

Yüksek Derecede Fotoakım Üreten Tilakoid Membran Bazlı Biyofotovoltaik Hücresinin Yapımı

Hüseyin Bekir YILDIZ¹ *  Mustafa BÜYÜKHARMAN^{2,3} 

¹ Bartın Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye

² İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul, Türkiye

³ Nero Endüstri Savunma Sanayi A.Ş., Ankara, Türkiye

Makale Bilgisi

ÖZET

Geliş Tarihi: 29.03.2024
Kabul Tarihi: 12.05.2024
Yayın Tarihi: 31.08.2024

Anahtar Kelimeler:

Biyofotovoltaik Hücre,
Tilakoid Membran,
Fotosentez,
Fotoakım.

Bu çalışmada, sulu bir çözelti içindeki elektrotları aydınlatarak fotoakım üretimi için bir biyofotovoltaik hücresi (BPV) inşa edilmiştir. Bu amaçla, altın elektrot, elektrokimyasal polimerizasyon kullanılarak 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzenamin polimeri, (P(SNS-Fenil-Amin)), iletken polimer film ile kaplanmıştır. Daha sonra, P(SNS-Fenil-Amin) iletken polimer film kaplı yüzey üzerine altın nanopartiküller, AuNP, glüter aldehit aracılığıyla yüzeye kovalent bağlarla bağlanmıştır. Tilakoid membran, TM, bu elektrodun yüzeyine selüloz membran kullanılarak immobilize edilmiştir. P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM modifiye altın elektrot anot, platin elektrot ise katot olarak BPVde kullanılmıştır. Sabit potansiyel altında, BPV sistemi görünür bölgedeki ışıkla aydınlatılarak çalıştırıldığı zaman, tilakoid membranda gerçekleşen fotosentezin suyun yükseltgemesiyle açığa çıkan elektronların elektroda transferiyle fotoakım meydana gelmiştir. Altın nanopartiküller, tilakoid membranının elektrot yüzeyine bağlanması ve fotosentez sonucu açığa çıkan elektronların hızlı bir şekilde transferi için önemli bir rol oynamıştır.

Construction of Thylakoid Membrane Based Biophotovoltaics Generating High Amount of Photocurrent

Article Info

ABSTRACT

Received: 29.03.2024
Accepted: 12.05.2024
Published: 31.08.2024

Keywords:

Biophotovoltaics,
Thylakoid Membrane,
Photosynthesis,
Photocurrent.

This study aimed to construct a biophotovoltaics (BPV) capable of generating photocurrent by illuminating electrodes within an aqueous solution. The process involved coating a gold electrode with a conductive polymer film, specifically 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine polymer (P(SNS-Phenyl-Amine)), through electrochemical polymerization. Subsequently, the surface coated with the P(SNS-Phenyl-Amine) conductive polymer film was electrochemically modified with gold nanoparticles (AuNPs), which were covalently linked onto the surface using glutaraldehyde. Thylakoid membrane (TM) was immobilized onto this electrode surface and stabilized using a cellulose membrane. The modified gold electrode with P(SNS-Phenyl-Amine)/AuNP/TM and a Pt electrode were employed as the anode and cathode of the BPV, respectively. During the photosynthesis process occurring in the thylakoid membrane under light, water was oxidized and separated. While oxygen was released at the anode side, the cathode side reduced oxygen gas back into water. The AuNPs played a crucial role in binding the thylakoid membrane to the electrode surface and facilitating the transfer of electrons released as a result of photosynthesis.

To cite this article:

Yıldız, H.B. & Büyükharmar, M. (2024). Yüksek derecede fotoakım üreten tilakoid membran bazlı biyofotovoltaik hücresinin yapımı. *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(2), 336-346. <https://doi.org/10.47112/neufmbd.2024.51>

*Sorumlu Yazar: Hüseyin Bekir Yıldız, hbyildiz@bartin.edu.tr



GİRİŞ (INTRODUCTION)

Fotosentez, bitkilerin ve bakterilerin ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmek için kullandığı bir süreçtir [1]. Ana süreç, fotosentezde güneş ışığının etkisiyle suyun oksijen ve hidrojene ayrılmasıdır. Güneş ışığı tilakoid membranında bulunan reaksiyon merkezi olarak adlandırılan karmaşık proteinler olan fotosistem I ve II (PSI ve PSII) tarafından emilir. Işıktan yayılan fotonlar, PSII reaksiyon merkezi (P680 protein kompleksi) tarafından emilir ve daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılır. Yüksek enerji seviyesindeki elektronlar plastoquinon kompleksleri (QA ve QB; elektron alıcıları) tarafından yakalanır ve başka bir protein kompleksi olan sitokrom b6f (Cyt b6f)'e aktarılır ve ardından PSI kompleksine aktarılır. P700 olarak bilinen reaksiyon merkezi, daha yüksek bir enerji seviyesi elektronu oluşturmak için başka bir fotonu emer ve bu elektronlar, elektron alıcıları filokinon ve ferrodoksin (FD) tarafından NADP⁺'yi NADPH'ye indirgemek için taşınır. Bu sonuçta ATP oluşur [2].

Son yıllarda, fotosentezi taklit eden veya doğal fotosistemleri elektrokimyasal hücreleri çalıştırmak için uygulayan foto-elektro-kimyasal veya güneş hücreleri geliştirmeye yönelik birçok çalışma yapılmaktadır [3, 4]. Bitkilerden, makroalglerden veya siyanobakterilerden izole edilen tilakoid membranları ve fotosistemler [5, 6], ışığı elektrik enerjisine dönüştürmek için kaynak olarak sıkça kullanılmaktadır. Işık dönüşümünün yanı sıra, reaksiyon merkezlerinden elektroda elektron taşıma, fotoakımı üretimi için önemli bir noktadır. Araştırmacılar, sistem mimarisi için iletken polimerler [7], sitokrom c [8], grafen katkılı membranlar [9], altın nanotaneçikler [10], Os kompleks içeren malzemeler [11] gibi biyolojik ve sentetik malzemeler kullanarak geliştirilmiş fotoakımları üretmek için çabalarını artırmışlardır.

Fotomikrobiyal yakıt hücreleri veya mikrobiyal güneş hücreleri olarak da bilinen biyolojik fotovoltaik güneş hücreleri ya da biyofotovoltaikler, (BPV), fotosentetik mikroorganizmalar kullanarak güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yeni bir teknolojidir [12] (Şekil 1). BPV'ler, su fotolizi için güneş ışığı kullanan ve sisteme elektron sağlayan mikroorganizmalar kullanan mikrobiyal yakıt hücrelerine benzer [13]. Mikrobiyal yakıt hücresi sistemleri için elektron vericisi genellikle organik bir maddedir, oysa BPV'de güneş ışığı suyu hidrolize etmek için kullanılır ve sistemin tek elektron vericisi sudur. Fotovoltaik, PV teknolojisi ile karşılaştırıldığında BPV, fotosentetik malzemelerin toksik olmaması ve yenilenebilir olması nedeniyle daha çevre dostudur. BPV'lerde kullanılan fotosentetik mikroorganizmalar kendilerini sürdürebilir kılabilirler ve ucuz yöntemlerle yetiştirilebilirler (kültürlenebilirler). Gündüz elektrik üretmek için ışığı kullanmanın yanı sıra, BPV sistemlerinin hücre içi metabolitleri oksitleyerek karanlıkta elektrik akımı üretebilirler [14]. Buna karşın PV sistemleri geceleri güç üretmez. Dahası, BPV sistemleri, şarj ve deşarj sürecinin ayrılabilirdiği şarj edilebilir bir pil olan enerji depolama rezervuarı olarak tasarlanabilir ve bu özelliğiyle, elektrik depolayamayan PV'den daha üstündür [15]. BPV teknolojisi bu avantajları nedeniyle son zamanlarda çok fazla ilgi görmektedir.

Bu çalışmada yüksek derecede fotoakım üreten tilakoid membran bazlı bir biyolojik fotovoltaik güneş hücresi meydana getirildi. Elektropolimerizasyonla 4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il) benzenamin polimeri, (P(SNS-Fenil-Amin)), iletken polimer film ile kaplı altın elektrota altın nanotaneçiklerin (AuNP) glutar aldehit yardımıyla kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan yapının üzerine tilakoid membranın (TM) kaplandı. P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrot fotoanot, platin levha elektrot ise katot görevi görmüştür. Sabit bir potansiyel altında sistem görünür bölge ışık ile aydınlatılarak çalıştırıldığında su tilakoid membranda yaptığı fotosentez yoluyla yükseltgenerek ayrılmış ve suyun yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronların anoda taşınmasıyla fotoakım üretimi meydana geldi. P(SNS-Fenil-Amin) ve AuNP'lerin iletkenlik özellikleri nedeniyle tilakoid membranda meydana gelen suyu yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronların elektroda doğru transferi çok hızlı oldu. Gerçekleşen bu çok hızlı elektron transferi sonucu yüksek derecede fotoakım elde edildi.

MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

Materyal

4-(2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol-1-il)benzamin, SNS-Fenil-Amin, monomerinin kimyasal sentezi ve karakterizasyonu ve onun elektrokimyasal polimerizasyonu ile ilgili bilgiler daha önceki çalışmalarda bahsedildi [16]. Selülozik diyaliz zarı (6.000–8.000 Da), Spectra/Por Membrane Dialysis Products, Houston'dan satın alınmıştır. Diklorometan (DCM), asetonitril (ACN), HAuCl_4 , 2-merkaptotan sülfonik asit (MSA), etanol, p-aminothiophenol (pAT) Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından satın alındı. Bu çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar Sigma-Aldrich (Münih, Almanya) ve Merck'ten temin edilmiş olup, herhangi bir ekstra arıtma işlemine tabi tutulmadan satın alındı. Bu çalışma sırasında ultra saf su, Darmstadt, Almanya kaynaklı Millipore Sigma (Milli-Q) tarafından sağlandı.

Metot

Tilakoid Membranların İzolasyonu ve Karakterizasyonu

Tilakoid membranı (TM) izolasyonu daha önce tanımlanan yönteme göre [17] lokal market ya da pazarlardan alınmış taze ıspanak yaprakları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yönteme göre taze ıspanak yaprakları Tampon A (50 mM Tricine-KOH pH 7.5, 0.4 M sorbitol, 5 mM MgCl_2 , 5 mM KCl) içerisinde homojenize edildikten sonra dört kat sargı bezi kullanılarak süzülmüştür ve 300g hızda 2dk sentrifüj edilmiştir. Süpernatant ayrıldıktan sonra 5000xg hızda 10 dk sentrifüjlenme ile oluşmuş pellet, içerisinde bulunan kloroplast zarfını ayırmak için hiptonik Tampon B (50 mM Tricine-KOH pH 7.5, 5 mM MgCl_2 , 5 mM KCl) çözeltisi içerisine alınmıştır. 5500xg hızda 10 dk sentrifüjlenerek oluşmuş son pellet bütünlükleri bozulmamış tilakoid zarları içermiştir. TM'deki klorofil içeriklerinin belirlenmesinden İzole edilen TM üzerinde bulunan toplam klorofil miktarı (klorofil a ve klorofil b) Porra ve arkadaşlarının yöntemi ile belirlenmiştir [18]. Yönteme göre 10 μL TM süspansiyonu 990 μL %80 aseton ile karıştırıldıktan sonra 14.000 rpm de 10sn sentrifüj edilmiş ve süpernatantın 645 nm'de ve 663 nm'de absorbansları okunmuştur. Klorofil miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{Klorofil a (mg/mL)} = 12,7A663 - 2,69A645$$

$$\text{Klorofil b (mg/mL)} = 22,9A645 - 4,68A663 \text{ Toplam Klorofil (mg/mL)} = \text{Klorofil a} + \text{Klorofil b}$$

Yapılan spektrofotometrik ölçümlerde 663 nmdeki absorbans 0.729 ve 645 nmdeki absorbans 1.252 olarak ölçülmüştür. Bu durumda toplam klorofil miktarı

$$\text{Klorofil a (mg/mL)} = (12,7 \times 0,729) - (2,69 \times 1,252) = 5,89$$

$$\text{Klorofil b (mg/mL)} = (22,9 \times 1,252) - (4,68 \times 0,729) = 25,26$$

$$\text{Toplam Klorofil (mg/mL)} = 5,89 + 25,26 = 31,15 \text{ şeklinde bulunmuştur.}$$

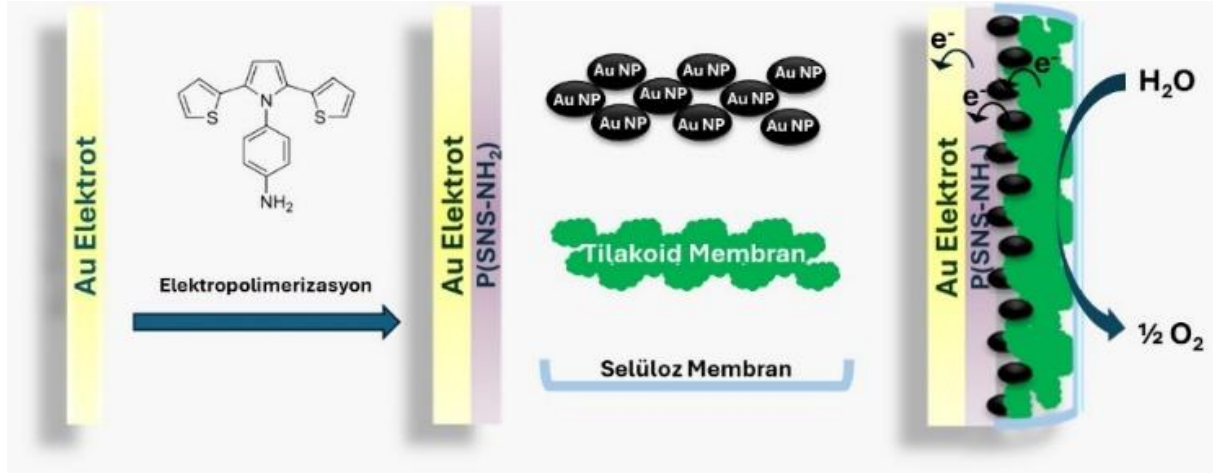
Altın Nanotaneceklerin Sentezi

AuNP'lerin için 190 mg HAuCl_4 , 42 mg merkaptotan sülfonatın 10 ml etanol çözeltisi ile ve ardından 8 mg p-aminothiophenolün 5 ml metanol çözeltisi ile karıştırılmıştır. Daha sonra, 2.5 ml glacial asetik asit eklenirken bu çözüm buz banyosunda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu işlem sonrasında, bu karışım 7.5 ml 0.1 M NaBH_4 çözeltisi ile koyu bir çözelti elde edilene kadar yavaşça karıştırılmıştır. Elde edilen karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı, ardından metanol ve dietil eter ile yıkanmıştır. Merkaptot sülfonik asit ve p-amino tiyofenol modifiye AuNP'nin (8 nm çapında) karakterizasyonu daha önceki bir çalışmamızda rapor edilmiştir [7, 19]

Anot Elektrotun Fabrikasyonu

Modifikasyon öncesinde, altın elektrotlar, alümina karışımı (0.5 μ) ile mekanik olarak temizlendi

ve distile su ile yıkandı. SNS-Fenil-Amin monomeri temiz altın yüzeylerle etkileşime sokuldu ve literatüre göre asetonitril içinde NaClO_4 ve LiClO_4 karışımının bulunduğu potansiyel aralığı -0.5 ile 1.2 V arasında döngüsel voltametre kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerizasyonu yapılmıştır. Altın nanoparçacıkların immobilizasyonu için, farklı miktarda AuNP içeren çözeltiler: %2, %1.5, %1, %0.5, %0.25 (50 mM, pH 7.4 sodyum fosfat tamponunda) ve glutaraldehit çözeltisi (%1.0 50 mM, pH 7.4 PBS) modifiye edilmiş GE üzerine yayılmıştır. Daha sonra, elektrotlar steril koşullarda oda sıcaklığında 60 dakika boyunca inkübe edilmiştir. Belirli bir konsantrasyona (mg/ml) sahip olan TM, P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP modifiye altın elektrotun yüzeyine damla damla eklenmiş ve TM'nin elektrot üzerinde sağlam bir şekilde durması için bir diyaliz membranı kullanılmıştır (Şekil 1).



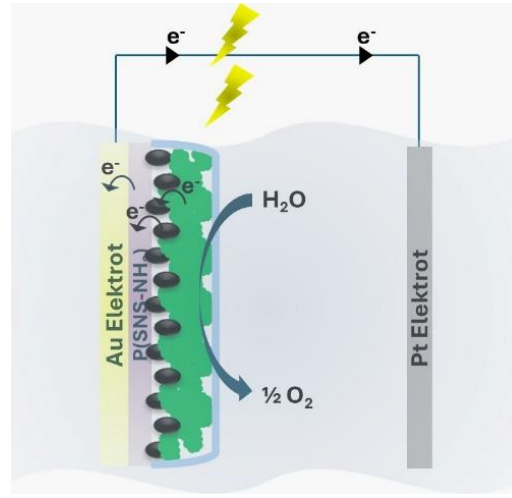
Şekil 1
Anot Elektrot Yapımının Şekilsel Gösterimi

BPV'nin Yapımı ve Fotoakım Elde Edilmesi

Fotoakım elde etme deneyleri, özel bir fotoelektrokimyasal sistem içeren bir güneş simülatörü aracılığıyla gerçekleştirildi. Fotoelektrokimyasal deneyler sırasında kullanılan enstrümantal sistem, bir Oriol 300 W Xe lambası (Oriol Model 6258), 2 nm çözünürlüğe sahip bir monokromatör (Model 74000) ve bir kesici (Model 76994) içermektedir. Hücreden gelen elektriksel verilerin dijital verilere çevrilmesi, bir faz duyarlı dedektör (Stanford Araştırma Modeli SR 830 DSP) tarafından gerçekleştirildi. Akım kesme-serbest bırakma frekansı, Stanford Araştırma tarafından üretilen bir darbe gecikme üretici tarafından kontrol edildi. Bu çalışma kapsamında sabit potansiyel deneyleri için, fotoanot, karşı elektrot olarak platin tel ve doymuş Ag/AgCl elektrotu içeren bir 3-elektrot hücre düzeni ve bir potansiyostat/galvanostat (EG&G Modeli) de yukarıda belirtilen elektrotlara ek olarak kullanıldı.

Fotoakım deneylerinde H-tipi hücreler kullanıldı. Elektrotlar (anot ve katot), birbirlerine 50 mm mesafede bulunan tüplere yerleştirildi. Tüm deneylerde, 10 mM fosfat tamponu, pH 7,4 (PBS), elektrolit olarak kullanıldı. Hem fotoanot hem de biyokatot elektrotları farklı dirençlere (100 Ω ile 10 k Ω arası) sahip potansiyostat cihazına seri olarak bağlandı. Dirençlerin üzerine yerleştirilen bir multimetre, sistemin potansiyelini ölçmek için kullanıldı. Tüm fotoakım deneyleri, elektrot yüzeyinde ölçülen 1400 W/m² (1 güneş birimi) ışık yoğunluğunda döngülü olarak açma-kapama aydınlatması ile bir potansiyostat aracılığıyla yapıldı. Ölçüm yapılmadan önce, elektrolit çözeltileri 15 dakika boyunca Ar gazı ile gazdan arındırıldı. Sistem, görünür bölgeyi aydınlatarak sabit bir potansiyel altında çalıştırıldığında, su, siyanobakteriler tarafından yapılan fotosentez yoluyla oksidasyon yoluyla parçalanır ve suyun oksidasyonu ile serbest bırakılan elektronların anoda taşınmasıyla fotoakım oluşur. Ara araçlar olarak işlev gören P(SNS-Fenil-Amin) ve AuNP'lerin iletkenlikleri, sistemde TM'den elektroda elektron transferini hızlandırdı; bu nedenle, dışarıdan gelen görünür ışık altında yüksek

düzye fotoakım elde edilebildi. Kronoamperometri ölçümlerinde Ag/AgCl'ye karşı 0.1 M PBS, pH 7.4'te sabit bir uygulanan potansiyel (0 V) kullanıldı. Tüm ölçümler, 20 ± 2 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Burada rapor edilen tüm veriler, üç bağımsız deneysel tekrarlı verilere dayalı ortalamalardır (Şekil 2).



Şekil 2

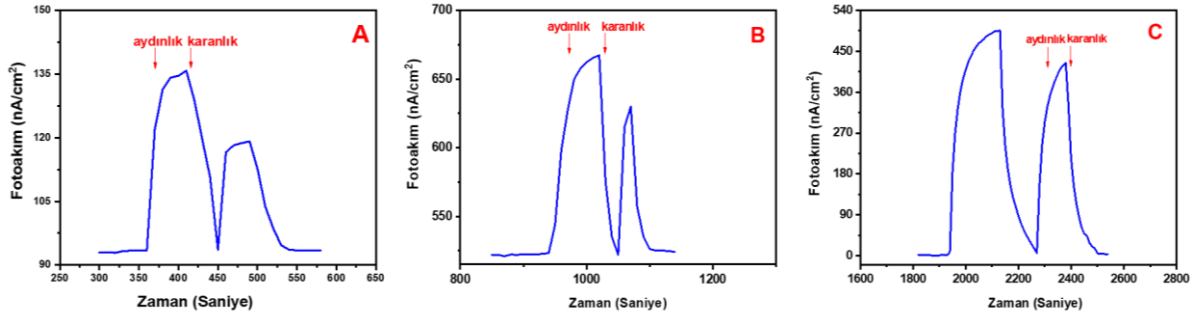
BPV'nin Entegrasyonunun Şekilsel Gösterimi

BULGULAR (RESULTS)

P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrot tarafından fotoakımın nasıl oluşturulduğunu anlamak için kontrol deneyleri yapılmıştır. İlk olarak bu yapıyla modifiye edilmiş altın elektrot suyun yerine saf etanolün içine batırılıp üzerine 1400 W/M^2 (1 güneş birimi) gücünde görünür bölge ışık gönderildiği zaman hiçbir şekilde fotoakım oluşması gözlemlenmemiştir. Ortamda etanolün yükseltgenmesini gerektirecek KMNO_4 gibi yükseltgen maddeler veya sıcak asidik bir ortamda deney yapılmadığından bu deney bize sistemin sadece suya duyarlı olduğu ve fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle oluşan elektron transferiyle fotoakımı meydana getirdiğini göstermiştir. Ayrıca altın elektrot üzerinde oluşturulan yapı yerine sadece TM immobilize edilip TM kaplı altın elektrotun fosfat tamponu (pH=7,4) çözeltiye (suya) batırılıp 1400 W/M^2 gücünde görünür bölge ışık gönderildiği zamanda da sistem fotoakım oluşturmamıştır. Üçüncü fotoakım kontrol deneyinde ise TM kaplı altın elektrotun $0.410 \mu\text{mol}$ fenil-p-benzokinon içeren fosfat tamponu (pH=7,4) çözeltiye (suya) batırılıp sisteme 1400 W/M^2 gücünde görünür bölge ışık gönderildiği 42 nA'lık bir fotoakım oluşmuştur (Şekil 3-A). Bu durumdan fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle oluşan elektronların elektroda transferi için bir medyatöre veya elektron transferini hızlandırıcı bir yapıya ihtiyaç duyulduğu anlaşılmıştır. Yapılan bütün kontrol deneylerinde 0 V sabit potansiyel altında yapılmıştır ve bu deneylerde her bir tür için 750 mg/mL TM kullanılmıştır.

Diğer bir kontrol deneyinde ise altın elektrot elektropolimerizasyon tekniğini kullanılarak 50 döngü sonucunda P(SNS-Fenil-Amin) ile kaplandıktan sonra 750 mg/mL TM, polimerik filmle kaplı altın elektrotta immobilize edilmiştir. P(SNS-Fenil-Amin)/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrot tampon çözeltiye batırılıp sisteme 1400 W/M^2 gücünde görünür bölge ışık gönderildiği zaman 0 V sabit potansiyel altında elde edilen fotoakım miktarı 144 nA 'e yükselmiştir (Şekil 3-B). Bu olay P(SNS-Fenil-Amin) polimerinin iletkenlik özelliğinin fotosentez sonucu ortaya çıkan elektronların elektroda transferinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir. Son kontrol deneyinde ise 40 elektropolimerizasyon döngüsü kullanılarak P(SNS-Fenil-Amin) polimeri altın elektrotun üzerinde kaplandıktan sonra % 0,50 (ağırlık/hacim)'lik AuNP çözeltisi kullanılarak polimer filmin üzerine bağlanmıştır. Bu yapının üzerine de 750 mg/mL TM bağlandıktan sonra P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrot tampon çözeltiye batırılıp sisteme 1400 W/M^2 gücünde görünür bölge ışık gönderildiği zaman

0 V sabit potansiyel altında elde edilen fotoakım miktarı 493 nA'e kadar yükseldiği görülmüştür (Şekil 3-C).



Şekil 3

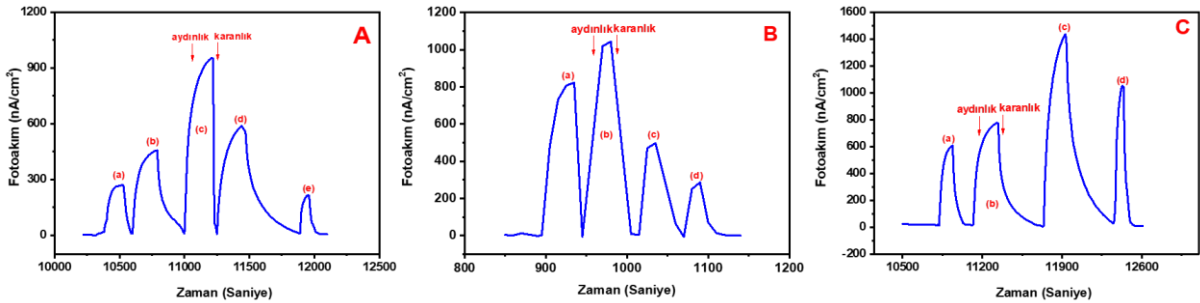
Fotoakımın Nasıl Oluştuğunu Anlamak için Anot Kullanılarak Yapılan Kontrol Deneyleri. (a) 0.410 µmol fenil-p-benzokininonun mevcut olduğu 750 mg/mL TM ile kaplanmış altın elektrotun kronoamperometri çalışmaları. (b) P(SNS-Fenil-Amin) (40 döngü)/TM (750 mg/mL) yapısı ile modifiye edilmiş altın elektrotun kronoamperometri çalışmaları. (c) P(SNS-Fenil-Amin) (40 döngü)/AuNP (% 0.5)/tilakoid membran (750 mg/mL) yapısı ile modifiye edilmiş altın elektrotun kronoamperometri çalışmaları

Altın elektrot üzerine P(SNS-Fenil-Amin) tabakası kaplandıktan sonra, optimum miktarı belirlenmek üzere AuNP'nin immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. AuNP immobilizasyonu için, altın elektrotu 50 elektropolimerizasyon döngüsü kullanılarak P(SNS-Fenil-Amin) ile kaplandıktan sonra, sırasıyla: 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25% (ağırlık/hacim) oranında AuNP, 5.0 ml, 50 mM, pH 7.4 PBS içinde ve glutaraldehit çözeltisi %1, 50 mM, pH 7.4 PBS içinde polimer kaplı altın elektrot üzerine serpilmiştir. AuNP'nin modifikasyonundan sonra, P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP yapıları elde edildi ve yüzeye 750 mg/ml TM immobilize edilmiştir. Şekil 4a, Altın Elektrot/ P(SNS-Fenil-Amin)/AuNPx/TM (X: %2, %1,5, %1,% 0,5, %0,25 [ağırlık/hacim] AuNP) sisteminin 50 mM, pH 7.4 PBS içinde 1400 W/m² yoğunlukta aydınlatma altında, uygulanan potansiyel; 0 V (Ag/AgCl'ye karşı) koşullarında kronoamperometrik ölçümü göstermektedir. Polimer filmine bağlı AuNP konsantrasyonu arttıkça, her iki sistemde de fotoakım miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu artan trend, %1'lik AuNP konsantrasyonuna kadar devam etti ve %1'den sonra fotoakım artışının azaldığı gözlemlenmiştir. %1'e kadar olan akım artışı, AuNP'nin elektrot ve TM arasında bir elektron taşıyıcısı olarak işlev görmesi olarak açıklanmıştır. Ancak, AuNP konsantrasyonu %1,5 veya daha fazla (%1,5 ve %2) arttığında, fotoakım miktarının doyum seviyesine ulaştığı veya hatta azalmaya başladığı görülmüştür (Şekil 4-A). Bu durum, AuNP konsantrasyonunun artmasının, polimerle birlikte daha rijit bir kompozit yapı oluşturarak TM ile etkileşimi azaltmasıyla açıklanabilir. Bu nedenle, elektrotla daha az TM'nin elektrokimyasal iletişim halinde olması ve bu durumun fotoakımı azaltması şeklinde yorumlanmıştır.

P(SNS--Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrotun karakterize çalışmalarından diğeri de fotosentezi meydana getiren mikroalglerin kullanım miktarı optimizasyonu çalışmasıdır. Şimdiye kadar yapılan bütün fotoakım karakterizasyon çalışmalarında 750 mg/mL'lik TM P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP ile modifiye edilmiş altın elektroda immobilize edilerek kullanılmış ve fotoakım ölçümleri alınmıştır. Bu optimizasyon çalışmasında 50 elektropolimerizasyon döngüsü kullanılarak hazırlanmıştır P(SNS--Fenil-Amin) polimeri filmin üzerine %1 (ağırlık/hacim) AuNP çözeltisi kullanılarak kovalent bağlarla iletken polimer filmin üzerine bağlanmıştır. Daha sonra 250, 500, 750 ve 1000 mg/ml'lik TM kullanılarak P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP elektrot üzerine immobilize edilmiştir. 0 V sabit potansiyel altında sisteme 1400 W/M² gücünde görünür bölge ışık altında Fosfat tamponu fotoakım ölçümleri yapılmıştır. Fotoakımın TM için 500mg/mL'lik konsantrasyonuna kadar

arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4-B). Ulaşılan bu değerlerden fazla konsantrasyonda (750 ve 1000 mg/mL) TM kullanılarak hazırlanan elektrotlardan alınan fotoakım değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun sebebi artan TM konsantrasyonu biyokomponent yüzeyin kalınlaşmasına ve fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle oluşan elektronların elektroda doğru transferini engellemesi olarak açıklanmıştır. Bundan dolayı bulunan 500 mg/mL'lik değer TM için optimum konsantrasyon miktarı seçilmiştir.

P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrotunun karakterizasyonu için yapılan diğer bir optimizasyon çalışması da, altın elektrotta kaplanan polimer filminin optimum kalınlığını yani SNS-Fenil-Amin monomerinin elektropolimerizasyonu için optimum döngü sayısını bulma çalışmasıdır. Bundan önceki optimizasyon çalışmasının tüm deneylerinde 50 döngü sayısı kullanılarak SNS-Fenil-Amin monomeri polimerleştirilmiştir. Bu optimizasyon çalışmasında altın elektrot üzerine 25, 50, 75 ve 100 döngü sayısında SNS-Fenil-Amin monomeri elektropolimerizasyon yoluyla polimerleştirilmiştir. Bu çeşitli döngü sayıları yoluyla elde edilen polimer filmlerin üzerine %1'lik (ağırlık/hacim) AuNP çözeltisi gluteraldehit kullanılarak kovalent bağlarla iletken polimer filmin üzerine bağlanmıştır. Daha sonra 500 mg/mL TM, P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP elektrot üzerine immobilize edilmiştir ve projede fotoanot olarak kullanılacak P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrot elde edilmiştir. Bu elektrotun fosfat tamponu (pH=7,4) içerisine batırılmasıyla ve 1400 W/M² gücünde görünür bölge ışık altında fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle üretilmiştir. Üretilen fotoakımlarda en yüksek değer 75 döngülü P(SNS-Fenil-Amin)'li olduğu görülmüştür. 100 döngülü polimerli elektrotlar kullanıldığında fotoakım değeri düşmüştür. Bunun sebebi 75 döngüye kadar polimer film elektron transferi için optimum kalınlıkta ve iletkenliktedir. 75 döngüden fazla olan döngüde ise polimer film fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle oluşan elektronların transferi için çok kalın olmuştur ve yeteri kadar elektron elektroda ulaşmamaktadır şeklinde açıklanmıştır (Şekil 4-C).



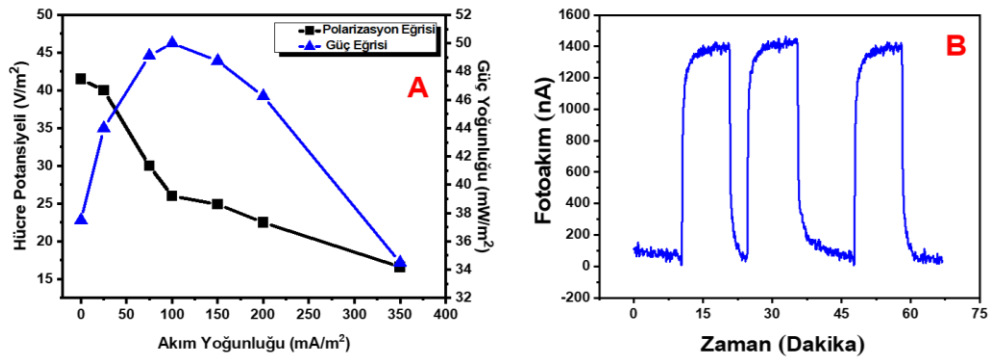
Şekil 4

(a) Kovalent Bağlarla AuNP'yi Polimer Film Üzerine Bağlamak için YAPILAN a) % 0,25, b) % 0,50 c) %1,0 d) %1,5, e) % 2,0'lik (ağırlık/hacim) AuNP sonucunda elde edilen P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrotunun optimizasyonu; (b) P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye edilmiş altın elektrotunun oluşturmak için kullanılan TM konsantrasyonu optimizasyonu ((a)250 mg/mL, (b)500 mg/mL, (c) 750 mg/mL, (d) 1000 mg/mL). (c) Altın elektrotu P(SNS-Fenil-Amin) polimer filmle kaplamak için uygulanması gereken a)25, b) 50, c)75, d)100 döngü sayıları sonucunda elde edilen fotoakım değerleri; ; Bütün deneyler fosfat tamponu (pH=7,4) içerisinde ve 1400 w/M² gücünde görünür bölge ışık altında fotosentez sonucu suyun yükseltgenmesiyle ürettiği fotoakımların kronoamperometrik aydınlık-karanlık çalışması şeklinde yapılmıştır

Meydana getirilen biyolojik fotovoltajik güneş hücresi (BPV) için optimum koşullar belirlendikten sonra yapılan başka bir kronoamperometrik aydınlık-karanlık (on-off) çalışması P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısıyla modifiye altın elektrotların bir başka karakterizasyon çalışmasıdır. BPV 1400 W/m² gücünde bir sabit ışık kaynağıyla belli 0 V sabit potansiyelde bir süre aydınlatılıp daha sonra

aydınlatma sonlandırılmıştır. Bu işlem birkaç defa tekrarlanmıştır. İşlem her defasında tekrarlandıktan sonra elde edilen TM bazlı elektrotun ürettiği fotoakım miktarında düşme gözlemlenmiştir. Bu fotoakım düşmesinin sebebi olarak suyun yükseltgenmesiyle oluşan oksijen gazının fotoakımı oluşturan ileri elektron transfer hızını penetre etmesi şeklinde açıklanmıştır. Clark tipi elektrot sistemi yardımıyla, oluşturulan P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV hücresinin belirli bir süre aydınlatılmasıyla suda ne kadar oksijen oluştuğu belirlenmiştir. BPV hücresi 1400 W/m² güç altında görünür 25 dakika aydınlatıldıktan sonra P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM yapısı ile modifiye edilmiş altın elektrot tarafından fotosentez sonucu su oksidasyonu ile üretilen oksijen miktarı 7.8 x10⁻⁹ mol/cm² olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmaya ek olarak substratlarından biri oksijen gazı olan ve oksijeni biyokatalitik olarak suya çevirebilen bilirubin oksidaz enziminden [20, 21] 1,5 mg/mL elektrolite yani tampon çözeltinin içerisine ilave edilip ve sonra BPV'nin aydınlatılarak 0 V sabit potansiyelde çalıştırılması sonucu fotosentez yoluyla suyun yükseltgenmesiyle oluşturulan oksijen gazının ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bilirubin oksidaz enzimi ortama katılıp elektrot 1400 W/M²'lik ışık kaynağıyla belli bir süre aydınlatılıp ışık kaynağı kapatıldığı zaman (on-off) elde edilen fotoakım miktarında azalma görülmemiştir. Bu olay da fotoakım düşmesindeki açıklanan sebebi desteklemektedir.

P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV'nin güç üretimi, 1400 W/m² görünür ışık aydınlatması altında yapılan ölçümler sırasında BPV'ye seri olarak bağlanan 100 Ω ila 10 kΩ arasında değişen harici dirençler ile polarizasyon eğrisi ile elde edilmiştir. Güç çıkışlarındaki artış, ışık ortamında 34,5'ten ve 50 mW/m²'ye doğru olarak hesaplandı. Pseudo kararlı durumda BPV'lerin maksimum güç üretimi 100 mA/m² akım yoğunluğuna karşılık gelen 50 mW/m² olarak ulaşılmıştır. (Şekil 4-A). P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV'nin ürettiği maksimum fotoakım 1,41 µA olarak gözlemlendi. Oluşturulan BPV'lerin sahip olduğu maksimum kuantum verim %5,6 olarak hesaplanmıştır. Son olarak P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV'nin çalışma kararlılığı, uzun bir süre boyunca kronoamperometrik fotoakım ölçümlerinin alınması yoluyla belirlenmiştir. Sonuçlar, BPV'nin yüksek fotoakım aktivitesinin 180 dakikaya kadar herhangi bir azalma olmaksızın gerçekleştiğini göstermiştir. Şekil 4-B, 60 dakikalık kronoamperometrik fotoakım ölçümlerini göstermektedir. Bu sonuç BPV'nin çok iyi bir operasyonel kararlılığına ve yüksek intra-elektrot tekrarlanabilirliğine sahip olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 5

P(SNS--Fenil-Amin)/AuNP/TM Bazlı BPV'nin a) polarizasyon ve güç eğrileri; b) çalışma kararlılığı

TARTIŞMA VE SONUÇLAR (DISCUSSION AND CONCLUSIONS)

Bu yapılan araştırmada ıspanaktan saflaştırılmış tilakoid membranı (TM) kullanarak fotosentez yoluyla güneş ışığından elektrik üreten Biyolojik Fotovoltaik Güneş Hücreleri (BPV) inşa edilmiştir. Anilin fonksiyonlu SNS iletken polimeriyle (P(SNS-Fenil-Amin)), kaplı altın elektrota altın nanotaneçiklerin (AuNP) glutar aldehit yardımıyla kovalent bağlanmasıyla sonucu oluşacak yapının

üzerine TM'nin kaplanmasıyla fotoanot, platin levha elektrot ise katot görevi görmüştür. Sabit bir potansiyel altında sistem görünür bölge ışık ile aydınlatılarak çalıştırıldığında su siyanobakterilerin yaptığı fotosentez yoluyla yükseltgenerek ayrılmış ve suyun yükseltgenmesiyle açığa çıkan elektronların anoda taşınmasıyla fotoakım üretimi meydana gelmiştir. SNS-Fenil-Amin polimeri ile AuNP'lerin yüksek iletkenlik özellikleri sayesinde suyun fotosentez yoluyla yükseltgenmesi sonucu açığa çıkan elektronların elektroda transferi hızlı bir şekilde olmuştur. Böylece çok hızlı elektron transferi sonucunda yüksek miktarda fotoakım elde edilmiştir.

En fazla fotoakımı elde etmek için iletken SNS-Fenil-Amin polimeri filminin kalınlığını belirleyen optimum elektropolimerizasyon döngü sayısını ile BPV'de kullanılan AuNP ve TM'lerin optimum konsantrasyonlarını belirleme çalışmaları başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bütün bu optimizasyonların sonucunda P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV tarafından üretilen fotoakım 1,41 μA gibi yüksek miktarda olmuştur. P(SNS-Fenil-Amin)/AuNP/TM bazlı BPV'nin güç üretimi, 1400 W/m² görünür ışık aydınlatması altında yapılan ölçümler sırasında BPV'ye seri olarak bağlanan 100 Ω ila 10 k Ω arasında değişen harici dirençler ile polarizasyon eğrisi ile elde edilmiştir. Güç çıkışlarındaki artış, ışık ortamında 34,5'dan ve 50 mW/m²'ye doğru olarak hesaplanmıştır. Pseudo kararlı durumda BPV'lerin maksimum güç üretimi 100 mA/m² akım yoğunluğuna karşılık gelen 50 mW/m² olarak gözlemlenmiştir. BPV'nin çalışma kararlılığı deneylerinde, BPV'nin yüksek fotoakım aktivitesi 180 dakikaya kadar herhangi bir azalma olmaksızın gerçekleşmiştir ve daha sonra BPV'nin çok iyi bir operasyonel kararlılığına ve yüksek intrainelektrot tekrarlanabilirliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Son olarak bu çalışmayla iyi elektriksel iletişim ve doğal bileşenleri kullanarak BPV'den yüksek verimlilik elde etmenin nasıl sağlanacağını görmüştür. Aynı zamanda, bu tür biyohibrit sistemlerde ışığa bağlı yüksek fotoakım elde etmenin, elektron taşınmasına izin veren iyi düzenlenmiş elektrot platformlarına bağlı olduğu anlaşılmıştır.

Yazar Katkıları (Authors Credits)

Araştırma Tasarımı (CRediT 1) H.B.Y. (%80) – M.B.(%20)

Veri Toplama (CRediT 2) H.B.Y. (%60) – M.B.(%40)

Araştırma - Veri Analizi - Doğrulama (CRediT 3-4-6-11) H.B.Y.(%60) – M.B.(%40)

Makalenin Yazımı (CRediT 12-13) H.B.Y. (%70) – M.B.(%30)

Metnin Tashihi ve Geliştirilmesi (CRediT 14) H.B.Y. (%70) – M.B.(%30)

Finansman (Funding)

Bu çalışma herhangi bir kurum tarafından destek alınmadan yazarların kendi imkânlarıyla geliştirilip yapılmıştır.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları (SDG)

Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları: 7 Erişilebilir ve Temiz Enerji

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] E. Çevik, M. Büyükharman, H.B. Yıldız, Construction of efficient bioelectrochemical devices: improved electricity production from cyanobacteria (*Leptolyngbia* sp.) based on π -conjugated conducting polymer/gold nanoparticle composite interfaces, *Biotechnology and Bioengineering*. 116 (2019), 757-768. doi: 10.1002/bit.26885
- [2] K. Hasan, Çevik, E. Sperling, M.A. Packer, D. Leech, L. Gorton, Photoelectrochemical wiring of *Paulschulzia pseudovolvox* (algae) to osmium polymer modified electrodes for harnessing solar energy, *Advanced Energy Materials*. 5(22) (2015), 1501100. doi: 10.1002/aenm.201501100
- [3] B. Akgayev, S. Akbayrak, M. Yılmaz, M.S. Büker, V. Unsur, Assessing the feasibility of photovoltaic systems in Türkiye: Technical and economic analysis of On-Grid, Off-Grid, and utility scale PV installations, *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering*, 6(1) (2024), 69-92. doi: 10.47112/neufmbd.2024.33.
- [4] K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, Artificial Photosynthesis: Biomimetic Approaches to Solar Energy Conversion And Storage, *Current Opinion Biotechnology*. 21(3) (2010), 298-310. doi: 10.1016/j.copbio.2010.03.021
- [5] M. Rosenbaum, Z. He, L.T. Argenet, Light energy to bioelectricity: photosynthetic microbial fuel cells, *Current Opinion Biotechnology*. 21(3) (2010), 259-264. doi: 10.1016/j.copbio.2010.03.010
- [6] N.E. Gümüő, H.B. Keskinaya, E.ő. Okudan, C. Akköz, Akdeniz Bölgesi'nden (Antalya/ Türkiye) alınan makroalg türlerinin makro ve iz element seviyelerinin belirlenmesi, *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering*. 6(1) (2024), 1-9. doi: 10.47112/neufmbd.2024.28.
- [7] B.B. Çarbaő, M. Güler, K. Yücel, H.B. Yıldız, construction of novel cyanobacteria-based biological photovoltaic solar cells: hydrogen and photocurrent generated via both photosynthesis and respiratory system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 442 (2023), 114764. doi: 10.1016/j.jphotochem.2023.114764
- [8] M. Büyükharman, T. Göver, A. Gümüő, S. Gümüő, H.B. Yıldız, Design of a novel green algae-based biological photovoltaic cell with high photocurrent and a photoelectrochemical biosensing approach utilizing the BPV for pesticide analysis in water, *ChemistrySelect*. 9(11) (2024), e202304943. doi: 10.1002/slct.202304943
- [9] İ. Akın, E. Zor, H. Bingöl, GO@Fe₃O₄ Katkılı polimerik kompozit membranların hazırlanması ve karakterizasyonu, *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering*. 5(2) (2023), 38-52. doi: 10.47112/neufmbd.2023.8
- [10] O. Yehezkeli, R. Tel-Vered, S. Raichlin, I. Willner, Nano-engineered flavin-dependent glucose dehydrogenase/gold nanoparticle-modified electrodes for glucose sensing and biofuel cell applications, *ACS Nano*. 5(3) (2011), 2385-2391. doi: 10.1021/nn200313t
- [11] K. Hasan, H.B. Yıldız, E. Sperling, P.O. Conghaile, M.A. Packer, D. Leech, C. Hagerhall, L. Gorton, Photo-electrochemical communication between cyanobacteria (*Leptolyngbia* sp.) and osmium redox polymer modified electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16(45) (2014), 24676-24680. doi: 10.1039/c4cp04307c
- [12] L.T. Wey, P. Bombelli, X.L. Chen, J.M. Lawrence, C.M. Rabideau, S.J.L. Rowden, J.Z. Zhang, C.J. Howe, the development of biophotovoltaic systems for power generation and biological analysis, *ChemElectroChem*. 6 (2019), 5375-5386. doi: 10.1002/celec.201900997
- [13] M. Sawa, A. Fantuzzi, P. Bombelli, C.J. Howe, K. Hellgardt, P.J. Nixon, Electricity generation from digitally printed cyanobacteria, *Nature Communications*. 8 (2017), 1327. doi: 10.1038/s41467-017-01084-4
- [14] K. Tanaka, R. Tamamushi, T. Ogawa, Bioelectrochemical Fuel-cells operated by the

- cyanobacterium, *Anabaena variabilis*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 358 (1985), 191-197. doi: 10.1002/jctb.280350304
- [15] G. Pankratova, P. Bollella, D. Pankratov, L. Gorton, Supercapacitive biofuel cells, *Current Opinion in Biotechnology*. 73 (2022), 179-187. doi: 10.1016/j.copbio.2021.08.008
- [16] E. Yildiz, P. Camurlu, C. Tanyeli, I. L. Akhmedov, L. Toppare, A soluble conducting polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)benzenamine and its multichromic copolymer with EDOT, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 612 (2008), 247-256. doi: 10.1016/j.jelechem.2007.10.004
- [17] A. Jajoo, M. Szabó, O. Zsiros, G. Garab, Low pH induced structural reorganization in thylakoid membranes, *Biochimica Biophysica Acta*. 1817 (2012), 1388-1391. doi: 10.1016/j.bbabi.2012.01.002
- [18] R.J. Porra, W.A. Thompson, P.E. Kriedemann, Determination of accurate extinction coefficients and simultaneous equations for assaying chlorophylls a and b extracted with four different solvents: verification of the concentration of chlorophyll standards by atomic absorption spectroscopy, *Biochimica Biophysica Acta – Bioenergetic*. 975 (1989), 384-394. doi: 10.1016/S0005-2728(89)80347-0
- [19] H.B. Yildiz, R. Tel-Vered, I. Willner, Solar cells with enhanced photocurrent efficiencies using oligoaniline-crosslinked 933 Au/CdS nanoparticles arrays on electrodes, *Advanced Functional Materials*. 934(18) (2008), 3497-3505. doi: 10.1002/adfm.200800810
- [20] H.B. Yildiz, B. Bezgin Carbas, S. Sonmezoglu, M. Karaman, L. Toppare, A photoelectrochemical device for water splitting using oligoaniline-crosslinked [Ru(bpy)2(bpyCONHArNH2)]²⁺ Dye/IrO₂ nanoparticle array on TiO₂ photonic crystal modified electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016), 14615-14629. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.249
- [21] M. Tekin, E. Cevik, S. Sayin, H.B. Yildiz, Photocurrent and hydrogen production by overall water splitting based on polymeric composite Calix[n]arene/Cyanin Dye/IrO₂ nanoparticle, *International Journal of Hydrogen Energy*. 45 (2020), 19869-19879. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.249