

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MİKROBİYAL ELEKTROLİZ HÜCRESİ İLE ORGANİK
ATIKLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ VE
YENİLİKÇİ ELEKTROTLAR GELİŞTİRİLMESİ**

**Hazırlayan
Furkan BAŞ**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih KAYA**

Yüksek Lisans Tezi

**Ağustos 2021
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**MİKROBİYAL ELEKTROLİZ HÜCRESİ İLE ORGANİK
ATIKLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ VE
YENİLİKÇİ ELEKTROTLAR GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Furkan BAŞ**

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih KAYA**

Bu çalışma, 1649B022101341 kodlu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) FYL-2020-10620 kodlu projeler tarafından desteklenmiştir.

**Ağustos 2021
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı: Furkan BAŞ

İmza:

“Mikrobiyal Elektroliz Hücresi ile Organik Atıklardan Hidrojen Elde Edilmesi ve Yenilikçi Elektrotlar Geliştirilmesi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Furkan BAŞ

İmza

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih KAYA

İmza

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan, danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı aynı laboratuvarı paylaştığımız çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında 1649B022101341 kodlu proje ile maddi destek veren Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ve FYL-2020-10620 kodlu proje ile maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında kullanılan peynir altı suları numunelerinin ücretsiz bir şekilde temin edilmesinde bana destek sağlayan Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (ERUTAM) teşekkür ederim.

Ayrıca; çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Furkan BAŞ

Ağustos 2021, KAYSERİ

MİKROBİYAL ELEKTROLİZ HÜCRESİ İLE ORGANİK ATIKLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ VE YENİLİKÇİ ELEKTROTLAR GELİŞTİRİLMESİ

Furkan BAŞ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2021
Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Fatih KAYA

ÖZET

Mikrobiyal elektroliz, çeşitli organik maddelerden hidrojen üretmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin bu şekilde adlandırılmasında ise organik maddenin içerisinde bulunan elektrokimyasal aktif bakterilerdir. Organik maddenin içeriği ve elektrot cinsi mikrobiyal elektroliz hücrelerinin performansını direkt olarak etkilemektedir. Literatürde sıkça kullanılan elektrotlara alternatif olarak geliştirilen daha ucuz ve biyoyumlu elektrotlar sayesinde sistem performansı ve verimi pozitif yönde desteklenebilmektedir. Bu çalışma kapsamında, en yüksek hidrojen üretim hacmine sahip organik atıklardan biri olan peynir altı suyu elektrolit, iki bölmeli bir mikrobiyal elektroliz hücresi ise reaktör olarak kullanılmıştır. Reaktörün anot bölmesinde farklı geometrilere sahip grafit ve paslanmaz çelik elektrotlar ile farklı geometrilere 3D olarak tasarlanmış grafit bazlı elektrifi filament kullanılarak eklemeli üretim metoduyla üretilmiş elektrotlar kullanılmıştır. Döngüsel voltametri, lineer kaydırmalı voltametri ve elektrokimyasal impedans spektrometrisi analizleri kullanılarak elektrolit ve elektrotların elektrokimyasal performansları gözlemlenmiştir. Çalışma sonucunda, elektrot materyalinin ve geometrisinin ve elektrolitin organik içeriğinin mikrobiyal elektroliz performansı üzerinde direkt olarak etkili olduğu görülmüştür. Elektrokimyasal analizlerde karbon katkılı elektrolitin iletkenliğinin %172 kadar arttığı gözlemlenmiştir. 3D bastırılan elektrotlarda ise geometri faktörünün iletkenlik üzerinde %266'ya varan farklar yarattığı görülmüştür. Buna ek olarak, geometri faktörü hidrojen üretim hızını neredeyse %500 artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Eklemeli imalat, hidrojen üretimi, mikrobiyal elektroliz hücresi, organik atık, yenilikçi elektrot.

HYDROGEN PRODUCTION FROM ORGANIC WASTES BY MICROBIAL ELECTROLYSIS CELLS and DEVELOPMENT OF INNOVATIVE ELECTRODES

Furkan BAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, August 2021

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet Fatih KAYA

ABSTRACT

Microbial electrolysis is a method used to produce hydrogen from various organic substances. In this way, electrochemical active bacteria contained in organic matter are named in this way. The content of organic matter and the type of electrode directly affect the performance of microbial electrolysis cells. System performance and efficiency can be positively supported thanks to cheaper and biocompatible electrodes developed in the literature. Within the scope of this study, whey electrolyte, one of the organic wastes with the highest hydrogen production volume, and a two-chamber microbial electrolysis cell were used as reactors. In the anode compartment of the reactor, graphite and stainless-steel electrodes with different geometries and electrodes produced by additive production method using graphene-based electrification filament designed in 3D in different geometries were used. Electrochemical performance of electrolytes and electrodes was observed using cyclic voltametric, linear shift voltametric and electrochemical impulse spectrometry analyses. As a result of the study, it was observed that the organic content of electrode material and geometry and electrolyte in had a direct effect on microbial electrolysis performance. In electrochemical analyses, it was observed that the conductivity of carbon-added electrolyte in increased by 172%. In 3D printed electrodes, it was seen that the geometry factor made up to 266% differences in conductivity. In addition, the geometry factor increased the hydrogen production rate by almost 500%.

Keywords: Additive manufacturing, innovative electrode, hydrogen production, microbial electrolysis cell, organic waste.

İÇİNDEKİLER

MİKROBİYAL ELEKTROLİZ HÜCRESİ İLE ORGANİK ATIKLARDAN HİDROJEN ELDE EDİLMESİ VE YENİLİKÇİ ELEKTROTLAR GELİŞTİRİLMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL ve ONAY SAYFASI.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Güneş Enerjisi	4
1.2. Rüzgâr Enerjisi	4
1.3. Jeotermal Enerji.....	5
1.4. Biyokütle Enerjisi.....	5
1.5. Hidrojen Enerjisi.....	6
1.6. Organik Atıklardan Hidrojen Üretimi	7
1.7. MEH’lerde Kullanılan Elektrotlar	10
1.7.1. Anot Elektrotlar	10
1.7.2. Katot Elektrotlar	19
1.8. Eklemeli Üretim Metodu (EÜ).....	21
1.9. Karbon Destekli Mikrobiyal Elektroliz	22
1.10. Araştırmanın Amacı ve Önemi	23

2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneyel Kurulum.....	25
2.2. Elektrolitin Hazırlanması.....	27
2.2.1. Filtreleme İşlemleri	28
2.2.2. Karbon Destekli Elektrolitin Hazırlanması.....	28
2.3. 3D Elektrotların Tasarımı ve Bastırılması	29
2.4. Farklı Elektrotların Hazırlanması.....	32
2.5. Elektrokimyasal Testler	32
2.6. Hidrojen Üretim Ölçümleri.....	33

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Karbon Destekli Mikrobiyal Elektroliz Deneyine Ait Sonuçlar	35
3.1.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	35
3.1.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri.....	41
3.2. 3D Elektrotlara Ait Deneyel Sonuçlar	41
3.2.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	41
3.2.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri.....	48
3.3. Farklı Anot Elektrotlarına Ait Sonuçlar	49
3.3.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları.....	49
3.3.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri.....	56

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma	60
4.2. Sonuç ve Öneriler	62
KAYNAKÇA	64
ÖZGEÇMİŞ.....	80

KISALTMALAR

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
ABS	Akrilonitril bütadien stiren	--
AC	Aktif karbon	--
ACE	Aktif karbon elektrot	--
BES	Biyoelektrokimyasal sistemler	--
BM	Black magic	--
CB	Karbon fırça	--
CC	Karbon kumaş	--
CCoat	Karbon kaplama	--
CE	Karşı elektrot	--
CF	Karbon keçe	--
Co-ACE	Kobalt kaplı aktif karbon elektrot	--
Co-GF	Kobalt kaplı grafit keçe	--
CP	Karbon kâğıdı	--
CPE	Sabit faz elemanı	$s^n \Omega^{-1}$
DV	Döngüsel voltametri	--
EAM	Elektrokimyasal aktif mikroorganizmalar	--
EF	Elektrifi filament	--
EIS	Elektrokimyasal impedans spektrometrisi	--
ERUTAM	Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi	--
EU	Eklemeli üretim metodu	--
FFA	Fiber fırça anot	--
FFK	Fiber fırça katot	--
GB	Grafit fırça	--
GF	Grafit keçe	--
GR	Grafit çubuk	--
HEAT	Isıl işlem	--
HER	Hidrojen oluşum reaksiyonu	--
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı	mg/L
LKV	Lineer kaydırmalı voltametri	--

ME	Mikrobiyal elektroliz	--
MEA	Membran elektrot grubu	--
MEH	Mikrobiyal elektroliz hücresi	--
MYH	Mikrobiyal yakıt hücresi	--
Ni	Nikel	--
NF	Nikel köpük katot	--
PANI	Polianilin kaplama	--
PAS	Peynir Altı Suyu	
PC	Polikarbonat	--
PEM	Proton değişim membranı	--
PLA	Polilaktik asit	--
Pt	Platin	--
R	Çubuk	--
RE	Referans elektrot	--
RCT	Yük transferi direnci	Ω
R _{Diff}	İyon difüzyon direnci	Ω
R _s	Solüsyon direnci	Ω
S1	1 devirli spiral	--
S2	2 devirli spiral	--
S3	3 devirli spiral	--
S4	4 devirli spiral	--
SDBS	Hidrophilizasyon	--
SS	Paslanmaz çelik	--
TPU	Termoplastik poliüretan	--
WE	Çalışma elektrotu	--

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Bazı organik bileşiklerin elektroliz tepkimeleri.....	9
Tablo 1.2.	Bazı organik atıkların hidrojen üretim potansiyelleri	9
Tablo 1.3.	3D baskılı ve modifiye elektrotların karakterizasyonu.....	16
Tablo 1.4.	SS elektrotların karşılaştırılması.....	17
Tablo 1.5.	Farklı elektrotların elektrokimyasal performansları.	19
Tablo 1.6.	Katot elektrotları ve hidrojen üretim oranları.	20
Tablo 2.1.	AC eklenme oranlarına göre PAS numunelerinin kodları.	28
Tablo 3.1.	AC eklenmiş PAS'lara ait fit parametreleri.	40
Tablo 3.2.	3D elektrotlara ait fit parametreleri.	47
Tablo 3.3.	Farklı PAS numunelerinde test edilmiş farklı elektrotlara ait fit parametreleri	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	MEH ile Hidrojen Üretimi	9
Şekil 1.2.	Karbon kumaş elektrot	11
Şekil 1.3.	Grafit keçesi	11
Şekil 1.4.	Farklı Karbon Bazlı Elektrotların Polarizasyonu: GF: Grafit Keçesi, CF: Karbon Keçe, ACE: Aktif Karbon Elektrot, Co-ACE: Kobalt Kaplı ACE, Co-GF: Kobalt Kaplı GF	12
Şekil 1.5.	Grafit çubuk elektrot.	13
Şekil 1.6.	Karbon temelli fırça elektrotlar: (a) karbon fırça elektrotları, (b) grafit fırça elektrot	13
Şekil 1.7.	MEH'de kullanılan farklı karbon fırça elektrot tipleri: (a) C1 kalınlığında: 1 fırça kalınlığında kıl, (b) C1: 1 fırça, (c) C3 : 3 fırça ve (d) C6 : 6 fırça	14
Şekil 1.8.	Elektrot potansiyeli-akım yoğunluğu (A=anot; C=katot)	15
Şekil 1.9.	3D bastırılmış elektrotlar: (a) PLA filament, (b) 3D baskı işlemi; (c) baskısı tamamlanmış elektrotlar	15
Şekil 1.10.	3D basılmış anot elektrotu.....	16
Şekil 1.11.	Grafit biyoanot: (a) biyofilm kapsamında olmadan önce grafit anot, (b) biyofilm kaplı grafit anot.....	18
Şekil 1.12.	EU metodu ile üretilmiş spiral gövdeli elektrot	21
Şekil 2.1.	MEH: (a) reaktörün yan kesit görünümü, (b) reaktörün üstten görünümü, (c) reaktörün izometrik görünümü.....	27
Şekil 2.2.	3D tasarlanmış elektrotlar: (a) çubuk (R), (b) 1 devirli spiral (S1), (c) 2 devirli spiral (S2), (d) 3 devirli spiral (S3), (e) 4 devirli spiral (S4).	31
Şekil 2.3.	3D elektrotların bastırılma aşaması: (a) elektrotların bastırılma süreci, (b) bastırılmış elektrot.	32
Şekil 2.4.	Hidrojen üretim ve ölçüm düzeneği.	33
Şekil 3.1.	Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait DV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.	35
Şekil 3.2.	Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait LKV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.....	37
Şekil 3.3.	Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait EIS ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.	38

Şekil 3.4. EIS analizleri sonucunda elde edilen eşdeğer devre.	39
Şekil 3.5. AC ekli PAS numunelerinin 10 ml hidrojen üretmeleri için geçen zaman.	41
Şekil 3.6. Farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait DV analizleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.....	42
Şekil 3.7. Farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait LKV analizleri; (a) B-PAS; (b) K-PAS; (c) S-PAS.	43
Şekil 3.8. Farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait EIS analizleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS	45
Şekil 3.9. Nyquist grafikleri sonucu elde edilen eşdeğer devre.	46
Şekil 3.10. 3D elektrotlara ait hidrojen üretim hızları.	48
Şekil 3.11. Farklı PAS'larda test edilmiş farklı elektrotlara ait DV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.	49
Şekil 3.12. Farklı PAS'larda test edilmiş farklı elektrotlara ait LKV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.	51
Şekil 3.13. Farklı PAS'larda test edilmiş farklı elektrotlara ait EIS ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.	53
Şekil 3.14. EIS analizleri sonucunda elde edilen eşdeğer devre.	54
Şekil 3.15. Farklı elektrotların üç farklı PAS numunelerinden 10 ml hidrojen üretmek için harcadıkları zaman;	57

GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, fosil yakıtlara alternatif enerji kaynaklarından biri olan hidrojenin üretilmesi üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Fosil yakıtlar kolay ulaşılabilir, ucuz ve yüksek oranda enerji içermektedirler, bu yüzden yüzyıllardır kullanılmaktadırlar. Ancak fosil yakıtların kullanımı birçok çevresel felaketi de beraberinde getirmektedir. Bu yüzden fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalar büyük oranda artmıştır. Hidrojen ise bu alternatiflerin başında gelmektedir. Çünkü hidrojen 144 kJ/kg ile en yüksek enerji içeriğine sahip yakıttır. Buna ek olarak, hidrojenin yakıt olarak yakılması sonucunda herhangi bir sera gazı salınımı meydana gelememektedir, yani hidrojen temiz bir yakıttır. Hidrojen doğada saf halde bulunmayan, organik veya inorganik bileşiklerin içinde bulunan bir elementtir. Bu yüzden hidrojeni yakıt olarak kullanmadan önce hidrojeni elde etmek gerekmektedir. Hidrojeni elde etmek için birçok kaynak ve yöntem bulunmaktadır. Bu kaynak ve yöntemler ise her geçen gün gelişmekte ve daha verimli hale gelmektedir. Hidrojenin en çok bulunduğu kaynakların başında ise organik maddeler gelmektedir. Bir bileşik ya da maddenin organik olabilmesi için, karbon, hidrojen ve oksijen içermesi gerekmektedir. Organik bileşiklere bakıldığında, bu üç elementin bolluğu göze çarpmaktadır. Bu nedenle organik maddeler hidrojen üretimi için mükemmel kaynaklardır. Organik maddelerden hidrojen üretimi gerçekleştirmek için kullanılan yöntemler ise son zamanlarda büyük bir ilgi görmeye başlamış ve araştırmacılar tarafından üzerinde umut vadeden çalışmalar yürütülen bir alana dönüşmüştür. Biyo-elektrokimyasal sistemler organik atıklardan çeşitli gazları üretmek için kullanılan sistemlerdir. Bu sistemler yardımıyla çeşitli organik atıklardan biyogaz üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Organik atıklardan hidrojen üretmek için kullanılan yöntemlerin başında ise mikrobiyal elektroliz (ME) gelmektedir. Mikrobiyal elektroliz hücreleri (MEH) ise bu yöntemin uygulandığı bir biyoelektrokimyasal sistemdir. Ancak yöntem ve sistem tek başına yüksek verim sağlamakta yeterli değildir.

Hücre tasarımı, elektrolit içeriği, elektrot cinsi gibi temel etmenler ME'nin ve MEH'in performansını etkilemektedir. Elektrolit içerisinde bulunan organik içeriğin miktarı hidrojen üretimi üzerinde direkt olarak etkilidir. Organik yükün fazlalığı hidrojen üretiminin artmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle elektrolit seçiminin dikkatli bir şekilde yapılması veya elektrolit içerisinde eklenecek organik katkılarla performans ve hidrojen üretimi pozitif yönde desteklenebilmektedir. Karbon, iyi bir iletken ve organik yapıların temelini oluşturması nedeniyle ME'yi desteklemesi amacıyla çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır. Elektrotlar ise bir MEH en önemli donanımlarından biridir. Elektrotlar, sistem verimi ve hidrojen üretimi üzerinde direkt olarak etkilidir. Organik atıklar kimi zaman elektrotlarla tepkimeye girerek hem elektrota hem de sisteme zararlar verebilmektedir. Bu nedenle ME'de kullanılacak elektrotun biyoyumlu, az maliyetli ve yüksek performanslı olması beklenmektedir. Literatürde hali hazırda kullanılan karbon, grafit ve grafen bazlı elektrotlar hem biyoyumlu hem de iyi bir iletken olmaları nedeniyle ME'de sıkça kullanılmaktadır. Buna ek olarak, paslanmaz çelik alaşımları, platin, nikel gibi elementler de ME'de tercih edilmektedir. Ancak, bu tür malzemeler maliyetli ve yüksek kimyasal aktiviteye sahip oldukları için organik atıklar tarafından zarar görebilmekte ve bu da maliyetli sonuçlar doğurabilmektedir.

Eklemleri üretim metoduyla günümüzde birçok malzeme ve yapı kolaylıkla üretilmektedir. Eklemleri üretim metodu, sayesinde 3 boyutlu (3D) tasarımlar hızlı, kolay ve daha az maliyetli biçimde hayata geçirilebilmektedir. Bu tez çalışmasına konu olan yenilikçi elektrot tasarımları ise eklemleri üretim metodunun elektrokimyasal alanlarda kullanımına bir örnek teşkil etmektedir. Bu tez çalışmasında, 3D olarak tasarlanan elektrotlar grafen bazlı iletken filament kullanılarak, eklemleri üretim metoduyla bastırılmış ve bir MEH'de, organik atıktan hidrojen üretmek için kullanılmıştır. Elektrotun cinsine ek olarak elektrot geometrisi de ME performansı üzerinde etkilidir. Bu nedenle, farklı geometride elektrotlar tasarlanmış ve geometri faktörünün ME ve hidrojen üretim performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Döngüsel voltametri (DV), lineer kaydırmalı voltametri (LKV) ve elektrokimyasal impedans spektrometrisi (EIS) gibi elektrokimyasal analizler yardımıyla yapılan testlerle hem hücrenin hem organik atığın hem de elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleri tayin edilerek çalışma desteklenmiştir. Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda, organik atığın içeriğinin ve elektrot geometri faktörünün iletkenlik üzerinde %266'ya, hidrojen üretim hızında ise %500'e varan farklar oluşturduğu görülmüştür.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Gelişmekte olan dünyanın artan enerji talebini karşılamak için uzun yıllardır fosil yakıtlar kullanılmakta ve kullanılan fosil yakıtlar dünyaya zarar vermektedir. Bu zarar çevre sağlığını ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Fosil yakıtların kullanımının en büyük zararları ise sera gazı salınımına ve küresel ısınmaya sebep olmasıdır. Küresel ısınma, dünyaya gelen güneş ışınlarının, atmosfere salınan sera gazları tarafından tutulması sonucu yeryüzünün aşırı ısınması sonucu oluşmaktadır. Sera gazları atmosferde bulunan ve ısı tutma özelliğine sahip gazlardan oluşmaktadır. Dünya atmosferi azot, oksijen, karbondioksit gibi çeşitli gazlardan oluşur. Ayrıca düşük miktarlarda asal gazlar da bulunmaktadır. Güneşten gelen ışınlar atmosferi geçerek yeryüzünü ısıtır ancak atmosferde bulunan partikül ve gazlar, yeryüzünden yansıyan ışın ve ısıya bir kısmını tutarak yeryüzünün ısınmasına neden olurlar. Atmosferin ışıyı geçirme ve ısıyı tutma özelliği vardır. Bu özellik sayesinde suların sıcaklığı dengede kalır, su kaynakları donmaz ve iklimler dengelenir. Bu olaya ise "sera etkisi" adı verilir. Yenilenebilir enerji kaynakları bu sorunlara alternatif çözümler getirebilmektedir. Bu yüzden son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim hızla artış göstermiştir. En çok kullanılan yenilenebilir/alternatif enerji kaynakları solar, rüzgâr, jeotermal, su, biyokütle ve hidrojen olarak sıralanabilir. Yenilenebilir enerji teknolojileri yeni teknolojiler oldukları için gelişimleri hala devam etmektedir bu yüzden bu teknolojiler şimdilik maliyetlidir, ancak çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları bu teknolojileri popüler hale getirmiştir. Fosil yakıtların ucuz, kolay ulaşılabilir ve yüksek enerji içermeleri tercih edilmelerinde en büyük etkenlerdir. Alternatif enerji kaynaklarına olan yönelimde de bu kriterler göz önüne alınmaktadır. Bu yüzden alternatif enerji kaynaklarından beklenenler çevre dostu, az maliyetli, stabil, güvenli, yüksek verimlilik ve yüksek yoğunluklu enerji çıkışı gibi özelliklerdir [1, 2].

1.1. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, güneş yüzeyinde gerçekleşen füzyon tepkimeleri sonucu açığa çıkan enerjidir [3]. Füzyon tepkimeleri sonucu açığa çıkan enerjisinin şiddeti yaklaşık olarak 1370 W/m^2 'dir, ancak çeşitli kayıplardan dolayı dünyaya ulaşan bu şiddet $0-1100 \text{ W/m}^2$ değerleri arasında değişim göstermektedir. Yeryüzüne ulaşan bu miktar dahi dünyanın mevcut enerji tüketimini fazlasıyla karşılayabilecek şiddettedir. Solar enerjiye yönelim son yıllarda popüler hale gelmiş ve endüstriyel kullanımlardan evlerde kullanıma kadar geniş bir kitleye hitap etmeye başlamıştır. Kısaca güneş enerjisi sistemleri teknolojik olarak ilerleme kaydetmiş ve en önemli kriterlerden biri olan maliyet konusunda düşüş göstererek, umut vadeden çevre dostu bir enerji kaynağı yerini almıştır [4]. Güneş enerjisi sistemleri birçok alanda aktif olarak kullanılmakla birlikte, temelde iki ana gruba ayrılabilir:

- i. Fotovoltaik Teknolojiler: Fotovoltaik güneş hücreleri, güneşten gelen ışınları kullanarak çeşitli tepkimeler sonucunda güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirir.
- ii. Isıl Teknolojiler: Bu sistemlerde güneş ışınları yardımıyla ısı enerjisi elde edilir, elde edilen ısı daha sonra başka şekillerde kullanılır [5].

1.2. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr yeryüzünde gerçekleşen ısı transferleri sonucu büyük hava kütlelerinin hareketi sonucu oluşur. Gerekli ekipmanlarla bu hareketten elde edilen enerji ise rüzgâr enerjisidir. Güneş ışınlarının dünyaya ulaşması sonucu yeryüzünü ısınmaktadır. Hava ısındığı zaman genişleyerek yüzeyden yukarı doğru yükselir, aynı zamanda daha ağır soğuk hava kütleleri de yeryüzüne doğru iner. Hava kütlelerinin bu hareketlerinden dolayı ısı ve basınç farklılıkları meydana gelir. Bu farklılıktan dolayı oluşan hareket sonucunda ise hava akımları oluşur. Başka bir ifade ile birbirine sınır olan ve aralarında basınç farkları bulunan iki bölgenin arasındaki potansiyel farktan dolayı oluşan hava akımına rüzgâr denir. Rüzgâr, yüksek basınç bölgesinden düşük basınç bölgesine doğru hareket eden hava kütleleri olarak tanımlanabilir [6]. Yeryüzü şekilleri, mevsim, sıcaklık ve basınç farkları gibi etkenlerden ötürü çok çeşit rüzgâr oluşumu görülebilmektedir. Yeryüzüne gelen güneş ışınları dünyaya saatte 1017 W enerji aktarmaktadır ve bu enerjinin %1 ila 2'si rüzgârı oluşturmaktadır. Yani rüzgâr enerjisi güneş ışınlarının yeryüzündeki kinetik enerji yansımasıdır. Rüzgâr enerjisi, oluşumu

nedeniyle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Ayrıca temiz, çevre dostu ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır [7].

1.3. Jeotermal Enerji

Geo ve thermal sözcüklerinden türemiş olan jeotermal enerji, yerkabuğunun altında bulunan ısınin yeraltı su kaynaklarını ısıtması ve ısınan su kaynaklarının yeryüzüne yüksek basınç ve ısıyla birlikte çıkması sonucu oluşan bir enerji türüdür[8]. Jeotermal enerji sayesinde yer kabuğu katmanları arasında ısınan sıcak su ve buhardan yararlanılarak enerji üretimi gerçekleştirilmektedir. Jeotermal enerjinin kaynakları olan yeraltı suları ise çeşitli doğa olayları sonucunda yeryüzünde biriken suların yerkabuğuna nüfuz etmesiyle oluşur. Bu su kaynakları ise kar, yağmur, deniz, nehir ve göller olarak sıralanabilir. Yeraltından çıkan sıcak su kaynaklarının gerekli enerji üretim ekipmanlarıyla değerlendirilmesi sonucunda ise jeotermal enerji elde edilmekte ve bu enerji çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Isınma ve elektrik gibi üretimi jeotermal enerjinin en çok kullanıldığı alanlardır [9].

1.4. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle içerisinde karbon, azot, oksijen ve hidrojen içeren bütün maddelere denebilir. Biyokütller aynı zamanda organik bileşiklerdir. Biyokütle içerisinde gıda, tarım, sanayi, süt ve süt ürünleri endüstrilerine ait artık ve atıkları, orman artıkları, hayvan ve bitkiler, ev atıkları bulunmaktadır[10]. Tüm bu maddelerin ortak özelliği yenilenebilir olmalarıdır. Enerji elde etme amacıyla kullanılan biyokütle kullanım amacına göre geleneksel ve modern biyokütle olarak iki ana başlığa ayrılabilir.

- a. Geleneksel biyokütle, daha çok evsel ve küçük ölçekte kullanılan köy kasaba gibi yerleşim alanlarında tercih edilen evsel atıklardan, tarımsal ve hayvansal atıklardan, ağaç-odun, tezek gibi organik maddelerden oluşmaktadır.
- b. Modern biyokütle ise, endüstriyel ölçekte kullanılan ve fosil enerji kaynaklarının yerine kullanılan biyokütlleri içermektedir. Modern biyokütle, hayvansal ve tarımsal atıklar, enerji bitkileri, kentsel atıklar ve biyogaz gibi kaynakları içermektedir. Sadece enerji üretimi amacıyla hasat edilen enerji bitkileri modern biyokütle uygulamalarında tercih edilmektedir. Bunlara ek olarak, biyokütleden enerji elde etmek eski çağlara kadar dayanan bir yöntemdir. Ateşin

bulunmasından sonra barınma, korunma, ısınma ve yemek pişirme gibi birçok ilkel ihtiyaç asırlar önce biyokütle sayesinde karşılanmıştır. Modern anlamda ise kurulan biyokütle tesisleri sayesinde daha büyük miktarlarda enerji üretilmekte ve bu enerjiyle kasabalar, fabrikalar işletilmektedir [11, 12].

1.5. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen son yıllarda büyük ilgi gören ve üzerinde sayısız çalışmanın bulunduğu yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Ancak hidrojenin daha ulaşılabilir olması için aşılması gereken bazı zorluklar bulunmaktadır. Yürütülen çalışmalar sayesinde yakın gelecekte hidrojenin üretilmesi, depolanması, transfer edilmesi gibi teknik sorunlar aşıldığı zaman, hidrojenin sürdürülebilir bir yakıt olarak daha sık kullanımı mümkün olacaktır. Hidrojen oksijen ile yakılınca, içten yanmalı motorlarda ya da yakıt pillerinde enerji açığa çıkartmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemler daha sessiz bir şekilde çalışmakta ve atık olarak ısı ve su açığa çıkarmaktadır. Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp fosil kökenli yakıtlardan, sudan, hidrokarbonlardan, organik ve inorganik bileşiklerden ve biyokütleden elde edilebilmektedir. Ayrıca, hidrojen fosil yakıtların işlenmesinde, kimya, sanayi, gıda sektöründe, gübre üretiminde ve metalürjide sıkça kullanılan bir sanayi gazıdır [13]. Günümüzde üretilen hidrojenin büyük bir kısmı ise fosil kökenli kaynaklardan üretilmektedir[14]. Hidrojenin bu kadar ilgi görmesinin nedenlerinden biri de sahip olduğu enerji içeriğidir. Hidrojen fosil yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip yakıttır. Hidrojen 140.4 MJ/kg ile petrolden nerdeyse dört kat daha fazla enerji içeriğine sahiptir. Ancak, sıvı hidrojenin hacim başına enerji içeriği göz önüne alındığında enerji içeriği benzinden yaklaşık dört kat daha düşüktür. Ayrıca, 1 kg hidrojen 2.6 kg doğal gaz veya 3.1 kg benzin ile aynı enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin düşük yoğunlukta olması otomotiv ve havacılık uygulamalarında depolama zorluklarına neden olmaktadır. Ek olarak, hidrojenin enerji yoğunluğu depolanma şekline ve depolanma basıncına göre de değişkenlik göstermektedir [15, 16].

Yenilenebilir ya da alternatif enerji teknolojileri incelendiğinde, her teknolojinin farklı avantajları ve dezavantajları olduğu görülmektedir. Bir enerji kaynağı seçerken dikkate alınan bazı kriterler bulunmaktadır. Bu kriterler temel olarak enerji kaynağının enerji içeriği, çevre dostu olup olmaması, verimli olması şeklinde sıralanabilir. Bu kriterler göz önüne alındığında verimli, temiz, enerji taşıyıcısı ve çevre dostu olması sebebiyle

hidrojen enerjisi bu arayışa uygun bir seçenektir [17, 18]. Ancak burada maliyet ve ulaşılabilirlik konuları göz önüne alındığında hidrojen enerjisinin dezavantajları göze çarpmaktadır [19]. Buna rağmen, hidrojen enerjisinin vadettiği çalışma alanları ve temiz bir enerji olması büyük bir ilgiye ve rekabete sebep olmaktadır. Hidrojen enerjisinin en önemli konularından biri olan, hidrojen gazını elde etmek, sayısız çalışma imkânı sağlayan bir başlıktır. Bu yüzden bu tez çalışmasında, hidrojen üretimi üzerinde durulmuş ve hidrojen gazını elde etmek için deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır.

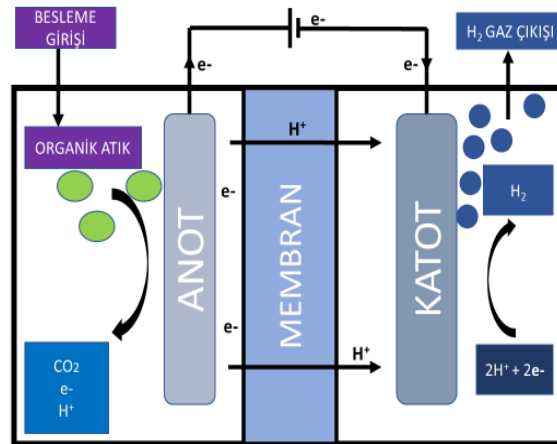
1.6. Organik Atıklardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde birçok endüstri doğaya farklı farklı atıklar bırakmaktadır ve bu atıklar çoğu zaman doğaya ciddi zararlar vermektedir. Bu anlamda endüstri atıklarının değerlendirilmesi, geri dönüştürülmesi, çevreye vereceği zararların minimuma indirgenmesi ve mümkünse bu atıklardan enerji veya enerji kaynağı üretilmesi büyük bir önem arz etmektedir. Böylece hem yerli kaynaklardan enerji üretimi gerçekleştirilebilir hem de doğaya verilen zararlar indirgenebilir. Bu atıklardan enerji kaynağı olarak hidrojen üretilmesi çok ilgi çeken ve gelişime açık bir alandır. Geçmiş yıllarda yapılan bir araştırmaya göre; tarımsal ve hayvansal aktivitelerden kaynaklanan emisyon salınımı global olarak %10-12 oranındadır ve 2030 yılına kadar bu değerde %6'dan fazla artış beklenmektedir [20]. Bu tez çalışması kapsamında tarımsal ve hayvansal üretimden kaynaklanan atıklardan hidrojen üretimi üzerinde durulmuş ve bu doğrultuda araştırmalar yapılmıştır. Yapılan literatür çalışmalarında, süt ve süt ürünleri endüstrisinin atıklarından biri olan peynir altı suyu (PAS) atığının bertaraf edilmesinin zor olduğu ve çevreye büyük zararlar verebildiği görülmüştür. Bu zararların;

- a. Alkali eksikliği,
- b. Yüksek oranda organik bileşen içermesi,
- c. Laktoz ve laktik asitçe zengin olması,
- d. Hızlı bir şekilde asitlenme eğilimi,
- e. Büyük miktarlarda bakteri barındırması,
- f. Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gibi faktörlerden kaynaklandığı araştırmalar tarafından ortaya konulmuştur [21-24].

Buna ek olarak, Guo ve ark. [25] PAS'ın 290 ml ile en yüksek hidrojen üretim potansiyeline sahip organik atıklardan biri olduğunu ortaya koymuştur.

Hidrojen, bilindiği üzere yakıt hücrelerinde yüksek verimle ve direkt olarak elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir ve bu önemli bir avantajdır [26-28]. Ancak, hidrojen doğada saf halde tek başına bulunmadığı için çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir [29-32]. Hidrojeni elde etmek için kullanılan kaynaklar fosil ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılabilir. Fosil yakıtlardan hidrojen elde etmek için kullanılan yöntemler hidrokarbon reformasyonu ve hidrokarbon pirolizi olarak iki ana başlığa ayrılabilir. Hidrokarbon reformasyonu yöntemi ototermal reformasyon, kısmi oksidasyon ve buhar reformasyonu olarak ayrılabilir. Buhar reformasyonun üç ana adımı vardır; gaz üretim sentezi, su-gaz değişimi ve gaz arıtma [33]. Kısmi oksidasyonda hidrokarbon ve buhar bir yanma odasında 1300-1500 ° C'de etkileşime girmeye zorlanır, reaksiyonun sonunda H₂, CO, CH₄, CO₂ elde edilir [34]. Ototermal reformasyon esas olarak buhar reformasyonunun ve kısmi oksidasyonun birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Günümüzde hidrojenin %48'i doğal gazdan, %30'unu petrolden ve %18'i kömürden üretilir [29, 35, 36]. Fosil yakıttan hidrojen üretmek yaygın bir yöntemdir, ancak bu yöntemleri sera gazı emisyonları, çevre ve sistem için kirlilik yaratma gibi dezavantajları vardır. Yenilenebilir enerji sistemlerinin gelişmesiyle, daha düşük maliyetlerle hidrojen gazı üretmek mümkün hale gelmiştir. Ayrıca, yenilenebilir enerji teknolojileriyle hidrojen üretim süreçleri daha ekolojik ve güvenli olmuştur. Çevre dostu olarak hidrojen üretmek için yenilenebilir yöntemlerbiyokütle prosessleri ve suyun ayrışımı olarak iki ana başlığa ayrılabilir. Biyokütle prosesinde, biyoelektrokimyasal sistemler yardımıyla herhangi bir organik atıktan, bileşikten hidrojen üretilebilmektedir, bu nedenle bu sistemler 'Yeşil Hidrojen Sistemleri' olarak adlandırılırlar [37, 38]. Biyokütle prosesi biyolojik proses ve termokimyasal prosesler olarak iki alt başlığa ayrılabilir. Biyolojik proseslerde organik atıklardan hidrojen elde etmek için en sık kullanılan yöntemlerin başında piroliz, karanlık fermantasyon ve ME gelmektedir [39, 40]. ME hücreleri (MEH), çeşitli organik atıklardan yüksek saflıkta hidrojen üretmek için kullanılan sistemlerdir [41-43]. Organik atık içerisinde bulunan elektrokimyasal mikro-organizmalar sayesinde anodik ve katodik reaksiyonlar desteklenir [42]. Bir MEH'de anot ve katot taraflar sırasıyla biyoanot ve biyokatot olarak adlandırılabilir ve biyokatotta H⁺, H₂'ye dönüşür [44]. MEH'de gerçekleşen hidrojen üretimi Şekil 1.1'de ve bazı organik maddelerin elektroliz tepkimeleri Tablo 1.1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. MEH ile Hidrojen Üretimi

Şekil 1.1 incelendiğinde, bir MEH’de gerçekleşen reaksiyonlar ve hidrojen üretimi görülmektedir. Organik atık hücrenin anot kısmında elektroliz edilir, bu sırada ortama elektron, proton ve çeşitli iyonlar salınır. H^+ iyonları membrandan hücrenin katot bölmesine geçerek elektronlarla birleşir ve H_2 oluşur. Tablo 1.1’de bazı organik bileşiklere ait elektroliz tepkimeleri verilmiştir.

Tablo 1.1. Bazı organik bileşiklerin elektroliz tepkimeleri [45].

Gliserin	$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 14H^+ + 14e^-$
Glikoz	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^-$
Asetat	$C_2H_4O_2 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$
Laktik Asit	$C_3H_6O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 12H^+ + 12e^-$

Organik atıkların elektrolizi sonucu O_2 , CO_2 , CH_4 , CO gibi gazlar anottan, hidrojen gazı ise katotta üretilmektedir [42, 44, 46]. MEH’ler yardımıyla organik atıklardan büyük miktarlarda hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir. Tablo 1.2’de bazı organik atıklar ve bu atıkların hidrojen üretim potansiyelleri listelenmiştir [25].

Tablo 1.2. Bazı organik atıkların hidrojen üretim potansiyelleri [25].

Organik atık	Maksimum üretim potansiyeli (ml H_2 gVS $^{-1}$)	Ön işlem	Sıcaklık	Kaynak
Mısır koçanı	9	-	35	[47]
Mısır koçanı	68	1.5 MPa, 10	35	[47]

		min		
Sığır idrarı	65	90°C, 3h	52	[48]
Mutfak atığı	72	-	-	[49]
Yemek atığı	3	-	37	[50]
Yemek atığı	196	160°C, 2h	36	[51]
Peynir altı suyu	290	NaHCO ₃ 20g/L	35	[52]

Daha önce de belirtildiği gibi, atık tipi H₂ üretiminde belirleyici bir kriterdir. Her organik atığı kendine özgü organik içeriği vardır. Organik içerikler bol miktarda yağ, şeker, protein, tuz, vitamin, mineral içermektedir. Örneğin, peynir altı suyu mısırdan daha fazla organik içeriğe sahiptir, böylece peynir altı suyundan daha fazla H₂ üretilir. Bununla birlikte, atıklar ön işlemlere tabi tutularak hidrojen üretim potansiyelleri artırılabilir. Örnek olarak, mısır koçanı atığı 9 ml H₂gVS⁻¹ hidrojen üretimi gerçekleştirirken ön işlem sonrasında bu değer 68 ml H₂gVS⁻¹ 'e yükselmiştir. Ayrıca, peynir altı suyu atığında bol miktarda laktik asit, laktoz, vitamin ve mineral bulunmaktadır ve bu nedenle yüksek miktarda hidrojen üretimine olanak sağlamaktadır [23, 53].

1.7. MEH'lerde Kullanılan Elektrotlar

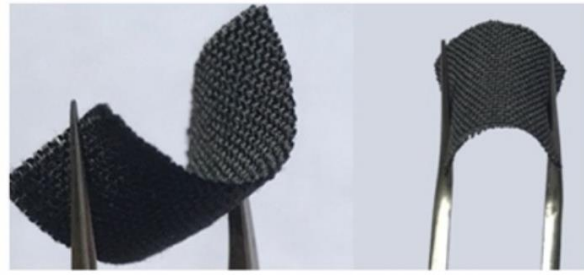
Elektrotlar, akımı kullandıkları ortama taşıyan iletken parçalardır. Elektrotlar çeşitli elektrokimyasal sistemlerde kullanılmaktadır ve bu sistemlerin performansı üzerinde belirleyici parçalardır, bu nedenle elektrotların karakteristik özellikleri ve uygulama alanları çok önemlidir. Elektrot geniş bir kullanım alanına sahiptir ve farklı malzemelerden oluşan elektrotlar kendine özgü bir performansa sahiptir. Bu nedenle elektrot seçimi dikkatle yapılmalıdır.

1.7.1. Anot Elektrotlar

Bir MEH'de CO, CO₂ veya CH₄ gibi gazlar anotta üretilir. Ayrıca, anot elektrotlar hem hidrojen üretimini hem diğer gazların üretimini hem de sistem verimini doğrudan etkiler. Bu nedenle bir MEH'in anot elektrotu dikkatle seçilmelidir. MEH'lerde en sık kullanılan anot elektrotları karbon temelli, paslanmaz çelik, biyoanot ve seramik bazlı elektrotlar olarak sıralanabilir.

1.7.1.1.Karbon Temelli Elektrotlar

Düşük maliyet, düşük direnç, biyoyumluluk [54-56] MEH'lerde sıkça kullanılmaktadır. Yaygın karbon bazlı elektrotlar karbon kumaş (CC), karbon kağıdı (CP), aktif karbon (AC), karbon (CF)/grafit keçe (GF), grafit çubuk (GR), karbon (CB)/grafit fırça (GB) [57-64] Şekil 1.2'de karbon kumaş elektrotu görülebilir [65]. Xu ve ark. [65], karbon kumaşı bir elektrokimyasal sistemde anot elektrotu olarak kullanarak hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir.



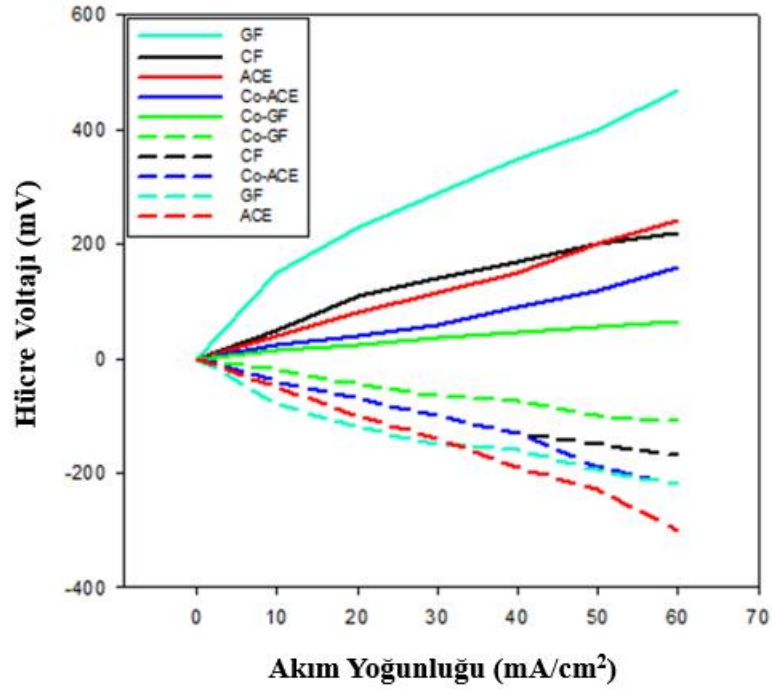
Şekil 1.2. Karbon kumaş elektrot [65].

Karbon kumaş elektrotlar esneklikleri, taşınabilirlikleri ve güvenlikleri nedeniyle elektrokimyasal sistemler için umut verici bir teknolojidir. Genellikle enerji depolama sistemlerinde veya elektrokimyasal kapasitörlerde kullanılırlar [66, 67]. Bir iletken metali bir karbon bez üzerine yapıştırdıktan sonra, karbon bez elektrotu elde edilmektedir [68]. Şekil 1.3'te ise grafit keçe elektrotu gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Grafit keçe [69].

Grafit keçe elektrotu [69] Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Grafit keçe MEC'nin aktif alanı şeklinde kesilmeli ve daha sonra aktive edilmesi için ön işlem yapılmalıdır, HCl, H₂O₂ aktivasyon için kullanılabilir [70]. Karbon bazlı elektrotlar MEH'de herhangi bir değişiklik veya ön işlem yapmadan kullanılmaya uygun olsa da ön işlem uygulaması sonrası performansları artırılabilir. Şekil 1.4'te çeşitli karbon bazlı elektrotların polarizasyon eğrileri görülmektedir.



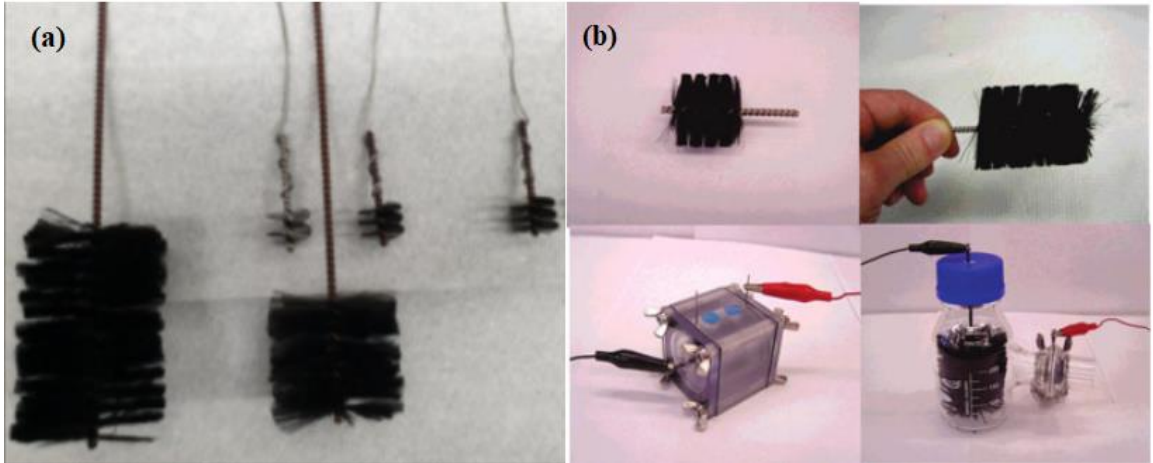
Şekil 1.4. Farklı Karbon Bazlı Elektrotların Polarizasyonu: GF: Grafit Keçesi, CF: Karbon Keçe, ACE: Aktif Karbon Elektrot, Co-ACE: Kobalt Kaplı ACE, Co-GF: Kobalt Kaplı GF [71].

Şekil 1.4 elektrotlar arasındaki farklı polarizasyon mekanizmasını göstermektedir. Pozitif alan elektroliz bölgesini, negatif alan ise yakıt hücresi bölgesini gösterir. Şekil 1.4'e göre; GF hariç, diğer karbon bazlı elektrotlar elektrokimyasal aktivitede çok az fark göstermektedir. ACE, CF ve Co-ACE neredeyse aynı performansı göstermiştir [71]. GF, 60 mA/cm² akım yoğunluğu değerinde yaklaşık 500 mV ile en yüksek voltaja ulaşan elektrot olmuştur. Bu da GF elektrotunun fiziksel yapısından kaynaklanmaktadır. Keçe elektrotun gözenekli yapısı yüksek yüzey alanı sağlayarak elektrotun performansını pozitif yönde desteklemektedir. Şekil 1.5'te grafit çubuk elektrot görülmektedir. Grafit çubuklar herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan kullanılabilir. Ancak ön işlem uygulanarak da elektrotun performansı pozitif yönde desteklenebilmektedir.



Şekil 1.5. Grafit çubuk elektrot.

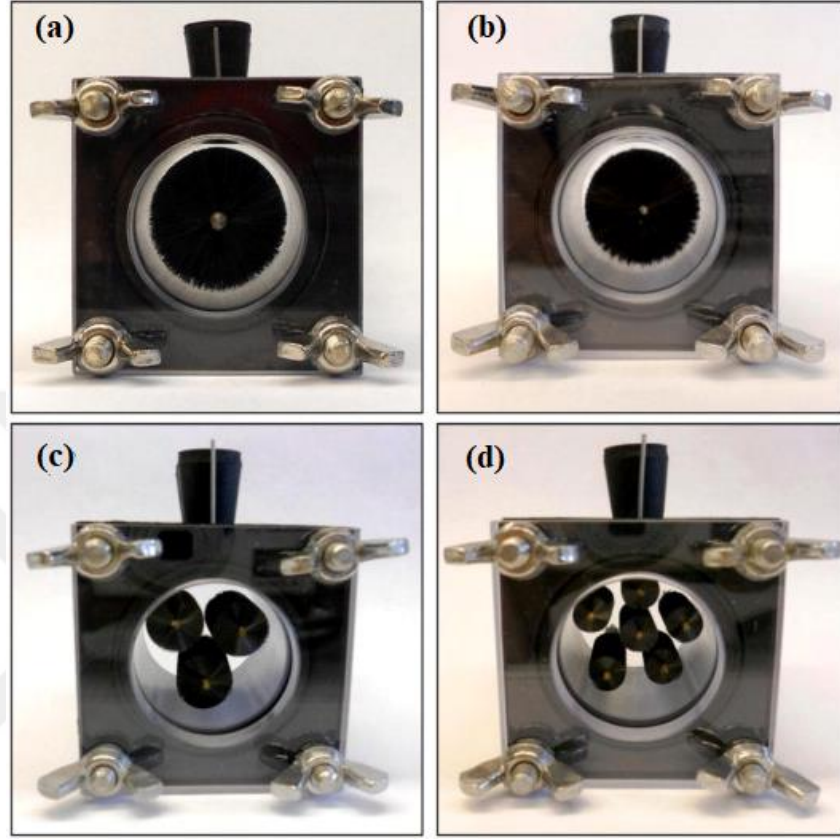
Sisteme gerilim uygulandığında, akımı direkt olarak grafit çubuktan elektrolite iletir ve elektrot atıkla etkileşime girer. Bununla birlikte, ön işlemler reaksiyon performansını artırabilir. Şekil 1.6'da karbon fırça elektrotları [72] ve grafit fırça elektrotu[73] görülmektedir.



Şekil 1.6. Karbon temelli fırça elektrotlar: (a) karbon fırça elektrotları[72], (b) grafit fırça elektrot [73].

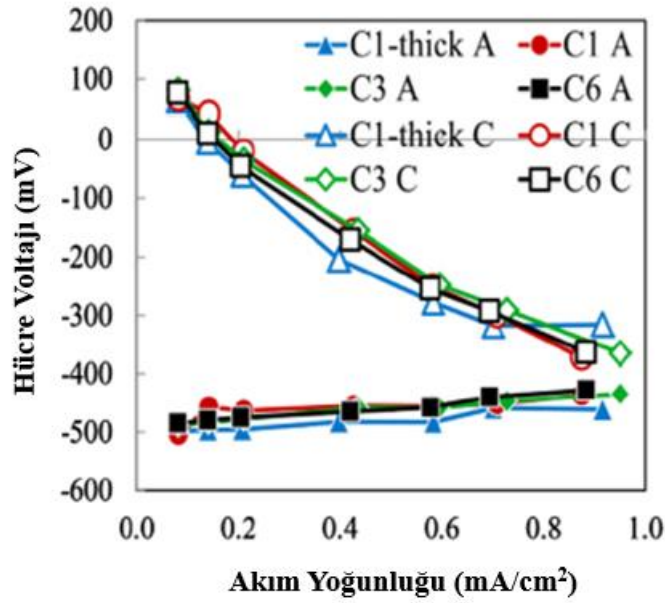
Fırça elektrotları şu şekilde elde edilmektedir: fiber kıllar titanyum, Paslanmaz çelik [74-76] Fırça elektrotları reaksiyon için yüksek yüzey alanı sağlamak gibi avantajlara sahiptir [77]. Yüksek yüzey alanı sayesinde atık elektrotla daha fazla etkileşime girer, böylece çözeltiye daha fazla elektron ve proton salınımı gerçekleşir [76, 78, 79].

ve ark. [74] farklı karbon fiber fırça elektrotları üzerinde çalışmışlardır. Şekil 1.7’de farklı karbon fırça elektrotları verilmiştir.



Şekil 1.7. MEH'de kullanılan farklı karbon fırça elektrot tipleri: (a) C1 kalınlığında: 1 fırça kalınlığında kıl, (b) C1: 1 fırça, (c) C3 : 3 fırça ve (d) C6 : 6 fırça [74].

Şekil 1.7’de farklı fırça türleri görülebilir ve her fırçanın farklı fiziksel özellikleri vardır. Örneğin, Şekil 1.7.a’da kalın kıllı tek bir fırça kullanılmıştır; (b) normal kıl boyutuna sahip tek fırça; (c) 3 küçük fırça kullanılmıştır; (d) 6 küçük fırçadan oluşan elektrotlar kullanılmıştır [74]. Şekil 1.7’de kullanılan elektrotlar aynı yüzey alanına sahiptir ve yüzey alanı performans üzerinde doğrudan etkilidir. Ancak elektrotların farklı şekillerde konumlandırılması performans üzerinde etkili olabilmektedir. Daha fazla yüzey alanı daha fazla elektrokimyasal reaksiyon sağlayabilir, çünkü yüksek yüzey alanı nedeniyle atık elektrot ile daha fazla etkileşime girebilir. Şekil 1.8’de farklı fiziksel yapılar da olan fırça elektrotlara ait potansiyel eğrileri görülmektedir.

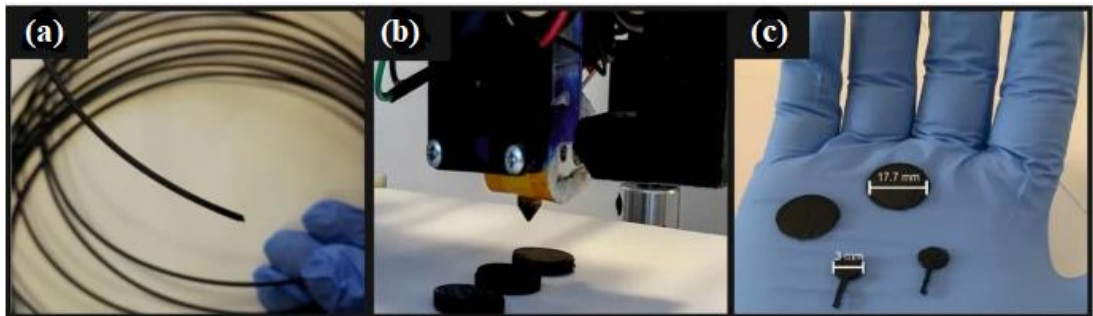


Şekil 1.8. Elektrot potansiyeli-akım yoğunluğu (A=anot; C=katot) [74].

Her fırçanın yapısal özelliklerinden dolayı farklı polarizasyon eğrileri gözlemlenmiştir. Şekil 1.8 incelendiğinde, C3 elektrotu hem anot hem de katot tarafında daha yüksek akım yoğunlukları vermiştir, C1 elektrotu ise C3 elektrotunu onu takip etmiştir. C1 ve C6 fırça elektrotlarının ise neredeyse aynı performansı verdiği görülmektedir [74]. Şekil 1.8'e göre, fırça sayıları ve kıl kalınlığı performans üzerinde farklar yaratmış ve hatta daha yüksek yüzey alanı sunmuştur [74].

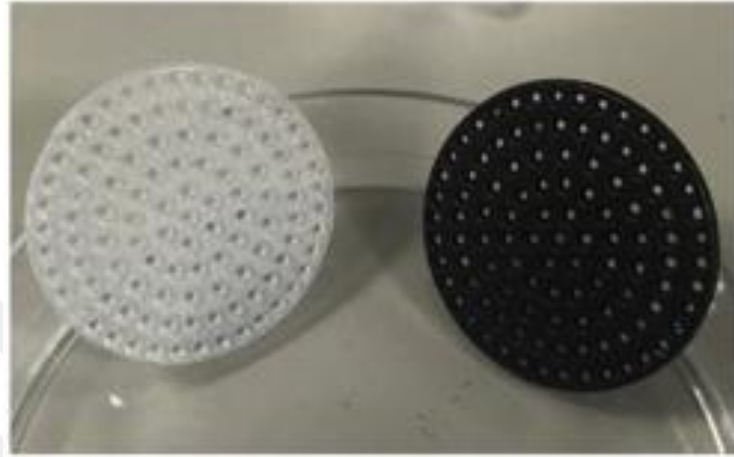
1.7.1.2.3D Elektrotlar

Yenilikçi elektrotlar üzerinde umut verici bir yaklaşım olarak, 3D baskılı elektrotlar da olarak kullanılmıştır [80-82]. Şekil 9 [81] ve Şekil 10'da [82] 3D baskılı elektrotlara örnekler görülmektedir.



Şekil 1.9. 3D bastırılmış elektrotlar: (a) PLA filament, (b) 3D baskı işlemi; (c) baskısı tamamlanmış elektrotlar [81].

Şekil 1.9 incelendiğinde, bir 3D elektrotun adım adım bastırılma aşamaları görülebilmektedir. PLA filament kullanılarak bastırılan farklı çaplara sahip daire şeklindeki 3D elektrotlar bir elektrokimyasal sistemde anot olarak kullanılmıştır. Şekil 1.10’da daire şeklinde, daire kanallı 3D bastırılmış elektrotlar görülmektedir.



Şekil 1.10. 3D basılmış anot elektrotu [82].

Şekil 1.10’da görülen daire şeklinde ve içerisinde yine daire şeklinde boşluklar bulunan 3D elektrot, bir biyoelektrokimyasal sistemde kullanılmıştır. Daire şekilli gözenekli yapı sayesinde elektrotun yüzey alanı artırılmıştır. Aynı zamanda daire şekilli kanallar sayesinde organik atık elektrotla yüksek seviyede temasta bulunarak sistem verimini pozitif yönde desteklemektedir. Elektrifi filament (EF) olarak adlandırılan bir malzeme sayesinde iletken elektrotlar doğrudan 3D yazıcılar tarafından üretilebilir. Ayrıca, 3D baskılı iletken olmayan yapıların kaplanmasıyla da bastırılan yapılar iletken hale gelir ve MEH’lerde kullanılabilir. Vaněčková ve ark. [83] 3D baskılı elektrotlar üzerinde bir çalışma yürütmüş ve bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 1.3’de gösterilmiştir.

Tablo 1.3. 3D baskılı ve modifiye elektrotların karakterizasyonu [83].

Elektrotlar	Akım Yoğunluğu (A cm ⁻²)
Satın alınan filament	0,69
Aktive edilmiş 3D elektrot	0,86

Tablo 1.3 incelendiğinde, kaplama yapılan 3D elektrotun akım yoğunluğu değerinin, hazır olarak satın alınan 3D elektrottan daha yüksek olduğu görülmektedir. Akite etme işlemi, 3D elektrotların performansını pozitif yönde desteklemiştir.

1.7.1.3. Paslanmaz Çelik (SS) Elektrotlar

Paslanmaz Çelik (SS) mekanik özellikleri, iletkenliği ve korozyon direnci nedeniyle karbon bazlı elektrotlara metal bazlı bir alternatiftir [84]. SS elektrotlar köpük, levha ve çubuk olarak kullanılabilir [84-86]. Liang ve ark. [87] SS elektrotlar üzerinde ısısal işlem (HEAT), karbon kaplama (CCoat), hidrophilizasyon (SDBS) ve polianilin kaplama (PANI) gibi geliştirmeler yaparak SS'nin performansını artırdığını göstermiştir. Tablo 1.4, SS ile işleme uğramış SS elektrotları arasındaki farkı göstermektedir.

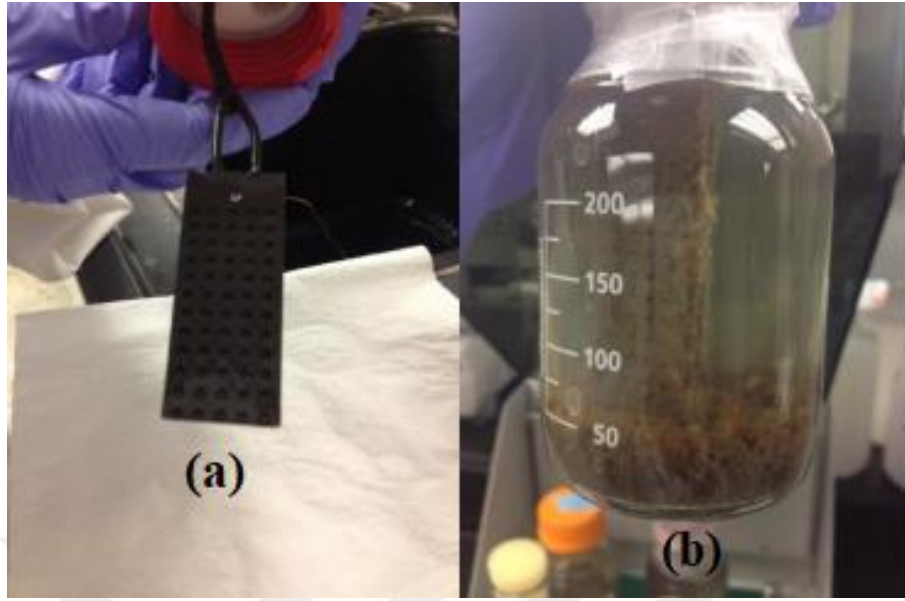
Tablo 1.4. SS elektrotların karşılaştırılması [87].

Elektrot	Akım Yoğunluğu (mA m ⁻²)	Yük transfer direnci (Ω)
İşlem görmemiş	3.0 ± 2.0	497.8
HEAT	7.0 ± 1.1	190.1
CCoat	13.0 ± 1.2	8.8
SDBS	6.0 ± 0.2	581.4
PANI	9.7 ± 0.7	77.8

Tablo 1.4 incelendiğinde, farklı işlemlerin aynı SS baz materyalinden üretilmiş elektrotlar arasında büyük performans farkları yarattığı görülmektedir. Tablo 1.4'te bulunan akım yoğunluğu ve yük transfer direnci değerleri dikkatle incelendiğinde ön işlemlerin %300'e kadar performans artışı sağladığı görülebilir.

1.7.1.4. Biyoanotlar

Biyoanotta, elektrokimyasal aktif mikroorganizmalar (EAM) atığı oksitler ve elektronları elektrota aktarır [88, 89]. EAM elektrot yüzeyindeki biyofilmlerde gelişerek reaksiyona yardımcı olmaktadır [90]. Şekil 1.11'de grafit biyoanot gösterilmiştir [91].



Şekil 1.11. Grafit biyoanot: (a) biyofilm kapsamında olmadan önce grafit anot, (b) biyofilm kaplı grafit anot [91].

Şekil 1.11 incelendiğinde, biyofilmin bir anot elektrotu üstünde oluşumu görülmektedir. Biyoanot yapısını oluşturan bu form, elektrolit ile elektrot arasındaki transferi kolaylaştırarak elektroliz işleminin daha uygun ve az dirençli bir ortamda gerçekleşmesi için imkan sağlamaktadır. Elektrot yüzeyinde oluşan biyofilm, elektronların atıktan elektrota transferini kolaylaştırmıştır [91].

1.7.1.5.Seramik Bazlı Elektrotlar

Seramik bazlı anotlar, MEH'lerde ve Mikrobiyal Yakıt Hücresinde (MYH) sıkça kullanılmaktadır [92, 93]. Seramikler dayanıklı rijit, biyouyumlu ve bakteriyel aktivitelere uygun malzemelerdir. Bu nedenle biyoelektrokimyasal sistemlerde yüksek verimli çalışabilirler[93].

Farklı malzemeden üretilen elektrotlar ve farklı ön işlemler elektrot performansını doğrudan etkileyerek ME performansını pozitif yönde destekleyebilirler. Bu yüzden elektrota ait fiziksel, kimyasal, geometrik özellikler elektrokimyasal sistemlerin veriminde direkt olarak etkilidir. Farklı elektrotların elektrokimyasal davranışlarına ait karşılaştırma Tablo 1.5'de verilmiştir.

Tablo 1.5. Farklı elektrotların elektrokimyasal performansları.

Anot	Uygulanan voltaj (V)	Akım Yoğunluğu (A m ⁻²)	Ref.
GF	0,5	0,06	[71]
Co-GF	0,05	0,06	[71]
3D baskılı elektrot (Satın alınan filament olarak segmentlere ayrılmıştır)	0 - 20	0,69	[83]
3D baskılı elektrot (aktive edilmiş)	0 - 20	0,86	[83]
SS (Değiştirilmemiş)	0,1	3,0	[87]
SS (CCoat)	0,23	13,0	[87]
Bianode	+0,3	0,03	[94]

Tablo 1.5 incelendiğinde, GF ve Co-GF aynı akım yoğunluklarına sahiptir, ancak uygulanan voltaj değerleri farklıdır. Ayrıca, aynı voltaj uygulanmasına rağmen 3D baskılı elektrotların verdikleri akım yoğunlukları farklıdır. Aynı durum SS elektrotları için de gözlemlenebilmektedir. Bu fark elektrotların ön işleme uğraması ile meydana gelmiştir.

1.7.2. Katot Elektrotlar

Bir MEH’de hidrojen katotta üretilir. Katot elektrotu ise bu üretim üzerinde direkt olarak etkilidir. Bu nedenle, yüksek verimle hidrojen üretimi gerçekleştirmek için uygun katot seçimi çok önemlidir.

1.7.2.1.Karbon Temelli Elektrotlar

Karbon kağıt, karbon bez gibi karbon bazlı elektrotlar katot elektrotları olarak da kullanılır [57, 95, 96]. Hidrojen oluşum reaksiyonları (HER) hidrojen üretmek için yüksek aşırı voltaj gerektirir [97] ancak karbon bazlı elektrotlar HER için çok yavaştır, katalize edilmelidirler. Platin (Pt) çoğunlukla katalizör olarak kullanılır [98] maliyet, çevresel etkiler ve reaksiyona kolay girme eğilimi gibi birçok dezavantaja sahiptir [99].

1.7.2.2.Paslanmaz Çelik (SS) Elektrotlar

Paslanmaz Çelik (SS) ve alaşımları birçok çalışmada katot olarak kullanılmaktadır [63, 64, 100]. SS düşük maliyet, stabilite, ölçeklenebilirlik, kolay ulaşılabilirlik ve yüksek yüzey alanına sahip örgü yapısı gibi birçok avantaja sahiptir [101]. Avantajları

sayesinde, SS elektrotları Pt kaplanmış karbon elektrotlarının performansını yakalayabilir.

1.7.2.3. Nikel (Ni) Elektrotlar

Nikel (Ni) bazlı elektrotlar MEH'lerde katot olarak kullanılır [102, 103]. Ni-Köpük (NF) katotları en popüler Ni bazlı elektrotlardır [102, 104-106]. Yapılan çalışmalar, NF katotlarının karbon bazlı elektrotlardan daha fazla mukavemete ve iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir [103]. Ek olarak, gözenek yapısı nedeniyle, NF elektrotları yüksek yüzey alanı sağlayabilir ve bu yapı hidrojen üretimini ve atığın elektrotla etkileşimi üzerinde pozitif etki sağlar.

1.7.2.4. Biyokatotlar

Biyokatotlar MEH'lerde kullanılan elektrotlardan biridir [44, 107]. Biyokatotlar ucuz, çevre dostu ve kirliliklere karşı dayanıklıdır [108]. Biyokatot, maliyeti nedeniyle Pt yerine iyi bir alternatif olabilir. Bir biyokatotta, EAM elektrot yüzeyine yapışır ve hidrojen üretmek için elektronları ve protonları katalize eder [109]. Tablo 1.6'da sıkça kullanılan bazı katotların hidrojen üretim oranları verilmiştir [110].

Tablo 1.6. Katot elektrotları ve hidrojen üretim oranları.

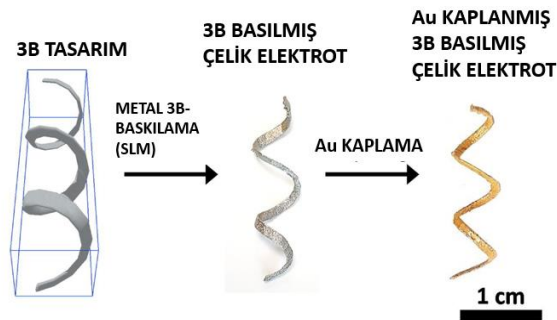
Katot	gerilim	Hidrojen Üretim Oranı (m ³ /d)	Substrat/Reaktör çalışma hacmi	Ref.
SS 304 levha	0.9	0.59 ± 0.01	1 g/L asa / 28 ml	[111]
SS 304 fırça	0.6	1.7 ± 0.1	1 g/L asa / 28 ml	[112]
Nf	0.8	0.64 ± 0.05	1 g/L asa / 28 ml	[110]
Pt/NF	0.8	0.71 ± 0.03	1 g/L asa / 28 ml	[110]
Pt/CC	0.8	0.67 ± 0.02	1 g/L asa / 28 ml	[110]
Cp	0.7	0.125 ± 0.004	100 ml atık su	[113]
Grafen modifiye Biyokatot	0.5	0.88 ± 0.13	25 ml / 100mM K ₄ Fe (CN) ₆	[114]

Tablo 1.6'ya göre, aynı materyallerin farklı alaşımları hidrojen üretimi üzerinde etkilidir. Örneğin; aynı alaşım olsalar bile SS levha ve SS fırça katotları arasında büyük fark vardır. SS fırçası, daha az voltaj uygulayarak SS levhadan daha fazla hidrojen

üretmeyi başarmıştır. Bu fark elektrotların yüzey alanından kaynaklıdır. Pt ile katalize edilmiş NF, NF'den daha yüksek hidrojen üretimi gerçekleştirmiştir. Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar Pt'nin iyi bir katalizör olduğunu göstermektedir.

1.8. Eklemeli Üretim Metodu (EÜ)

Eklemeli üretim metodu (EÜ), endüstri 4.0 uygulamalarının başında gelmektedir ve 3D karmaşık tasarımların kolayca, hızlı ve az maliyetli bir şekilde üretimine imkân sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir [115-117]. EÜ mühendislik, inşaat, tıp, kimya, biyoloji, mekanik, elektrik-elektronik, elektrokimyasal sistemler gibi birçok alanda kullanılmaktadır [118-120]. EÜ yöntemiyle üretim yapmak için filament adı verilen malzemeler kullanılmaktadır ve en çok kullanılan filamentler polilaktik asit (PLA), polikarbonat (PC), akrilonitril bütadien stiren (ABS), termoplastik poliüretan (TPU), black magic (BM), elektrifi filament (EF) şeklinde sıralanabilir [121-123]. Yapılan literatür taramalarında, elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak üzere EU metodu ile üretilmiş birçok elektrota rastlanmıştır. Araştırmacılar tarafından karbon, grafit, nikel, Paslanmaz çelik gibi materyaller kullanılarak EÜ ile elektrot üretimleri yapılmış ve bu elektrotların elektrokimyasal performansları incelenmiştir [117, 124-126]. Filamentlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanan iç dirençleri bulunmaktadır ve bu dirençler ME performansını direkt olarak etkilemektedir [127-130]. Bu yüzden, filamentler karbon (C), grafit, grafen, titanyum (Ti), nikel (Ni), çelik alaşımları, magnezyum (Mg) gibi materyallerle kaplanarak ya da üretilerek iç dirençleri azaltılmaktadır [81, 129, 131-136]. Ho ve ark. [137] tarafından yapılan çalışmada Şekil 1.12'de görüldüğü gibi, 3D olarak tasarlanan elektrot SS kullanılarak bastırılmış ve daha sonra elektrokimyasal aktivitesini artırmak için yüzeyi altın (Au) ile kaplamışlardır [137].



Şekil 1.12. EÜ metodu ile üretilmiş spiral gövdeli elektrot [137].

Arenas ve ark. [126], BES uygulamalarında sıkça tercih edilen gözenekli SS yapısını, 3D olarak üretmiş ve bu elektrotların kütle transferi karakteristiğinin diğer elektrotlarla karşılaştırılabilir, hatta daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. Zhang ve ark. [138], farklı 3D yazdırma teknikleri kullanarak, elektrokimyasal enerji depolama üzerine çalışmalar yürütmüştür. Vaněčková ve ark. [83], tasarladıkları elektrot geometrilerini, EÜ kullanarak 3D olarak bastırılmış ve bu elektrotları bir BES’de kullanarak elektrokimyasal analizler gerçekleştirmişlerdir.

Yapılan literatür çalışmalarında EÜ ile üretilen elektrotların birçok biyoelektrokimyasal sistemde kullanıldığı görülmüş ancak elektrifi filament ile üretilen 3D elektrotların MEH’lerde kullanımına dair çalışmaya nadir rastlanılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmayla literatüre yenilikçi elektrotların MEH’lerde kullanımına dair önemli bir katkı sağlanacaktır.

1.9. Karbon Destekli Mikrobiyal Elektroliz

Karbon (C), iyi bir iletken olarak bilinir [139] ve elektroliz işleminde performansı, verimi ve hidrojen üretimi üzerinde olumlu etkiler yarattığı araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Ewan ve ark. [140], tarafından yapılan bir çalışmada; suyun elektrolizinde normal bir elektroliz hücresi ile karbon destekli elektroliz hücresinin 1 m³ hidrojen üretmek için kullandıkları enerji miktarları karşılaştırılmıştır ve çalışma sonucunda ise karbon destekli elektroliz hücresinin 1 m³ hidrojen üretmek için %37 daha az enerji harcadığı görülmüştür. Yapılan başka çalışmalarda ise, suyun elektrolizinde karbon yardımının %40 enerji tasarrufu sağladığı ve dakika başına üretilen hidrojen miktarının yaklaşık %2000’e kadar arttığı gözlemlenmiştir [142]. Bunlara ek olarak, karbon organik bileşiklerin temel taşı oluşturmaktadır ve içerisinde karbon bulunan her madde organik madde özelliği taşır, bu yüzden karbon organik sistemlerle uyumludur [143]. Daha önce de bahsedildiği üzere, hidrojeni organik maddelerden üretmek için BES’ler kullanılmaktadır. Karbonun, BES’lerle de uyumlu olması nedeniyle, BES uygulamalarında performansı artırmak için araştırmacılar tarafından tercih edilmiştir [141, 144]. Yapılan çalışmalarda, aktif karbon granülleri, atık su arıtımında ve biyo-reaktörlerde membranın kirlenme sorununu azaltmak için kullanılmıştır [145]. Wang ve ark.[146], kübik ve H-şekilli MEH reaktörlerinin iç direncini düşürmek için sisteme aktif karbon eklemesi yapmışlar ve çalışma sonucunda kübik MEH’in direnci 220 Ω ‘dan, 81 Ω ‘a, H-şekilli MEH’de ise direnç 580 Ω ‘dan

360 Ω 'a düşmüştür. LaBarge ve ark. [147], reaktörün başlangıç ve operasyon performansını artırmak için MEH sistemlerine aktif karbon eklemesi yapmış ve reaktörde bulunan aktif karbonlar sistemin metan üretimini pozitif yönde etkilemiştir. Yapılan literatür araştırmalarında, karbon destekli elektroliz işlemlerine dair birçok çalışma bulunmasına rağmen, en yüksek hidrojen üretim potansiyeline sahip organik atık olan PAS'dan karbon destekli ME ile hidrojen üretimine dair bir çalışma bulunamamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında da peynir altı suyuna AC tozu eklenmiş ve bu eylemin ME performansı, elektrolit özellikleri, organik bir atığın arıtımı ve hidrojen üretimi üzerine etkileri elektrokimyasal analizler ve kimyasal yöntemler yardımıyla incelenmiştir.

1.10. Araştırmanın Amacı ve Önemi

Tez çalışmasının amacı, özgün geliştirmeler yardımıyla ME performansını pozitif yönde iyileştirilmektedir. Bu geliştirmeler ise reaktör tasarımı, elektrolitte ve elektrotlar üzerinde yapılmıştır. Yapılan geliştirmeler sayesinde tarımsal ve hayvansal atıklardan yüksek saflıkta ve verimde hidrojen üretimi gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Son yıllarda hidrojen enerjisine olan yönelim nedeniyle, hidrojeni çeşitli kaynaklardan ve yöntemlerle daha kolay ve yüksek verimle elde etmek üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar artış göstermiştir. Elektroliz yöntemi, yüksek saflıkta hidrojen üretimi konusunda sağladığı avantajlar nedeniyle diğer yöntemlere kıyasla daha fazla ön plana çıkmıştır [32, 148]. Tez çalışması kapsamında ise, organik atıklardan hidrojen üretmek ve aynı zamanda atıklar üzerinde arıtım gerçekleştirebilen ME yöntemi ve MEH kullanılarak hem yüksek saflıkta hidrojen üretimi hem de atık arıtımı hedeflenmiştir. Tez çalışmasının önemi ise şu şekilde sıralanabilir:

- a. Yapılan geniş literatür taramalarında, PAS atığından MEH ile hidrojen gazı elde etmek üzerine yapılan çalışmaların kısıtlı olduğu görülmüştür, bu yüzden bu çalışma kapsamında deneysel çalışmalar yapılarak literatüre özgün katkılar sağlanması amaçlanmıştır.
- b. Literatür taramalarında, PAS'dan Mikrobiyal Yakıt Hücresi (MYH) kullanılarak elektrik enerjisinin üretilip, kullanıldığı çalışmalara rastlanılmıştır [149-151], ancak PAS'dan, MEH ile H_2 gazı üretim potansiyelini inceleyen az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Bu çalışma kapsamında yapılacak çalışma ile bu alana yeni bir yaklaşım getirilecektir.

- c. Tez çalışmasında yapılacak deneysel ve teorik çalışmalar sonucu hidrojen gazı kayda değer bir hacimde ve sürdürülebilir bir biçimde elde edilebilir ise; bu sistemin süt ve süt ürünleri endüstrisi üzerinde faaliyet gösteren işletmelere entegre edilmesi sonrasında, değerli bir enerji kaynağı ve ticari bir değer elde edilmesi için fırsat yaratılacaktır.
- d. Elektrotun performans üzerinde direkt olarak etkili olduğu bilinmektedir. Bu yüzden EU metodu ile üretilmiş, SolidWorks programı yardımıyla tasarlanmış farklı geometrilere sahip elektrot yapıları, elektrotların yüzey alanını artırarak elektrolitin elektrot ile maksimum seviyede temas etmesini sağlayarak, performansı pozitif yönde destekleyecektir.
- e. Çevre için zararlı olan PAS atığı ME ile arıtılarak, bu atığın daha zararsız bir hale getirilmesi sağlanacaktır. Böylece sürdürülebilir hidrojen üretimine katkı sağlanacaktır.
- f. Karbon destekli ME ait yapılan çalışmaların azlığı nedeniyle, bu konuda yapılacak çalışmanın literatüre katılması amaçlanmaktadır. Böylece karbon desteğinin ME performansına olan etkileri deneysel olarak ortaya konacaktır.
- g. Farklı malzemelerde ve geometrilerdeki anot elektrotlarının ME performansı üzerine etkileri deneysel olarak araştırılacak ve literatüre katılacaktır.

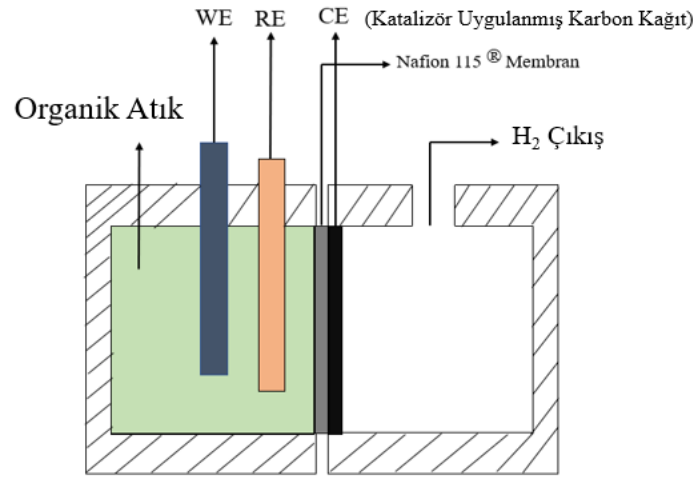
2. BÖLÜM

YÖNTEM ve MATERİYAL

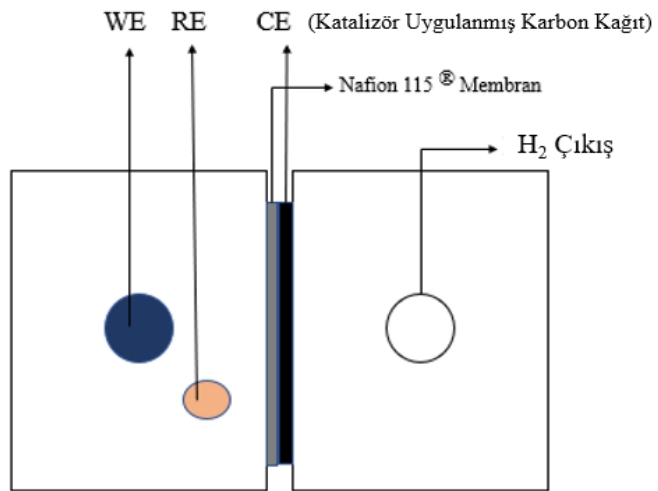
Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan yöntemlerden, materyallerden, metotlardan bahsedilmiştir.

2.1. DeneySEL Kurulum

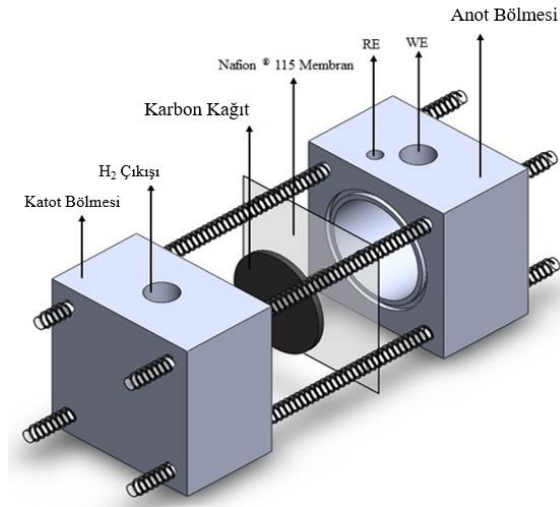
Çalışmada SolidWorks yardımıyla tasarlanmış, iki bölmeli bir MEH kullanılmıştır. Bölmeler eşit hacme sahip olup 80 ml hacminde dir. Reaktör 80 mm eninde, 80 mm boyunda ve 50 mm genişliğindedir. Reaktörün aktif alanı, reaktörün merkezinde bulunan silindirik bölgeden oluşmaktadır ve aktif bölgenin yüzey alanı $19,63 \text{ cm}^2$ 'dir. Şekil 2.1'de MEH'e ait tasarım verilmiştir. Bilgisayar destekli tasarım programı yardımıyla tasarlanmış reaktör Ultimaker 2+ 3D yazıcı ile PLA filament kullanılarak bastırılmıştır. Bir polimer elektroliz membran (PEM, 100 cm^2 , Nafion® 115, DuPont, USA) önce aktive edilmiş, daha sonra iki bölmeli bir reaktör oluşturmak amacıyla anot ve katot bölmeleri arasına yerleştirilmiştir. Silikon o-ringler tam bir sızdırmazlık sağlanması amacıyla anot ve katot bölümleri arasına, Şekil 2.1'de görülen daire şekilli kanallara yerleştirilmiştir. Daha sonra iki bölme birbirlerine cıvata ve somunlar yardımıyla montajlanmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 2.1. MEH: (a) reaktörün yan kesit görünümü, (b) reaktörün üstten görünümü, (c) reaktörün izometrik görünümü.

Çalışma elektrotundan (WE), referans elektrotundan (RE) ve karşı elektrottan (CE) oluşan üç elektrot yöntemi kullanılmıştır. WE olarak 9.53 cm^2 yüzey alanına sahip farklı geometrilere grafen katkılı elektrifi filament yardımıyla 3D bastırılmış elektrotlar, RE olarak Ag/AgCl (3M doymuş KCl) ve CE olarak 19.63 cm^2 yüzey alanına sahip karbon kâğıt membran elektrot grubu (MEG) kullanılmıştır. MEG, %20 Pt Vulkan katalizörü kaplanmış karbon kâğıt ve aktive edilmiş Nafion® 115 membrandan oluşmaktadır. Katalizör kaplama karbon kâğıdın, Nafion® 115'e temas eden bir yüzeyine 0.5 mg/cm^2 %20 Pt Vulkan olacak şekilde yapılmıştır. RE, WE ile CE arasına açılı şekilde yerleştirilmiştir. Katot bölümü ise boş olarak kullanılmıştır.

2.2. Elektrolitin Hazırlanması

PAS ortalama olarak %93 su, %4-6 laktoz, %0.6-1.1 protein, %0.8-1 mineral, %0.05-0.9 laktik asit, %0.06-0.5 yağ birleşiminden oluşmaktadır [152]. Ancak farklı çeşitte PAS'lar farklı oranlarda yağ, tuz, su, vitamin-mineral içermektedirler, bu da elektroliz performansını direkt olarak etkilemektedir. Bu yüzden çalışmada, Erciyes Üniversitesi Tarımsal Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden (ERUTAM) beyaz (B-PAS), kaşar (K-PAS) ve salamura (S-PAS) PAS numuneleri alınmıştır. Buna ek olarak; peynir sularında bulunan yağ, tuz veya başka türde katı partiküller elektroliz işlemi için kirlilik yaratmaktadır, bu yüzden PAS'lar hücreye direkt olarak konulmadan önce içerisindeki kirliliklerden arındırılması amacıyla filtreleme işlemlerine tabii tutulmuştur.

2.2.1. Filtreleme İşlemleri

Filtreleme işlemleri üç kademeli olarak yapılmış ve sırasıyla kantitatif, kalitatif ve membran filtreleri kullanılmıştır. İlk olarak 160 µm gözenek büyüklüğüne sahip kantitatif filtreleme kağıtları kullanılarak kaba bir filtreleme yapılmış ve PAS içerisindeki çok büyük katı partiküller filtrelenmiştir. İkinci olarak kalitatif filtreleme işleminde M&Nagel marka, No: 1 ve 125 mm çapında ve 25 µm gözenek büyüklüğüne sahip filtre kağıtları kullanılarak, kantitatif filtreden geçen daha küçük boyuttaki katı partiküller ve kirlilikler filtrelenmiştir. Üçüncü filtreleme işleminde ise, selüloz asetat tabanlı, 47 mm çapında 0,20 µm gözenek büyüklüğüne sahip membran filtre kağıtları kullanılmıştır. Membran filtreleme işleminde ise daha hassas bir filtreleme işlemi yapılarak, çok daha küçük boyutlardaki kirlilikler filtrelenmiştir. Filtreleme işlemleri sonucunda PAS içerisinde bulunan kirlilikler büyük oranda arıtılmıştır.

2.2.2. Karbon Destekli Elektrolitin Hazırlanması

Filtreleme işlemlerine tabi tutulmuş PAS'lara farklı gramlarda (0.5, 1, 2 ve 3 gr) AC tozları (Alfa Aesar 45478 Carbon, activated, -20+40 mesh (425-850 micron) eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda çözünene kadar bekletilmiştir. Elde edilen numuneler PAS çeşidine ve AC eklentisine göre kodlanmıştır. Tablo 2.1'de numunelere ait kodlar verilmiştir.

Tablo 2.1. AC eklenme oranlarına göre PAS numunelerinin kodları.

Kod	Eklenen AC (ağırlık, g)	Numune tam ismi
B-AC0	0	AC eklenmemiş beyaz peynir altı suyu
B-AC05	0.5	0.5 g AC eklenmiş beyaz peynir altı suyu
B-AC1	1	1 g AC eklenmiş beyaz peynir altı suyu
B-AC2	2	2 g AC eklenmiş beyaz peynir altı suyu
B-AC3	3	3 g AC eklenmiş beyaz peynir altı suyu
K-AC0	0	AC Eklenmemiş kaşar peynir altı suyu
K-AC05	0.5	0.5 g AC eklenmiş kaşar peynir altı suyu
K-AC1	1	1 g AC eklenmiş kaşar peynir altı suyu
K-AC2	2	2 g AC eklenmiş kaşar peynir altı suyu

K-AC3	3	3 g AC eklenmiş kaşar peynir altı suyu
S-AC0	0	AC eklenmemiş salamura peynir altı suyu
S-AC05	0.5	0.5 g AC eklenmiş salamura peynir altı suyu
S-AC1	1	1 g AC eklenmiş salamura peynir altı suyu
S-AC2	2	2 g AC eklenmiş salamura peynir altı suyu
S-AC3	3	3 g AC eklenmiş salamura peynir altı suyu

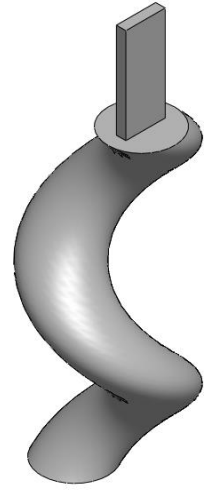
Hücrenin çalışma hacmine (80 ml) göre elektrolit kullanıldığı için, 3 gr'dan fazla katılan AC'nin peynir altı sularında çözünemediği görülmüş ve 3 gr AC üst sınır olarak kabul edilmiştir. Hazırlanan elektrolit reaktörün anot bölmesine doldurulmuştur. Buna ek olarak, reaktör manyetik karıştırıcı üzerine konmuş ve test sırasında AC'nin çökmesini engellemek amacıyla test boyunca karıştırılmıştır.

2.3. 3D Elektrotların Tasarımı ve Bastırılması

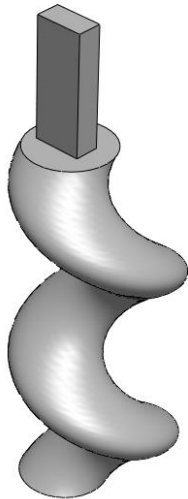
Elektrot geometrisinin MEH'lerde sistem performansı üzerinde etkili olduğu araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur [153, 154]. Bu yüzden bu çalışmada farklı geometrilerde tasarlanmış, grafen katkılı elektrifi filament yardımıyla 3D olarak bastırılmış elektrotlar kullanılmıştır. Geometri seçimi yapılırken elektrotun elektrolit ile homojen olarak temas etmesi ve anot-katot elektrotları arasındaki transferi engellememesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yapılan araştırmalar sonucunda, elektrolit ile daha çok temasta bulunması, dikey olarak akış kontrol imkânı sağlaması ve anot-katot arasındaki elektron alışverişini kolaylaştırması sebebiyle spiral elektrot geometrisi seçilmiştir [75, 155, 156]. Spiralde bulunan devir sayısının etkisini araştırmak için çubuk, 1 devirli, 2 devirli, 3 devirli ve 4 devirli elektrot tasarımları SolidWorks yardımıyla yapılmıştır. Elektrotlara ait tasarımlar Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



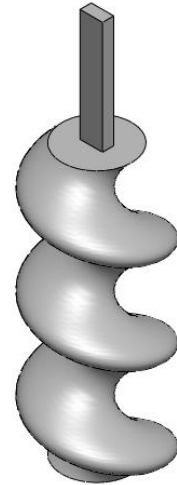
(a)



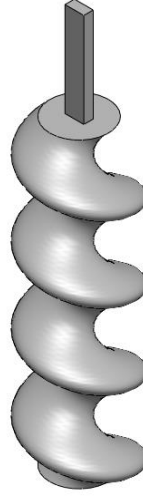
(b)



(c)



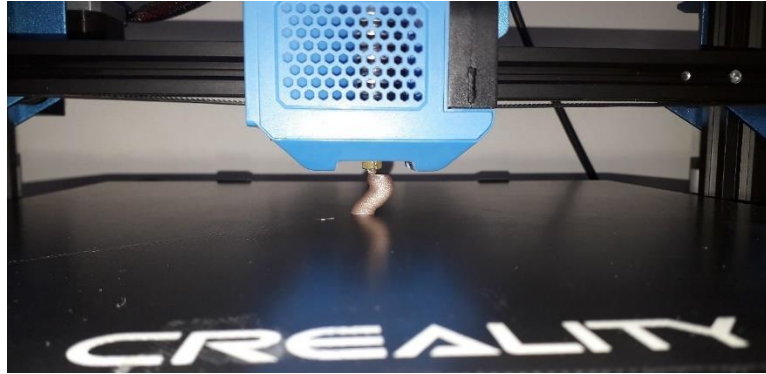
(d)



(e)

Şekil 2.2. 3D tasarlanmış elektrotlar: (a) çubuk (R), (b) 1 devirli spiral (S1), (c) 2 devirli spiral (S2), (d) 3 devirli spiral (S3), (e) 4 devirli spiral (S4).

Elektrotlar farklı devirli olmalarına rağmen, yüzey alanları eşit ve 9.53 cm^2 'dir. Tasarlanan elektrotlar MULTI3D marka, 1.75 mm çapında ve 0.006Ω iç dirence sahip elektrifi filmanet kullanılarak, Creality CR-10 V2 3D yazıcı ile bastırılmıştır. Elektrotların bastırılma işlemi Şekil 2.3'te görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.3. 3D elektrotların bastırılma aşaması: (a) elektrotların bastırılma süreci, (b) bastırılmış elektrot.

Bastırılan elektrotlar saf su ve etil alkolle temizlenmiş daha sonra oda sıcaklığında birkaç saat bekletilerek kurutulmuştur. Yüzeyi temiz olan elektrotlar daha sonra elektroliz için hazırlanarak test hücrelerine sokulmuştur.

2.4. Farklı Elektrotların Hazırlanması

Farklı malzeme ve geometrilere sahip elektrotlar, MEH elektrokimyasal testlere tabi tutularak, elektrotlar arasındaki performans farkları gözlemlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında grafit çubuk, grafit levha, SS316 levha, SS316 1000 Mesh ve SS316 1200 Mesh elektrotları kullanılmıştır.

2.5. Elektrokimyasal Testler

Elektrokimyasal analizler VersaSTAT 3 cihazı ve VersaStudio yazılımı yardımıyla; DV, LKV ve EIS olarak, üç elektrot yöntemiyle alınmıştır.

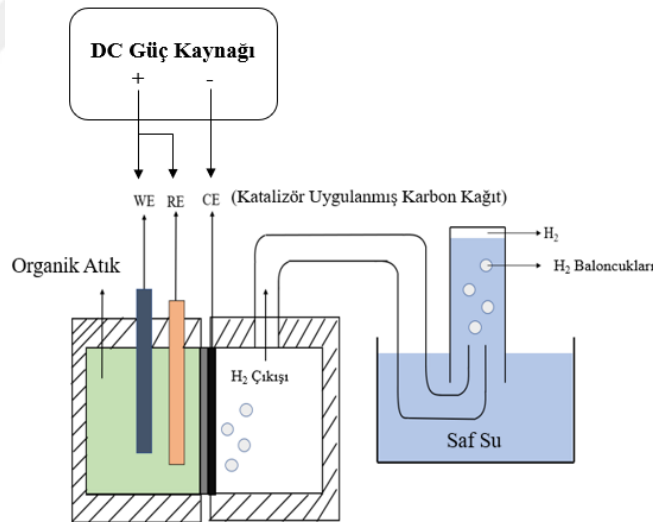
DV analizleri, AC destekli PAS'ın elektrokimyasal analizinde elektrot ve elektrolitin elektro katalitik aktivitesini ölçmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada DV analizleri Ag/AgCl (3M doymuş KCL) referans elektrotuna karşı -0.2 V ile 1.2 V değerleri arasında, 10mVs^{-1} tarama hızıyla ve 10 döngü olarak gerçekleştirilmiştir.

LKV analizleri, belirlenen voltaj değerleri arasında AC desteğinin PAS'ın iyonik iletkenliği üzerinde bir etkisi olup olmadığını analiz etmek ve AC desteğinin PAS'da bulunan elektronların transferine olan etkilerini gözlemlemek için kullanılmıştır. Bu çalışmada, LKV analizleri Ag/AgCl (3M doymuş KCL) referans elektrotuna karşı -0,2 V ile 2 V değerleri arasında, 10 mVs^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada EIS analizleri ise AC desteğinin direnç üzerindeki etkilerinin irdelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. EIS analizleri Ag/AgCl (3M doymuş KCL) referans elektrotuna karşı, -0.5 mV açık devre potansiyeli (OCP) değerinde, 10 mV adımlama ve 100 kHz ile 1 mHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.6. Hidrojen Üretim Ölçümleri

Hidrojen üretim hacmini zamana göre ölçmek için bir Torricelli deney düzeneği kurulmuştur. Deney düzeneğinde DC güç kaynağı, MEH, bir hortum ve bir mezür kullanılmıştır. Düzenek Şekil 2.4'te görülmektedir.



Şekil 2.4. Hidrojen üretim ve ölçüm düzeneği.

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi bir DC güç kaynağı harici devre ile MEH'e bağlanmış ve reaktöre 2 V uygulanmıştır. Bir süre sonra katot odasında hidrojen üretimi başlamış ve üretilen hidrojen bir hortumdan geçerek mezüre ulaşarak ve ölçüm tüpünün üst kısmında birikmiştir. Hidrojen biriktikçe, mezürde bulunan saf su seviyesi düşerek, üretilen hidrojen miktarı ölçülmüştür.

3. BÖLÜM

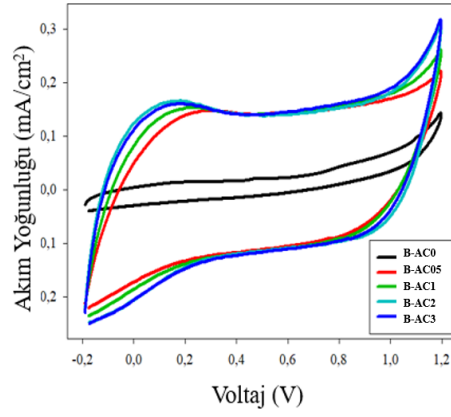
BULGULAR

3.1. Karbon Destekli Mikrobiyal Elektroliz Deneyine Ait Sonuçlar

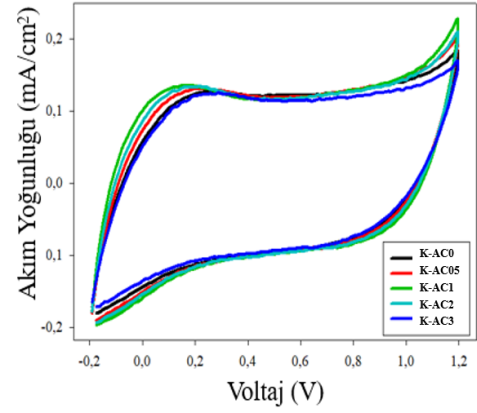
Bu bölümde tez çalışmasında yürütülen karbon destekli mikrobiyal elektrolizin ME ve hidrojen üretim performansına etkileri incelenmiştir.

3.1.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları

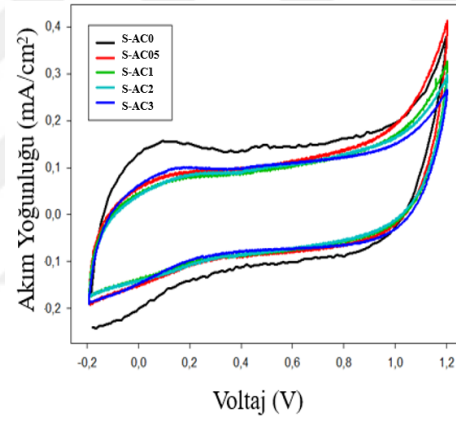
Şekil 3.1’de farklı gramlarda AC eklenmiş PAS numunelerine ait DV analizleri görülmektedir. Bu deneyde çalışma elektrotu olarak 9.53 cm² yüzey alanına sahip grafit çubuk elektrot kullanılmıştır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.1. Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait DV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

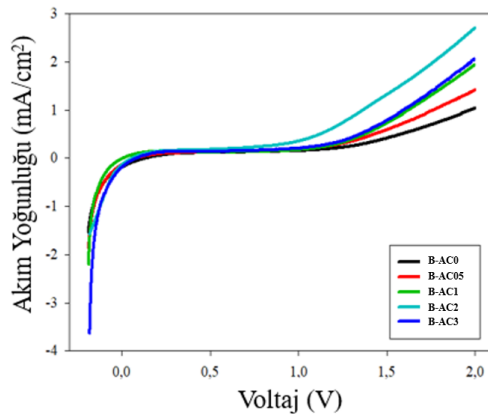
Şekil 3.1.a incelendiğinde, AC eklenmiş B-PAS'ın DV analizleri görülmektedir. AC eklenmiş B-PAS'da iyonik iletkenliğin belirgin bir biçimde arttığı görülmektedir. B-AC0 neredeyse belirgin pikler oluşmamıştır. Buna karşın, AC eklenmiş B-PAS'da hem anodik hem de katodik bölgede, özellikle 0 V ve 1 V değerlerinde belirgin piklerin olduğu görülmektedir. B-AC2 ve B-AC3 PAS'ın 1.2 V değerinde en yüksek akım yoğunluğu değerini (yaklaşık olarak $0,35 \text{ mA/cm}^2$) verdiği görülmektedir. Şekil 3.1.a daha detaylı incelendiğinde ise B-AC2 ve B-AC3 neredeyse aynı eğrileri verdiği ancak 2 gr AC ekli B-PAS'ın 0 V ve 1 V değerlerinde daha belirgin pikler verdiği görülebilmektedir.

Şekil 3.1.b’de AC ekli K-PAS için DV ölçümleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1 gr AC ekli K-PAS, 1.2 V değerinde, diğer AC ekli K-PAS’lara göre en yüksek akım yoğunluğu değerini (yaklaşık olarak $0,25 \text{ mA/cm}^2$) vermiştir. Buna ek olarak, 0 V ve 1 V değerlerinde belirgin piklerin verildiği görülmektedir. Şekil 3.1.c incelendiğinde AC ekli S-PAS için DV ölçümleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1.2 V değerinde AC eklenmemiş ve 0.5 gr AC eklenmiş S-PAS numunelerinin birbirlerine yakın akım yoğunluğu değeri verdikleri görülmektedir. Ancak S-AC0 PAS için 0 V, 0.5 V ve 1 V değerlerinde belirgin piklerin oluştuğu görülmektedir.

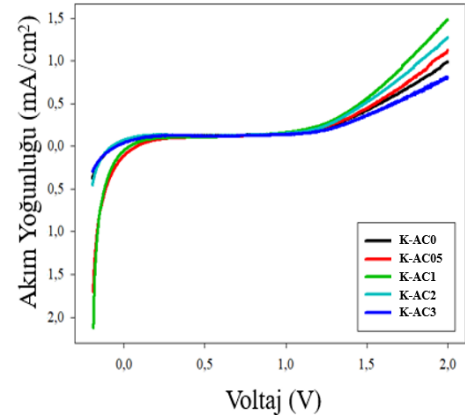
Şekil 3.1.c incelendiğinde AC ekli S-PAS için DV ölçümleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde, 1.2 V değerinde AC eklenmemiş ve 0.5 gr AC eklenmiş S-PAS numunelerinin birbirlerine yakın akım yoğunluğu değeri verdikleri görülmektedir. Ancak S-AC0 PAS için 0 V, 0.5 V ve 1 V değerlerinde belirgin piklerin oluştuğu görülmektedir.

Yapılan DV analizleri sonucunda, farklı PAS’ların farklı karakteristikte eğriler verdiği görülmektedir. Bunun sebebi ise daha önceden de bahsedildiği üzere, peynir sularının organik içeriklerinin farklı oranlarda olması ile tekrar açıklanabilir. Buna ek olarak, AC eklentisinin PAS’ın iyonik iletkenliğinde ve elektroliz işlemi boyunca meydana gelen redoks tepkimeleri üzerinde etkileri olduğu söylenebilir.

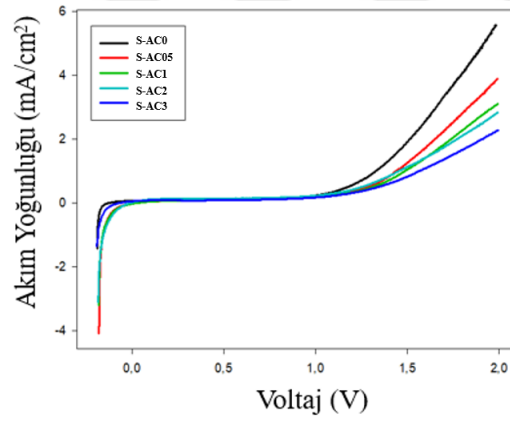
Şekil 3.2 incelendiğinde, AC eklenmiş farklı PAS’lara ait LKV analizlerinin sonucu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

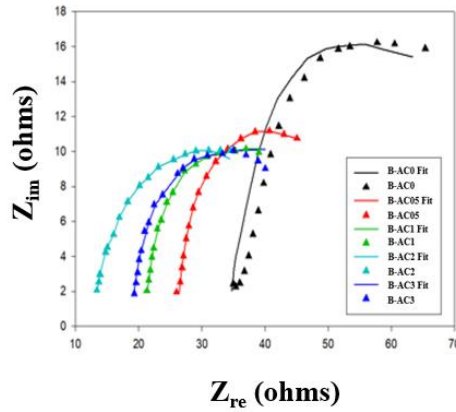
Şekil 3.2. Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait LKV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

Şekil 3.2’de çalışmaya ait LKV ölçüm grafikleri verilmiştir. Şekil 3.2.a incelendiğinde, belirlenen gramlarda eklenen AC’nin B-PAS’ın iyonik iletkenliğini artırdığı görülmektedir. Buna ek olarak, B-AC2 PAS’ın 2V değerinde yaklaşık 3 mA/cm² ile en yüksek akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. Şekil 3.2.b incelendiğinde, belirlenen gramlarda eklenen AC’nin K-PAS numunesinin iyonik iletkenliğini 3 grama kadar artırdığı görülmektedir. 3 gr eklenen AC’nin en yüksek direnci oluşturduğu ve buna bağlı olarak en düşük akım yoğunluğu değerini verdiği söylenebilir. Buna ek olarak, en yüksek akım yoğunluğu yaklaşık 1.5 mA/cm² değeriyle K-AC1 PAS ile elde edilmiştir.

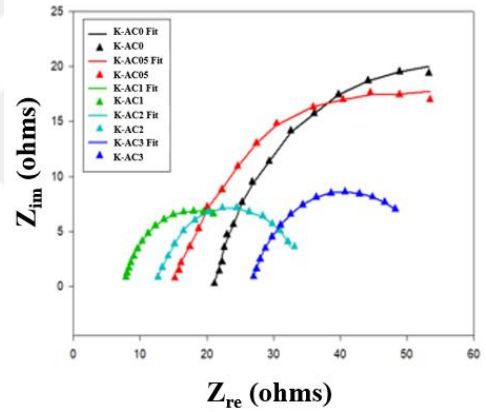
Şekil 3.2.c incelendiğinde, belirlenen gramlarda eklenen AC’nin S-PAS numunesinin iyonik iletkenliğini artırmayıp, azalttığı görülmüştür. Grafik incelendiğinde en yüksek

akım yoğunluğunun yaklaşık 6 mA/cm^2 değeriyle S-AC0 PAS ile elde edildiği görülmektedir. Yapılan LKV analizleri sonucunda, farklı PAS'ların farklı organik içeriklerinden ötürü farklı iyonik iletkenliğe sahip oldukları görülmektedir. Buna ek olarak, yapılan LKV analizleri PAS'ların iyonik iletkenliklerinin farkı hakkında da genel bir bilgi vermiştir. LKV sonuçlarına göre, AC eklenmemiş PAS'ların iyonik iletkenliği büyükten küçüğe salamura, kaşar ve B-PAS şeklinde sıralanabilir. Karbonun iyi bir iletken olması nedeniyle, AC eklentisinin B-PAS'da ve K-PAS'da iyonik iletkenliği artırdığı ifade edilebilir.

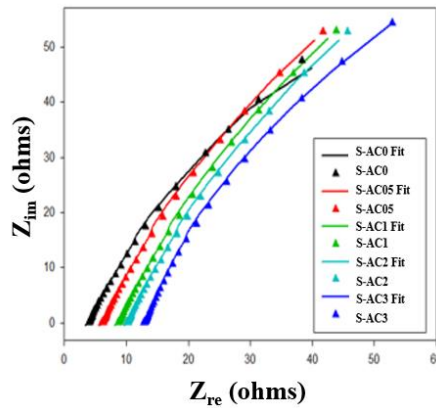
Şekil 3.3'te farklı gramlarda AC eklenmiş farklı çeşit PAS'lara ait Nyquist grafikleri görülmektedir.



(a)



(b)

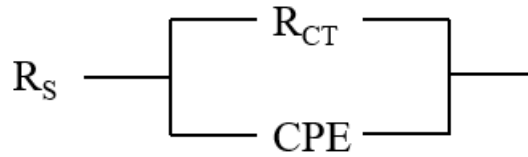


(c)

Şekil 3.3. Farklı gramlarda AC eklenmiş üç farklı çeşit PAS numunesine ait EIS ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

Şekil 3.3.a'da görüldüğü üzere B-AC2 PAS, en düşük direnç değerini göstermiştir. Şekil 3.3.b incelendiğinde K-AC1 PAS, en düşük direnç değerini göstermiştir. Şekil 3.3.c incelendiğinde, S-AC0 en düşük direnç değerini gösterdiği görülmektedir.

Şekil 3.3'te farklı PAS'ların EIS analizinde farklı tepkiler verdiği görülmektedir. Buna ek olarak, yapılan EIS analizleri, AC eklenmiş PAS'ların dirençlerinde meydana gelen değişiklik hakkında bilgi vermiştir. EIS sonuçlarına göre, S-PAS hariç AC eklenmiş PAS'ların dirençlerinde düşüş meydana gelmiştir. Bu sonuç, PAS'ların farklı oranlarda organik içeriğe sahip olması ile açıklanabilir. Nyquist grafikleri ışığında, en düşük direnç değerini veren AC ekli PAS'lara ait eşdeğer devre çizilmiştir. R_S , elektrolit ile elektrot arasındaki solüsyon direncini, R_{CT} çalışma elektrotu ile elektrolit ara yüzünde meydana gelen yük transferinden kaynaklanan direnci, CPE ise devredeki zaman sabiti elemanlarını temsil etmektedir. Şekil 3.4'te Nyquist grafikleri sonucu ortaya çıkan eşdeğer devre görülmektedir.



Şekil 3.4. EIS analizleri sonucunda elde edilen eşdeğer devre.

Tablo 3.1, PAS'lara ait eşdeğer devreye göre oluşturulmuş ve fit parametreleri yardımıyla PAS'lara eklenen farklı gramlarda AC tozlarının, elektrolit direnci üzerindeki etkileri sayısal olarak gösterilmiştir. Eşdeğer devredeki zaman sabiti elemanı, HER ile ilgilidir [157]. Ayrıca N değeri, CPE elemanının devrede nasıl davrandığını anlamak için önemli bir belirteçtir. N değerinin 1'den küçük olması, CPE elemanının ideal kapasitör olarak davrandığını belirtir.

Tablo 3.1. AC eklenmiş PAS'lara ait fit parametreleri.

Elektrolit	R_s Ω	CPE $s^n \Omega^{-1}$	N	R_{CT} Ω
B-AC0	3.492E+1	1.205E-1	0.86	5.616E+1
B-AC2	1.272E+1	1.573E-1	0.83	3.421E+1
K-AC0	2.252E+1	1.205E-1	0.86	5.616E+1
K-AC1	7.292E+0	1.505E-1	0.85	1.973E+1
K-AC3	2.526E+1	1.321E-1	0.79	2.952E+1
S-AC0	3.983E+0	3.993E-2	0.77	1.867E+2
S-AC3	1.253E+0	3.627E-2	0.76	2.907E+2

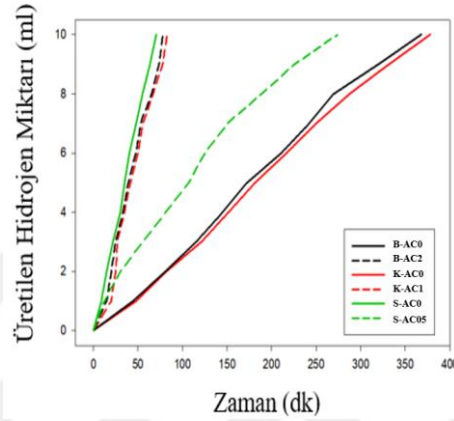
Tablo 3.1 B-PAS için incelendiğinde, ilk olarak iki elektrolitin solüsyon direnci arasındaki fark göze çarpmaktadır. B-AC0 PAS 3.492E+01 Ω R_s değerine sahipken, 2 gr AC eklenmiş PAS için bu değer 1.272E+01 Ω olarak hesaplanmıştır. Yani 2 gr AC ekli B-PAS numunesinde solüsyon direnci yaklaşık olarak %63 azalmıştır. Aynı şekilde iki elektrolitin R_{CT} değerleri karşılaştırıldığında, B-AC2 PAS %39 daha az direnç göstermiştir. Buna ek olarak, CPE değerlerinde büyük farklar meydana gelmediği görülmüştür.

Tablo 3.1 K-PAS için incelendiğinde, K-AC0'de R_s değeri 2.526E+01 Ω çıkarken, K-AC1'de 7.292E+00 Ω değerini vermiştir. Yani K-AC1'de solüsyon direnci değeri %71 azalmıştır. Aynı şekilde R_{CT} değeri incelendiğinde, K-AC0'de bu değer 5.616E+01 Ω çıkarken, K-AC1'de 1.973E+01 Ω olarak hesaplanmıştır. K-AC1'de R_{CT} direnç değeri yaklaşık olarak %65 azalmıştır. Buna ek olarak, CPE değerleri arasında ise çok büyük farklar görülmemiştir.

Tablo 3.1 S-PAS için incelendiğinde, en düşük direnç değerleri R_s için 3.983E+00 Ω , R_{CT} için 1.867E+02 Ω olarak S-AC0 PAS ile elde edilmiştir. En yüksek direnç değerleri ise, S-AC3 PAS ile elde edilmiştir. Bu nedenle, AC eklentisinin S-PAS elektrolitinde direnç azaltıcı bir etki yaratmadığı söylenebilir.

3.1.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri

LKV analizleri incelendiğinde, 2 V’da numuneler arasındaki akım yoğunluğu değerleri farklarının açık olduğu görülmektedir, bu nedenle hidrojen üretmek için reaktöre 2 V uygulanmıştır. AC eklenmiş PAS numunelerinin hidrojen üretim hızlarını incelemek amacıyla 10 ml hidrojen üretmek için gereken süre ölçülmüştür. Şekil 3.5, farklı PAS örneklerinin hidrojen üretim hızını göstermektedir.



Şekil 3.5. AC ekli PAS numunelerinin 10 ml hidrojen üretmeleri için geçen zaman.

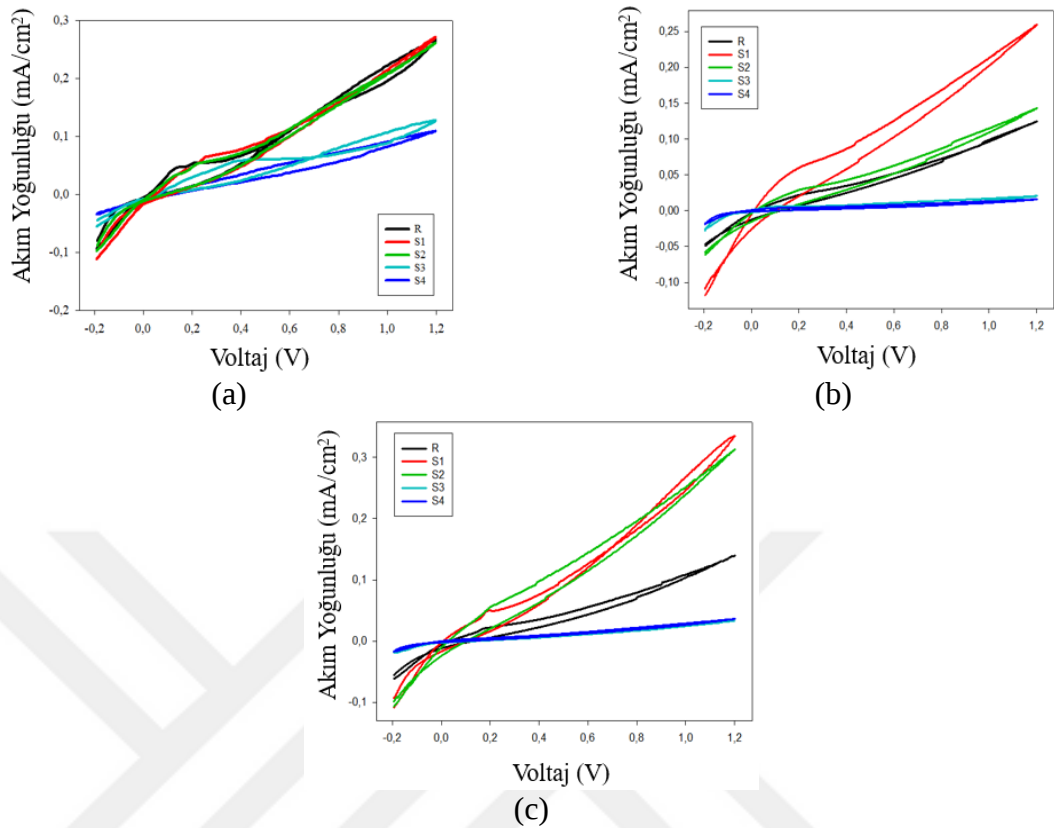
Şekil 3.5’te de görülebileceği gibi, S-AC0’den en kısa sürede (70 dk.) ve K-AC0’den en uzun sürede (378 dk.) 10 ml hidrojen üretilmiştir. Ayrıca, B-AC0 numunesinin hidrojen üretim süresi K-AC0 ile benzerdir. B-PAS ve K-PAS numunelerinin hidrojen üretim hızları AC desteğiyle artmış, ancak S-PAS için üretim hızı düşmüştür.

3.2. 3D Elektrotlara Ait Deneysel Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, 3D olarak tasarlanmış ve EU ile bastırılmış elektrotlara ait elektrokimyasal test sonuçları ve bu elektrotların hidrojen üretim performansları incelenmiştir.

3.2.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Çalışmada farklı geometrilere sahip elektrotlar, farklı peynir sularında elektrokimyasal testlere tabi tutularak hem geometri faktörü hem de elektrolitin organik içerik faktörü aynı anda incelenmiştir. Şekil 3.6’da farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların, farklı PAS elektrolitlerinde alınan DV ölçümleri görülmektedir.



Şekil 3.6. Farklı geometrilerde bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait DV analizleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

Şekil 3.6.a'da görülen B-PAS'a ait DV analizlerinde R, S1 ve S2 elektrotları 1.2 V'da neredeyse aynı akım yoğunluğu değerini (0.267 mA/cm^2) vermişlerdir. Ancak R, 0.1, 0.8 ile 1V değerleri arasında pozitif ve negatif bölgelerde belirgin pikler vermiştir. S3 ve S4 elektrotları 1.2 V'da sırasıyla en düşük akım yoğunluğu değerini vermiştir. Buna ek olarak, S2 yaklaşık 0.4 V'da belirgin bir pik vermiştir.

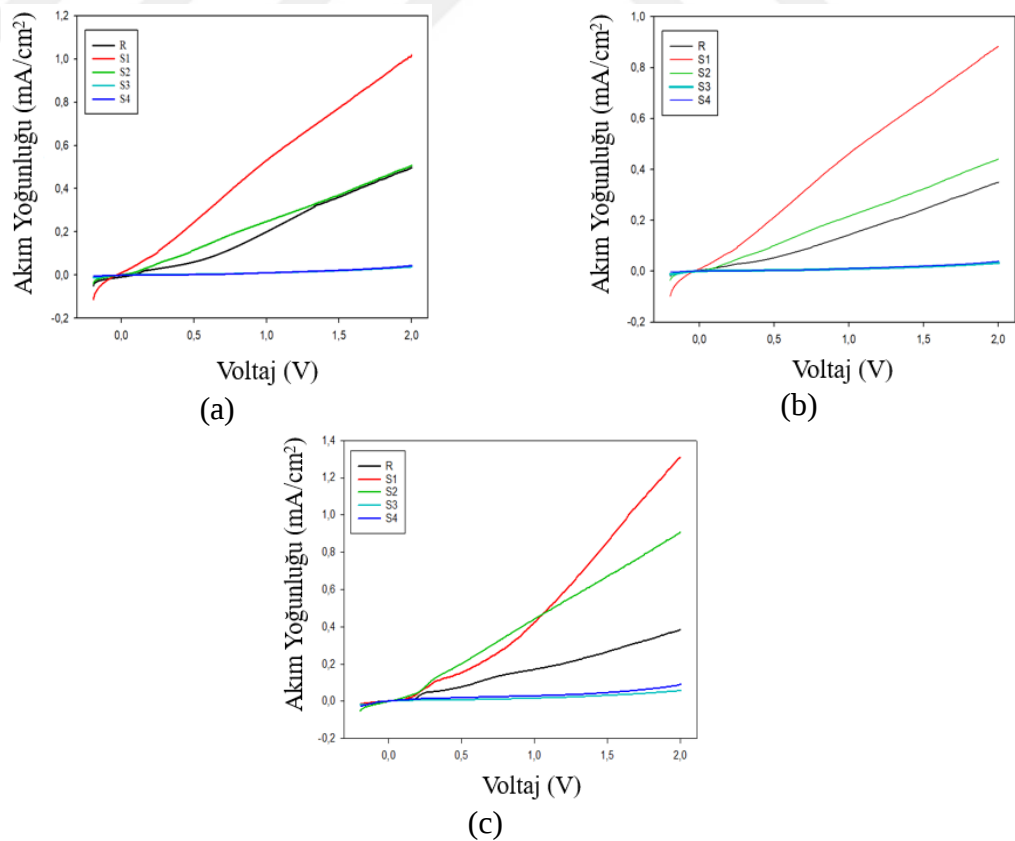
Şekil 3.6.b incelendiğinde, K-PAS'da test edilen elektrotlara ait DV analizleri görülmektedir. S1 yaklaşık 0.260 mA/cm^2 değeri ile en yüksek akım yoğunluğu değerini vermiştir. Buna ek olarak, S1 elektrotu 0 V ile 0.2 V arasında belirgin bir pik vermiştir. 1.2 V'da akım yoğunlukları büyükten küçüğe S2 (0.142 mA/cm^2), R (0.125 mA/cm^2), S3 (0.0205 mA/cm^2) ve S4 (0.0158 mA/cm^2) şeklinde sıralanabilir. S2 ve R elektrotları da 0 V ile 0.2 V arasında küçük pikler vermişlerdir. S3 ve S4 elektrotları neredeyse aynı eğrileri çizerek aynı akım yoğunlukları değerini ve pikleri vermişlerdir.

Şekil 3.6.c'de S-PAS elektrolitinde test edilmiş farklı elektrotlara ait DV analizleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde elektrotların 1.2 V'da çektikleri akım yoğunlukları

büyükten küçüğe S1, S2, R, S4, S3 şeklinde sıralanabilir. Grafik sayısal olarak incelendiğinde, elektrotların çıktıkları akım yoğunlukları 0.335, 0.313, 0.0139, 0.00362 ve 0.00342 mA/cm² şeklinde sıralanabilir. S3 ve S4 elektrotları neredeyse aynı akım yoğunluğu değerini vermesine karşın, S4 küçük bir farkla daha çok akım yoğunluğu değerine sahiptir. Buna ek olarak, S1 elektrotu 0.2 V'da ve 0.8 V ile 1.2 V arasında belirgin pikler vermiştir. S2 elektrotu ise 0.2 V ile 0.8 V değerleri arasında belirgin bir pik vermiştir. R, 0.2 V değerinde küçük bir pik verirken, S4 ve S3 elektrotları neredeyse aynı eğrileri çizmiş ve hiç pik vermemiştir.

Elektrotların aynı materyalden üretilmelerine rağmen, farklı geometri ve elektrolitlerde farklı akım yoğunlukları değeri ve pikler vermişlerdir. DV analizleri sonucunda, geometri faktörünün ve elektrolit içeriğinin DV analizleri üzerinde etkili olduğundan söz edilebilir.

Şekil 3.7'te farklı geometrilerde bastırılmış 3D elektrotların, farklı PAS elektrolitlerinde alınan LKV ölçümleri görülmektedir.



Şekil 3.7. Farklı geometrilerde bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait LKV analizleri; (a) B-PAS; (b) K-PAS; (c) S-PAS.

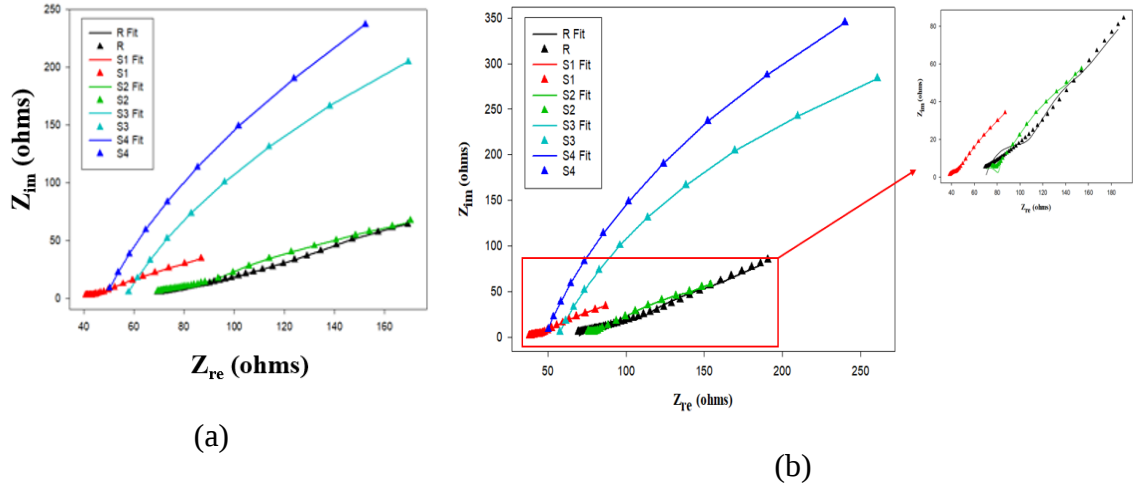
Şekil 3.7.a incelendiğinde, B-PAS’da alınan LKV ölçümlerinde 2 V değerinde S1 elektrotu en yüksek akım yoğunluğu değerini (1.47 mA/cm^2) veren elektrot olmuştur. R ve S2 elektrotları ise yaklaşık olarak 1.3 V’dan itibaren aynı eğrileri ve akım yoğunluğu değerini (1.12 mA/cm^2) vermişlerdir. Ancak 0.4 V ile 1.3 V değerleri arasında farklı ve belirgin eğriler çizmişlerdir. En düşük akım yoğunluklarını veren elektrotlar ise sırasıyla S3 (0.79 mA/cm^2) ve S4 (0.336 mA/cm^2) elektrotları olmuştur.

Şekil 3.7.b’de K-PAS’da elektrokimyasal olarak analiz edilen 3D elektrotlara ait LKV grafiği görülmektedir. Elektrotların 2 V’da çektikleri akım yoğunlukları değeri büyükten küçüğe S1 (0.88 mA/cm^2), S2 (0.44 mA/cm^2), R (0.34 mA/cm^2), S4 (0.0388 mA/cm^2) ve S3 (0.033 mA/cm^2) şeklinde sıralanabilir. Buna ek olarak, S3 ve S4 2 V’da neredeyse aynı akım yoğunluğu değerlerini vermiştir.

Şekil 3.7.c’de S-PAS’da elektrokimyasal olarak analiz edilen 3D elektrotlara ait LKV grafiği görülmektedir. S1 elektrotu 2 V’da 1.30 mA/cm^2 ile en yüksek akım yoğunluğu değerini vermiştir. Diğer elektrotların 2 V’da verdikleri akım yoğunlukları ise büyükten küçüğe S2 (0.9 mA/cm^2), R (0.38 mA/cm^2), S4 (0.092 mA/cm^2) ve S3 (0.055 mA/cm^2) şeklinde sıralanabilir.

LKV analizleri incelendiğinde, elektrotların farklı PAS numunelerinde farklı eğriler verdikleri görülmektedir. Bu da elektrolitin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak, DV ve LKV grafiklerinden görüldüğü üzere, spiralın devir sayısı arttıkça elektrotların belirlenen sınır V değerlerinde çektikleri akım yoğunluğu azalmaktadır. Bunun sebebi, devir sayısı arttıkça elektrotlarda bulunan boşluklar arasında organik atığın birikmesi, elektroliz işlemi sırasında elektrot üzerinde oluşan baloncukların spiraller arasında birikmesi veya 3D bastırma işlemi sırasında elektrotta bulunan grafen miktarının çokluğu ya da azlığı olabilir.

Şekil 3.8’te farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların, farklı PAS elektrolitlerinde EIS analizleri verilmiştir.



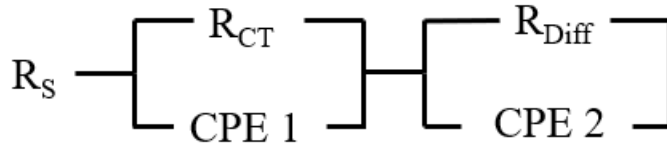
Şekil 3.8. Farklı geometrilere bastırılmış 3D elektrotların farklı PAS numunelerine ait EIS analizleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS

Şekil 3.8’te verilen EIS grafikleri yardımıyla elektrotlara ait Nyquist grafikleri okunabilir. Şekil 3.8.a incelendiğinde, B-PAS numunesinde en düşük direnç değerini veren elektrotun S1 (126.31Ω) olduğu görülmektedir. S2, R, S3 ve S4 elektrotları için sırayla direnç değerleri 163.07Ω , 174.16Ω , 266.08Ω , 280.37Ω şeklindedir.

Şekil 3.8.b’de K-PAS’da yapılan EIS analizine ait grafik görülmektedir. Elektrotların dirençleri küçükten büyüğe S1 (93.32Ω) < S2 (164.34Ω) < R (208.63Ω) < S3 (385.11Ω) < S4 (420.07Ω) şeklinde sıralanabilir.

Şekil 3.8.c’de S-PAS’da yapılan EIS analizine ait grafik görülmektedir. Şekil 3.8.c incelendiğinde elektrotların gösterdikleri dirençler küçükten büyüğe S1 (92.76 Ω) < S2 (93.82 Ω) < R (129.63 Ω) < S3 (303.25 Ω) < S4 (313.98 Ω) şeklinde sıralanabilir.

Şekil 3.8’te görüldüğü üzere, aynı elektrotlar farklı elektrolitlerde farklı şekillerde tepki vermektedir. Bu da organik atığın içeriğinin elektrokimyasal analiz üzerinde etkili olduğunu açıkça ortaya koymuştur. Buna ek olarak, aynı elektrotun B-PAS, K-PAS ve S-PAS numunelerinde verdikleri direnç değerleri de farklıdır, bu da çalışmayı destekler niteliktedir. Ayrıca, EIS grafikleri DV ve LKV grafikleriyle beraber incelendiğinde, analizlerin birbirleriyle uyumlu oldukları da görülmektedir. EIS analizleri sonucunda elde Nyquist grafikleri yardımıyla elektrot ve elektrolit arasındaki eşdeğer devre, fit parametreleri kullanılarak çizdirilebilir. Iviu soft programı yardımıyla elde edilmiş fit parametreleri yardımıyla çizdirilen eşdeğer devre Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Nyquist grafikleri sonucu elde edilen eşdeğer devre.

R_s , R_{CT} , R_{Diff} ve CPE sırasıyla solüsyon direncini, yük transfer direncini, iyon difüzyon direncini ve sabit faz elemanını temsil etmektedir. Tablo 3.2, 3D olarak bastırılmış elektrotların B-PAS, K-PAS ve S-PAS numunelerinde gösterdikleri direnç değerlerinin fit parametrelerinin hesaplanması sonucu oluşturulmuştur. Fit parametreleri, devrede gerçekleşen hidrojen oluşum reaksiyonlarını anlayabilmek adına önemlidir. Eşdeğer devrede bulunan N değeri, CPE zaman sabiti elemanının devrede nasıl davrandığını anlamak için önemli bir belirteçtir. N değerinin 1’den küçük olması, CPE’nin eşdeğer devrede ideal kapasitör olarak davrandığını belirtmektedir.

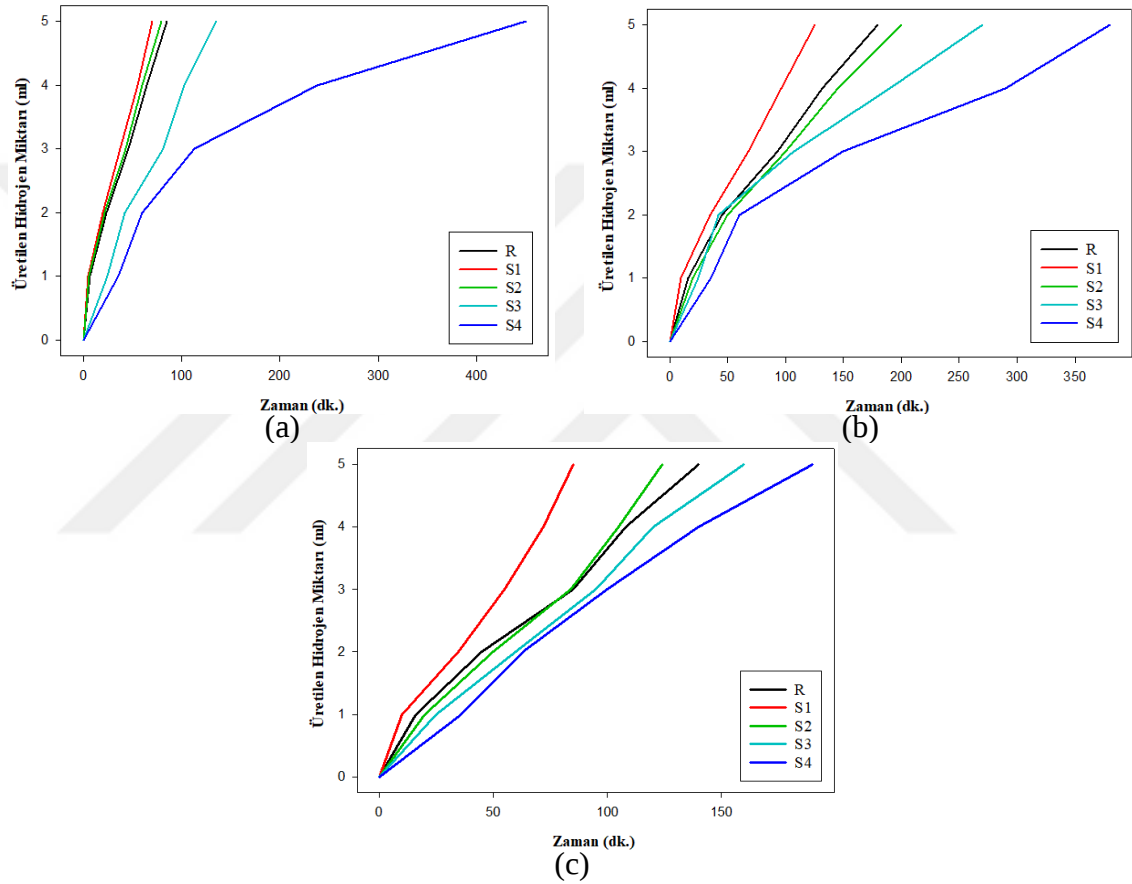
Tablo 3.2. 3D elektrotlara ait fit parametreleri.

Elektrolit	Elektrot	R_s Ω	CPE 1 $s^n \Omega^{-1}$	N1	R_{CT} Ω	CPE 2 $s^n \Omega^{-1}$	N2	R_{Diff} Ω
B-PAS	R	50.55	4.021E-7	0.81	172.1	1.458E+0	0.98	0.34
	S1	31.86	4.098E-7	0.80	155.3	1.834E-3	0.75	15.03
	S2	38.73	4.373E-7	0.80	171.5	2.139E-6	0.93	36.48
	S3	86.86	4.403E-7	0.82	214.0	1.693E-2	0.86	43.85
	S4	90.02	4.542E-7	0.82	211.7	3.798E-3	0.81	77.52
K-PAS	R	69.83	1.153E-2	0.82	159.8	1.334E-3	0.75	29.03
	S1	37.47	2.685E-2	0.88	65.75	3.588E-3	0.70	7.65
	S2	65.35	2.687E-4	0.70	157.8	1.543E-2	0.85	22.85
	S3	76.24	2.516E-6	1.09	433.8	1.332	0.99	17.57
	S4	66.47	2.753E-1	1.07	1.136E+6	2.439E-6	1.08	454.8
S-PAS	R	42.39E	1.660E-3	0.70	49.60	1.478E-2	0.84	107.5
	S1	31.97	2.359E-2	0.77	14.76	5.920E-4	0.77	7.91
	S2	54.26	3.486E-2	0.90	59.41	1.235E-3	0.75	118.6
	S3	103.4	4.700E-1	1.08	12.66	2.685E-6	1.09	271.3
	S4	88.40	2.933E+0	1.03	2.391E+4	2.455E-6	1.10	372.3

Tablo 3.2’de verilen direnç değerleri B-PAS için incelendiğinde, S1’in R_s , R_{CT} ve R_{Diff} direnç değerlerinin diğer elektrotlar arasında en küçük olduğu görülmektedir. Ek olarak, B-PAS’da N değeri $N < 1$ olduğu için, devrede bulunan CPE elemanları ideal kapasitör olarak davranmıştır. Tablo 3.2 K-PAS için incelendiğine, elde edilen fit parametreleri ışığında S1 elektrotunun en düşük dirençleri gösterdiği görülmektedir. CPE 1 elemanı S1, S2 ve R elektrotlarında $N < 1$ olduğu için ideal kapasitör olarak davranmıştır. Ancak S3 ve S4 elektrotlarında $N > 1$ olduğu için direnç elemanı olarak davranmıştır. Aynı durum S4 elektrotunun CPE 2 elemanı için de söylenebilir. Fit parametreleri S-PAS için incelendiğinde, S1 elektrotunun en düşük direnç değerlerini verdiği görülebilir. Buna ek olarak, CPE 1 ve CPE 2 elemanları R, S1 ve S2 için ideal kapasitör ($N < 1$), S3 ve S4 için direnç ($N > 1$) olarak davranmıştır.

3.2.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri

Farklı geometrilerde bastırılan 3D elektrotların farklı elektrokimyasal özellikleri olduğu yapılan elektrokimyasal analizler sonucu ortaya konulmuştur. Farklı elektrokimyasal özelliklere sahip elektrotların yine farklı oranlarda hidrojen üretimi gerçekleştirmeleri de beklenmektedir. Şekil 3.10'de farklı geometrilerde bastırılmış elektrotların 5 ml hidrojen üretimi için gerek duydukları zaman grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.10. 3D elektrotlara ait hidrojen üretim hızları.

Şekil 3.10 incelendiğinde, çubuk şeklinde bastırılan elektrotun, 5 ml hidrojeni B-PAS'dan yaklaşık 85 dakikada, K-PAS'dan 380 dakikada, S-PAS'dan ise 340 dakikada üretebildiği görülmektedir. Tablo 3.3 incelendiğinde, S1 elektrotu ile 5 ml hidrojen B-PAS'dan 70 dakikada, S-PAS'dan 85 dakikada, K-PAS'dan ise 120 dakikada üretilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde ise S2 elektrotunun 5 ml hidrojeni B-PAS'dan yaklaşık 80 dakikada, S-PAS'dan 110 dakikada, K-PAS'dan ise 270 dakikada ürettiği gözlemlenmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde S3 elektrotu ile farklı PAS'lardan 5 ml hidrojen üretmek için geçen sürenin birbirine yakın olduğu söylenebilir. S3 elektrotu ile 5 ml hidrojen B-PAS'dan 135 dakikada, K-PAS'dan 180 dakikada S-PAS'dan ise

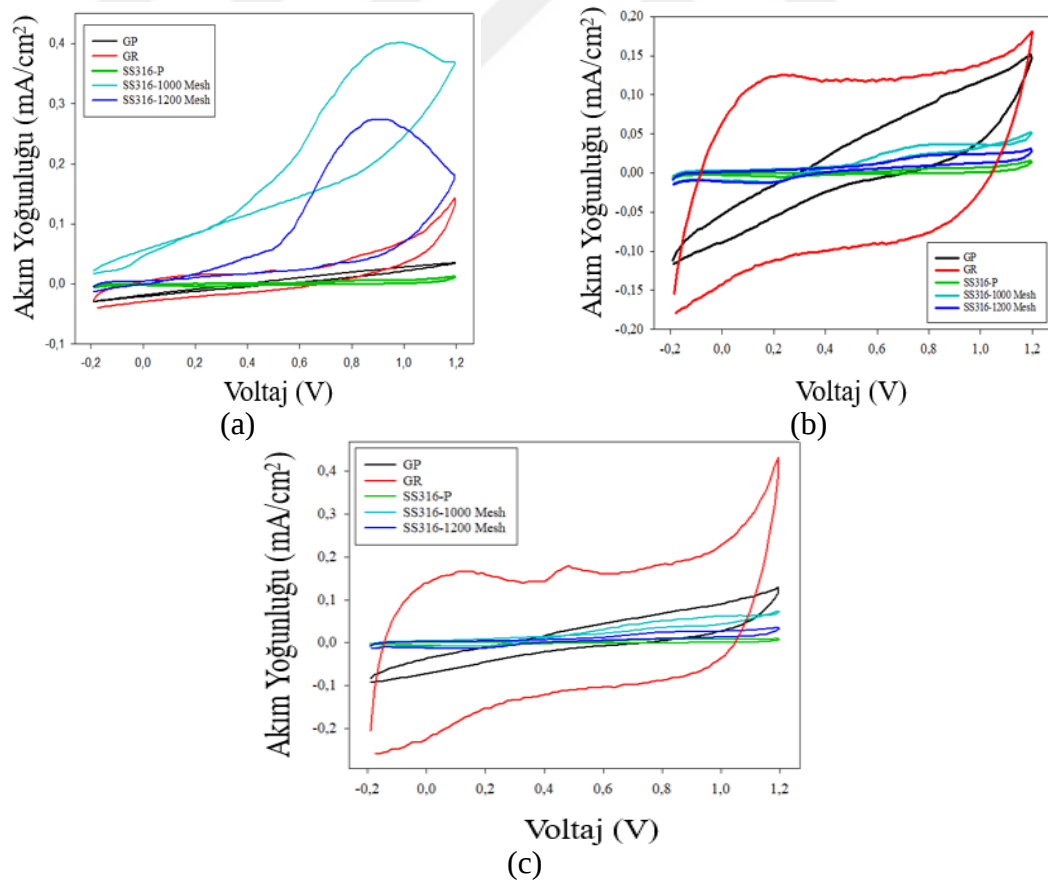
yaklaşık olarak 190 dakikada üretilmiştir. Şekil 3.10'a göre S4 elektrotu ile 5 ml hidrojen B-PAS'dan 450 dakikada, K-PAS'dan 250 dakikada ve S-PAS'dan 160 dakikada üretilmiştir. Elektrotların hidrojen üretim süreleri incelendiğinde hidrojen üretim hızları $S1 < S2 < R < S3 < S4$ olarak sıralanabilir. Hidrojen üretim ölçümleri yapılan diğer elektrokimyasal analizlerle kıyaslandığında, ölçümler arasında bir tutarlılığın olduğu görülmektedir.

3.3. Farklı Anot Elektrotlarına Ait Sonuçlar

Tezin bu bölümünde farklı geometrilerdeki grafit ve SS elektrotları kullanılmış ve bu elektrotların hem elektrokimyasal performansları hem de hidrojen üretim performansları incelenmiştir.

3.3.1. Elektrokimyasal Test Sonuçları

Şekil 3.11'de üç farklı PAS numunesinde anot olarak kullanılan beş farklı elektrota ait DV ölçümleri görülmektedir.



Şekil 3.11. Farklı PAS'larda test edilmiş farklı elektrotlara ait DV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

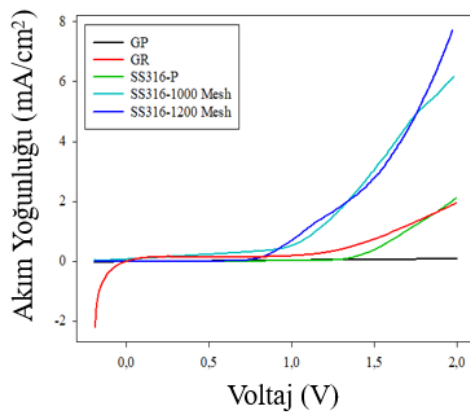
Şekil 3.11.a incelendiğinde B-PAS'a ait DV grafiği görülmektedir. SS316-1000 Mesh elektrot-0.2 V ve 1.2 V değerinde en yüksek akım yoğunluğu değerini verirken, -0.1 V, 0.6 V, 0.9 V değerlerinde gözle görülür pikler vermiştir. SS316-1200 Mesh elektrot 1.2 V değerinde ikinci en yüksek akım yoğunluğu değerini ve 0.5 V ve 0.9 V ve 1 V değerlerinde en belirgin piklerini vermiştir. Üçüncü en yüksek akım yoğunluğu değerini veren elektrot ise GR olmuştur. GR 0 V, 1 V ve 1.2 V değerlerinde belirgin pikler vermiştir. GP ve SS316-P 1.2 V'da sırasıyla en düşük akım yoğunluğunu çekmişlerdir. Buna ek olarak, GP ve SS316-P elektrotlarında belirgin pikler görülmemektedir.

Şekil 3.11.b incelendiğinde K-PAS'a ait DV grafiği görülmektedir. GR 1.2 V değerinde en yüksek akım yoğunluğu değerini ve 0 V ve 1 V'da belirgin pikler vermiştir. GP ise ikinci 1.2 V'da en yüksek akım yoğunluğu değerini veren elektrot olmuştur. GP, 0.1 V ve 0.9 V'da kısmen daha belirgin pikler vermiştir. Büyükten küçüğe sırasıyla SS316-1000 Mesh, SS316-1200 Mesh ve SS316-P üçüncü, dördüncü ve beşinci en yüksek akım yoğunluğu değerini veren elektrotlar olmuştur. Buna ek olarak, SS316-1000 Mesh ve SS316-1200 Mesh 0.2 V ve 0.8 V'da belirgin pikler vermişlerdir. SS316-P'de ise pikler belirsizdir.

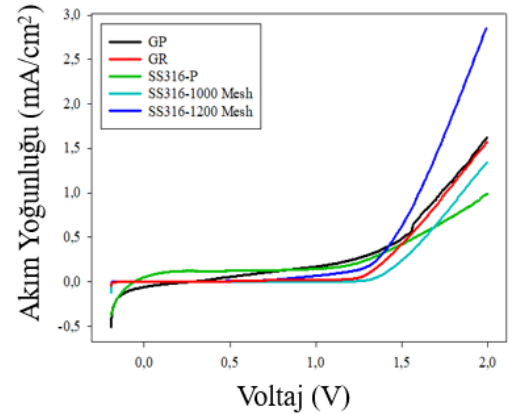
Şekil 3.11.c'de S-PAS'a ait DV grafiği görülmektedir. 1.2 V değerinde elektrotların verdiği akım yoğunlukları büyükten küçüğe sırasıyla GR, GP, SS316-1000 Mesh, SS316-1200 Mesh ve SS316-P şeklinde sıralanabilir. GR, 0 V, 0.5 V ve 1 V değerlerinde belirgin pikler vermiştir. GP ise 0 V ve 0.9 V değerlerinde kısmen pikler vermiştir. SS316-1000 Mesh ve SS316-1200 Mesh elektrotları ise 0.1 ve 0.9 V'da küçük pikler yapmıştır. SS316-P'deki pikler ise belirsiz derecede küçüktür.

Şekil 3.11'de görülen DV grafikleri incelendiğinde, farklı PAS'ların farklı elektrotlarda farklı karakteristikte davrandıkları görülmektedir. Bunun nedeni ise elektrotların cinsi, elektrot ve elektrolit arasındaki etkileşim, elektrolitin içeriği şeklinde açıklanabilir.

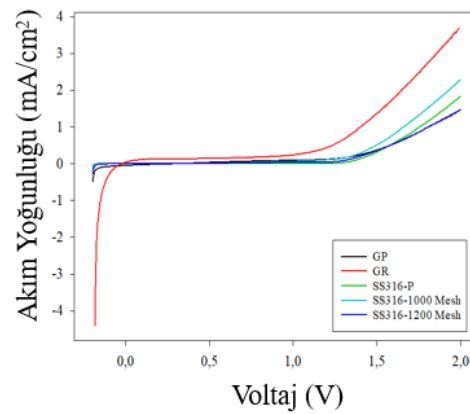
Şekil 3.12'de üç farklı PAS numunesinde anot olarak kullanılan beş farklı elektrota ait LKV ölçümleri görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.12. Farklı PAS'larda test edilmiş farklı elektrotlara ait LKV ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

Şekil 3.12.a B-PAS'a ait LKV grafiğini göstermektedir ve 2 V değerinde en yüksek akım yoğunluğu SS316-1200 Mesh elektrotunda, ikinci en yüksek akım yoğunluğu ise SS316-1000 Mesh elektrotunda elde edilmiştir. Üçüncü, dördüncü ve beşinci akım yoğunluğu değerlerini ise sırasıyla SS316-P, GR ve GP vermiştir. SS316-1200 Mesh ve SS316-1000 Mesh birçok noktada kesişerek aynı akım yoğunluklarını vermelerine rağmen 2 V değerinde SS316-1200 Mesh yaklaşık olarak 1.5 kat fazla akım yoğunluğu vermiştir. SS316-P ve GR ise yaklaşık olarak 1.9 V değerinde kesişmiş, ancak aralarında çok fark olmamasına rağmen, SS316-P 2 V'da daha yüksek akım yoğunluğu

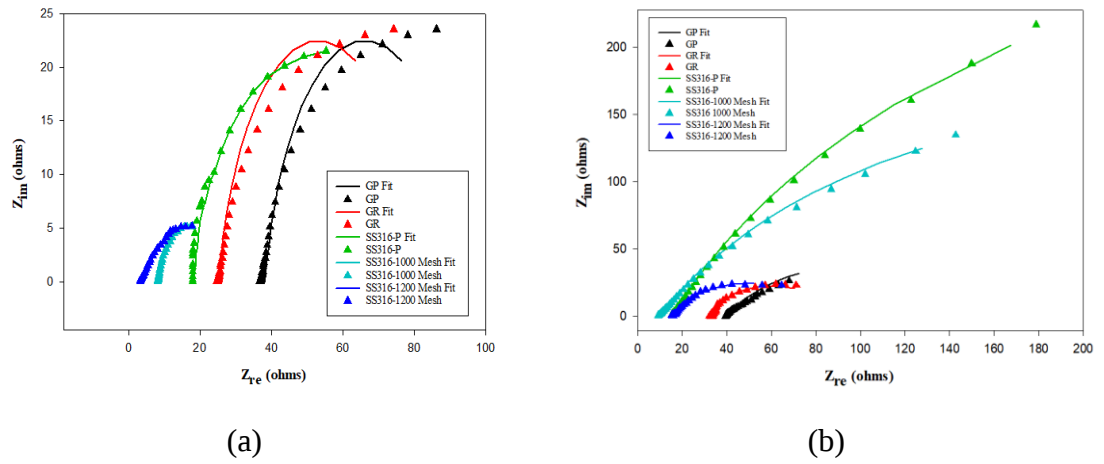
değerini vermiştir. Aynı malzemeden yapılmış elektrotlar arasında oluşan farklar, elektrotların geometrik farklarından kaynaklandığı ifade edilebilir.

Şekil 3.12.b incelendiğinde, K-PAS için LKV grafikleri görülmektedir. SS316-1200 Mesh elektrotunun K-PAS’da en yüksek akım yoğunluğu değerini verdiği görülmektedir. Daha sonra akım yoğunlukları büyükten küçüğe GP, GR, SS316-1000 Mesh ve SS316-P şeklinde sıralanabilir. GP ve GR elektrotları neredeyse aynı eğrileri çizmişlerdir. Ancak GP küçük farklarla daha yüksek akım yoğunluğu değerini vermiştir. Buna ek olarak, GP, SS316-P ve SS316-1200 Mesh elektrotları 1.4 V değerinde kesişerek neredeyse aynı akım yoğunluk değerini vermişlerdir. Elektrotlar arasındaki akım yoğunluğu farklarının aynı şekilde elektrot malzemesiyle ve geometrisiyle alakalı olduğu ifade edilebilir.

Şekil 3.12.c’de S-PAS’a ait LKV grafikleri görülmektedir. S-PAS için 2 V’da en yüksek akım yoğunluğu GR elektrotunda, ikinci en yüksek akım yoğunluğu SS316-1000 Mesh elektrotunda, üçüncü sırada ise SS316-P elektrotunda ölçülmüştür. GP ve SS-1200 Mesh elektrotları ise neredeyse aynı eğrileri ve akım yoğunluğu değerlerini vermişlerdir. Ancak -0.2V’da GP, SS316-1200 Mesh’e kıyasla daha düşük akım yoğunluğu değerini vermiştir. Geometri farklılıklarının bu sonuçları verdiği yine aynı şekilde ifade edilebilir.

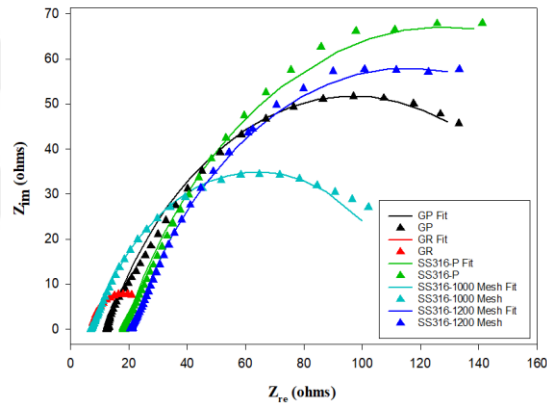
Şekil 3.12’de verilen LKV grafikleri incelendiğinde, PAS’ların farklı elektrotlarla farklı eğriler verdiği görülmektedir. PAS’ların içeriği ve elektrotların cinsi yük transferini direkt olarak etkilemekte ve Şekil 3.11’de LKV grafikleri arasındaki fark oluşmaktadır.

Şekil 3.13’te üç farklı PAS numunesinde anot olarak kullanılan beş farklı elektrota ait EIS ölçümleri görülmektedir



(a)

(b)



(c)

Şekil 3.13. Farklı PAS'lerde test edilmiş farklı elektrotlara ait EIS ölçümleri: (a) B-PAS, (b) K-PAS, (c) S-PAS.

Şekil 3.13.a'da B-PAS'a ait EIS grafikleri verilmiştir. Şekil 3.12.a incelendiğinde dirençler en küçükten büyüğe SS316-1200 Mesh, SS316-1000 Mesh, SS316-P, GR ve GP olarak sıralanabilir. SS316-1200 Mesh ve SS316-1000 Mesh yüksek frekanslarda birbirlerine yakın dirençler gösterebilir de düşük frekanslarda SS316-1200 Mesh elektrot daha düşük dirence sahiptir.

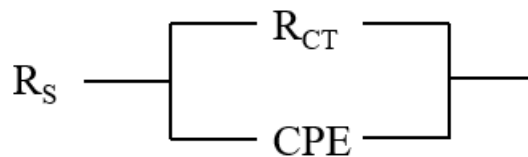
Şekil 3.13.b'de K-PAS'a ait EIS grafiği verilmiştir. SS316 elektrotlar düşük frekanslarda yakın direnç değerleri vermelerine rağmen, yüksek frekanslarda direnç değerleri belirgin farklılıklar göstermektedir. Buna ek olarak, aynı şekilde grafit tabanlı GR ve GP elektrotlar da düşük frekanslarda yakın direnç değerlerine sahiptir ancak

yüksek frekanslarda dirençler farklılık göstermiştir. Şekil 3.12.b’de verilen EIS grafikleri incelendiğinde, elektrotlara ait dirençler küçüğe büyüğe SS316-1200 Mesh, GP, GR, SS316-1000 Mesh ve SS316-P şeklinde sıralanabilir.

Şekil 3.12.c’de S-PAS’a ait EIS analizlerinin grafikleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde, GR elektrotunun büyük bir farkla en düşük dirence sahip elektrot olduğu göze çarpmaktadır. Daha sonra elektrotların direnç değerleri küçükten büyüğe SS316-1000 Mesh, GP, SS316-1200 Mesh ve SS31-P şeklinde sıralanabilir. Şekil 3.12.c incelendiğinde, düşük frekanslarda beş elektrotun da yakın direnç değerlerine sahip olduğu görülebilmektedir. Ancak frekans yükseldikçe dirençler arasındaki fark da büyümektedir.

Şekil 3.12’te verilen EIS grafikleri incelendiğinde, farklı PAS numunelerinde kullanılan farklı elektrotlara ait elektrokimyasal davranışlar görülmektedir. EIS grafikleri incelendiğinde, elektrot ve elektrolit arasındaki ilişki anlaşılabilmektedir. Buna ek olarak, EIS ve LKV grafikleri birlikte incelendiğinde iki grafiğin uyumlu olduğu görülmektedir. Örneğin, S-PAS için LKV grafiği incelendiğinde en yüksek akım yoğunluğu değeri GR elektrotunda elde edilirken, EIS grafiğinde en düşük direncin yine GR ile elde edildiği görülmektedir.

EIS grafikleri aynı zamanda Nyquist grafikleri olarak da bilinmekte ve sistemdeki direnç ve hidrojen oluşum reaksiyonları (HER) hakkında bilgi vermektedir [157]. Şekil 3.12’te verilen Nyquist grafikleri ışığında eşdeğer devre çizimi yapılmıştır. Şekil 3.13’te EIS analizleri sonucu elde edilen eşdeğer devre gösterilmiştir.



Şekil 3.14. EIS analizleri sonucunda elde edilen eşdeğer devre.

Eşdeğer devrede R_s elektrolit direncini, R_{CT} elektrolit ve elektrot yüzeyi arasında meydana gelen yük transfer direncini, CPE ise devredeki zaman sabiti elemanlarını temsil eder. Fit parametrelerinde bulunan N değerinin 1’den küçük olması, CPE

elemanın devrede ideal kapasitör olarak davrandığını ifade eder. Tablo 3.3'te farklı elektrotlara ait Nyquist fit parametreleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Farklı PAS numunelerinde test edilmiş farklı elektrotlara ait fit parametreleri

Elektrolit	Elektrot	R_s Ω	CPE $s^n \Omega^{-1}$	N	R_{CT} Ω
B-PAS	GP	3.226E+1	1.657E-1	0.87	6.216E+1
	GR	2.526E+1	1.205E-1	0.86	5.616E+1
	SS316-P	1.054E+1	1.923E-3	0.70	3.734E+1
	SS316-1000 Mesh	1.885E+1	9.720E-4	0.80	1.220E+1
	SS316-1200 Mesh	3.088E+0	2.864E-3	0.70	8.510E+0
K-PAS	GP	3.973E+1	1.242E-2	0.70	1.272E+2
	GR	2.525E+1	1.207E-1	0.86	1.579E+2
	SS316-P	1.531E+1	9.571E-4	0.78	7.997E+2
	SS316-1000 Mesh	9.401E+0	3.940E-3	0.72	4.856E+2
	SS316-1200 Mesh	1.569E+1	2.721E-3	0.77	7.058E+1
S-PAS	GP	1.245E+1	1.190E-2	0.70	1.688E+2
	GR	7.292E+0	1.505E-1	0.85	1.973E+1
	SS316-P	1.837E+1	2.454E-3	0.70	2.189E+2
	SS316-1000 Mesh	7.175E+0	7.131E-3	0.70	1.141E+2
	SS316-1200 Mesh	2.097E+1	5.033E-3	0.70	1.892E+2

Tablo 3.3 B-PAS için incelendiğinde, en düşük R_s değerinin 3.088E+00 Ω ile SS316-1200 Mesh elektrotunda, en yüksek R_s değerinin ise 3.226E+01 Ω ile GP elektrotunda elde edildiği görülmektedir. R_{CT} için en düşük ve en yüksek direnç değerleri sırasıyla

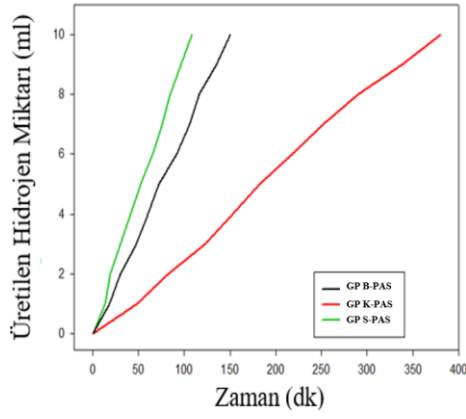
8.510E+00 Ω ile SS316-1200 Mesh elektrotunda ve 6.216E+01 Ω ile GP elektrotunda elde edilmiştir.

Tablo 3.3 K-PAS için incelendiğinde, en düşük R_s değerinin 9.401E+00 Ω ile SS316-1000 Mesh elektrotunda, en yüksek R_s değerinin ise 3.973E+01 Ω ile GP elektrotunda elde edildiği görülmektedir. K-PAS için fit parametreleri ve Şekil 3.7(b) incelendiğinde Nyquist eğrisinin ve R_s değerinin uyumlu olduğu görülmektedir. R_{CT} için en düşük ve en yüksek direnç değerleri sırasıyla 7.058E+01 Ω ile SS316-1200 Mesh elektrotunda ve 7.997E+02 Ω ile GP elektrotunda elde edilmiştir.

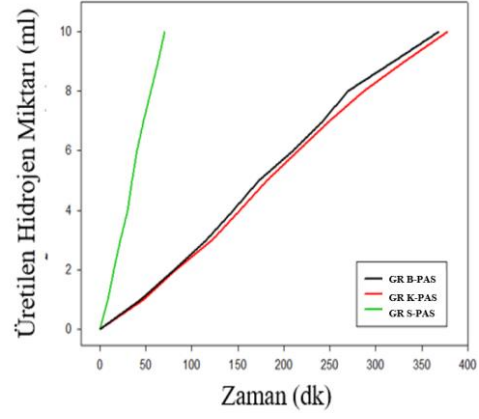
Tablo 3.3 S-PAS için incelendiğinde, en düşük R_s değerinin 7.292E+00 Ω ile GR elektrotunda, en yüksek R_s değerinin ise 2.097E+01 Ω ile SS316-1200 Mesh elektrotunda elde edildiği görülmektedir. Şekil 3.7.c’de verilen Nyquist grafiği incelendiğinde de en yüksek R_s değerinin SS316-1200 Mesh için elde edildiği görülmektedir. R_{CT} için en düşük ve en yüksek direnç değerleri sırasıyla 1.973E+01 Ω ile GR elektrotunda ve 2.189E+02 Ω ile SS316-P elektrotunda elde edilmiştir. Şekil 3.7.c incelendiğinde ise SS316-P elektrotunun Nyquist eğrisinde en yüksek R_{CT} değerini verdiği görülebilmektedir. Buna ek olarak, Tablo 1.3.3 incelendiğinde, N değerinin bütün elektrotlar için $N < 1$ olduğu görülmektedir. Bu yüzden devredeki bütün CPE’nin ideal kapasitör olarak davrandığı söylenebilir.

3.3.2. Hidrojen Üretim Ölçümleri

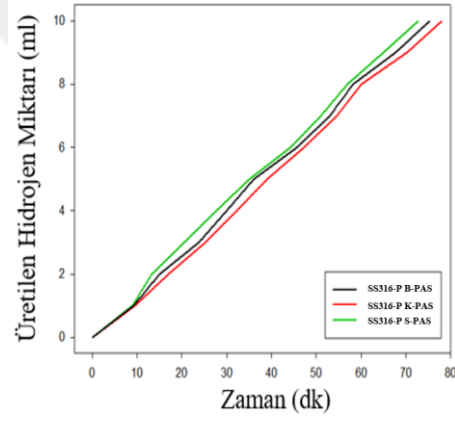
Yapılan elektrokimyasal testler sonucunda farklı elektrotların farklı elektrolitlerde farklı şekilde davrandıkları ortaya konulmuştur. Bu bilgiler ışığında farklı elektrotların hidrojen üretim hızları üzerinde de deneysel çalışmalar yürütülmüştür. MEH’e bir DC güç kaynağı bağlanmış ve 2 V uygulanarak hidrojen üretimi gözlemlenmiştir. Şekil 3.9’te farklı elektrotların 10 ml hidrojen üretmek için harcadıkları zaman gösterilmiştir.



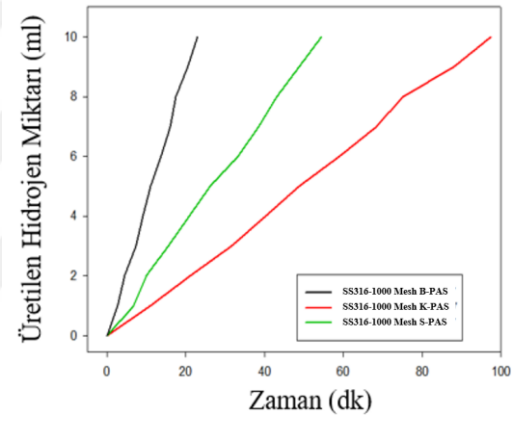
(a)



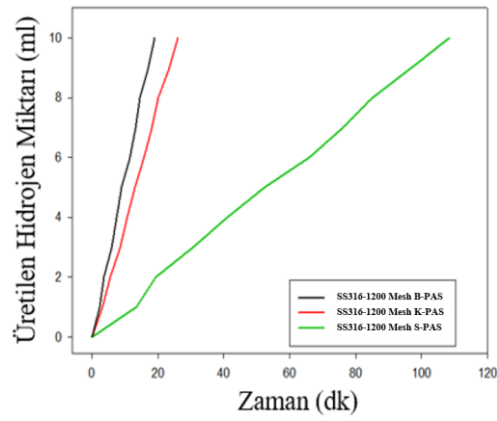
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 3.15. Farklı elektrotların üç farklı PAS numunelerinden 10 ml hidrojen üretmek için harcadıkları zaman: (a) GP, (b) GR, (c) SS316-P, (d) SS316-1000 Mesh, (e) SS316-1200 Mesh.

Şekil 3.14.a incelendiğinde, GP elektrotu ile 10 ml hidrojenin en kısa sürede yaklaşık 100 dakikada S-PAS'dan üretildiği görülmektedir. İkinci olarak ise yaklaşık 150 dakikada B-PAS'dan 10 ml hidrojen üretilmiştir. 10 ml hidrojen en uzun sürede yaklaşık 400 dakikayla K-PAS'dan üretilmiştir.

Şekil 3.14.b incelendiğinde, GR elektrotu kullanılarak 10 ml hidrojen en kısa sürede yaklaşık 50 dk. ile S-PAS'dan, en uzun sürede ise yaklaşık 400 dakikada K-PAS'dan üretilmiştir. Bunun yanında, 10 ml hidrojen B-PAS ile K-PAS numunelerinden neredeyse aynı sürede üretilmiştir. Şekil 3.14.c incelendiğinde, 10 ml hidrojenin SS316-P elektrotu kullanılarak üç farklı numuneden neredeyse aynı sürede üretildiği görülebilmektedir. SS316-P ile 10 ml hidrojen üretim süreleri ise 60 ila 80 dakika arasındadır. Şekil 3.14.d incelendiğinde SS316-1000 Mesh elektrotuyla 10 ml hidrojen üretimi geçen zaman görülmektedir. Şekil 3.14.d'ye göre en hızlı hidrojen 20 dakika ile B-PAS'dan üretilmiştir. İkinci olarak yaklaşık 60 dakika ile 10 ml hidrojen S-PAS'dan üretilmiştir. En yavaş hidrojen üretimi ise yaklaşık 100 dakika ile K-PAS'dan elde edilmiştir. Şekil 3.14.e incelendiğinde ise, en hızlı hidrojen üretiminin yaklaşık 15 dakika ile B-PAS'dan, onu takiben ikinci olarak yaklaşık 25 dakika ile K-PAS'dan, en yavaş üretimin ise yaklaşık 110 dakika ile S-PAS'dan gerçekleştiği görülebilmektedir.

4. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ ve ÖNERİLER

4.1. Tartışma

Yapılan deneyler sonucunda, biyoelektrokimyasal sistemler yardımıyla organik atıklardan hidrojen üretiminin mümkün olduğu bir kez daha görülmüştür. Ancak organik atıklardan hidrojen üretmek için kullanılan mikrobiyal elektroliz yöntemi pratikte kullanılması için daha da geliştirilmesi gereken bir alandır. Mikrobiyal elektroliz hücreleri ise organik atıklardan yüksek saflıkta ve verimde hidrojen üretmeyi hedefleyen bir sistem olsa da pratik uygulamalarda sıkça kullanılması için aşılması gereken engeller vardır. Ancak bu sistemler üzerinde yenilikçi çalışmalar yapılarak bu sistemlerin veriminin artırılması ve pratik kullanıma indirgenmesi önemlidir. Bu tez çalışmasında, organik atıklar arasında en yüksek hidrojen üretim hacmine sahip peynir altı suyunun farklı çeşitleri kullanılarak elektrolit içeriğinin mikrobiyal elektroliz performansı üzerindeki etkileri elektrokimyasal analizler sonucu ortaya konmuştur.

Belirlenen gramlarda AC eklenen peynir suları üzerinde yapılan LKV ve EIS analizleri, bu atıkların karakteristiğini anlamada belirleyici sonuçlar vermiş olup, şu sonuçlar elde edilmiştir:

- i. Belirlenen gramlarda eklenen AC'ler, B-PAS elektrolitinin iyonik yoğunluğunu artırmıştır. B-AC0 PAS en düşük akım yoğunluğu değerini (1.04 mA/cm^2) ve en yüksek direnç değerini (67.30Ω) vermiştir. B-PAS'a eklenen 2 gr AC'den en yüksek akım yoğunluğu (2.70 mA/cm^2) ve en düşük direnç değeri (35.92Ω) elde edilmiştir. Ancak 3 gr AC eklendiğinde, akım yoğunluğu değerinde (2.07 mA/cm^2) düşüş, direnç değerinde (45.05Ω) ise yükselme meydana gelmiştir. Bunun sebebi; 3 gr eklenen AC'de bulunan karbon partiküllerinin, elektrolitte

fazlalık yaratarak solüsyon direncini ve elektrolit-elektrot yüzeyi arasındaki yük transfer direncini artırması ile açıklanabilir.

- ii. Belirlenen gramlarda eklenen AC'ler, K-PAS elektrolitinin iyonik yoğunluğunu 3 grama kadar artırmıştır. Kaşar peyniri yüksek oranda yağ içermesi ve 3 gr AC'nin elektrolit içerisinde daha fazla partikül içermesi gibi etmenler nedeniyle, K-AC3 PAS'da en düşük akım yoğunluğu (0.8 mA/cm^2) ve en yüksek direnç değeri (50.49Ω) elde edilmiştir. Bunun yanında, K-PAS'a eklenen 1 gr AC'den en yüksek akım yoğunluğu (1.48 mA/cm^2) ve en düşük direnç değeri (22.26Ω) elde edilmiştir. Buna ek olarak, K-AC0 PAS'da elde edilen akım yoğunluğu ve direnç değerleri sırasıyla 1 mA/cm^2 ve 46.56Ω şeklindedir.
- iii. Belirlenen gramlarda eklenen AC'ler S-PAS elektrolitinin iyonik iletkenliği üzerinde pozitif bir etki yaratmamış, aksine iyonik iletkenliğini düşürmüştür. S-AC0 PAS, 5.56 mA/cm^2 değeri ile en yüksek akım yoğunluğunu ve 61.12Ω değeri ile en düşük direnç değerini vermiştir. 0.5, 1, 2 ve S-AC3 PAS'a ait akım yoğunluğu ve direnç değerleri sırasıyla; 3.87, 3.10, 2.83, 2.27 mA/cm^2 ve 67.23, 68.75, 69.78, 75.89Ω olarak ölçülmüştür. Salamura peyniri, içeriğinde en az oranda yağ ve en yüksek oranda tuz içeren peynir çeşididir. Bu yüzden herhangi bir ekleme yapılmadan da kendine has iyonik iletkenliği vardır. Yapılan AC eklemeleri bu iletkenliği azaltmış ve karbon partiküllerinin ek direnç oluşturduğu sonucuna varılmıştır.

Aktif karbonun iyi bir iletken olması ve biyoelektrokimyasal sistemlerle uyumlu çalışması, aktif karbonun mikrobiyal elektroliz sistemlerde bir katalizör olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Buna ek olarak, aktif karbon kullanımında organik atıkların organik içeriklerinin dikkate alınması önemli bir etmendir. Bu çalışmada, yağ oranı yüksek, iyonik içeriği az olan beyaz ve kaşar peynir altı sularında kullanılan aktif karbonun elektroliz işlemi pozitif yönde etkilediği görülmüştür. Ancak yağ oranı düşük, tuz oranı yüksek olan salamura peynir altı suyunda ise aktif karbon kullanımı olumlu bir etki yaratmamıştır.

Farklı içeriğe sahip PAS'lar farklı elektrotlara farklı şekillerde tepkiler vermektedir. Aynı şekilde elektrot materyal ve geometrisi de PAS'larla farklı şekilde etkileşime girmektedir.

B-PAS, K-PAS ve S-PAS farklı oranlarda yağ, tuz, vitamin-mineral ve organik bileşik içermektedir ve bu da performans üzerinde direkt olarak etkilidir. Örneğin, GR elektrotu B-PAS'da 1.94 mA/cm^2 , K-PAS'da 1.58 mA/cm^2 ve S-PAS'da 3.71 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerini vermiştir. Aynı şekilde beyaz, kaşar ve S-PAS için direnç değerleri sırasıyla 67.30Ω , 46.56Ω ve 61.12Ω olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, elektrolit içeriğinin mikrobiyal elektroliz performansını direkt olarak etkilediğini ortaya koymuştur.

Çalışmada kullanılan elektrotlar temelde aynı materyalden oluşmalarına rağmen (grafit ve SS316 temelli), şekil farklılıkları mikrobiyal elektrolizi direkt olarak etkilemektedir. Örneğin, SS316-1200 Mesh B-PAS elektrolitinde 7.72 mA/cm^2 akım yoğunluğu değerini verirken, SS316-P 2.1 mA/cm^2 değerini vermiştir. Aynı şekilde dirençler incelendiğinde, SS316-1200 Mesh elektrotunda 18.49Ω elde edilirken, SS316-P'de bu değer 59.35Ω olarak hesaplanmıştır. Elektrotların aynı SS316 alaşımı olmalarına rağmen, mesh yapısı sayesinde iyonik iletkenlik neredeyse 4 kat artmış, direnç ise 3 kattan fazla azalmıştır. Bu çalışma sonucunda, elektrot şeklinin mikrobiyal elektroliz performansına direkt olarak etki ettiği kanıtlanmıştır. Buna ek olarak, grafit tabanlı ve SS316 alaşım tabanlı elektrotların farkı da ortaya konulmuştur. ME performansını etkileyen birçok farklı etmen bulunmaktadır. Bu etmenler elektrot cinsi ve şekli, elektrolit içeriği ve sistem dizaynı şeklinde sıralanabilir. ME performansını artırabilmek için bu etmenler üzerinde çalışılmalı ve optimum seçimler yapılmalıdır. Bu çalışmada, farklı PAS'lar farklı elektrotlarla elektrokimyasal analizlerle incelenmiş ve çalışma sonucunda elektrolit içeriğinin, elektrot materyalinin ve şeklinin performans üzerine olan etkileri deneysel verilerle desteklenerek kanıtlanmıştır.

Ayrıca eklemeli üretim methodology, yenilikçi elektrot üretimleri yapılarak, 3D elektrotların biyoelektrokimyasal alanda kullanımına dair bir çalışma ortaya konulmuştur. Aynı baz materyalden oluşan ancak farklı geometrilerde bastırılan elektrotların, geometri faktörünün mikrobiyal elektroliz performansı üzerine etkileri, elektrokimyasal analizlerle incelenmiştir. Çubuk, 1 devirli, 2 devirli 3 devirli ve 4 devirli spiral elektrotlar geometri faktörünü incelemek için 3D olarak bastırılmıştır. Yapılan elektrokimyasal deneyler sonucunda, 1 devirli spiral geometrisine sahip

elektrotun elektrokimyasal analizlerde daha iyi sonuçlar verdiği ortaya konmuştur. 1 devirli elektrot ile yapılan LKV analizlerinde, S-PAS elektrolitinde 2 V'da yaklaşık 1.5 mA/cm² ile en yüksek akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Buna ek olarak, 1 devirli spiral elektrotla hidrojen üretimi yaklaşık %200 daha hızlı gerçekleşmiştir. Bunun sebebi geometrinin elektrolit akışına uygun olması, elektrot geometrisinin elektroliz sırasında oluşan baloncukların yapışmasını engellemesi ve elektrifi filament içinde bulunan grafenin elektrotta homojen bir şekilde bulunmaması ile açıklanabilir. Spiral sayısı arttıkça spiraller arasındaki boşluğun azalması sebebiyle, organik atık bu boşluklarda sıkışarak kirlilik yaratabilmektedir. Ayrıca, spiraller arası boşluğun az olması, elektroliz işlemi sırasında oluşan baloncukların elektrot yüzeyine yapışması ve gidecek bir boşluk olmadığından spiraller arasına birikerek direnç yaratması ile açıklanabilir. Ek olarak, elektrot bastırmak için kullanılan elektrifi filament, grafen bazlı bir materyaldir ve yazdırma sırasında grafen homojen bir şekilde elektrotlara geçmemişse, az miktarda grafen elektrotun iletkenliğini azaltacaktır ya da fazla grafen ek direnç yaratarak yine performans üzerinde negatif bir etki yaratacaktır. Ayrıca, elektrolitin organik içeriğinin de elektrokimyasal analizler üzerinde direkt olarak etkili olduğu çalışma sonucunda ortaya konmuştur. S-PAS, diğer PAS numunelerine oranla daha fazla tuz ve daha az yağ içermektedir, böylece daha iyonik bir elektrolit ortamı sağlamaktadır. Yapılan çalışma sonucunda, S-PAS numunesinin, diğer numunelerden en az %27 daha fazla iyonik olduğu görülmüştür.

4.2. Sonuç ve Öneriler

Yapılan tez çalışması sonucunda, mikrobiyal elektrolizin hidrojen üretimi için geliştirilmeye açık bir çalışma alanı olduğu ortaya konulmuştur. Karbon destekli mikrobiyal elektroliz ile daha düşük enerjilerle daha yüksek ve hızlı miktarlarda hidrojen üretiminin de mümkün olduğu görülmüştür. Ayrıca karbonun doğada bolca bulunması da bu uygulamanın yaygınlaşması için fırsat sunmaktadır. Farklı malzemelerden ve geometrilerde üretilmiş elektrotlarla yürütülen çalışmada elektrotların fiziksel özelliklerinin ME ve hidrojen üretimi üzerindeki etkileri incelenerek literatüre kazandırılmıştır. Çelik, grafit gibi materyaller az maliyetli ve kolay ulaşılabilir olduklarından ME ile hidrojen üretiminin daha da yaygınlaşmasına imkân sunmaktadır. Buna ek olarak, yenilikçi üretim metotlarından biri olan eklemeli üretim metodunun, hidrojen üretimi için yeni bir bakış açısı getireceği aşîkardır.

İstenilen materyallerle ve geometrilerde elektrot üretimine izin veren bu üretim metodu sayesinde küçük uygulamalardan endüstriyel uygulamalara kadar birçok alanda mikrobiyal elektrolizin yüksek verimle yürütülmesine imkân sunmaktadır. Ancak hem hidrojen üretim sistemleri hem de eklemeli üretim metodu üzerinde yapılacak yeni çalışmalarla, verim ve performans daha da artırılabilir. Bu alanda yapılacak araştırma ve çalışmaların hem literatüre hem de sektöre ciddi katkılar yapacağı da açıktır. İlerleyen çalışmalarda yenilikçi elektrot üretimi üzerine yapılan deneysel çalışmaların genişletilmesi, daha farklı geometri yapılarının 3D olarak tasarlanması ve bu elektrotlara yapılacak kaplamalarla ohmik kayıpların azaltılarak sistem performansının artırılması sağlanabilir.



KAYNAKÇA

1. Singh M., Khadkikar V., Chandra A., Varma R.K., 2010. Grid interconnection of renewable energy sources at the distribution level with power-quality improvement features. **IEEE transactions on power delivery**, **26**: (1): 307-315.
2. Kaldellis J., Zafirakis D., 2007. Optimum energy storage techniques for the improvement of renewable energy sources-based electricity generation economic efficiency. **Energy**, **32**: (12): 2295-2305.
3. Kreider J.F., Kreith F., 1981. Solar energy handbook.
4. Lewis N.S., 2007. Toward cost-effective solar energy use. **science**, **315**: (5813): 798-801.
5. Sukhatme S.P., Nayak J., 2017. Solar energy. McGraw-Hill Education,
6. Gipe P., 2004. Wind power. **Wind Engineering**, **28**: (5): 629-631.
7. Burton T., Jenkins N., Sharpe D., Bossanyi E., 2011. Wind energy handbook. John Wiley & Sons,
8. Barbier E., 2002. Geothermal energy technology and current status: an overview. **Renewable and sustainable energy reviews**, **6**: (1-2): 3-65.
9. Tester J.W., Anderson B.J., Batchelor A., Blackwell D., DiPippo R., Drake E., Garnish J., Livesay B., Moore M., Nichols K., 2006. The future of geothermal energy. **Massachusetts Institute of Technology**, **358**:
10. Bar-On Y.M., Phillips R., Milo R., 2018. The biomass distribution on Earth. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, **115**: (25): 6506-6511.
11. Field C(b)., Campbell J.E., Lobell D(b)., 2008. Biomass energy: the scale of the potential resource. **Trends in ecology & evolution**, **23**: (2): 65-72.
12. Klass D.L., 1998. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. Elsevier,
13. Ramachandran R., Menon R.K., 1998. An overview of industrial uses of hydrogen. **International journal of hydrogen energy**, **23**: (7): 593-598.
14. Acar C., Dincer I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. **International journal of hydrogen energy**, **39**: (1): 1-12.

15. Edwards P.P., Kuznetsov V., David W.I., 2007. Hydrogen energy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, **365**: (1853): 1043-1056.
16. Edwards P.P., Kuznetsov V.L., David W.I., Brandon N.P., 2008. Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future. **Energy Policy**, **36**: (12): 4356-4362.
17. Grigoriev S., Porembsky V., Fateev V., 2006. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. **International Journal of Hydrogen Energy**, **31**: (2): 171-175.
18. Veziroğlu T.N., Şahi S., 2008. 21st Century's energy: Hydrogen energy system. **Energy Conversion and Management**, **49**: (7): 1820-1831.
19. Mazloomi K., Gomes C., 2012. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **16**: (5): 3024-3033.
20. Friel S., Dangour A., Garnett T., Lock K., Chalabi Z., Roberts I., Butler A., Butler C., Waage J., McMichael A.J., 2009. Public health benefits of strategies to reduce greenhouse-gas emissions: food and agriculture. **The Lancet**, **374**: (9706): 2016-2025.
21. Ergüder T., Tezel U., Güven E., Demirer G., 2001. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. **Waste Management**, **21**: (7): 643-650.
22. Frigon J.-C., Breton J., Bruneau T., Moletta R., Guiot S., 2009. The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale. **Bioresource Technology**, **100**: (18): 4156-4163.
23. Carvalho F., Prazeres A.R., Rivas J., 2013. Cheese whey wastewater: Characterization and treatment. **Science of the Total Environment**, **445**: 385-396.
24. Diamantis V., Aivasidis A., 2018. Performance of an ECSB reactor for high-rate anaerobic treatment of cheese industry wastewater: effect of pre-acidification on process efficiency and calcium precipitation. **Water Science and Technology**, **78**: (9): 1893-1900.

25. Guo X.M., Trably E., Latrille E., Carrere H., Steyer J.-P., 2010. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, **35**: (19): 10660-10673.
26. Nagai N., Takeuchi M., Kimura T., Oka T., 2003. Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, **28**: (1): 35-41.
27. Ahmadi P., Dincer I., Rosen M(a)., 2013. Energy and exergy analyses of hydrogen production via solar-boosted ocean thermal energy conversion and PEM electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, **38**: (4): 1795-1805.
28. Nie J., Chen Y., Boehm R.F., Katukota S., 2008. A photoelectrochemical model of proton exchange water electrolysis for hydrogen production. **Journal of Heat Transfer**, **130**: (4): 042409.
29. Dincer I., Acar C., 2015. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. **International Journal of Hydrogen Energy**, **40**: (34): 11094-11111.
30. Funk J.E., 2001. Thermochemical hydrogen production: past and present. **International Journal of Hydrogen Energy**, **26**: (3): 185-190.
31. Kawai T., Sakata T., 1980. Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (15): 694-695.
32. Turner J(a)., 2004. Sustainable hydrogen production. **Science**, **305**: (5686): 972-974.
33. Anzelmo B., Wilcox J., Liguori S., 2018. Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reforming reactions. **Journal of Membrane Science**, **568**: 113-120.
34. Roseno K., Schmal M., Brackmann R., Alves R., Giudici R., 2019. Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate based perovskites for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, **44**: (16): 8166-8177.

35. Kothari R., Buddhi D., Sawhney R., 2008. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **12**: (2): 553-563.
36. Balat H., Kırtay E., 2010. Hydrogen from biomass–present scenario and future prospects. **International Journal of Hydrogen Energy**, **35**: (14): 7416-7426.
37. Dincer I., 2012. Green methods for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, **37**: (2): 1954-1971.
38. Nikolaidis P., Poullikkas A., 2017. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **67**: 597-611.
39. De Gioannis G., Friargiu M., Massi E., Muntoni A., Polettini A., Pomi R., Spiga D., 2014. Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: Influence of pH. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**: (36): 20930-20941.
40. Castelló E., y Santos C.G., Iglesias T., Paolino G., Wenzel J., Borzacconi L., Etchebehere C., 2009. Feasibility of biohydrogen production from cheese whey using a UASB reactor: links between microbial community and reactor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34**: (14): 5674-5682.
41. Call D., Logan B.E., 2008. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. **Environmental science & technology**, **42**: (9): 3401-3406.
42. Jeremiasse A.W., Hamelers H.V., Buisman C.J., 2010. Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode. **Bioelectrochemistry**, **78**: (1): 39-43.
43. Cusick R., Bryan B., Parker D.S., Merrill M., Mehanna M., Kiely P., Liu G., Logan B.E., 2011. Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. **Applied Microbiology and Biotechnology**, **89**: (6): 2053-2063.
44. Rozendal R(a)., Jeremiasse A.W., Hamelers H.V., Buisman C.J., 2008. Hydrogen production with a microbial biocathode. **Environmental Science & Technology**, **42**: (2): 629-634.

45. Selembo P(a)., Perez J.M., Lloyd W(a)., Logan B.E., 2009. High hydrogen production from glycerol or glucose by electrohydrogenesis using microbial electrolysis cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34**: (13): 5373-5381.
46. Huang L., Regan J.M., Quan X., 2011. Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, **102**: (1): 316-323.
47. Li D., Chen H., 2007. Biological hydrogen production from steam-exploded straw by simultaneous saccharification and fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, **32**: (12): 1742-1748.
48. Tang G.-L., Huang J., Sun Z.-J., Tang Q.-q., Yan C.-h., Liu G.-q., 2008. Biohydrogen production from cattle wastewater by enriched anaerobic mixed consortia: influence of fermentation temperature and pH. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, **106**: (1): 80-87.
49. Jayalakshmi S., Joseph K., Sukumaran V., 2009. Bio hydrogen generation from kitchen waste in an inclined plug flow reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34**: (21): 8854-8858.
50. Karlsson A., Vallin L., Ejlerstsson J., 2008. Effects of temperature, hydraulic retention time and hydrogen extraction rate on hydrogen production from the fermentation of food industry residues and manure. **International Journal of Hydrogen Energy**, **33**: (3): 953-962.
51. Li M., Zhao Y., Guo Q., Qian X., Niu D., 2008. Bio-hydrogen production from food waste and sewage sludge in the presence of aged refuse excavated from refuse landfill. **Renewable Energy**, **33**: (12): 2573-2579.
52. Venetsaneas N., Antonopoulou G., Stamatelatou K., Kornaros M., Lyberatos G., 2009. Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches. **Bioresource Technology**, **100**: (15): 3713-3717.
53. Yüksel N., İstek M.M., Bulca S., Peyniraltı Suyu Proteinlerinin Gıda Ambalajlamada Film Ve Kaplama Materyali Olarak Kullanımı. **Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, **10**: (2): 1042-1052.

54. Logan B.E., Call D., Cheng S., Hamelers H.V., Sleutels T.H., Jeremiasse A.W., Rozendal R(a)., 2008. Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. **Environmental Science & Technology**, **42**: (23): 8630-8640.
55. Karra U., Muto E., Umaz R., Kölln M., Santoro C., Wang L., Li B., 2014. Performance evaluation of activated carbon-based electrodes with novel power management system for long-term benthic microbial fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**: (36): 21847-21856.
56. Li S., Cheng C., Thomas A., 2017. Carbon-based microbial-fuel-cell electrodes: from conductive supports to active catalysts. **Advanced Materials**, **29**: (8): 1602547.
57. Liu H., Grot S., Logan B.E., 2005. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. **Environmental Science & Technology**, **39**: (11): 4317-4320.
58. Ditzig J., Liu H., Logan B.E., 2007. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). **International Journal of Hydrogen Energy**, **32**: (13): 2296-2304.
59. Rozendal R(a)., Hamelers H.V., Euverink G.J., Metz S.J., Buisman C.J., 2006. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, **31**: (12): 1632-1640.
60. Rozendal R(a)., Hamelers H.V., Molenkamp R.J., Buisman C.J., 2007. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. **Water Research**, **41**: (9): 1984-1994.
61. Cheng S., Logan B.E., 2007. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, **104**: (47): 18871-18873.
62. Zhou M., Chi M., Luo J., He H., Jin T., 2011. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. **Journal of Power Sources**, **196**: (10): 4427-4435.

63. Bangyu Q., Haiping L., Guangli L., Renduo Z., Shanshan C., Yanping H., Yong L., 2012. Nickel ion removal from wastewater using the microbial electrolysis cell. **Bioresource technology**, **121**: 458-461.
64. Cario B.P., Rossi R., Kim K.-Y., Logan B.E., 2019. Applying the electrode potential slope method as a tool to quantitatively evaluate the performance of individual microbial electrolysis cell components. **Bioresource Technology**, **287**: 121418.
65. Xu M., Song Y., Ye Y., Gong C., Shen Y., Wang L., Wang L., 2017. A novel flexible electrochemical glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline arrays/carbon cloth electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **252**: 1187-1193.
66. Nam K.T., Kim D.-W., Yoo P.J., Chiang C.-Y., Meethong N., Hammond P.T., Chiang Y.-M., Belcher A.M., 2006. Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes. **Science**, **312**: (5775): 885-888.
67. Horng Y.-Y., Lu Y.-C., Hsu Y.-K., Chen C.-C., Chen L.-C., Chen K.-H., 2010. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance. **Journal of Power Sources**, **195**: (13): 4418-4422.
68. Chen Y.-C., Hsu Y.-K., Lin Y.-G., Lin Y.-K., Horng Y.-Y., Chen L.-C., Chen K.-H., 2011. Highly flexible supercapacitors with manganese oxide nanosheet/carbon cloth electrode. **Electrochimica Acta**, **56**: (20): 7124-7130.
69. Kil D., Lee H.J., Park S., Kim S., Kim H., 2017. Synthesis of activated graphite felts using short-term ozone/heat treatment for vanadium redox flow batteries. **Journal of The Electrochemical Society**, **164**: (13): A3011.
70. Cui H.-F., Du L., Guo P.-B., Zhu B., Luong J.H., 2015. Controlled modification of carbon nanotubes and polyaniline on macroporous graphite felt for high-performance microbial fuel cell anode. **Journal of Power Sources**, **283**: 46-53.
71. Zhou H., Zhang H., Zhao P., Yi B., 2006. A comparative study of carbon felt and activated carbon based electrodes for sodium polysulfide/bromine redox flow battery. **Electrochimica Acta**, **51**: (28): 6304-6312.

72. Baek G., Saikaly P.E., Logan B.E., 2020. Addition of a carbon fiber brush improves anaerobic digestion compared to external voltage application. **Water Research**, **188**: 116575.
73. Logan B., Cheng S., Watson V., Estadt G., 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. **Environmental Science & Technology**, **41**: (9): 3341-3346.
74. Lanas V., Logan B.E., 2013. Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, **148**: 379-385.
75. Liao Q., Zhang J., Li J., Ye D., Zhu X., Zhang B., 2015. Increased performance of a tubular microbial fuel cell with a rotating carbon-brush anode. **Biosensors and Bioelectronics**, **63**: 558-561.
76. Lanas V., Ahn Y., Logan B.E., 2014. Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode. **Journal of Power Sources**, **247**: 228-234.
77. Gerber M., 2014. The Effect of Anode Geometry on Power Output in Microbial Fuel Cells. The Ohio State University,
78. Merkey B.V., Chopp D.L., 2012. The performance of a microbial fuel cell depends strongly on anode geometry: a multidimensional modeling study. **Bulletin of Mathematical Biology**, **74**: (4): 834-857.
79. Santoro C., Cristiani P., Agrios A.G., Li B., 2012. Effects of anode and cathode areas on organic compounds removal and power generation in membraneless microbial fuel cell (MFC). **ECS Transactions**, **41**: (11): 57.
80. Bian B., Shi D., Cai X., Hu M., Guo Q., Zhang C., Wang Q., Sun A.X., Yang J., 2018. 3D printed porous carbon anode for enhanced power generation in microbial fuel cell. **Nano Energy**, **44**: 174-180.
81. Foster C.W., Down M.P., Zhang Y., Ji X., Rowley-Neale S.J., Smith G(c)., Kelly P.J., Banks C.E., 2017. 3D printed graphene based energy storage devices. **Scientific Reports**, **7**: 42233.
82. Pankan A.O., Yunus K., Sachyani E., Elouarzaki K., Magdassi S., Zeng M., Fisher A(c)., 2020. A multi-walled carbon nanotubes coated 3D printed anode

- developed for Biophotovoltaic applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **872**: 114397.
83. Vaněčková E., Bouša M., Vivaldi F., Gál M., Rathouský J., Kolivoška V., Sebechlebská T., 2020. UV/VIS spectroelectrochemistry with 3D printed electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **857**: 113760.
 84. Pocaznoi D., Calmet A., Etcheverry L., Erable B., Bergel A., 2012. Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells. **Energy & Environmental Science**, **5**: (11): 9645-9652.
 85. Ketep S.F., Bergel A., Calmet A., Erable B., 2014. Stainless steel foam increases the current produced by microbial bioanodes in bioelectrochemical systems. **Energy & Environmental Science**, **7**: (5): 1633-1637.
 86. Mansoorian H.J., Mahvi A.H., Jafari A.J., 2014. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. **Separation and Purification Technology**, **135**: 165-175.
 87. Liang Y., Feng H., Shen D., Li N., Guo K., Zhou Y., Xu J., Chen W., Jia Y., Huang B., 2017. Enhancement of anodic biofilm formation and current output in microbial fuel cells by composite modification of stainless steel electrodes. **Journal of Power Sources**, **342**: 98-104.
 88. Lovley D.R., 2006. Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches. **Current Opinion in Biotechnology**, **17**: (3): 327-332.
 89. Gralnick J(a)., Newman D.K., 2007. Extracellular respiration. **Molecular Microbiology**, **65**: (1): 1-11.
 90. Kim B.H., Park H., Kim H., Kim G., Chang I., Lee J., Phung N., 2004. Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell. **Applied Microbiology and Biotechnology**, **63**: (6): 672-681.
 91. Zavala M.L., Delenne P.T., Cuevas L.R., 2014. Hybrid System For Wastewater Treatment And Simultaneous Production Of Electricity And Hydrogen: Modeling Approach.

92. Yasri N., Roberts E.P., Gunasekaran S., 2019. The electrochemical perspective of bioelectrocatalytic activities in microbial electrolysis and microbial fuel cells. **Energy Reports**, **5**: 1116-1136.
93. Winfield J., Gajda I., Greenman J., Ieropoulos I., 2016. A review into the use of ceramics in microbial fuel cells. **Bioresource Technology**, **215**: 296-303.
94. Bond D.R., Lovley D.R., 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. **Applied and Environmental Microbiology**, **69**: (3): 1548-1555.
95. Zhang X., Gong L., Liu K., Cao Y., Xiao X., Sun W., Hu X., Gao Y., Chen J., Zhou J., 2010. Tungsten oxide nanowires grown on carbon cloth as a flexible cold cathode. **Advanced Materials**, **22**: (46): 5292-5296.
96. Sun M., Yan F., Zhang R., Reible D., Lowry G.V., Gregory K(b)., 2010. Redox control and hydrogen production in sediment caps using carbon cloth electrodes. **Environmental Science & Technology**, **44**: (21): 8209-8215.
97. Zhou W., Jia J., Lu J., Yang L., Hou D., Li G., Chen S., 2016. Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. **Nano Energy**, **28**: 29-43.
98. Heller A., Aharon-Shalom E., Bonner W., Miller B., 1982. Hydrogen-evolving semiconductor photocathodes: nature of the junction and function of the platinum group metal catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, **104**: (25): 6942-6948.
99. Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J., 2007. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells. **Electrochimica Acta**, **53**: (2): 598-603.
100. Munoz L., Erable B., Etcheverry L., Riess J., Basséguy R., Bergel A., 2010. Combining phosphate species and stainless steel cathode to enhance hydrogen evolution in microbial electrolysis cell (MEC). **Electrochemistry Communications**, **12**: (2): 183-186.

101. Zhang Y., Merrill M., Logan B.E., 2010. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells. **international Journal of Hydrogen Energy**, **35**: (21): 12020-12028.
102. Yuan C., Li J., Hou L., Zhang X., Shen L., Lou X.W., 2012. Ultrathin mesoporous NiCo₂O₄ nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors. **Advanced Functional Materials**, **22**: (21): 4592-4597.
103. Mitov M., Chorbazdzhyska E., Nalbandian L., Hubenova Y., 2017. Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for hydrogen production by microbial electrolysis. **Journal of Power Sources**, **356**: 467-472.
104. Jeremiasse A.W., Hamelers H.V., Saakes M., Buisman C.J., 2010. Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, **35**: (23): 12716-12723.
105. Lu L., Hou D., Fang Y., Huang Y., Ren Z.J., 2016. Nickel based catalysts for highly efficient H₂ evolution from wastewater in microbial electrolysis cells. **Electrochimica Acta**, **206**: 381-387.
106. Jayabalan T., Matheswaran M., Mohammed S.N., 2019. Biohydrogen production from sugar industry effluents using nickel based electrode materials in microbial electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, **44**: (32): 17381-17388.
107. Chen G.-W., Choi S.-J., Lee T.-H., Lee G.-Y., Cha J.-H., Kim C.-W., 2008. Application of biocathode in microbial fuel cells: cell performance and microbial community. **Applied Microbiology and Biotechnology**, **79**: (3): 379-388.
108. Jeremiasse A.W., Hamelers H.V., Croese E., Buisman C.J., 2012. Acetate enhances startup of a H₂-producing microbial biocathode. **Biotechnology and Bioengineering**, **109**: (3): 657-664.
109. Jafary T., Daud W.R.W., Ghasemi M., Kim B.H., Jahim J.M., Ismail M., Lim S.S., 2015. Biocathode in microbial electrolysis cell; present status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **47**: 23-33.

- 110.Wang L., Liu W., He Z., Guo Z., Zhou A., Wang A., 2017. Cathodic hydrogen recovery and methane conversion using Pt coating 3D nickel foam instead of Pt-carbon cloth in microbial electrolysis cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, **42**: (31): 19604-19610.
- 111.Selembo P(a)., Merrill M., Logan B.E., 2009. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells. **Journal of Power Sources**, **190**: (2): 271-278.
- 112(c)all D.F., Merrill M., Logan B.E., 2009. High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells. **Environmental Science & Technology**, **43**: (6): 2179-2183.
- 113.Li J., Zhao Y., Wu A., Wang Y., 2019. Investigation of hydrogen evolution on electrodeposited Ni/P coated carbon paper electrode in microbial fuel cell. **Int. J. Electrochem. Sci**, **14**: 7582-7593.
- 114.Su M., Wei L., Qiu Z., Jia Q., Shen J., 2015. A graphene modified biocathode for enhancing hydrogen production. **RSC Advances**, **5**: (41): 32609-32614.
- 115.Rohaizad N., Mayorga-Martinez C(c)., Novotný F., Webster R., Pumera M., 2019. 3D-printed Ag/AgCl pseudo-reference electrodes. **Electrochemistry Communications**, **103**: 104-108.
- 116.Manzanares Palenzuela C.L., Novotný F., Krupička P., Sofer Z.k., Pumera M., 2018. 3D-printed graphene/polylactic acid electrodes promise high sensitivity in electroanalysis. **Analytical Chemistry**, **90**: (9): 5753-5757.
- 117.Yang D., He C., Zhang G., 2016. Forming characteristics of thin-wall steel parts by double electrode GMAW based additive manufacturing. **Journal of Materials Processing Technology**, **227**: 153-160.
- 118.Symes M., Kitson P.J., Yan J., Richmond C.J., Cooper G.J., Bowman R.W., Vilbrandt T., Cronin L., 2012. Integrated 3D-printed reactionware for chemical synthesis and analysis. **Nature Chemistry**, **4**: (5): 349-354.
- 119.Palenzuela C.L.M., Pumera M., 2018. (Bio) Analytical chemistry enabled by 3D printing: Sensors and biosensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, **103**: 110-118.

- 120(a)rslan-Yildiz A., El Assal R., Chen P., Guven S., Inci F., Demirci U., 2016. Towards artificial tissue models: past, present, and future of 3D bioprinting. **Biofabrication**, **8**: (1): 014103.
- 121.Farcas M.T., Stefaniak A(b)., Knepp A.K., Bowers L., Mandler W.K., Kashon M., Jackson S.R., Stueckle T(a)., Sisler J., Friend S(a)., 2019. Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and polycarbonate (PC) filaments three-dimensional (3-D) printer emissions-induced cell toxicity. **Toxicology Letters**, **317**: 1-12.
- 122.Kim K., Park J., Suh J.-h., Kim M., Jeong Y., Park I., 2017. 3D printing of multiaxial force sensors using carbon nanotube (CNT)/thermoplastic polyurethane (TPU) filaments. **Sensors and Actuators A: Physical**, **263**: 493-500.
- 123.Flowers P.F., Reyes C., Ye S., Kim M.J., Wiley B.J., 2017. 3D printing electronic components and circuits with conductive thermoplastic filament. **Additive Manufacturing**, **18**: 156-163.
- 124(a)zhari A., Marzbanrad E., Yilman D., Toyserkani E., Pope M(a)., 2017. Binder-jet powder-bed additive manufacturing (3D printing) of thick graphene-based electrodes. **Carbon**, **119**: 257-266.
- 125(c)hen G., Zhao S., Tan P., Wang J., Xiang C., Tang H., 2018. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization. **Powder Technology**, **333**: 38-46.
- 126(a)renas L., de León C.P., Walsh F., 2017. 3D-printed porous electrodes for advanced electrochemical flow reactors: a Ni/stainless steel electrode and its mass transport characteristics. **Electrochemistry Communications**, **77**: 133-137.
- 127(c)hen H., Pyda M., Cebe P., 2009. Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. **Thermochimica Acta**, **492**: (1-2): 61-66.
- 128.Murariu M., Bonnaud L., Yoann P., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P., 2010. New trends in polylactide (PLA)-based materials:“Green” PLA–Calcium sulfate (nano) composites tailored with flame retardant properties. **Polymer Degradation and Stability**, **95**: (3): 374-381.

- 129.Liu M., Yin Y., Fan Z., Zheng X., Shen S., Deng P., Zheng C., Teng H., Zhang W., 2012. The effects of gamma-irradiation on the structure, thermal resistance and mechanical properties of the PLA/EVOH blends. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, **274**: 139-144.
- 130.Hashima K., Nishitsuji S., Inoue T., 2010. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance. **Polymer**, **51**: (17): 3934-3939.
- 131.Reddy N., Nama D., Yang Y., 2008. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. **Polymer Degradation and Stability**, **93**: (1): 233-241.
- 132.Kuan C.-F., Kuan H.-C., Ma C.-C.M., Chen C.-H., 2008. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, **69**: (5-6): 1395-1398.
- 133.Mosanenzadeh S.G., Khalid S., Cui Y., Naguib H.E., 2016. High thermally conductive PLA based composites with tailored hybrid network of hexagonal boron nitride and graphene nanoplatelets. **Polymer Composites**, **37**: (7): 2196-2205.
- 134.Shi P., Niu B., Shanshan E., Chen Y., Li Q., 2015. Preparation and characterization of PLA coating and PLA/MAO composite coatings on AZ31 magnesium alloy for improvement of corrosion resistance. **Surface and Coatings Technology**, **262**: 26-32.
- 135.Pinto A.M., Moreira S., Gonçalves I(c), Gama F.M., Mendes A.M., Magalhães F., 2013. Biocompatibility of poly (lactic acid) with incorporated graphene-based materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, **104**: 229-238.
- 136.Jena A., Munichandraiah N., Shivashankar S., 2015. Metal-organic chemical vapor-deposited cobalt oxide films as negative electrodes for thin film Li-ion battery. **Journal of Power Sources**, **277**: 198-204.
- 137.Ho E.H.Z., Ambrosi A., Pumera M., 2018. Additive manufacturing of electrochemical interfaces: simultaneous detection of biomarkers. **Applied Materials Today**, **12**: 43-50.

- 138.Zhang F., Wei M., Viswanathan V.V., Swart B., Shao Y., Wu G., Zhou C., 2017. 3D printing technologies for electrochemical energy storage. **Nano Energy**, **40**: 418-431.
- 139.Ebbesen T., Lezec H., Hiura H., Bennett J., Ghaemi H., Thio T., 1996. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. **Nature**, **382**: (6586): 54-56.
- 140.Ewan B(c)., Adeniyi O., 2013. A demonstration of carbon-assisted water electrolysis. **Energies**, **6**: (3): 1657-1668.
- 141.Giddey S., Kulkarni A., Badwal S., 2015. Low emission hydrogen generation through carbon assisted electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, **40**: (1): 70-74.
- 142.Seehra M., Ranganathan S., Manivannan A., 2007. Carbon-assisted water electrolysis: An energy-efficient process to produce pure H₂ at room temperature. **Applied Physics Letters**, **90**: (4): 044104.
- 143.Smart S., Cassady A., Lu G., Martin D., 2006. The biocompatibility of carbon nanotubes. **Carbon**, **44**: (6): 1034-1047.
- 144.Xu S., Zhang Y., Luo L., Liu H., 2019. Startup performance of microbial electrolysis cell assisted anaerobic digester (MEC-AD) with pre-acclimated activated carbon. **Bioresource Technology Reports**, **5**: 91-98.
- 145.Li J., Luo S., He Z., 2016. Cathodic fluidized granular activated carbon assisted-membrane bioelectrochemical reactor for wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, **169**: 241-246.
- 146.Wang A., Liu W., Ren N., Cheng H., Lee D.-J., 2010. Reduced internal resistance of microbial electrolysis cell (MEC) as factors of configuration and stuffing with granular activated carbon. **International Journal of Hydrogen Energy**, **35**: (24): 13488-13492.
- 147.LaBarge N., Yilmazel Y., Hong P.-Y., Logan B.E., 2017. Effect of pre-acclimation of granular activated carbon on microbial electrolysis cell startup and performance. **Bioelectrochemistry**, **113**: 20-25.
- 148.Holladay J., Hu J., King D.L., Wang Y., 2009. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis today**, **139**: (4): 244-260.

- 149(a)ntonopoulou G., Stamatelatou K., Bebelis S., Lyberatos G., 2010. Electricity generation from synthetic substrates and cheese whey using a two chamber microbial fuel cell. **Biochemical Engineering Journal**, **50**: (1-2): 10-15.
- 150.Geun-Cheol Gill I.-S(c)., Byung Hong Kim, Mia Kim, Jae-Kyung Jang, Hyung Soo Park, Hyung Joo Kim, April 2003. Operational parameters affecting the performannce of a mediator-less microbial fuel cell. **Biosensors and Bioelectronics**, **18**: 327-334.
- 151.Tremouli A., Antonopoulou G., Bebelis S., Lyberatos G., 2013. Operation and characterization of a microbial fuel cell fed with pretreated cheese whey at different organic loads. **Bioresource Technology**, **131**: 380-389.
- 152.Prazeres A.R., Carvalho F., Rivas J., 2012. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, **110**: 48-68.
- 153.Roubaud E., Lacroix R., Da Silva S., Etcheverry L., Bergel A., Basséguy R., Erable B., 2019. Benchmarking of industrial synthetic graphite grades, carbon felt, and carbon cloth as cost-efficient bioanode materials for domestic wastewater fed microbial electrolysis cells. **Frontiers in Energy Research**, **7**: 106.
- 154.Merrill M., Logan B.E., 2009. Electrolyte effects on hydrogen evolution and solution resistance in microbial electrolysis cells. **Journal of Power Sources**, **191**: (2): 203-208.
- 155.Zhang F., Ge Z., Grimaud J., Hurst J., He Z., 2013. Improving electricity production in tubular microbial fuel cells through optimizing the anolyte flow with spiral spacers. **Bioresource Technology**, **134**: 251-256.
- 156.Kim J.R., Boghani H(c)., Amini N., Aguey-Zinsou K.-F., Michie I., Dinsdale R.M., Guwy A.J., Guo Z.X., Premier G(c)., 2012. Porous anodes with helical flow pathways in bioelectrochemical systems: The effects of fluid dynamics and operating regimes. **Journal of Power Sources**, **213**: 382-390.
- 157(a)rmstrong R., Henderson M., 1972. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, **39**: (1): 81-90.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Furkan BAŞ
Uyruğu: Türkiye (T(c))

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.	2019
Lise	Mustafa Eminoglu Anadolu Lisesi	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2020-Halen	Niğde Ömer HALİSDEMİR Üniversitesi Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Baş F., Kaya M.F, Şen B. (2020). Tarımsal Faaliyetlerden Kaynaklanan Organik Atıklardan Hidrojen Gazı Elde Edilmesi. **Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology**, Vol 8, ss 54-61.

2. Kaya M.F, Baş F. (2020). Hydrogen Production From Dairy Organic Waste by Microbial Electrolysis Cells (MEC). **ICEESEN 2020**, ss 460-463.
3. Baş F, Kaya M.F, Şen B. (2020). Tarımsal ve Hayvansal Faaliyetlerden Kaynaklanan Organik Atıklardan Enerji Kaynağı Hidrojen Gazı Elde Edilmesi. **5th International Anatolian Agriculture, Food, Environment and Biology Congress**, ss 388.
4. Baş F, KAYA M.F, Carbon-Assisted Cheese Whey Wastewater Electrolysis via Microbial Electrolysis Cell (MEC). ***Değerlendirme Aşamasında.***
5. Baş F, KAYA M. F, Additive Manufactured Graphene-Based Electrodes In Microbial Electrolysis Cell. ***Değerlendirme Aşamasında.***
6. Baş F, KAYA M.F, Effect of Different Anodes on Microbial Electrolysis' Performance. ***Değerlendirme Aşamasında.***