

## *Chlorella vulgaris* Mikroalgi Kullanılarak Biyofotovoltaik Hücrede Güç Yoğunluğunun Araştırılması

Merve BAKIR<sup>1</sup>, Ergin TAŞKAN<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

<sup>2</sup> Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elâzığ, Türkiye

<sup>1</sup> mervebkrb@gmail.com, <sup>2</sup> etaskan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 16/06/2020;

Kabul/Accepted: 27/11/2020)

**Özet:** Bu çalışmada laboratuvar ölçekli bir biyofotovoltaik hücre (BFVH) kullanılarak *Chlorella vulgaris* mikroalginin elektrik üretim kapasitesi araştırılmıştır. BFVH'de anot materyali olarak kalay oksit kaplı bakır mesh elektrot, katot materyali olarak ise platin kaplı titanyum mesh elektrot kullanılmıştır. BFVH'de üretilen maksimum güç yoğunluğu 142,28 mW/m<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Nyquist analizi sonucunda anot biyofilm direncinin 0,74 Ω olduğu belirlenmiştir. BFVH'nin işletme süresi sonunda anot elektrotu yüzeyinden alınan SEM görüntülerinde yoğun bir biyofilm yapısının mevcut olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, BFVH'nin elektrik üretim performansının literatür değerleri ile kıyaslanabilir düzeyde olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyofotovoltaik hücre, *Chlorella vulgaris*, Elektrik üretimi, Güç yoğunluğu

### Investigation of Power Density in Biophotovoltaic Cell by Using *Chlorella vulgaris* Microalgae

**Abstract:** In this study, the electricity generation capacity of *Chlorella vulgaris* was investigated by using a lab scale biophotovoltaic cell (BPVC). Tin oxide coated copper mesh and platinum coated titanium mesh were used as anode and cathode electrode in BPVC. The maximum power density of BPVC was obtained as 142.28 mW/m<sup>2</sup>. Nyquist result demonstrated that anode biofilm resistance was 0.74 Ω. It was detected from the SEM images that a thick biofilm layer present on anode electrode, which was taken at the end of the operation period of BPVC. The results showed that the electricity generation performance of BPVC is compatible with the literature values.

**Key words:** Biophotovoltaic cell, *Chlorella vulgaris*, Electricity generation, Power density

### 1. Giriş

Biyofotovoltaik hücre (BFVH), fotosentetik organizmaları kullanarak ışık enerjisi ile suyun parçalanması sonucu üretilen elektronların kullanımı prensibine dayanan bir biyoelektrokimyasal sistemdir [1]. Yenilikçi bir sistem olan BFVH'ler elektrik üretimi için temel olarak ışık ve suyu kullanarak herhangi bir atık oluşumuna sebep olmazlar. Mikrobiyal yakıt hücreleri (MYH) ve anaerobik enerji üretme yöntemlerinden farklı olarak bir BFVH, enerji üretimini karbondioksit (CO<sub>2</sub>) üretimi olmadan ışık enerjisini kullanarak gerçekleştirir [1]. Bu nedenle BFVH'ler; çevre dostu, düşük maliyetli ve neredeyse her ortamda elektrik üretim yeteneğine sahip olması gibi birçok avantaja sahiptir. BFVH'lerin çalışma prensibi, MYH'ye çok benzerdir. BFVH'ler klasik MYH sistemlerine benzer olarak anot bölgesi, katot bölgesi ve her iki bölme birbirinden ayıran proton değişim membranından (PDM) oluşmaktadır. BFVH'ler suyu (H<sub>2</sub>O) yakıt olarak kullanıp elektrik üretimi ile birlikte oksijen (O<sub>2</sub>) üretimi sağlarlar. BFVH'lerde anot elektrotu yüzeyinde fotosentetik organizmalar bulunur ve ışık enerjisini kullanarak suyun oksidasyonunu gerçekleştirirler. Fotosentez sırasında adenozin trifosfat (ATP) ve nikotinamid adenin dinükleotid fosfat (NADPH<sub>2</sub>) üretimi için ihtiyaç duyulan hidrojen ve elektronları elde etmek için su parçalanır. Elde edilen elektronlar (e<sup>-</sup>) anot yüzeyine aktarılır ve su oluşturmak için indirgeyici elektrotta (katot) hidrojen (H<sup>+</sup>) ve oksijen (O<sub>2</sub>) ile yeniden birleşmek amacı ile dış direnç üzerinden hareket eder. Üretilen elektronlar bazı durumlarda, düşük elektrik enerjisine ihtiyaç duyan elektronik cihazları çalıştırmak için yeterli olabilmektedir [2]. BFVH'lerin elektrik üretimi, MYH ve foto-MYH'lerde üretilen elektrik miktarına göre oldukça düşük olmasına rağmen bu sistemlerin sürdürülebilirliği diğer sistemlere göre oldukça yüksektir. Bu nedenle son yıllarda araştırmacılar, BFVH çalışmalarına daha fazla önem vermiştir. Bu amaçla günümüzde, farklı fotosentetik organizmaların farklı elektrot malzemeleri ile arasındaki elektrokimyasal etkileşimlerin daha iyi anlaşılması ve daha yüksek güç verimine ulaşmak için BFVH'ler bilim insanları tarafından önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir [3]. Literatürde yapılmış çalışmalarda; ışık [4, 5], sıcaklık [6, 7], pH [8], iletkenlik [9], medyatör

\* Sorumlu yazar: [etaskan@firat.edu.tr](mailto:etaskan@firat.edu.tr). Yazarların ORCID Numarası: <sup>1</sup> 0000-0003-3300-8773, <sup>2</sup> 0000-0002-9620-8644

konsantrasyonu [10], nütrient konsantrasyonu [11], CO<sub>2</sub> [12] ve biyokütle konsantrasyonu [13] gibi çevresel faktörlerin BFVH'nin performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şu ana kadar yapılmış birçok çalışmada siyanobakteriler saf ve karışık kültür olacak şekilde BFVH sisteminde kullanılmıştır [5, 14]. En yaygın olarak kullanılan tür bir model organizma olan *Synechocystis* sp. *PCC6803* olmakla birlikte *Synechococcus elongatus* *PCC7942* ve *Nostoc* gibi türler de BFVH'de kullanılarak elektrik üretimi gerçekleştirilmiştir [15]. Ayrıca BFVH sistemlerinde siyanobakteri türlerine ilave olarak *Chlamydomonas* [16], *Chlorella* [17], *Dunaliella* [9] gibi yeşil algler veya *Phaeodactylum tricornutum* ve *Thalassiosira pseudonana* [18] gibi diatom türleri kullanılmıştır.

BFVH sistemlerinde kullanılacak anot elektrotu yüksek elektriksel iletkenliğe, fotosentetik mikroorganizmalar ile biyolojik uyumluluğa, kimyasal stabiliteye (dayanıklılık) ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalıdır. Ayrıca anot elektrotunun yüzey morfolojisi, biyofilm oluşturma özelliği bakımından oldukça önemlidir. Karbon elektriksel iletkenliği, maliyetinin düşük olması ve farklı şekillerde kullanılabilme özelliklerinden dolayı BFVH'lerde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Karbon elektrotlar karbon bez [15] karbon nanotüp [19], grafit [20] ve indirgenmiş grafit oksit [17] olarak BFVH'de anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca, paslanmaz çelik, bakır, platin ve kalay oksit gibi malzemeler de BFVH sistemlerinde elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır [21]. Son yıllarda indiyum-Kalay-Oksit (ITO) elektrotlar BFVH'lerde yaygın bir şekilde kullanılmış ve karbon elektrotlardan daha iyi bir performans sağladığı rapor edilmiştir [22]. Saar, ve ark. [23] tarafından yapılmış bir çalışmada molten InBiSn tarafından üretilmiş Indalloy® anot kullanılarak genetik olarak modifiye edilmiş *Synechocystis* türü ile BFVH'de 530 mW/m<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir [23]. Bu değere en yakın güç değeri Liu ve Choi [24] tarafından *Synechocystis* türü ve karbon kumaş elektrotun kullanıldığı BFVH ile 438 mW/m<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. BFVH'de güç üretimini etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de katot malzemesidir. BFVH'lerin katot bölmesinde elektron alıcı olarak genellikle oksijen kullanılmaktadır. Biyoelektrokimyasal sistemlerde katalitik etkisinden dolayı platinin kullanılması oksijenin indirgenmesini ciddi ölçüde hızlandırmaktadır [25].

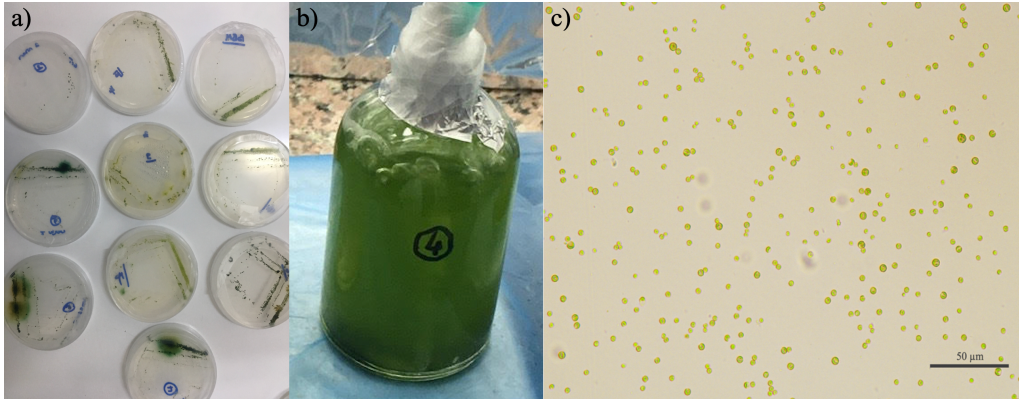
Bu çalışmada, çift bölmeli bir BFVH'de yeni bir elektrot kombinasyonu kullanılarak *Chlorella vulgaris* mikroalgi ile elektrik üretim performansı elektrokimyasal ve mikroskopik analizler kullanılarak detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Yüksek güç yoğunluğuna ulaşmak amacıyla BFVH'ler için yeni bir elektrot kombinasyonu olan kalay oksit kaplı bakır mesh anot ve platin kaplı titanyum mesh katot kullanılmıştır. Bu çalışma, söz konusu elektrot kombinasyonlarının BFVH sisteminde kullanımı açısından literatürdeki ilk çalışmadır. Özellikle anot elektrotu olarak kullanılan kalay oksit kaplı bakır mesh elektrot, yüksek elektriksel iletkenliğe ve mesh yapısı nedeni ile iyi bir biyofilm oluşturma yeteneğine sahiptir. Platin kaplı titanyum mesh ise yüksek elektriksel iletkenliği ve kimyasal stabilitesinden dolayı BFVH'de katot malzemesi olarak oldukça uygundur.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Alg kültürü ve izolasyonu

Çalışmada elektrojenik mikroorganizma olarak *Chlorella vulgaris* türü kullanılmıştır. *Chlorella vulgaris* bir yeşil alg olup yüksek miktarda klorofil içeriğine sahiptir [26]. *Chlorella vulgaris* hücrelerinin ortalama boyutu 5-10 µm aralığındadır. *Chlorella vulgaris* yeşil renkli ve küresel şekillidir (Şekil 1c). *Chlorella vulgaris* türünün hızlı büyüme oranına sahip olması, büyüme şartlarının literatürde hali hazırda mevcut olması ve elektrojenik aktivitesinin ispatlanmış olması nedeniyle bu çalışmada BFVH sisteminde kullanılmıştır [27].

Çalışmada kullanılan *Chlorella vulgaris* türünün izolasyonu için Elazığ Kehli deresinden (38°35'36.3"N 39°20'23.6"E) alınan su numunesi kullanılmıştır. Alınan numune Tablo 1'de içeriği verilen mineral tuz ortamına [28] aşılanmış ve 25 °C sıcaklıkta 12 saat aydınlık/karanlık şartlarda 2000 lux ışık yoğunluğu altında 15 gün süreyle kültürlenmiştir. Bu işlemden sonra kültürlenen sıvıdan Bold Basal Medium (BBM) çözeltisi [29] içeren agarlı besi ortamına (15 g/L agar agar) ekim yapılmış ve 15 gün süre ile aynı şartlar altında tekrar kültürlenip koloni oluşumu gözlenmiştir (Şekil 1a). Elde edilen tek koloniler şekilsel olarak incelenmiş ve farklı yapıda olan koloniler steril öze yardımı ile alınarak moleküler analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen gen diziliminin analiz edilmesi sonucunda *Chlorella vulgaris* CCAP 211/11F (Katalog numarası: AY591515, Benzerlik oranı: %99) olduğu tespit edilen koloniden alınan algler 100 ml hacme sahip steril fotobiyoreaktör sisteminde (Şekil 1b) steril BBM besi yeri kullanılarak kültürlenmiştir. Elde edilen kültürden alınan numune Nikon Eclipse Ni-U (Nikon, Tokyo, Japan) mikroskopu kullanılarak 40x büyütmede gözlemlenmiş (Şekil 1c) ve sağlıklı kültür ortamının varlığı teyit edildikten sonra BFVH'nin anot bölmesine transfer edilmiştir.



Şekil 1. *Chlorella vulgaris* izolasyonu (a), kültürlenmesi (b) ve görüntülenmesi (c)

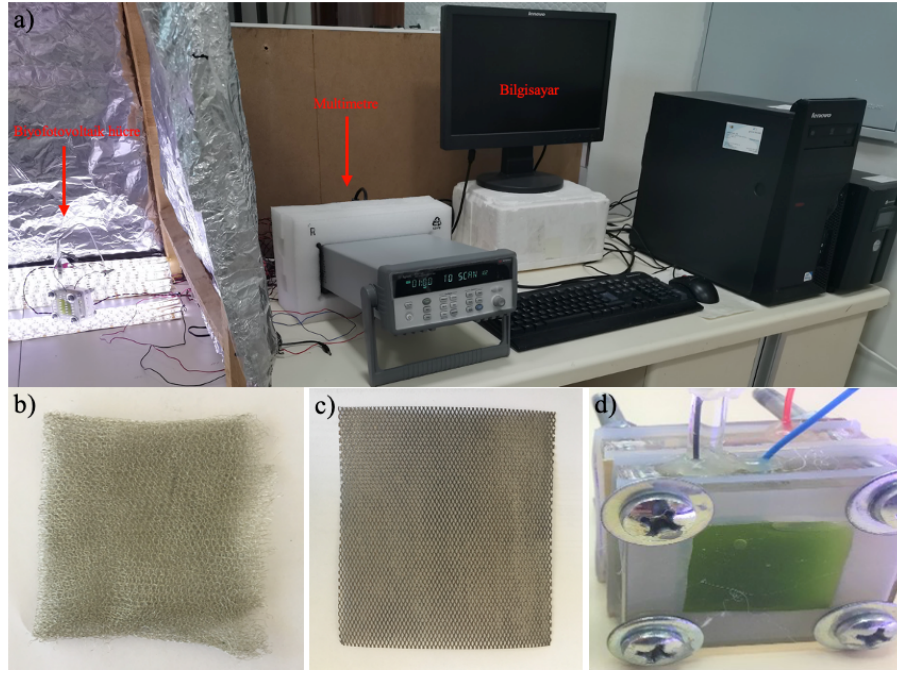
Tablo 1. Mineral çözelti içeriği [28].

Kimyasal	Miktar (g/l)
KNO <sub>3</sub>	1,25
MgSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,625
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	0,1105
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,1142
FeSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,0498
ZnSO <sub>4</sub> . 7H <sub>2</sub> O	0,0882
MoO <sub>3</sub>	0,0071
MnCl <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	0,0144
CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O	0,0157
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	0,0049
EDTA	0,5
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,6247
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,3251

## 2.2. BFVH kurulumu ve işletimi

Çalışmada kullanılan BFVH sistemi ve ölçüm düzeneği Şekil 2a'da verilmiştir. BFVH'de anot malzemesi olarak kalay oksit kaplı bakır mesh (LessEMF.com) elektrot (Şekil 2b), katot malzemesi olarak platin kaplı titanyum mesh (FuelCellStore.com, USA) elektrot (Şekil 2c) kullanılmıştır. BFVH her bir bölmenin etkin hacmi 10 ml olacak şekilde pleksiglas malzeme kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 2d). Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi için anot bölgesine referans (Ag/AgCl) elektrot yerleştirilmiştir. Anot ve katot bölmeleri birbirinden fiziksel olarak proton değişim membranı (PDM) kullanılarak ayrılmış ve bu sayede hidrojen iyonlarının (H<sup>+</sup>) katot bölgesine transferi gerçekleştirilmiştir. PDM olarak Ultrex CMI-7000 (Membranes International Inc. USA) membranı kullanılmış ve üretici firmanın vermiş olduğu şartlandırma prosedürü (40 °C sıcaklıkta %5'lik NaCl çözeltisinde 24 saat) uygulandıktan sonra reaktörde kullanılmıştır. Anot ve katot bölmeleri cıvata yardımı ile sabitlenmiş ve her bir bölme arasında silikon conta kullanılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Anot ve katot elektrotları biri birine 1000 Ω'luk dış direnç kullanılarak sabitlenmiştir.

BFVH reaktörü işletmeye alınmadan önce anot bölgesi *Chlorella vulgaris* kültürü (kuru ağırlığı 3 g/L) ile katot bölgesi ise 50 mM fosfat tamponu ile doldurulmuştur. BFVH 10 gün süre ile 12 saat aydınlık/karanlık şartlarda işletilmiş ve üretilen voltaj dijital multimetre (Agilent 34410A, USA) kullanılarak 3 dk aralıklarla online olarak ölçülmüş ve bir bilgisayar yardımı ile kayıt altına alınmıştır.



**Şekil 2.** Çalışmada kullanılan BFVH sisteminin şematik görünümü (a), kullanılan anot elektrotu (kalay oksit kaplı bakır mesh) (b), katot elektrotu (platin kaplı titanyum mesh) (c), laboratuvar ölçekli BFVH reaktörü (d)

### 2.3. Elektrokimyasal analizler

BFVH reaktöründe üretilen voltaj (Agilent 34970A, USA) multimetre kullanılarak ölçülmüş ve Agilent Benchlink Data Logger 3 V4.3 yazılımı ile on-line olarak bilgisayara kaydedilmiştir. Elektrokimyasal empedans analizi (EIS) Gamry Interface 1000 potansiyostat (Gamry, Warminster, PA) kullanılarak, 5 mV genlikli sinyal ile 0,1 Hz-100 kHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir [30]. Elde edilen veriler kullanılarak BFVH'nin farklı bileşenlerine ait direnç değerleri, Gamry Echem Analyst V6.25 yazılımı ile Chen, ve ark. [31] tarafından oluşturulan model kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 4b). Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri üçlü elektrot sistemi; anot elektrotu (kalay oksit kaplı bakır mesh), katot elektrotu (platin kaplı titanyum mesh) ve referans elektrot (Ag/AgCl) kullanılarak -1V ile 0,75V aralığında 5 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir [30]. Döngüsel voltametri analizi işletme süresi sonunda anot sıvısı ve elektrot yüzeyinde biyofilm mevcut iken yapılmıştır. BFVH'de üretilen maksimum güç değerini tespit etmek amacıyla doğrusal taramalı voltametri (LSV) analizi, 0,25 mV/s tarama hızında Ag/AgCl referans elektrotu kullanılarak gerçekleştirilmiştir [30]. Analiz sonucunda elde edilen değerler kullanılarak akım yoğunluğu değerlerine karşı güç yoğunluğu hesaplanmış ve BFVH reaktörlerine ait polarizasyon ve güç eğrileri oluşturulmuştur. Elektrot yüzey alanına bağlı olarak akım yoğunluğu ( $A/m^2$ ) ve güç yoğunluğu ( $mW/m^2$ ) değerleri eşitlik (1) ve eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Akım yoğunluğu} = \frac{I(A)}{\text{elektrot yüzey alanı}(m^2)} \quad (1)$$

$$\text{Güç yoğunluğu} = \frac{I.V}{\text{elektrot yüzey alanı}(m^2)} \quad (2)$$

### 2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

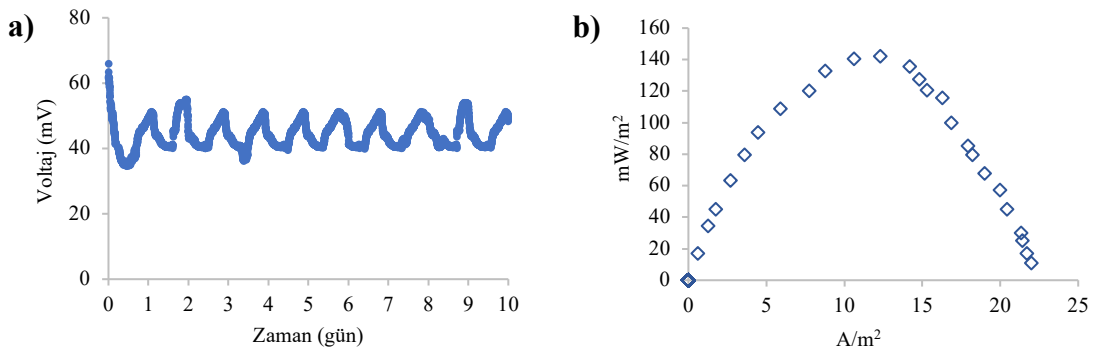
Taramalı elektron mikroskobu analizi için işletme süresi sonunda anot elektrotundan 1x1 cm boyutlarında bir parça kesilerek oda sıcaklığında kapalı bir ortamda bekletilerek elektrot yüzeyindeki biyofilm tabakasının kuruması sağlanmıştır. Kurutulmuş olan numunesinin daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olarak yüksek kalitede görüntü alınmasını sağlamak amacıyla analizden önce biyofilm numunesinin yüzeyi 20dk süreyle altınla

kaplanmış ardından Zeiss EVO MA-10 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany) elektron mikroskobu ile görüntüleme işlemi yapılmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Elektrik üretim performansı

İşletme süresince sistemde üretilen voltaj değerlerinin 35-55 mV aralığında olduğu tespit edilmiştir. BfVH’de voltaj üretimi aydınlık ve karanlık şartlarda fotosentetik aktiviteye bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Aydınlatmanın olduğu süreçte üretilen voltaj değerlerinde artış meydana gelmiştir. Buna karşılık karanlık süreçte elde edilen voltaj değerlerinde düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum, karanlık şartlarda fotosentetik aktivitenin azalması ile açıklanabilir. Çalışmada BfVH reaktöründe üretilen voltaj değerleri kullanılarak sistemde üretilen maksimum güç miktarını tespit etmek amacı ile oluşturulan güç eğrisi Şekil 3a ve Şekil 3b’de verilmiştir. BfVH reaktöründe üretilen maksimum güç yoğunluğu  $142,28 \text{ mW/m}^2$  olarak belirlenmiştir. Bu değer, literatürde taranmış olan çalışmalarda elde edilen değerden daha yüksektir (Tablo 4).



Şekil 3. BfVH’de elde edilen voltaj (a) ve güç (b) eğrisi

Literatürde Senthilkumar, ve ark. [32] tarafından yapılmış bir çalışmada,  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  elektrot kombinasyonu kullanılmış ve *Chlorella vulgaris* türü ile  $34,66 \pm 1,3 \text{ mW/m}^2$ ’lik bir güç yoğunluğu elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada, Karthikeyan, ve ark. [33] *Chlorella vulgaris* türünü kullanarak  $\text{RuO}_2/\text{WO}_3/\text{CC}$ /Karbon kumaş elektrot kombinasyonu ile  $59,2 \text{ mW/m}^2$ ’lik güç yoğunluğu elde etmiştir. Thorne, ve ark. [22] tarafından *Chlorella vulgaris* türü kullanılarak yapılmış bir diğer çalışmada, FTO/karbon kumaş elektrot kombinasyonu kullanılmış ve BfVH’de  $24 \text{ mW/m}^2$ ’lik bir güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bombelli, ve ark. [34] yaptıkları çalışmada, InSnBi alaşım/Pt elektrot kombinasyonunu kullanmış ve *Synechocystis* sp. PCC 6803 türü ile  $105 \text{ mW/m}^2$ ’lik güç yoğunluğuna ulaşmışlardır. Lin, ve ark. [35] ise yaptıkları çalışmada *Spirulina platensis* türünü kullanmış ve Au mesh/grafit kumaş elektrot kombinasyonu ile  $10 \text{ mW/m}^2$  güç yoğunluğu elde etmiştir. Bu çalışmalara ilave olarak Sekar, ve ark. [19] BfVH’de üretilen elektrik üretimini arttırmak amacıyla 1,4-benzoquinone’ni mediyatör olarak kullanmış ve *Nostoc* sp ATCC 27893 türü ve karbon nanotüp anot kullanılarak  $2300 \text{ mA/m}^2$  gibi yüksek bir akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Literatürde geleneksel BfVH’ler haricinde Bombelli, ve ark. [34] tarafından yapılan çalışmada bir mikroakışlı BfVH elektrik üretimi amacıyla kullanılmıştır. Söz konusu çalışmada harici bir mediyatör ilavesi olmadan *Synechocystis* türü ve Indalloy® anot kullanılarak  $294 \pm 17 \text{ mW/m}^2$  güç yoğunluğu elde edilmiştir.

BfVH ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar Tablo 4’ de özetlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen güç yoğunluğu ( $142,28 \text{ mW/m}^2$ ) literatürde rapor edilen değerler ile kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum kullanılan yeni elektrot kombinasyonunun elektrik üretimine olumlu katkısı ile açıklanabilir. Kullanılan anot elektrotunun yüksek elektriksel iletkenliğinin yanında mesh yapısı, biyofilm oluşumunu ciddi oranda arttırmış yüksek güç yoğunluğunun elde edilmesini sağlamıştır. Katot elektrotu olarak önceki çalışmalarda kullanılan karbon kumaş ve grafit gibi karbon tabanlı elektrotlar oksijen indirgeme reaksiyonlarında yetersiz kalabilmektedir [25].

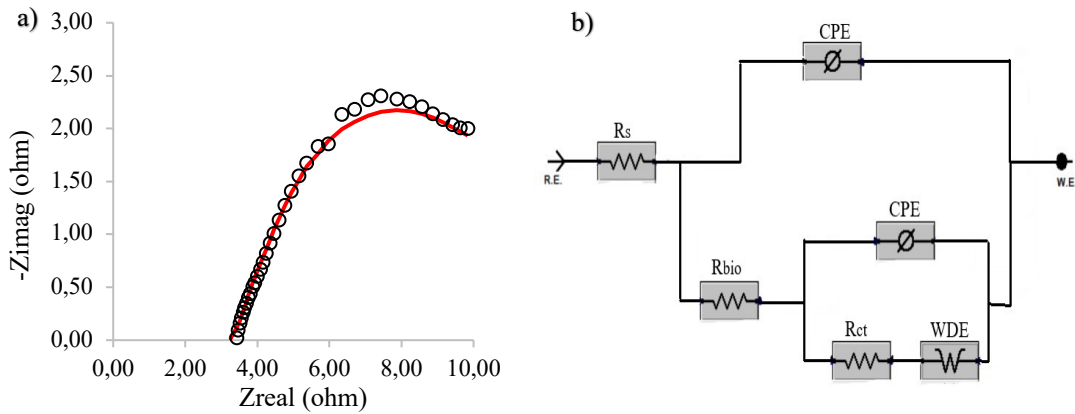
**Tablo 4.** BFVH ile ilgili literatür çalışmaları

Anot	Katot	Fotosentetik Mikroorganizma	Maksimum güç yoğunluğu (mW/m <sup>2</sup> )	Referans
TiO <sub>2</sub>	rGO	<i>Chlorella vulgaris</i>	34,66±1,3	[32]
RuO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> /CC	Karbon kumaş	<i>Chlorella vulgaris</i>	59,2	[33]
FTO	Karbon kumaş	<i>Chlorella vulgaris</i>	24	[22]
InSnBi alaşım	Pt	<i>Synechocystis</i> sp. <i>PCC 6803</i>	294±17	[34]
Au mesh	Grafit kumaş	<i>Spirulina platensis</i>	10	[35]
CNTCP	laccase on CNTCP	<i>Nostoc</i> sp.	35	[19]
ITO	Pt-C	<i>Oscillatoria Limnetica</i>	0,02	[36]
TiO <sub>2</sub>	CC	<i>Pauschulzia pseudovolvox</i>	6,2	[37]
Pre-treated Graphite	csc	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	12,947	[38]

Platin yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıma sahip olmasından dolayı oksijen indirgeme reaksiyonlarında en etkili katalizörlerden biri olarak kabul edilir [25]. Bu çalışmada kullanılan platin kaplı titanyum mesh elektrotun oksijen indirgenme reaksiyonunda oldukça etkili olduğu elde edilen güç yoğunluğundan anlaşılabilir.

### 3.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

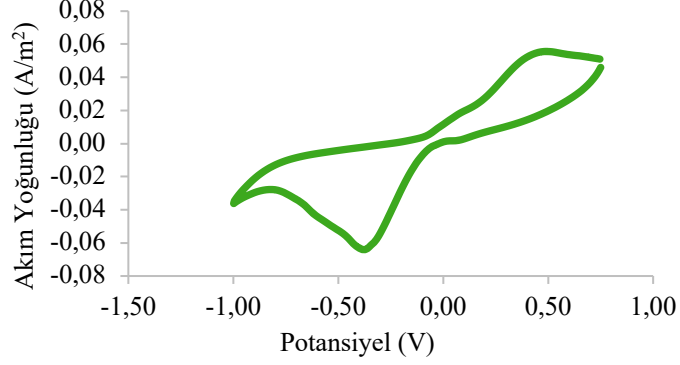
BFVH sisteminin iç direnci, güç üretimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla BFVH sistemine EIS uygulanmış ve elde edilen sonuçlara Chen, ve ark. [31] tarafından verilen model uygulanarak BFVH’de anot elektrotuna ait direnç değerleri tespit edilmiştir. Nyquist diyagramı ve uygulanan model Şekil 4’te görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre BFVH’nin anot biyofilm direnci ( $R_{bio}$ ), yük transfer direnci ( $R_c$ ) ve solüsyon direncinin ( $R_s$ ) sırasıyla 0,74  $\Omega$ , 2,09  $\Omega$ , ve 3,53  $\Omega$  olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, düşük biyofilm direncinin (0,74  $\Omega$ ) kalay oksit kaplı bakır mesh elektrotun yüksek elektriksel iletkenliğini ve alg hücresinden anot yüzeyine olan elektron transferinin kolay bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



**Şekil 4.** BFVH’de anot elektroduna ait Nyquist diyagramı (a) ve uygulanan model (b)

BFVH performansını gösteren bir diğer önemli parametre de CV analizidir. CV analizleri işletme süresi sonunda anot sıvısı ve elektrot yüzeyinde biyofilm mevcut iken yapılmıştır. CV analiz eğrisi Şekil 5’te verilmiştir. BFVH’ye yapılan CV analizinde akım yoğunluğunu gösteren anot piki 0,055 A/m<sup>2</sup>, katot piki ise -0,064 A/m<sup>2</sup>

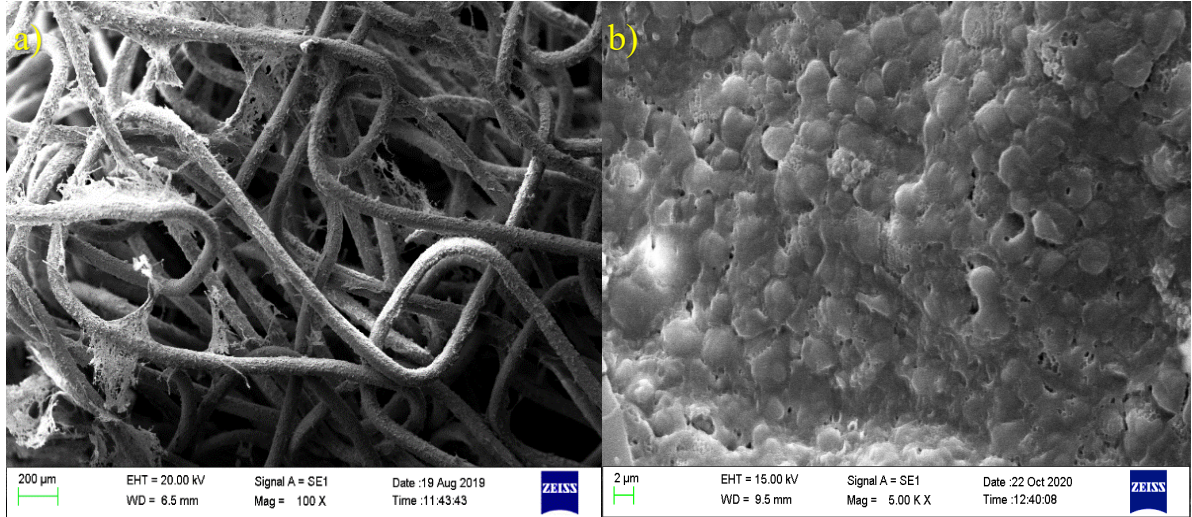
olarak tespit edilmiştir. Anot pikinin yüksek olması, *Chlorella vulgaris* türünün elektron transfer etkinliğinin yüksek olduğunu göstermekte ve bu sonuç elde edilen güç yoğunluğu sonucunu desteklemektedir.



Şekil 5. BFVH reaktörüne ait döngüsel voltametri (CV) eğrisi

### 3.3. SEM sonuçları

BFVH reaktörlerinde anot elektrot yüzeyindeki biyofilm yapısı, reaktörün performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bu çalışmada BFVH reaktöründe kullanılan *Chlorella vulgaris* mikroalginin anot elektrot yüzeyinde oluşturduğu biyofilm yapısını incelemek üzere işletme süresi sonunda anot elektrotu yüzeyinde SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Anot elektrot yüzeyinden alınan SEM görüntüsü Şekil 6'da verilmiştir. Elektrot yüzeyinden farklı noktalardan 100x büyütmede alınan SEM görüntülerinde kalın bir biyofilm tabakası gözlemlenmiştir (Şekil 6a). Daha yüksek büyütmelerde (5000x) alınan SEM görüntüsünde ise biyofilm yapısı daha detaylı bir şekilde görülmektedir. Şekil 6b'de *Chlorella vulgaris* mikroalginin ve hücre dışı polimerik maddelerin (çözünmüş mikrobiyal ürünler ve hücre dışı polimerik maddeler) yoğun bir şekilde mevcut olduğu görülmüştür. Bu durum, kullanılan anot elektrotunun mesh yapısında olmasının geniş bir spesifik yüzey alanı sağladığını ve böylece iyi bir biyofilm oluşmasında etkili olduğunu göstermiştir. Elde edilen SEM sonuçları, maksimum güç yoğunluğunun anot elektrotu yüzeyindeki biyofilm yapısı ile doğrudan ilişkili olduğunu desteklemektedir.



Şekil 6. Anot elektrot yüzeyinden alınan SEM görüntüsü

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada BFVH'de yeni bir elektrot kombinasyonu kullanılarak *Chlorella vulgaris* türü ile 142,28 mW/m<sup>2</sup> güç yoğunluğu elde edilmiştir. Bu değer literatürdeki benzer çalışmalarda üretilen güç değerleri ile kıyaslanabilir düzeydedir. BFVH'de elde edilen elektrokimyasal ve mikroskopik analiz sonuçları yeni elektrot kombinasyonunun *Chlorella vulgaris* türü ile uyumluluğunu ve yüksek güç yoğunluğu eldesini desteklemektedir. Anot elektrotunda BFVH uygulamaları için önemli olan biyofilm oluşumunu destekleyen kalın biyofilmin varlığı SEM gözlemleri ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak kalay oksit kaplı bakır mesh (anot) ve platin kaplı titanyum mesh (katot) elektrot kombinasyonu, BFVH uygulamalarında daha yüksek güç yoğunlukları elde etmek için yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermiştir. BFVH'lerle ilgili gelecekteki çalışmalarda anot ve katot malzemelerinin iyileştirilmesi, matematiksel modellerin geliştirilmesi, tasarımın optimizasyonu ve çalışma koşulları üzerinde durulabilir. Nihai amaç, düşük maliyete sahip üstün performans ve uzun süreli işleme imkan veren BFVH'ler geliştirmektir.

**Teşekkür:** Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiş olan (Proje No: MF.18.62) "Biyofotovoltaik hücre ile elektrik üretimi" başlıklı yüksek lisans çalışmasının bir kısmını içermektedir. Katkılarından dolayı FÜBAP'a teşekkür ederiz. M.B. deneysel düzeneğin hazırlanması, analizlerin yapılması, sonuçların yorumlanması ve makalenin yazılmasına katkıda bulundu. E.T. fikir sahibi, deneysel düzeneğin hazırlanmasına ve makalenin yazılmasına katkıda bulundu.

#### Kaynaklar

- [1] Bradley RW, Bombelli P, Rowden SJ, Howe CJ. Biological photovoltaics: intra-and extra-cellular electron transport by cyanobacteria. *Biochem Soc T* 2012; 40: 1302-1307.
- [2] Gul MM, Ahmad KS. Bioelectrochemical systems: Sustainable bio-energy powerhouses. *Biosens Bioelectron* 2019; 142: 111576.
- [3] Schuergers N, Werlang C, Ajo-Franklin CM, Boghossian AA. A synthetic biology approach to engineering living photovoltaics. *Energ Environ Sci* 2017; 10: 1102-1115.
- [4] Inglesby AE, Yunus K, Fisher AC. In situ fluorescence and electrochemical monitoring of a photosynthetic microbial fuel cell. *Phys Chem Chem Phys* 2013; 15: 6903-6911.
- [5] Pisciotta JM, Zou Y, Baskakov IV. Light-dependent electrogenic activity of cyanobacteria. *PLoS one* 2010; 5: e10821.
- [6] Bombelli P, Bradley RW, Scott AM, Philips AJ, McCormick AJ, Cruz SM, Anderson A, Yunus K, Bendall DS, Cameron PJ. Quantitative analysis of the factors limiting solar power transduction by *Synechocystis* sp. PCC 6803 in biological photovoltaic devices. *Energ Environ Sci* 2011; 4: 4690-4698.
- [7] Bradley RW, Bombelli P, Lea-Smith DJ, Howe CJ. Terminal oxidase mutants of the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 show increased electrogenic activity in biological photo-voltaic systems. *Phys Chem Chem Phys* 2013; 15: 13611-13618.
- [8] Fu C-C, Hung T-C, Wu W-T, Wen T-C, Su C-H. Current and voltage responses in instant photosynthetic microbial cells with *Spirulina platensis*. *Biochem Eng J* 2010; 52: 175-180.
- [9] McCormick AJ, Bombelli P, Scott AM, Philips AJ, Smith AG, Fisher AC, Howe CJ. Photosynthetic biofilms in pure culture harness solar energy in a mediatorless bio-photovoltaic cell (BPV) system. *Energ Environ Sci* 2011; 4: 4699-4709.
- [10] Thorne RJ, Hu H, Schneider K, Cameron PJ. Trapping of redox-mediators at the surface of *Chlorella vulgaris* leads to error in measurements of cell reducing power. *Phys Chem Chem Phys* 2014; 16: 5810-5816.
- [11] Ho S-H, Chen C-Y, Chang J-S. Effect of light intensity and nitrogen starvation on CO<sub>2</sub> fixation and lipid/carbohydrate production of an indigenous microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. *Bioresource Technol* 2012; 113: 244-252.
- [12] Lee BD, Apel WA, Walton MR. Screening of cyanobacterial species for calcification. *Biotechnol Progr* 2004; 20: 1345-1351.
- [13] Fu C-C, Su C-H, Hung T-C, Hsieh C-H, Suryani D, Wu W-T. Effects of biomass weight and light intensity on the performance of photosynthetic microbial fuel cells with *Spirulina platensis*. *Bioresource Technol* 2009; 100: 4183-4186.
- [14] Darus L, Lu Y, Ledezma P, Keller J, Freguia S. Fully reversible current driven by a dual marine photosynthetic microbial community. *Bioresource Technol* 2015; 195: 248-253.
- [15] Cereda A, Hitchcock A, Symes MD, Cronin L, Bibby TS, Jones AK. A bioelectrochemical approach to characterize extracellular electron transfer by *Synechocystis* sp. PCC6803. *PLoS One* 2014; 9: e91484.
- [16] Huang L-F, Lin J-Y, Pan K-Y, Huang C-K, Chu Y-K. Overexpressing ferredoxins in *Chlamydomonas reinhardtii* increase starch and oil yields and enhance electric power production in a photo microbial fuel cell. *Int J Mol Sci* 2015; 16: 19308-19325.
- [17] Ng F-L, Jaafar MM, Phang S-M, Chan Z, Salleh NA, Azmi SZ, Yunus K, Fisher AC, Periasamy V. Reduced graphene oxide anodes for potential application in algae biophotovoltaic platforms. *Sci Rep* 2014; 4: 7562.
- [18] Laohavisit A, Anderson A, Bombelli P, Jacobs M, Howe CJ, Davies JM, Smith AG. Enhancing plasma membrane NADPH oxidase activity increases current output by diatoms in biophotovoltaic devices. *Algal Res* 2015; 12: 91-98.



- [19] Sekar N, Umasankar Y, Ramasamy RP. Photocurrent generation by immobilized cyanobacteria via direct electron transport in photo-bioelectrochemical cells. *Phys Chem Chem Phys* 2014; 16: 7862-7871.
- [20] Hasan K, Grippo V, Sperling E, Packer MA, Leech D, Gorton L. Evaluation of photocurrent generation from different photosynthetic organisms. *ChemElectroChem* 2017; 4: 412-417.
- [21] Ochiai H, Shibata H, Sawa Y, Shoga M, Ohta S. Properties of semiconductor electrodes coated with living films of cyanobacteria. *Appl Biochem Biotech* 1983; 8: 289-303.
- [22] Thorne R, Hu H, Schneider K, Bombelli P, Fisher A, Peter LM, Dent A, Cameron PJ. Porous ceramic anode materials for photo-microbial fuel cells. *J Mater Chem* 2011; 21: 18055-18060.
- [23] Saar KL, Bombelli P, Lea-Smith DJ, Call T, Aro E-M, Müller T, Howe CJ, Knowles TP. Enhancing power density of biophotovoltaics by decoupling storage and power delivery. *Nat Energy* 2018; 3: 75-81.
- [24] Liu L, Choi S. Self-sustainable, high-power-density bio-solar cells for lab-on-a-chip applications. *Lab on a Chip* 2017; 17: 3817-3825.
- [25] Watanabe K. Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *J Biosci Bioeng* 2008; 106: 528-536.
- [26] Satyanarayana K, Mariano A, Vargas J. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. *Int J Energ Res* 2011; 35: 291-311.
- [27] De Caprariis B, De Filippis P, Di Battista A, Di L, Palma MS. Exoelectrogenic activity of a green microalgae, *Chlorella vulgaris*, in a bio-photovoltaic cells (BPVs). *Chem Engineer Trans* 2014; 38.
- [28] Muñoz R, Jacinto M, Guieysse B, Mattiasson B. Combined carbon and nitrogen removal from acetonitrile using algal-bacterial bioreactors. *Appl Microbiol Biot* 2005; 67: 699-707.
- [29] Daneshvar E, Antikainen L, Koutra E, Kornaros M, Bhatnagar A. Investigation on the feasibility of *Chlorella vulgaris* cultivation in a mixture of pulp and aquaculture effluents: treatment of wastewater and lipid extraction. *Bioresource Technol* 2018; 255: 104-110.
- [30] Taşkan E, Bulak S, Taşkan B, Şaşmaz M, El Abed S, El Abed A. Nitinol as a suitable anode material for electricity generation in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 2019; 128: 118-125.
- [31] Chen S, Jing X, Tang J, Fang Y, Zhou S. Quorum sensing signals enhance the electrochemical activity and energy recovery of mixed-culture electroactive biofilms. *Biosens Bioelectron* 2017; 97: 369-376.
- [32] Senthilkumar N, Sheet S, Sathishkumar Y, Lee YS, Phang S-M, Periasamy V. Titania/reduced graphene oxide composite nanofibers for the direct extraction of photosynthetic electrons from microalgae for biophotovoltaic cell applications. *Appl Phys A* 2018; 124: 769.
- [33] Karthikeyan C, Raj Kumar T, Pannipara M, Al-Sehemi AG, Senthilkumar N, Angelaalincy M, Varalakshmi P, Phang SM, Periasamy V, Gnana kumar G. Ruthenium oxide/tungsten oxide composite nanofibers as anode catalysts for the green energy generation of *Chlorella vulgaris* mediated biophotovoltaic cells. *Environ Prog Sustain* 2019; 38: e13262.
- [34] Bombelli P, Müller T, Herling TW, Howe CJ, Knowles TP. A high power-density, mediator-free, microfluidic biophotovoltaic device for cyanobacterial cells. *Adv Energy Mater* 2015; 5: 1401299.
- [35] Lin C-C, Wei C-H, Chen C-I, Shieh C-J, Liu Y-C. Characteristics of the photosynthesis microbial fuel cell with a *Spirulina platensis* biofilm. *Bioresource Technol* 2013; 135: 640-643.
- [36] Bombelli P, Zarrouati M, Thorne RJ, Schneider K, Rowden SJ, Ali A, Yunus K, Cameron PJ, Fisher AC, Wilson DI. Surface morphology and surface energy of anode materials influence power outputs in a multi-channel mediatorless biophotovoltaic (BPV) system. *Phys Chem Chem Phys* 2012; 14: 12221-12229.
- [37] Luimstra VM, Kennedy S-J, Güttler J, Wood SA, Williams DE, Packer MA. A cost-effective microbial fuel cell to detect and select for photosynthetic electrogenic activity in algae and cyanobacteria. *J Appl Phycol* 2014; 26: 15-23.
- [38] Lan JC-W, Raman K, Huang C-M, Chang C-M. The impact of monochromatic blue and red LED light upon performance of photo microbial fuel cells (PMFCs) using *Chlamydomonas reinhardtii* transformation F5 as biocatalyst. *Biochem Eng J* 2013; 78: 39-43.