine(k4);
        filewriters[3].Flush();
        filewriters[4].WriteLine(now);
        filewriters[4].Flush();
        filewriters[5].WriteLine(now);
        filewriters[5].Flush();
        filewriters[6].WriteLine(now);
        filewriters[6].Flush();
        filewriters[7].WriteLine(now);
        filewriters[7].Flush();
    }

    private void ZoomToggle(bool Enabled)
    {
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorX.IsUserEnabled = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorX.IsUserSelectionEnabled = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorX.Interval = 0;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisX.ScaleView.Zoomable = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisX.ScrollBar.IsPositionedInside = true;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisX.ScrollBar.ButtonStyle =
System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting.ScrollBarButtonStyles.All;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisX.ScaleView.SmallScrollMinSize = 0;
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorY.IsUserEnabled = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorY.IsUserSelectionEnabled = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].CursorY.Interval = 0;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisY.ScaleView.Zoomable = Enabled;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisY.ScrollBar.IsPositionedInside = true;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisY.ScrollBar.ButtonStyle =
System.Windows.Forms.DataVisualization.Charting.ScrollBarButtonStyles.All;
        this.chart1.ChartAreas[0].AxisY.ScaleView.SmallScrollMinSize = 0;
        if (Enabled == false)
        {
            this.chart1.ChartAreas[0].CursorX.SetCursorPosition(double.NaN);
            this.chart1.ChartAreas[0].CursorY.SetCursorPosition(double.NaN);
        }
    }

    private void button1_Click(object sender, EventArgs e)

```

```

    {
        saveFileDialog1.ShowDialog();
    }

    private void saveFileDialog1_FileOk(object sender, CancelEventArgs e)
    {
        this.chart1.SaveImage(saveFileDialog1.FileName,
        System.Drawing.Imaging.ImageFormat.Png);
    }

    delegate void SerialErrorReceivedDelegate(object sender,
    SerialErrorReceivedEventArgs e);
    void myport_ErrorReceived(object sender, SerialErrorReceivedEventArgs e)
    {
        if (this.InvokeRequired)
        {
            this.Invoke(new SerialErrorReceivedDelegate(myport_ErrorReceived_Client),
            sender, e);
        }
        else
        {
            myport_ErrorReceived_Client(sender, e);
        }
    }

    delegate void SerialDataReceivedDelegate(object sender,
    SerialDataReceivedEventArgs e);
    void myport_DataReceived(object sender, SerialDataReceivedEventArgs e)
    {
        if (this.InvokeRequired)
        {
            this.Invoke(new SerialDataReceivedDelegate(myport_DataRecieved_Client),
            sender, e);
        }
        else
        {
            myport_DataRecieved_Client(sender, e);
        }
    }
    void myport_ErrorReceived_Client(object sender, SerialErrorReceivedEventArgs e)
    {
        MessageBox.Show("Error recieved: " + e.EventType);
    }

    void myport_DataRecieved_Client(object sender, SerialDataReceivedEventArgs e)
    {

```

```

try
{
    string porta = seriport.ReadLine();
    porta=porta.Replace('.', ',');
    int a = porta.IndexOf('a');
    int b = porta.IndexOf('b');
    int c = porta.IndexOf('c');
    int d = porta.Length;
    double k1, k2, k3, k4;
    k1 = Convert.ToDouble(porta.Substring(0, a));
    k2 = Convert.ToDouble(porta.Substring(a + 1, b - a - 1));
    k3 = Convert.ToDouble(porta.Substring(b+1, c-b-1));
    k4 = Convert.ToDouble(porta.Substring(c+1, d-c-2));
    ekle(k1,k2,k3,k4);
    seriport.DiscardInBuffer();
}

catch (Exception ex)
{
}
}

private void button2_Click(object sender, EventArgs e)
{
    if (seriport.IsOpen == true)
    {
        seriport.Close();
    }
    try
    {
        if (seriport.IsOpen == false)
        {
            seriport.DtrEnable = true;
            seriport.Open();
        }
    }
    catch (Exception ex)
    {
        MessageBox.Show(ex.Message);
    }
}

private void chart1_MouseDown(object sender, MouseEventArgs e)
{
    HitTestResult result = chart1.HitTest(e.X, e.Y);

```

```

        if (result.ChartElementType == ChartElementType.DataPoint)
        {
            label1.Text =
Convert.ToString(chart1.Series[result.Series.Name].Points[result.PointIndex].YValues[0
]);
        }
    }
    bool all;
    private void button3_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        all = !all;
        ZoomToggle(all);
    }

    private void checkBox1_CheckedChanged(object sender, EventArgs e)
    {
        chart1.Series[0].Enabled = !chart1.Series[0].Enabled;
    }

    private void checkBox2_CheckedChanged(object sender, EventArgs e)
    {
        chart1.Series[1].Enabled = !chart1.Series[1].Enabled;
    }

    private void checkBox3_CheckedChanged(object sender, EventArgs e)
    {
        chart1.Series[2].Enabled = !chart1.Series[2].Enabled;
    }
    private void checkBox4_CheckedChanged(object sender, EventArgs e)
    {
        chart1.Series[3].Enabled = !chart1.Series[3].Enabled;
    }
}
}

```

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :İsmail AĞIR
Doğum Tarihi ve Yeri :27.01.1989 Karasu
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :agr.isml@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Biyomühendislik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Sayısal	Kırklareli Fen Lisesi	2007

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2012	İstanbul Medeniyet Üniversitesi	Araştırma görevlisi

YAYINLARI

Bildiri

1. Ağır İ., Yıldırım R., Erkal S. D., Erci V., Işıldak İ., “Multi Analyte Needle Type Sensor For Measurement Of Ph And Ec In Soil”, 10th International Electrochemistry Meeting, pp. 146, (2013)
2. Ağır İ., Işıldak İ., Yıldırım R., “Low-cost microbial fuel cell as for producing energy, cleansing waste water, and biochemical oxygen demand sensor”, Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı, Muğla (2013)
3. Ağır İ., Yıldırım R., Turmuş H., Güneş A., Erkal S. D., “Yeni Elektrot-Membran Grubu İle Daha Verimli Mikrobiyal Yakıt Pili”, 5. Biltronik Yarışması & 3. AR-GE Proje Pazarı (2013)
4. Topçu C., Yıldırım R., Ağır İ., Işıldak İ., “Autonomous Device for the Measurement of Borate in Hydroponic Nutrient Solution”, 10th International Electrochemistry Meeting, pp. 145, (2013)
5. Yıldırım, R., Ağır, İ., Altıkatoğlu, M., Attar, A., Erci, V., Işıldak, İ., “Development of a Potassium-Selective Sensor for Hydroponic Nutrient Solution Monitoring”, 10th International Electrochemistry Meeting, pp. 147, (2013)
6. Işıldak, İ., Yıldırım, R., Ağır, İ., Vardar, G., Özer, T., Erkal, S.D., Attar, A., Altıkatoğlu, M., Development of the Real-Time pH Measurement System for Hydroponic Nutrient Solutions Using Wireless Technology, 10th International Electrochemistry Meeting, pp. 149, (2013)
7. Yıldırım R., Ağır İ., Işıldak İ., “Development of a Microbial Fuel Cell For Efficient Wastewater Treatment”, Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı, Muğla (2013)
8. Işıldak, İ., Cemek, M., Yapaöz, M.A., Göneş, A., Göneş, S., Ağır, İ., Yıldırım, R., Turmuş, H., pH, Toplam Asidite ve Antibiyotik Miktarlarının Hızlı-Ekonomik Tayini için Otoanalizör Cihaz Geliştirilmesi, 5. Biltronik Yarışması ve 3. Ar-Ge Proje Pazarı, s.138, (2013).
9. Çalimlioğlu B., Ağır İ., Toker Y., Şahinkaya E., Özkaya B., "Use Of Microbial Fuel Cells For Electricity Generation From Wastewaters", 2nd International 100% Renewable Energy Conference and Exhibiton (IRENEC2012)

10. Ağır İ., Işıldak İ.” Atıklardan Yenilenebilir Enerji Üretimi ve Çevre Kirliliği Kontrolünde Mikrobiyal Yakıt Hücreleri”, YTU 2. Ar-Ge Proje Pazarı (2012)
11. Işıldak İ., Kahveci U. M. Cemek M., Altıkatoğlu M., Ayaz A., Hazini A., Ağır İ., Kontrollü Bitki Üretim ve Takip Sistemleri, YTU 2. Ar-Ge Proje Pazarı (2012)

Proje

1. Kreatin Ve Kreatinin Biyosensörlerin Akış-Enjeksiyon Analiz Sisteminde Dedektör Gibi Kullanılması: Kreatin Ve Kreatinin Biyolojik Sıvılarda Eşzamanlı Tayini
2. Tüketimi Yaygın Olan Sebze, Meyve Ve Süs Bitkilerinin Hidroponik Sistemde Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi
3. Mikrobiyal Yakıt Hücrelerinde Verimi Arttırmak Amacıyla Yeni Elektrot ve Membranların Tasarlanması
4. Mikrobiyal Yakıt Pili Eş Zamanlı Bitki Besin Elementleri ve Elektrik Enerjisi Üretimi

ÖDÜLLERİ

1. I. Patent Atelyesi ve İmalat Teknolojileri Proje Pazarı 2013, 3. en fazla destek verme plaketi