



**YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE
ENDÜSTRİYEL UYGULAMASI**

Doktora Tezi

Vildan ERDURAN

Kütahya-2025

T.C.
KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

**YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN
ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ENDÜSTRİYEL
UYGULAMASI**

Danışman:
Prof. Dr. İskender IŞIK
Ortak Danışman:
Prof. Dr. Fatih ŞEN

Hazırlayan:
Vildan ERDURAN

Kütahya – 2025

Kabul ve Onay

KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana bilim dalında, 801927410105 öğrenci numaralı Vildan ERDURAN'ın hazırlamış olduğu “*YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMASI*” başlıklı doktora tez çalışması ile ilgili tez savunma sınavı jüri tarafından yapılmış ve adayın tezinin OY BİRLİĞİ ile kabul edilmesine karar verilmiştir.

14/01/2025

Tez Jürisi	İmza	
	Kabul	Ret
Prof. Dr. İskender IŞIK (Danışman)		
Prof. Dr. Fatih ŞEN (2. Danışman)		
Prof. Dr. Güray KAYA		
Prof. Dr. M. Celalettin BAYKUL		
Prof. Dr. Veli UZ		
Prof. Dr. Ali İSSİ		
Prof. Dr. İlker ÖZKAN		

Onay

Doç. Dr. Eray ACAR

Enstitü Müdürü

Bilimsel Etik Bildirimi

Doktora tezi olarak hazırladığım “*Yeni Nesil Karbon Esaslı Nanomalzemelerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Endüstriyel Uygulaması*” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

14/01/2025

Vildan ERDURAN

Özgeçmiş

Vildan Erduran, 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 2010 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimini tamamlamıştır.

2014-2019 yılları arasında MYM Ltd. Şti.'de görev yapmıştır. 2021-2023 yılları arasında Özel Maya Okulları'nda çalışmıştır. 2023 yılından itibaren Hatay Milli İrade Anadolu İmam Hatip Lisesi'nde görev yapmaktadır.

Vildan Erduran, kimya ve nanomalzeme alanlarında 20'den fazla kitap bölümü ve bilimsel makale yayımlamıştır. Çalışmaları, özellikle elektrokimyasal sensörler ve yakıt hücreleri üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca üniversite sınavlarına hazırlık için TYT (Temel Yeterlilik Sınavı) ve AYT (Alan Yeterlilik Sınavı) kimya olmak üzere iki kitabı bulunmaktadır. 2009 ve 2010 yıllarında uluslararası kongrelerde sunumlar yapmış ve bilimsel projelerde yer almıştır.

Grafenin çevreci sentezi ve doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanımı üzerine yayınları vardır. Alanında uzman bir kimya araştırmacısı olan Vildan Erduran, bilimsel üretkenliği, uygulamalı çalışmaları ve eğitim materyalleriyle tanınmaktadır.

ÖZET

YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMASI

ERDURAN, Vildan

Doktora Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

Ortak Danışman: Prof. Dr. Fatih ŞEN

Ocak, 2025, 120 sayfa

Karbon esaslı nanomalzemeler, enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Çevre dostu olmaları ve maliyet avantajları, bu malzemelerin fosil yakıtlara alternatif olarak görülmelerini sağlamaktadır. Bu çalışmada, Modifiye Hummers, Ark-Deşarj (Arc-Dis) ve sodyum perkarbonat (SPC) yöntemleri kullanılarak karbon esaslı nanomalzeme olarak düşük katmanlı grafen (LLG) ve Pt nanoparçacık sentezi yapılmıştır. Üretilen LLG'nin, XRD analizi sonucunda Debye Scherrer formülüne göre partikül boyutu yaklaşık olarak 31.74 nm olarak hesaplanmıştır ve Raman analizinde 7-8 katmanlı yapısı doğrulanmıştır. Elde edilen bu grafen, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) için Pt nanopartiküllerin üretiminde kullanılmıştır. DMYH'ler için Pt@LLG ve Pt katalizörleri, metanol oksidasyonunda sırasıyla 57,73 ve 21,45 mA/cm² akım değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca, Arc-Dis yöntemiyle üretilen grafen ile polianilin (PANI) ve Pt nanopartikülleri kullanılarak kompozit bir yapı (PtPANI@Grafen) tasarlanmıştır. PtPANI@Grafen katalizörü ile metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyonunda sırasıyla 72,55, 41,7 ve 42,38 mA/cm²'lik akım değerleri elde edilmiştir. Sonuçlar, elde edilen nanomalzemelerin doğrudan alkol yakıt hücreleri için etkili ve umut verici bir anot katalizörü olduğunu ortaya koymuştur. Üretilen malzemelerin maliyetleri değerlendirildiğinde, ciddi oranda bir ekonomik avantaja sahip oldukları söylenebilmektedir. Örneğin SPC ile üretilen grafenin üretim maliyetinin yaklaşık olarak 6 ₺, satış bedelinin ise yaklaşık olarak 4000-5000 ₺ olması beklenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, Karbon, Nanokatalizör, Platin, Yakıt Hücresi

ABSTRACT**MANUFACTURING, CHARACTERIZATION AND INDUSTRIAL
APPLICATION OF NEW GENERATION CARBON-BASED
NANOMATERIALS****ERDURAN, Vildan****Ph.D. Thesis, Department of Materials Science And Engineering****Supervisor: Prof. Dr. İskender IŞIK****Co-Supervisor: Prof. Dr. Fatih ŞEN****January, 2025, 120 pages**

Carbon-based nanomaterials attract attention with their features such as large surface area and high conductivity in energy storage and conversion systems. Their environmental friendliness and cost advantages enable these materials to be seen as alternatives to fossil fuels. In this study, low-layer graphene (LLG) and Pt nanoparticles were synthesized as carbon-based nanomaterials using Modified Hummers, Arc-Discharge (Arc-Dis) and sodium percarbonate (SPC) methods. As a result of XRD analysis, the particle size of the produced LLG was calculated as approximately 31.74 nm according to the Debye Scherrer formula, and its 7–8 layer structure was confirmed in Raman analysis. This resulting graphene was directly used in the production of Pt nanoparticles for methanol fuel cells (DMFC). For DMFCs, Pt@LLG and Pt catalysts enabled current values of 57.73 and 21.45 mA/cm², respectively, in methanol oxidation. Additionally, a composite structure (PtPANI@Graphene) was designed using graphene produced by the Arc-Dis method, polyaniline (PANI) and Pt nanoparticles. Current values of 72.55, 41.7 and 42.38 mA/cm² were obtained in methanol, ethanol and ethylene glycol oxidation with PtPANI@Graphene catalyst, respectively. The results revealed that the obtained nanomaterials are an effective and promising anode catalyst for direct alcohol fuel cells. When the costs of the materials produced are evaluated, it can be said that they have a significant economic advantage. For instance, the production cost of graphene produced with SPC is expected to be approximately 6 ₺ and the sales price is expected to be approximately 4000-5000 ₺.

Keywords: Carbon, Fuel Cell, Graphene, Nanocatalyst, Platinum

ÖNSÖZ

İnsanoğlunun enerji kaynağı arayışı, kendi varlığı devam ettiği sürece önemini sürdürecektir. Dünyamızda hiçbir enerji kaynağının sonsuz olmadığını göz önünde bulundurduğumuzda, alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve temiz, verimli enerji dönüşüm yöntemlerinin geliştirilmesi bu arayışın her zaman önemli başlıkları olacaktır.

Bu çalışma, öncelikli olarak karbon bazlı nanomalzemelerin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Geliştirilen bu malzeme, yakıt pili uygulamalarında kullanılabilecek alkollerin elektrooksidasyonu için test edilmiş ve bu alanda yenilikçi, uygulanabilir ve yüksek verimlilik sağlayan bir yaklaşım sunulmuştur.

Akademik çalışmalarında ve doktora eğitimim süresince bilgisi ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan; danışmanlarım Prof. Dr. İskender IŞIK ve Prof. Dr. Fatih ŞEN'e;

Tez İzleme Komitesi'nde yer alan, bilgi ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Prof. Dr. M. Celalettin BAYKUL ve Prof. Dr. Veli UZ'a;

Laboratuvar çalışmalarında desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Ramazan BAYAT ve Merve AKIN'a;

Bu çalışmanın analizlerinde yardımcı olan Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'a;

Eğer o olmasa bu uzun yolu asla tamamlayamayacağım, her zorlukta, mutlulukta birlikte olmaktan keyif ve gurur duyduğum sevgili eşim Muhammet ERDURAN'a;

Hayatımın her noktasında maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, her an güvende hissetmemi sağlayan, seven, sevgili annem Zeynep DİLEK'e ve kardeşlerim Tuğba BAYAZIT, Merve DİLEK EFE ve Beyza Sultan KARSTARLI'ya;

Canım çocuklarım Hamza'm ve Elif'ime bu süreçte beni sevgileriyle destekleyip hep yanımda oldukları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
GÖRSELLER LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR VE SEMBOLLER.....	xv
GİRİŞ	1

BİRİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELER.....	6
1.1.1. Grafen	8
1.1.2. Karbon Nanotüpler (CNT).....	11
1.1.3. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO).....	14
1.1.4. Karbon Nanofiber (CNF).....	15
1.1.5. Karbon Kuantum Noktaları (CQD)	16
1.1.6. Fulleren	17
1.2. GRAFEN ELDE ETME YÖNTEMLERİ	20
1.2.1. Grafen Oksit (GO)	20
1.2.2. Oda Sıcaklığında Grafen.....	20
1.2.3. Arc-Dis Yöntemi ile Grafen	21
1.3. KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN UYGULAMA ALANLARI ...	21
1.4. KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN ENDÜSTRİYEL	
 UYGULAMALARININ PAZARDAKİ YERİ	22
1.5. YAKIT PİLLERİ	25
1.5.1. Alkollerin Yakıt Olarak Kullanılması.....	29
1.5.2. Alkollerin Elektro-Oksidasyonu	29
1.5.2.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMYH).....	30
1.5.2.2. Doğrudan Etanol Yakıt Hücreleri (DEYH).....	34
1.5.2.3. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücreleri (DEGYH).....	34
1.6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	35

İKİNCİ BÖLÜM

MATERYAL METOD

2.1. KARBON ESASLI METAL KATKILI ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ	40
2.2. ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELEER.....	41
2.3. ELEKTROKİMYASAL KATALİZÖRLER	42
2.3.1. Alkollerin Elektrokatalizinde Kullanılan Katalizörler.....	43
2.3.1.1. Pt-Bazlı Anodik Sistem	44
2.3.1.2. Pd-Bazlı Anodik Sistem	46
2.3.1.3. Ni-Bazlı Anodik Sistem	47
2.3.1.4. Ru-Bazlı Anodik Sistem.....	48
2.3.1.5. Ir-Bazlı Anodik Sistem.....	49
2.4. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER.....	49
2.4.1. Döngüsel Voltametri.....	49
2.4.2. Kronoamperometri (CA).....	51
2.4.3. Elektrokimyasal Hücre Tasarımı	51
2.5. YÜZEY KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER	52
2.5.1. Spektroskopik Yöntemler	52
2.5.1.1. Raman Spektroskopisi	52
2.5.1.2. X-Işını Kırınım Metodu (XRD)	53
2.5.1.3. Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX).....	53
2.5.2. Mikroskopik Yöntemler.....	54
2.5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)	54
2.6. NANOMALZEMELERİN SENTEZLENMESİ	54
2.6.1. Grafen Oksit Üretimi	54
2.6.2. Oda Sıcaklığında Grafen Üretimi	55
2.6.3. Arc-Dis Yöntemi ile Grafen Üretimi	56
2.7. ELEKTROKATALİZÖRLERİN SENTEZİ	58
2.7.1. Düşük Katmanlı Grafen (LLG) destekli Nano Platin (Pt@LLG) Elektrokatalizörü	58
2.7.2. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen Destekli Nano Platin Elektrokatalizörü (PtPANI@Grafen)	58
2.8. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER	58
2.8.1. Pt@LLG Katalizörü için Elektrokimyasal Ölçümler	58
2.8.2. PtPANI@Grafen Katalizörü İçin Elektrokimyasal Ölçümler	59

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. RAMAN ANALİZLERİ	61
3.1.1. Grafen Oksit (GO)	61
3.1.2. Oda Sıcaklığında Grafen	62
3.1.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen	63
3.2. SEM ANALİZLERİ	65
3.2.1. Grafen Oksit	65
3.2.2. Oda Sıcaklığında Grafen	65
3.2.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen	67
3.3. XRD ANALİZLERİ	69
3.3.1. Grafen Oksit (GO)	69
3.3.2. Oda Sıcaklığında Grafen	70
3.3.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen	72
3.4. ENERJİ DAĞILIM X-IŞINI SPEKTROMETRESİ (EDX)	73
3.5. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALAR	74
3.5.1. Pt@LLG Elektrokatalizörü	74
3.5.2. PtPANİ@Arc-Grafen Elektrokatalizörü	76

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. SONUÇLAR	83
4.2. ÖNERİLER	88
KAYNAKÇA	89
DİZİN	120

TABLÖLAR LİSTESİ**Sayfa**

Tablo 1.1: Metanolün (CH ₃ OH) Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	31
Tablo 3.1: Farklı Alkol İçeriklerine Göre Elde Edilen If, Ib ve If/Ib Oranları	78



ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Karbon Atomlarının Bağlanma Şekilleri.....	6
Şekil 1.2: Amorf Karbonun Geometrik Yapısı.....	6
Şekil 1.3: Elmastaki Karbon Atomlarının Bağlanması ve Kristal Yapısı	7
Şekil 1.4: Grafitin Kristal Yapısı	8
Şekil 1.5: Grafenin Yapısı	9
Şekil 1.6: A: Grafenin Koltuk Konformasyonu B: Grafenin Zikzak Konformasyonu.....	9
Şekil 1.7: Karbon Nanotüp Yapısı.....	12
Şekil 1.8: (a) Grafen Oksit ve (b) İndirgenmiş Grafen Oksit Yapısı.....	14
Şekil 1.9: Karbon Nanofiber Şematik Yapısı	16
Şekil 1.10: Karbon Kuantum Noktaları Şematik Yapısı	17
Şekil 1.11: Fulleren Yapısı	19
Şekil 1.12: Teknoloji Arzı ve Pazar/Sektör Talebi Arasındaki İlişki	23
Şekil 1.13: Tipik Bir Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi.....	28
Şekil 1.14: Metanolün Pt Katalizör Üzerinde Elektrooksidasyonu ve Reaksiyon Adımları.	32
Şekil 1.15: Tipik Metanol Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi	33
Şekil 2.1: Elektrot ve Çözelti Arayüzeyinde Gerçekleşen Reaksiyonlar.....	42
Şekil 2.2: Volkan Eğrisi.....	43
Şekil 2.3: Dönüşümlü Voltametrde Potansiyelin Zamanla Değişim Grafiği	49
Şekil 2.4: Redüksiyon ve Oksidasyon Akım Tepelerini Gösteren Tipik Döngüsel Voltamogram.....	50
Şekil 2.5: Grafitin Kimyasal Soyulma ile Grafene Dönüşüm Mekanizması.....	56
Şekil 2.6: Arc- Discharge Sisteminin Şematik Gösterimi	57
Şekil 3.1: Grafen Oksitin Raman Analizi	61
Şekil 3.2: Oda Şartlarında Elde Edilen Birkaç Tabakalı Grafenin Raman Analizi	62
Şekil 3.3: Arc-Dis ile Üretilen Grafen Raman Analizi.....	64
Şekil 3.4: Grafen Oksit SEM Görüntüleri	65
Şekil 3.5: Oda Sıcaklığında SPC ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (a-f).....	66
Şekil 3.6: Arc-Dis ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (a-f).....	68
Şekil 3.7: Grafen Oksitin XRD Analizi.....	70

Şekil 3.8: XRD Analizi; (a) Grafit (G) ve Düşük Katmanlı Grafen (LLG), (b) Pt ve Pt@LLG	71
Şekil 3.9: XRD Analizi; Grafit (G), Arc-Grafen, PtPANI@garfen Nanoparçacıkları ...	72
Şekil 3.10: EDS Analizi ve Element Yoğunluk Görüntüsü Arc-Grafen (a, b) and PtPANI@Grafen (c, d)	73
Şekil 3.11: Pt ve Pt@LLG'nin CV Eğrisi (a) ve Çubuk Grafik Değerleri (b)	74
Şekil 3.12: Farklı Tarama Hızlarında Pt@LLG'nin CV'si (a) ve Tarama Hızı ile Tepe Akım Değerleri Grafiğinin Karesi (b)	75
Şekil 3.13: Pt@LLG'nin Uzun Vadeli Dayanıklılık Testi a) ve Pt@LLG ve Pt'nin Uzun Vadeli Kararlılık Ölçümü	75
Şekil 3.14: a) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikoldeki PtPANI@Grafen'in CV Grafiği, b) Anot Tepe Akımının Karşılaştırmalı Çubuk Grafik Değerleri, c) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikoldeki PtPANI@Grafen'in LSV Grafiği, d) Başlangıç Potansiyelinin Karşılaştırmalı Çubuk Grafik Değerleri	77
Şekil 3.15: a) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR grafiği, b) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği, c) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR Grafiği, d) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği, e) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR Grafiği, f) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği	79
Şekil 3.16: a) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikol İçindeki PtPANI@Graphene İçin CA Grafiği, b) 1 M Etanol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, c) 1 M Metanol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, d) 1 M Etilen Glikol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, e) PtPANI@Graphene NP'leri İçin EIS Grafiği	81

GÖRSELLER LİSTESİ

Sayfa

Görsel 1.1: Richard Buckminster Fuller’ın Tarafından Tasarlanan Yapı	18
Görsel 1.2: a. PlugPower Tarafından Üretilen 5 kW Yakıt Hücresi (Büyük Hücre), b. H ₂ -Economy Tarafından Üretilen 25 W Yakıt Hücresi (Gümüş Renkli Küçük Hücre), c. Avista Labs Tarafından Üretilen 30 W Yakıt Hücresi	27
Görsel 2.1: Bir Elektrokimyasal Hücre ve Bilgisayar Kontrollü Voltametri Ölçümleri	52
Görsel 2.2: Grafen Oksit (GO) Sentezi İçin Kurulan Düzenek.....	55
Görsel 2.3: Grafitten Oda Sıcaklığında Grafen Elde Edilmesi	56
Görsel 2.4: Arc-Dis Sistemi	57

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
Arc-Dis	Ark-Deşarj
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
a.u	Arbitrary unit
CA	Kronoamperometri
CNT	Karbon Nanotüp
CNF	Karbon Nanofiber
CQD	Karbon Quantum Noktası
CV	Döngüsel Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DAYH	Doğrudan Alkol Yakıt Hücresi
DEGYH	Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücresi
DEYH	Doğrudan Etanol Yakıt Hücresi
DMYH	Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
EDS	Enerji Dispersiv Spektrumu
EIS	Empedans spektroskopisi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GO	Grafen Oksit
LLG	Düşük Katmanlı Grafen
LSV	Lineer Taramalı Voltametri
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PANI	Polianilin
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
SFC	Süper Kritik Akışkan
SPC	Sodyum Perkarbonat
UV-vis	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X-ışını Difraksiyonu
XPS	X-Ray fotoelektron Spektroskopisi

<u>Sembol</u>	<u>Açıklama</u>
A	Elektrot aktif çalışma alanı (cm ²)
C	Derişim (mol/cm ³)
C⁰	Santigrat (celcius)
e⁻	Elektron, C
E	Potansiyel (V)
E⁰	Standart elektrot potansiyeli
eV	Elektron Volt
meV	Mili Elektron Volt
F	Faraday sabiti coulomb/mol
Ir	İridyum
i	Birim alana düşen akım , (mA/cm ²)
j	Reaktantların akısı, mol/(s.cm ²)
K	Katodik
M	Molarite
mA	Miliamper
mg	Miligram
nm	Nanometre
ml	Mililitre
mM	Milimolar
mV	Milivolt
Ni	Nikel
Pd	Paladyum
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
Sn	Kalay
T	Sıcaklık (K)
v	Tarama hızı (mV/s)
S/m	Bir metre başına siemens



TEZ METNİ

GİRİŞ

Karbon, yıllar boyunca grafit, elmas ve çeşitli bileşikler şeklinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bilim insanları, karbona dayalı malzemelerin; fulleren, aktif karbon, karbon köpük, karbon nanofiber ve karbon nanotüpler gibi çeşitli biçimlerinin keşfedilmesiyle birlikte karbonun farklı boyutlarını araştırmaya başlamışlardır (Pierson, 1993). Özellikle, 2004 yılında grafen adı verilen iki boyutlu karbon malzemesinin keşfi tüm dünyada büyük ilgi uyandırmıştır (Armano ve Agnello, 2019).

İki boyutlu bir yapıya sahip olan grafenin yüksek ısıl iletkenliği ($5000 \text{ W/m}^1\text{K}^{-1}$) ve elektron hareketliliği ($200.000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) gibi üstün fiziksel özellikleri dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda kullanımı artmıştır. Ayrıca grafenin, şeffaf ve esnek yapısı, elektronik ve sensör sektörlerinde yaygın şekilde kullanılmasını sağlamıştır (Nag vd., 2018; Sang vd., 2019; Yavari ve Koratkar, 2012). Dayanıklı ve hafif yapısı sayesinde otomotiv ve havacılık sektörlerinde de tercih edilmektedir (Mohan vd., 2018; Ranjan ve Bajpai, 2021). Yine sahip olduğu yüksek yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sayesinde arıtma ve filtreleme sistemlerinde kullanılmaktadır (Abioye vd., 2024; Ai vd., 2014; Chen vd., 2012). Grafen, yukarıda bahsi geçen üstün özellikleri dolayısıyla kendisine her geçen gün daha geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Enerji sektörü de bu alanlardan birisidir (Tamuly vd., 2022).

Çok yönlü bir malzeme olan grafeni elde etme işlemleri ise oldukça maliyetli ve zahmetlidir (Baddour ve Briens, 2005; Kamran vd., 2019a; Kumar ve Kumbhat, 2016). Grafen üretmede birçok yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlar; grafitten başlayarak tek katmanlı grafenin eldesini tarifleyen “yukarıdan aşağıya” ve her bir karbon atomunun tek tek yerleştirildiği “aşağıdan yukarıya” yöntemler olarak adlandırılır (Gutiérrez-Cruz vd., 2022; Zhang vd., 2019). Yöntem seçimi yapılırken grafenin, piyasada oluşan talebe hitap edecek bollukta ve istenen saflıkta olması beklenmektedir. Ayrıca bu üretimin, zararlı kimyasalların ve kirleticilerin ortaya çıkmasına neden olmaması amaçlanmaktadır.

Yukarıda bahsi geçen yöntemlerle üretilen grafen, pil potansiyelini artırmasından dolayı batarya ve depolama sistemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Bu amaçla, şarjda kalma süresinin kısaltılabilmesi, enerji depolama kapasitesinin artırılmasına yönelik grafen bazlı anot ve katot sistemleri üzerinde durulmaktadır. Ayrıca bu sistemlerin dayanıklılığının ve güvenilirliğinin artırılmasının amaçlanması, sahip

olduğu özellikler dolayısıyla grafeni ön plana çıkarmaktadır (Li ve Zhi, 2018; Olabi vd., 2021; Zhu vd., 2014).

Üretilen grafenin diğer bir uygulama alanı, enerji dönüşüm sistemleri olan yakıt pillerinin üretimidir. Bu malzeme elektrokatalizör sistemlerinin performans değerlerini yükselterek hidrojen yakıt verimliliğini üst seviyelere çıkarabilmektedir (Dai 2013; Hou vd., 2011; Liu vd., 2014; Mahmood vd., 2014; Su ve Hu, 2021).

Enerji dönüşüm sistemlerinde grafen kullanımının artmasında; enerji kaynağı olarak günlük hayatta sıkça kullanılan fosil yakıt kaynaklarının azalma öngörülerinin etkisi büyüktür. Ayrıca fosil yakıtların çevreye olan zararları düşünüldüğünde, alternatif enerji kaynağı bulma yolundaki çalışmaların önemi her geçen gün artmaktadır (Zou ve Zou, 2020). Fosil yakıtların büyük oranda kullanıldığı sanayi kollarında ve her türlü taşımacılık alanında artan talebe yeteri kadar arz sunulamamaktadır. Bu durumda alternatif enerji üretimine olan ihtiyaç da aynı oranda artmaktadır.

Bahsedilen fosil yakıt arz-ihtiyaç dengesinin kurulabilmesi, son yıllarda devletlerin enerji konusundaki dış politikalarını belirleyen ana unsurlardan biridir (Mastropasqua vd., 2020). “Petrol Rezerv Ömrü” bu politikaların belirlenmesinde kullanılan önemli ölçütlerden biridir. 2023 yılsonu itibarıyla dünya ham petrol rezerv miktarı 1,57 trilyon varil, ham petrol üretimi ise 96,3 milyon varil olarak kaydedilirken, 2023 yılı sonunda petrol için küresel rezerv ömrü yaklaşık olarak 59 yıl olarak hesaplanmaktadır (Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu, 2023).

Diğer taraftan enerji eldesi için kullanılan pil gibi bileşenlerin üretimine dair proseslerin, yüksek enerji ihtiyacı ve karbon ayak izi değeri eleştirileri üzerine çekmektedir (Fahimi vd., 2022; Olah vd., 2009). Elektrikli araçların enerji ihtiyacının pil kullanımı ile karşılanması dolayısıyla otomotiv sektörü bu eleştirilerin odağında yer almaktadır. Bugün kullanımlarının belirli bir düzeyde olmasına rağmen yakın zamanda tüm taşıtların elektrikle çalışacağı öngörülmektedir. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’nun ‘Şarj Hizmeti Piyasası Aylık İstatistikleri Haziran Raporu’ verilerine göre Türkiye’de 2021 yılında 7.694 elektrikli araç varken, bu sayı 2022 yılında 14.896’ya, 2023 yılında 80.826’ya ve 2024 yılında ise 123.977’ye çıkmıştır (EPDK | Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, 2024). Bu durumda gerekli olan elektriğin ise yakıt pilleri gibi alternatif kaynaklardan sağlanması kuvvetle muhtemeldir (Fruth vd., 2004).

Yakıt pili ailesi içerisindeki en önemli bireylerden birisi hidrojen yakıt pilidir. Hidrojen, evrendeki en basit ve en yaygın elementtir. Ancak atmosferimizde nadiren tek başına bir gaz olarak bulunur. Hidrojen; fosil yakıtlar, nükleer enerji, biyokütle ve güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Suyun elektrolizi de hidrojen elde etmenin yollarından biridir (Kobayashi ve Tsunoda, 2004).

Hidrojenin büyük miktarda enerji kaynağı potansiyeline rağmen yaygın kullanımının önündeki en büyük problemlerden biri depolamadır. Depolama işleminde çelik tanklar kullanılabilir. Bu tanklarda hidrojen sıvı ya da gaz olarak depolanabilmektedir. Fakat hidrojenin gaz olarak depolanmasında bazı zorluklar vardır (Mori ve Hirose, 2009). Bu zorluklardan biri, hidrojen tanklarının yüksek basınca dirençli üretilmeleri nedeniyle oldukça ağır olmalarıdır. Bu nedenle çelik tanklarla depolamaya alternatif olarak geliştirilmiş yer altında depolama yöntemleri de mevcuttur. Fakat bu yöntemler de oldukça yüksek maliyetli olup ekonomik değildir (Katz ve Tek, 1981).

Hidrojenin depolanmasının doğurduğu sorunları ortadan kaldırmak adına gaz fazında hidrojenin kullanılması yerine, etanol ve metanol gibi alkoller ya da sıvı haldeki formik asit gibi hidrojen taşıyıcıların kullanıldığı yakıt hücreleri, problemin çözümü için tercih edilebilmektedir (Aceves vd., 2000; Joghee vd., 2015; Kawanami vd., 2017; Sordakis vd., 2018).

Yakıt hücreleri çalışmalarında kullanılan yukarıda belirtilen yakıtların elektrooksidasyonunda nano-modifiye katalizör uygulamaları önemlidir. Katalizörlerin kullanımının en önemli sebebi katalitik aktivitenin artırılmasıdır. Elektrot tasarımlarında soy metallerin kullanıldığı nanoboyuta sahip alaşım tasarımlar üzerinde durulmaktadır. Çalışmalarda amaçlanan, tasarlanan bu sistemin yüksek akım değerlerine erişmesinin yanında düşük maliyetli, kararlı ve tekrarlanabilir olmasıdır.

Yakıt hücrelerinde genellikle kullanılan, platin (Pt), paladyum (Pd), nikel (Ni), rutenyum (Ru) vb. elektrokatalizörler, anot ve katot tarafındaki alkol oksidasyonu ve oksijen indirgeme reaksiyonlarını kolaylaştırır. Ancak bu katalizörlerin sınırlı pratik uygulama, düşük verimlilik ve yüksek maliyetler gibi dezavantajları vardır. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için araştırmacılar; grafen, karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler gibi karbon esaslı nanomalzemeler ya da polianilin (PANİ) gibi iletken polimerlerin kullanıldığı farklı türde destekler keşfetmişlerdir (Eris vd., 2018; Sun vd., 2024). İletken polianilin (PANİ) polimeri yüksek elektriksel iletkenliği ve kolay

hazırlanmasından dolayı elektrot malzemesi olarak tercih edilmektedir (Li ve Qin, 2010). Bu destekler, üstün iletkenlik sergiler ve metal nanoparçacıkların homojen bir şekilde dağılması için etkili bir platform özelliği sunmaktadır.

Bu tez çalışmasında; geleneksel olarak grafen üretiminde kullanılan Modifiye Hummers ve CVD ile grafen üretim yöntemlerinin yanı sıra yenilikçi yöntemler olan Arc-Dis ve SPC kullanılarak oda sıcaklığında grafen üretimi gibi metodlar kullanılmıştır. Yenilikçi yöntemlerle grafen üretimi sonucunda ortaya çıkan doğaya ve insan sağlığına zararlı kimyasal miktarının düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca üretim sonucunda elde edilen ürünlerin safsızlık oranının da oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca tez kapsamında elde edilen malzemelerin; SEM, XRD, Raman, EDS analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Pt@LLG ve PtPANI@Grafen katalizörlerinin metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyon çalışmaları Potantiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Üretilen malzemelerin, enerji üretimi için yakıt hücresi anot katalizörü uygulamasında kullanılabilirliği ele alınmıştır. Elde edilen ürünlerin endüstriyel olarak kullanımına yönelik, laboratuvar ölçeğinde sentezlenen ürünlerin geliştirilmesi adına öneriler sunulmuştur. Üretilen karbon esaslı nanomalzemelerin piyasa değerleri ile karşılaştırmalı maliyet analizi yapılmıştır.

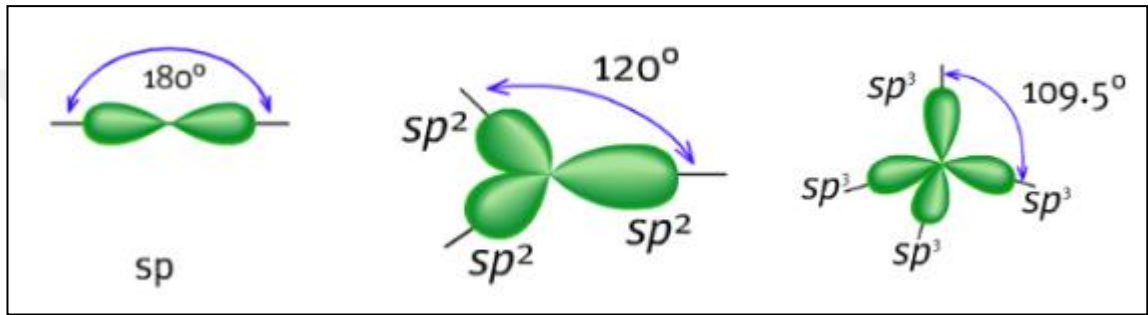


BİRİNCİ BÖLÜM
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. YENİ NESİL KARBON ESASLI NANOMALZEMELER

Karbon atomu periyodik tablonun 4A grubunda yer alan bir elementtir. Karbon atomunun değerlik orbitallerinde sahip olduğu 4 değerlik elektronu sayesinde bağ oluşturur (Lide, 1962; Yan vd., 2018). Karbon atomu bağ oluştururken bağ yapısına katılan elektron sayısı ve orbitaline göre farklı hibritleşmeler yapabilmektedir. Ayrıca sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri yapabilen ve karbon atomlarının kendi aralarında farklı bağlanabilme durumlarına göre sıfırdan üç boyutlu yapıya kadar farklı yapılara sahip maddeler oluşturabilen ilginç bir elementtir (Peschel, 2011) (Şekil 1.1).

Şekil 1.1: Karbon Atomlarının Bağlanma Şekilleri.

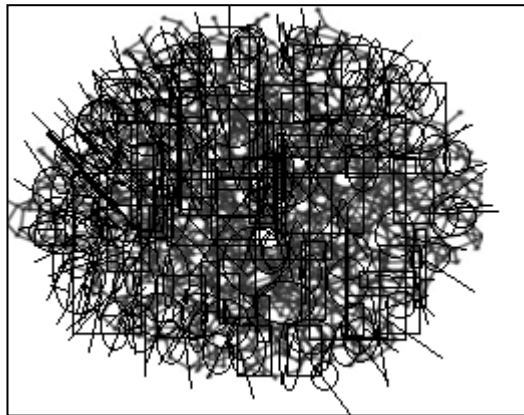


Kaynak: (Peschel, 2011).

Karbon atomu farklı hibritleşme, diziliş ve bağ yapıları ile Amorf karbon, elmas, grafit, grafen, fulleren ve karbon nanotüpler gibi allotropik yapılar oluşturur.

Yine karbon yapılarından biri olan amorf karbonda, karbon atomları rastgele yerleşmişlerdir. Bu yapının şematik temsili Şekil 1.2’de gösterilmiştir. Bu yapı doğal ve yapay üretilen kömür yapılarında görülmektedir (Ziari vd., 2017).

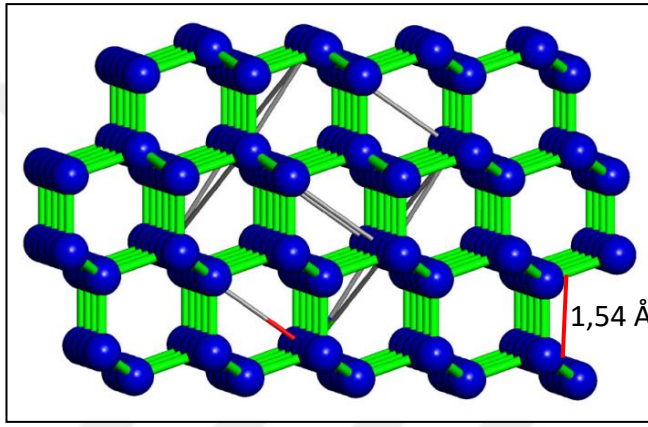
Şekil 1.2: Amorf Karbonun Geometrik Yapısı.



Kaynak: (Ziari vd., 2017).

Karbon allotroplarından elmasın yapısı ise sp^3 hibritleşmesi ile meydana gelmektedir. Yapı karbonun bazı diğer allotroplarından farklı olarak saf halde saydam yapıdadır. Geometrik yapısı tetrahedraldir. Karbon atomları arasındaki uzaklık $1,54 \text{ \AA}$ ve bağ açısı $109,5^\circ$ 'dir. C-C atomları arasında meydana gelen bağı mükemmel sağlamlığı ve gücü elmasa ait bilinen inert ve sert yapının meydana gelmesini sağlamaktadır. Elmas elektriği iletmeyen bunu yanında ısıyı ileten, mücevher yapımında kullanılan değerli bir malzemedir. Elmastaki karbon atomlarının bağlanması ve kristal yapısı Şekil 1.3'de gösterilmektedir.

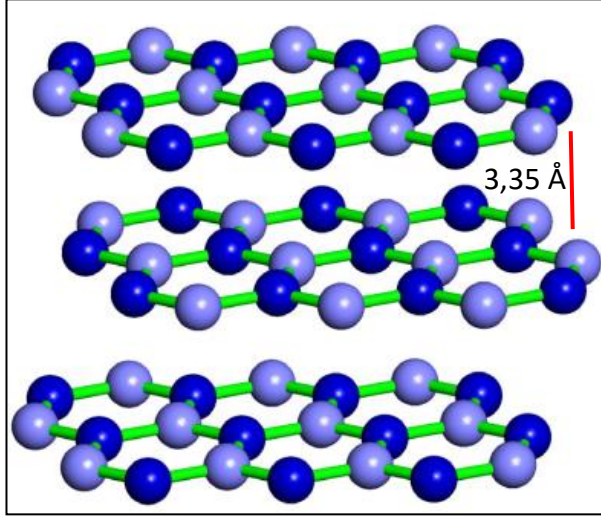
Şekil 1.3: Elmastaki Karbon Atomlarının Bağlanması ve Kristal Yapısı.



Kaynak: (Hazen vd., 2013).

Karbon doğal allotroplarından olan grafit ise tabakalardan oluşan bir yapıya sahiptir. Şekil 1.4'te gösterilen yapıda her bir tabaka arasındaki uzaklık $3,35 \text{ \AA}$ 'dur. Her tabakada yer alan karbon atomları arasındaki uzaklık ise $1,42 \text{ \AA}$ 'dur. Grafiti oluşturan her bir atom, diğer atomlarla sp^2 hibrit hegzagonal yapı oluşturmaktadır. Her bir karbon atomunun kovalent bağ oluşturmamasının yanında her bir tabaka diğeri ile van der Waals etkileşimleriyle bir araya gelmektedir. Kovalent bağa göre oldukça zayıf olan bu etkileşimler, grafitin tabakalarının birbiri üzerinden kayabilmesini sağlar. Bu özelliği dolayısıyla makine yağlamada da kullanılır. Ayrıca grafit kil katkılanması ile kurşun kalemlerde kullanılmaktadır. Grafit çok iyi bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu nedenle birçok elektriksel düzeneğin yapısında da kullanılmaktadır.

Şekil 1.4: Grafitin Kristal Yapısı.



Kaynak: (Hazen vd., 2013).

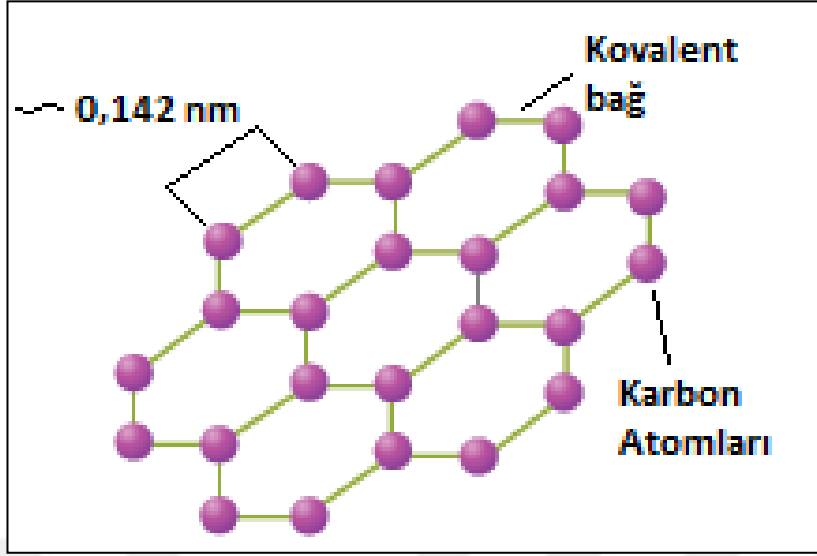
1.1.1. Grafen

Grafen, karbon atomlarının bal peteği yapısında bir araya gelerek oluşturduğu üstün özelliklere sahip bir maddedir. Grafen, tabakaları üst üste istiflenerek grafiti oluşturur. Grafen, yüksek ısı iletkenliği ($5000 \text{ vWm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve elektron hareketliliği ($200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) olan, aynı boyuttaki çelikten 200 kat kuvvetli ve şeffaf yeni nesil bir malzemedir. Ayrıca grafen günümüzde artan bir ivme ile endüstrinin biyomedikal materyaller, sensör, enerji gibi birçok alanında kullanılmaktadır.

Grafit, fulleren ve karbon nanotüplerin ana yapısı da grafendir (Şekil 1.5). Grafenin kendi etrafında dönmesiyle oluşan silindirik tek boyutlu yapılar karbon nanotüpleri oluşturmaktadır. Boyutsuz ya da sıfır boyuta sahip olduğu düşünülen fulleren ise grafenin futbol topu şeklinde kafesli bir yapı oluşturması ile meydana gelmektedir. Grafitin üç boyutlu yapısı ise grafen tabakalarının üst üste gelmesiyle oluşmaktadır.

Grafende grafitten farklı olarak sp^2 hibritleşmesi yapan hegzagonal grafen karbon atomlarının tek katman olarak bir araya geldiği bir yapı oluşmaktadır. Şekil 1.5'te tek katmandan oluşan grafene ait şema gösterilmiştir (Soldano vd., 2010):

Şekil 1.5: Grafenin Yapısı.

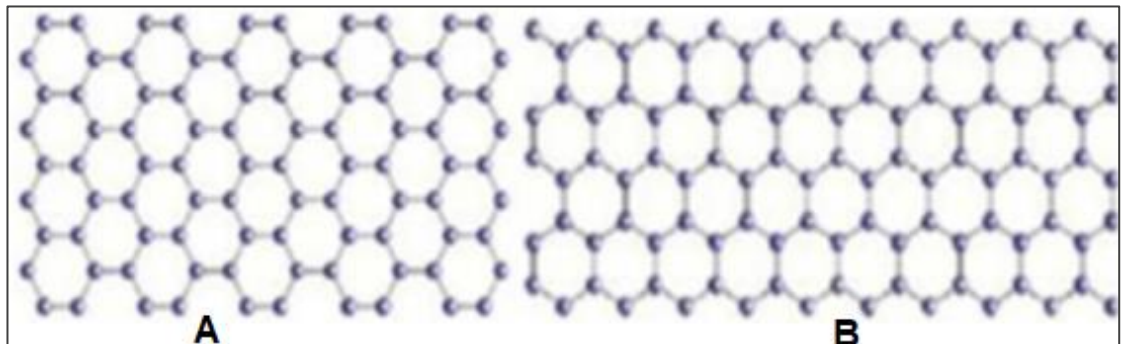


Kaynak: (Bazylewski ve Fanchini, 2019; Sharma vd., 2021).

Grafenin şematik görüntüsü incelendiğinde bir karbon atomunun diğer üç karbon atomu ile kovalent bağlarla bağlanarak iki boyutlu tek katmanlı bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Grafen tabakalarının üst üste gelmesiyle oluşan bu yapı Van der Waals bağları ile bir arada kalmaktadır. Van der Waals bağları kovalent bağlara göre daha zayıf bağlardır. Dolayısıyla Van der Waals bağlarıyla bir araya gelen grafitin tabakaları birbirinden kolay bir şekilde ayrılabilir (Abergel vd., 2010).

Karbon atomları grafen tabakasını oluştururken zikzak ve koltuk konformasyonuna sahip farklı yapılar oluşturabilmektedir (Şekil 1.6) (Enoki vd., 2012; Koskinen vd., 2009).

Şekil 1.6: A: Grafenin Koltuk Konformasyonu B: Grafenin Zikzak Konformasyonu.



Kaynak: (Enoki vd., 2012; Koskinen vd., 2009).

Şekil 1.6 incelendiğinde her birim hücrede yer alan karbon atomları sahip oldukları valans elektronları ile diğer üç karbon atomuna sigma (σ) bağları ile bağlanmaktadır. Bu bağlanma, bağ örgüsünün sağlamlığından sorumlu olmaktadır. σ bağlarında yer alan elektronların lokalize durumları nedeniyle elektriksel iletkenliğin düşük olması beklenir. Fakat elektrik iletimi dördüncü elektronun sahip olduğu band yapısı ile açıklanabilmektedir. Grafenin yapısının ve elektrik iletim sisteminin analiz edilebilmesi band yapısının detaylı incelenmesiyle elde edilir. Grafenin iletim ve valans band aralığı 4-20 meV arasındadır. Grafenin band aralığı tabaka sayısı arttıkça artmaktadır. Grafitin band aralığı ise grafene kıyasla çok daha yüksektir. Tabaka sayısı ile band aralığı doğru orantılı artmaktadır.

Grafenin, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve karbon quantum noktası gibi türleri de sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler üretim yöntemleri, boyut, şekil, kusur ve elektron yoğunluğu gibi değişen faktörler açısından incelenebilmektedir.

Grafen üretimi genellikle iki ana teknik üzerinden ilerlemektedir. Bu tekniklerin ilki grafenin, grafitten tabakaların ayrılmasıyla elde edilmesini tarifleyen yukarıdan aşağıya yöntemlerdir. Diğerisi ise tek tek karbon atomlarının dizilmesi ile grafenin elde edilmesini tarifleyen aşağıdan yukarıya yöntemlerdir (Yıldız vd., 2017).

Yukarıdan aşağıya olan geleneksel yöntemlerde genellikle grafitin çözelti içerisinde pul pul tabakalara ayrılması sağlanır. Aşağıdan yukarıya teknikte ise geleneksel olarak kullanılan yöntem kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Yöntem seçiminde istenilen malzemenin kalitesi, saflık derecesi, tabaka alanı ve kalınlık derecesi gibi unsurlar önemlidir (Lockett vd., 2020). Bu yöntemlerde tabakaları elde ederken birçok toksik kimyasal kullanılabilir. Dolayısıyla bu yöntemlerde karbon ayak izi değerinin yüksek olduğu söylenebilir. Bu nedenle tercih edilen yöntemler seçilirken bu hususlar göz önünde bulundurulmalıdır (Basquiroto De Souza vd., 2022; Liu vd., 2018a; Razaq vd., 2022).

Yukarıdan aşağıya yöntemlerden olan sıvı fazda grafitin pul pul dökülmesi şeklinde ilerleyen proses grafen üretiminde kullanılan en kolay yöntemlerden birisidir. Genellikle üç ana kademeden oluşur. Bu kademeler;

- Grafitin uygun bir çözelti içinde dağılmasının sağlanması,
- Çözeltinin genellikle ultra-sonikasyon kullanılarak eksfoliye edilmesi,
- Elde edilen yapının saflaştırılmasıdır.

Düşük maliyet ve ölçeklendirilebilir grafen üretimi, grafitten pul pul ayrılarak grafenin oluşturulması yönteminin avantajlarından sayılabilir. Fakat bu durumda istenilen katman sayısının elde edilmesindeki zorluklar ve elde edilen malzemenin her zaman istenilen saflığı sağlamaması, yöntemin dezavantajlarından biridir.

Aşağıdan yukarıya olan CVD yönteminde ise, grafen uygun bir altlık kullanılarak inert gaz ortamında karbon içerikli gazdan sentezlenir. Bu durumda grafen, altlık olarak kullanılan malzemeye zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır. Bu zayıf bağ, grafenin büyütülmesi işleminde altlığa kolayca bağlanmasını ve sentez sonrasında altlıktan kolayca ayrılmasını sağlayacak güçtedir (Deokar vd., 2015; Wang vd., 2009, Erduran vd., 2023). Bununla birlikte bu yöntem, altlık üzerinden grafenin ayrılmasının sağlanamaması, yüksek şeffaflık seviyelerinin elde edilememesi gibi sorunları da barındırır (Whitener ve Sheehan, 2014).

Hangi yöntemle olursa olsun grafen elde edilmesinde kullanılan yüksek toksisiteye sahip kimyasallar ya da yüksek miktarda enerji gerektiren sıcaklıklara alternatif yöntemler de mevcuttur. Bu yöntemlerden birisi SPC kullanılarak oda sıcaklığında grafitin pul pul dökülmesi yöntemiyle grafen elde edilmesidir. Bu yöntemde toksik kimyasalların kullanımı minimum düzeyde tutulmuştur ve sistem tamamıyla oda sıcaklığında yürütülmektedir. Yapılan bir çalışmada 7-8 tabakalı grafen elde edilmiştir (Erduran vd., 2023). Üretilen grafen yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Grafen, yakıt pili uygulamalarındaki metal katalizörlerin hazırlanmasında etkili bir destek materyali olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda elde edilen grafen destekli metal nanokatalizörlerinin 57,73 mA/cm²'lik anodik pik potansiyeline erişebildiği görülmüştür (Erduran vd., 2023).

1.1.2. Karbon Nanotüpler (CNT)

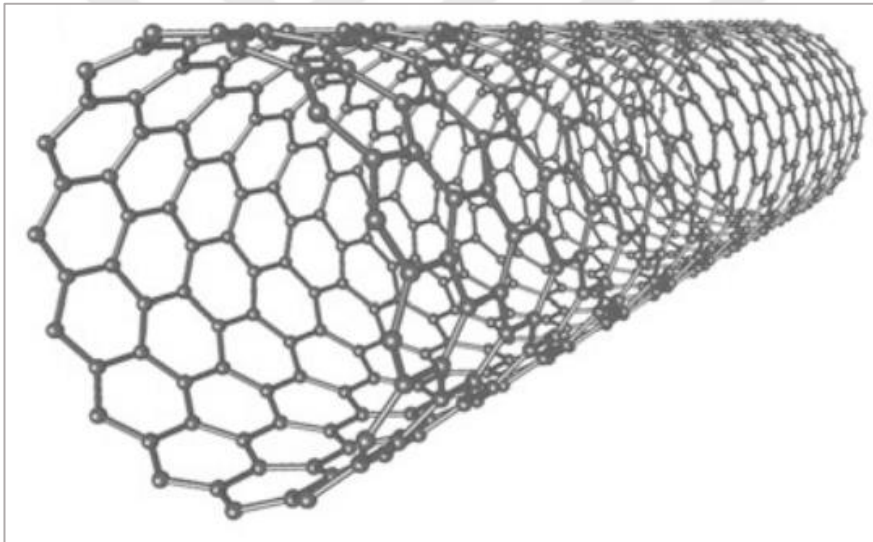
Fullerenlerin keşfinden sonra bu alanda yapılan çalışmalardan hareketle 1991 yılında Sumio Iijima tarafından karbon nanotüpler elde edilmiştir. Karbon nanotüpler fulleren yapıların silindirik şeklinde bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu çalışmalarda Arc-Dis yönteminden yararlanılmıştır. Karbon nanotüpler elektrik ve ısı iletkenliği çok yüksek malzemelerdir. Temel bilimler ve mühendislik alanlarında oldukça geniş bir yelpazede kullanıma sahiptirler. Karbon nanotüplerin, fonksiyonel yapılarının değiştirilmesiyle birlikte iletkenlikleri ve dayanımları gibi özellikleri

değiştirilebilmektedir. Bu durum yapının farklı özelliklere sahip madde sentezinde kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Iijima, 2002).

Karbon nanotüpler tek katmanlı olabileceği gibi farklı katman sayısına sahip yapılar da oluşturabilmektedir. Karbon nanotüpler (CNT'ler), çapı birkaç nanometre ve uzunlukları 20 cm'ye kadar uzayabilen silindirik makromoleküllerdir. Karbon nanotüplerin duvarları grafen yapısına benzer şekilde atomların petek yapısında bir araya gelmesiyle oluşan altıgen bir kafes tabakanın kıvrılmasıyla oluşur (Şekil 1.7). Uçları yarı fulleren yapısına benzer şekilde bir yapı ile kapalıdır (Buzea ve Pacheco, 2017).

Karbon nanotüplerin yaygın kullanımlarından biri, yaklaşık 100 nm'lik yarıçapa sahip, eş merkezli iç içe silindirik yapılardan oluşan çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT) (Akın vd., 2024; Herrera-Herrera vd., 2012; Sen vd., 2012).

Şekil 1.7: Karbon Nanotüp Yapısı.



Kaynak: (Buzea ve Pacheco, 2017).

Karbon nanotüpler çok duvarlı olabileceği gibi (MWCNT), tek duvarlı (SWCNT) şeklinde de olabilir. SWCNT'ler MWCNT'lere göre daha büyük yüzey alanı sağlamasına rağmen MWCNT'ler daha yüksek elektrik iletkenliği ile öne çıkar. SWCNT'ler demetler oluşturma eğilimleri nedeniyle Pt nanoparçacıkları için yeterli yüzey alanı sağlayamazlar. Yakıt pili katalizörleri hazırlanırken CNT destek kullanımı yöntemleri; ultrasonik, poliol, püskürtme, kolloidal, iyon değişimi veya elektrokimyasal biriktirme gibi teknikler olabilmektedir (Chinh vd., 2021; Kamran vd., 2019b; Kumar ve Kumbhat, 2016; Coguplugil vd., 2022).

Saf CNT'ler inert malzemedir. Bundan dolayı metal nanomalzemelerin CNT yüzeyine tutulması kolay değildir. Bundan dolayı yakıt hücresi çalışmalarının başlangıcında CNT'ler favori destek materyali olarak görülmemekteydi. CNT'lerin hidrofilik yapılarının iyileştirilmesi ya da oksijen grupları bağlanması dolayısıyla katalizörlerle etkileşiminin artırılması ile bu sorunların üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda ultrasonik sonikasyon kullanılmasının sebebi daha homojen ve düzgün nanopartikül dağılımı elde edilmeye çalışılmasıdır. Sonuç olarak CNT'ler son yıllarda yapılan alkol yakıt pili çalışmalarında destek materyali olarak tercih edilmektedir (Erduran vd., 2021; Knupp vd., 2008; Lin vd., 2005).

Süperkritik akışkan (SCF) yöntemi ve CNT destekli Pt katalizörlerinin kullanılması ile yapılan doğrudan alkol yakıt pili çalışmalarının daha temiz, katalitik açıdan etkili ve düşük maliyetli olabileceği ortaya koyulmuştur (Cherevko vd., 2016; Li vd., 2005; Mu vd., 2005; Ramli ve Kamarudin, 2018b).

Proton değişim membran yakıt hücreleri ve doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH) ile yapılan çalışmalarda, destek malzemesi olarak MWCNT, SWCNT gibi CNT'ler ve vulcan karbonla çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara bakıldığında CNT desteklerinin yanında Ni ve Fe gibi metallerin CO zehirlenmesinin düşürülmesinde etkili olduğu görülmüştür (Carmo vd., 2005; Kiang vd., 1995; Tesfaye vd., 2019). Bununla beraber yine PtRu katalizörlerinin kullanıldığı çalışmalara bakıldığında H₂ oksidasyonunun yüksek olduğu görülmektedir. PtRu-MWCNT çalışmaları incelendiğinde ise vulcan karbonla yapılan çalışmalara kıyasla daha iyi katalitik performanslar görülmüştür. CNT üretim maliyetinin düşürülmesi durumunda ise alkol yakıt hücresi maliyetinin düşeceği öngörülmektedir (Andersen vd., 2013; Goksu vd., 2021; Xu vd., 2010; Yang vd., 2006).

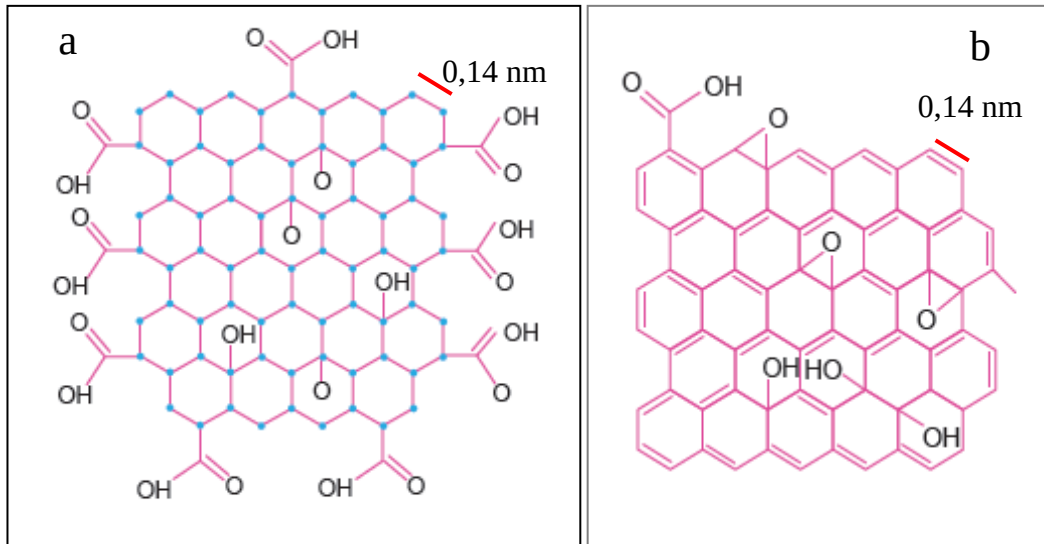
Guo vd., (2008), tarafından yapılan çalışmada, oda sıcaklığında çok duvarlı bir karbon nanotüp destekli içi boş PtRu nanosfer elektrokatalizörleri hazırlanmıştır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ölçümleri, karbon nanotüp destekli PtRu nanosferlerinin çekirdeksiz olduğunu ve yaklaşık 2,1 nm kristalit boyutuna sahip PtRu nanopartiküllerinden oluştuğunu göstermiştir. Hazırlanan karbon nanotüp destekli içi boş PtRu nanosfer elektrokatalizörleri, karbon nanotüp destekli katı PtRu nanopartikülleri ve ticari olarak elde edilen PtRu/C katalizörleri elektrokimyasal deneyler sonucunda karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma hazırlanan katalizörün metanol oksidasyonu için diğer katalizörlere nazaran daha yüksek elektrokatalitik performans sergilediği görülmüştür.

Yine son yıllarda CNT ve alkol yakıt pilleri ile yapılan çalışmalarda, CNT'lerin üstün elektronik özelliklerinden faydalanılmıştır. Ayrıca CNT'lerin 3 boyutlu yapılarının geliştirildiği, platin ve platin alaşımlarının destek üzerinde zahmetsizce doğrudan birikmesini sağlayan yeni tekniklerden faydalanılmıştır (Kwon vd., 2024; Sun vd., 2024).

1.1.3. Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Petek yapısında tek atom büyüklüğünde iki boyutlu yapısıyla grafen son yıllarda araştırmaların odağındadır. Araştırmalar bu malzemenin istenilen özelliklere sahip şekilde üretilmesine yoğunlaşmaktadır. Daha az toksik kimyasal kullanımı, yüksek saflıkta ve bollukta madde üretimi, daha fazla yüzey alanı ve istenilen özellikte bağlı fonksiyonel gruplar içermesi gibi özellikler istenilen özelliklerdendir. İlk kez 2004 yılında yeni bir malzeme olarak lanse edilen grafen, farklı özelliklere sahip örnekleriyle çeşitlenmektedir. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit bu yapılardan bazılarıdır (Şekil 1.8'a ve b). Grafitten elde edilen bu yapılar yüksek yüzey alanı ile sağladıkları daha fazla elektro-aktif bölge ile çalışmalarda tercih edilmektedir (Bhuyan vd., 2016; Galvagno vd., 2024; Huang vd., 2012; Wick vd., 2014).

Şekil 1.8: (a) Grafen Oksit ve (b) İndirgenmiş Grafen Oksit Yapısı.



Kaynak: (Bhuyan vd., 2016; Galvagno vd., 2024; Huang vd., 2012; Wick vd., 2014).

Grafen oksit (GO) geniş yüzey alanı ve katmanlı yapısıyla fonksiyonel nanomalzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. GO yüzeyi kovalent ve kovalent olmayan bağlarla fonksiyonel hale getirilebilmektedir. Bu durum da GO'in tıptan endüstriyel

uygulamalara kadar birçok alanda kullanılabilmesini sağlamaktadır. Alkol yakıt pili çalışmaları da bu uygulamalardan sadece bir tanesidir. Grafen ve GO nanomalzemelerinin arasındaki farklar incelendiğinde, GO yapısındaki –OH, –COOH ve –CO gibi fonksiyonel gruplarının varlığı dikkat çekmektedir. Bu grupların varlığı GO’da yer alan boşlukların artmasını sağlayarak yapının hidrofil karakterini artırmaktadır. GO’nun kısmi indirgenmesi durumunda ise yapı indirgenmiş grafen oksit (rGO) yapısı haline dönüşmektedir (Erduran vd., 2021a; Galvagno vd., 2024; Kamran vd., 2019b; Wick vd., 2014).

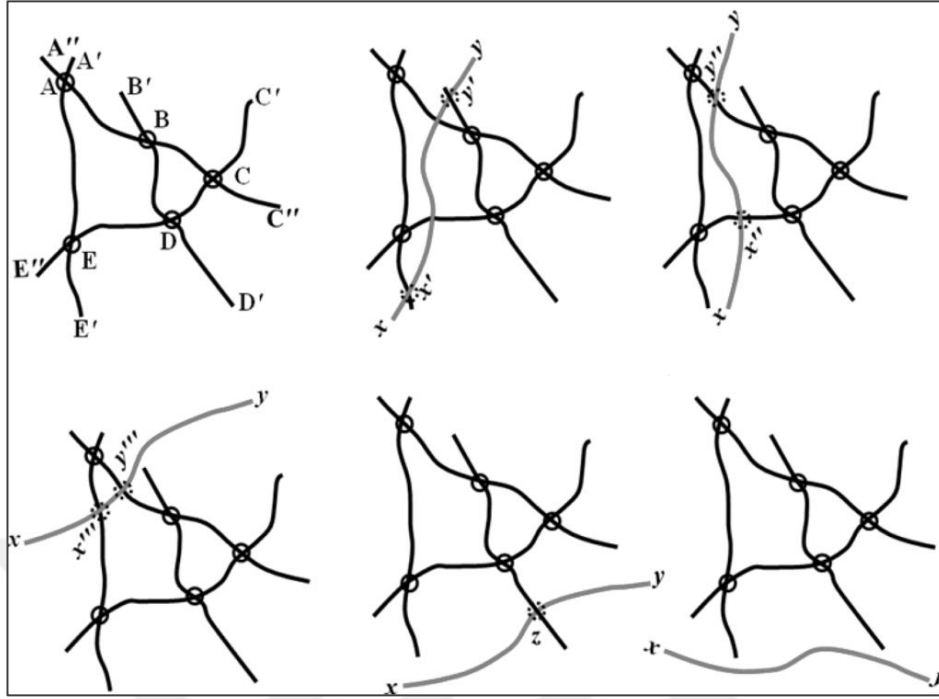
Grafen GO ve rGO yapılarının son yıllarda artan şekilde sensör, nanokompozit üretimi, süperkapasitör gibi popüler uygulamalarda kullanıldığını görmekteyiz (Charitidis vd., 2014; Hoet vd., 2004; Tiwari vd., 2020).

1.1.4. Karbon Nanofiber (CNF)

Geleneksel karbon fiberler (CF) ile karbon nanofiberler (CNF) arasında farklılıklar vardır. Bu farklılıklarının en belirginini boyuttur. CF’ler çapı mikrometre boyutunda ölçülürken, CNF’lerin çapı 50-200 nm arasında değişmektedir. İki yapı arasındaki diğer önemli fark ise üretim yöntemidir. CF’ler poliakrilonitril veya zift gibi malzemelerden üretilmektedir. Üretilen malzemenin özellikleri hammadde cinsi, oksidasyon atmosferi ve işlem koşulları gibi özelliklerin değişimine göre değişmektedir. CNF’lerin üretiminde ise genellikle kimyasal buhar biriktirmesi (CVD) ve elektrospin gibi iki yöntem kullanılmaktadır (Feng vd., 2014).

CVD yöntemi ile üretilen CNF’ler şekil olarak konik ve içi içe geçmiş trombosit şekline benzer yapıdadır (Şekil 1.9). Kimyasal aktiflikleri yüksek olan konik şeklindeki CNF’ler dış yüzeyi açık kenarlı ve içi boş çekirdek yapıdadır. CNF’ler CNT ile karşılaştırıldığında daha ince yapıda ve daha az boşlukludur. Fakat CNT’lerin çapı daha küçüktür. Büyüme eksenine boyunca nanofiber yapılar trombosit, şerit ve balık kılçığı şeklinde olabilirler (Feng vd., 2014; Pietroiusti vd., 2018).

Şekil 1.9: Karbon Nanofiber Şematik Yapısı.



Kaynak: (Feng vd., 2014).

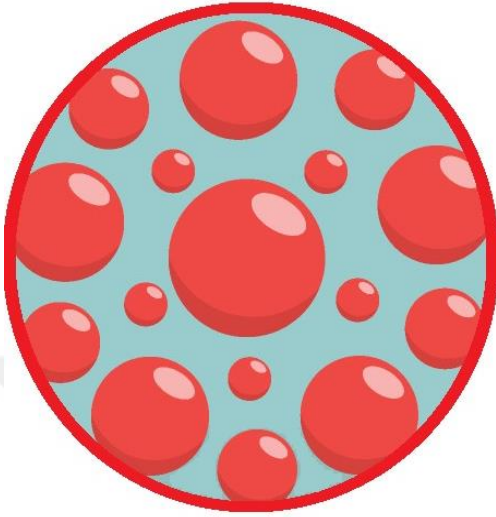
Karbon nano fiberler yakıt hücresi uygulamalarında katalizör destek materyali olarak kullanılabilirler. Sadece ağırlıkça %5 Pt yüklenen karbon nanofiberlerle yapılan çalışmalar, ağırlıkça %25 Pt yüklenen vulkan karbon ile karşılaştırıldığında benzer aktivite sergilediği ortaya konulmaktadır. Ayrıca alkol yakıt pillerinde sıkça karşılaşılan problemlerden biri olan CO zehirlenmesi durumu karbon siyahı ile karşılaştırıldığında CNF kullanımı durumunda azaldığı görülmüştür. CNF'nin ortaya koyduğu bu olumlu durumun, katalizör parçacıklarıyla güçlü uyumundan kaynaklandığı düşünülmüştür (Kavithanjali vd., 2024; Pande vd., 2024; Urrea vd., 2024; Ramli ve Kamarudin, 2018).

1.1.5. Karbon Kuantum Noktaları (CQD)

Son yıllarda, karbon kuantum noktaları yalnızca heyecan verici yapısal, morfolojik ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda çeşitli uygulamalara yönelik çok yönlü üretimleri nedeniyle de büyük ilgi görmüştür. Karbon kuantum noktaları, geleneksel olarak petrol türevi kaynaklardan sentezlenmektedir. Fakat sınırlı olan petrol kaynaklarının kullanımının azaltılmak istenmesi, yenilenebilir hammaddelerden karbon noktalarının sentezini önemini artırmaktadır. Ayrıca düşük maliyet ve sera gazı etkisini azaltmaya yönelik beklentiler de karbon kuantum

noktalarının sentezinde yenilenebilir kaynakların kullanımını önemli hale getirmektedir (Vishnukumar vd., 2020). Karbon kuantum noktalarının şematik gösterimi Şekil 1.10'da verilmektedir (Das vd., 2018).

Şekil 1.10: Karbon Kuantum Noktaları Şematik Yapısı.



Kaynak: (Das vd., 2018'den modifiye edilmiştir).

Karbon kuantum noktaları, 1-10 nm arasında değişen büyüklükte olan boyutsuz olarak nitelendirilen karbon esaslı nanomalzemedir. Bu nano boyuttaki karbon nano malzemelerin ilgi çekici optik özellikleri mevcuttur. Diğer karbon esaslı nano malzemeler ile kıyaslandığında düşük toksik olması, uygun sentez maliyetleri ve yarı iletken özelliklere sahip olması ilgi çekici özelliklerindendir. CQD'ler, genellikle azot, kükürt, oksijen ve fosfor gibi elementlerle birleşik oluşturan karbon atomu kümeleri içermektedir. CQD'lerin sahip olduğu floresans özellikleri, suda çözünmesi, ölçeklenebilir üretim kolaylığı, diğer nanoparçacıklarla etkili iletişim kurabilmeleri nedeniyle birçok uygulama için ideal malzeme olarak görülmesini sağlamaktadır (Camlik vd., 2024; Pranckevičius, 2023; Rawtani vd., 2020).

Ayrıca karbon kuantum noktaları, değiştirilebilir yüzey kimyası ve hem elektron alıcı hem de verici özellikleri ile güneş pilleri, güneş-termal dönüştürücüler ve hidrojen çevrim sistemleri gibi çalışmalarda kullanılmaktadır (Sousa ve Prior, 2024).

1.1.6. Fulleren

Karbonun bir diğer allotrobu olan fullerenlerin yapısı, 1985'te Rice ve Sussex üniversitelerindeki bilim adamlarının yaptığı çalışmalarla keşfedilmiştir. Fullerenler, top

şeklinde olan kafesli yapılardır. Fulleren yapısı ismini, Amerikalı mimar Richard Buckminster Fuller tarafından tasarlanan yapıya benzetilmesinden dolayı almıştır (Turner, 2022) (Görsel 1.1).

Görsel 1.1: Richard Buckminster Fuller Tarafından Tasarlanan Yapı.

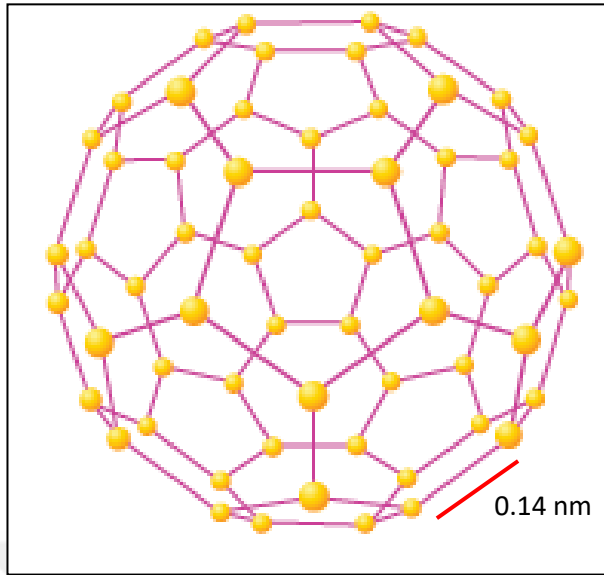


Kaynak: (Turner, 2022).

Fulleren yapılar elips, küre ya da tüp şeklinde olabilmektedir. Fullerenler yapılarının farklı formları farklı mekanik dayanımlara sahiptir. Bu madde, süper iletken, katalizör, yağlayıcı madde, farmasötik çalışmalar, kanser çalışmaları, hidrojen depolama, kimyasal sensörler gibi çok farklı alanlarda kullanılabilir (Panda vd., 2024a).

Fullerenler karbonun doğal olmayan allotrop yapılarından birisidir. Grafenden elde edilen bu yapıların içi boştur. Şekil 2.11'deki şematik gösterimde olduğu gibi beşgen, altıgen ve yedigen halkalar grafit benzer şekilde kafesimsi yapılar oluşturur. Bu yapılar karbonun doğal formları olan grafit ve elmadan farklı moleküler yapıdadır (Madankar vd., 2024; Panda vd., 2024b).

Şekil 1.11: Fulleren Yapısı.



Kaynak: (Kumar ve Kumbhat, 2016; Madankar vd., 2024).

Fullerenin, buckminsterfulleren (C₆₀) yapısı en küçük ve en çok bulunan çeşididir. Beşgen, altıgen şeklinde 60 karbon atomu deseninin bir araya küresel şekilde gelmesiyle oluşur. C₆₀ ilk olarak 1985'te Smalley, Curl ve Kroto tarafından grafitin inert bir gaz içinde önce buharlaştırılması ve daha sonra yoğunlaştırılması yolu ile elde edilmiştir. Bu bilim insanlarına yaptıkları keşif 1996 Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmıştır (Madankar vd., 2024; Panda vd., 2024b).

Araştırmalarda C₆₀ ve C₇₀ yapılarının çözelti ya da katı formları kullanılabilir. C₆₀ ve C₇₀ oluşum ısıları birbirine oldukça yakın ve mol başına 9,5-10 kcal civarındadır. Bu yapıların grafit ya da elmas ile karşılaştırılması yapıldığında ise, grafitin oluşum ısı mol başına 0 kcal ve elmasın ki ise mol başına 0,4 kcal'dir. Bu veriler fullerene yapısının elmas ve grafit oranla daha az kararlı olduğunu göstermektedir. Fullereni kimyasal reaksiyona sokabilmek için çözelti haline getirmek gerekmektedir. C₆₀ ve C₇₀ yapıları organik çözücülerde çözünür. Yapının çapı küçüldükçe çözünürlüğü artar. Aseton, alkol ve eter gibi organik çözücülerdeki çözünürlükleri yok denilecek kadar azdır. Diğer taraftan elektron transferindeki üstünlükleri ve yüksek reaktivitesi nedeniyle C₆₀ elektrokimyasal araştırmalarda tercih sebebidir. Ayrıca yüksek yüzey alanı sağlaması fullerene yapılarının yakıt pili uygulamalarında sıkça kullanılmasını sağlar. Fulleren, yapılan çok sayıda çalışmada yakıt hücrelerinde katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır (Grądzka 2024; Madankar vd., 2024; Panda vd., 2024b).

1.2. GRAFEN ELDE ETME YÖNTEMLERİ

Grafenin selobantla keşfiden sonra üretme yöntemlerinde birçok yenilik ortaya çıkmıştır (Adetayo ve Runsewe, 2019). Bu yöntemlerin seçiminde yöntemin kolay uygulanabilir olması ve üretim maliyetinin düşüklüğü önemli parametrelerdendir. Ayrıca yüksek saflıkta kaliteli ürününün büyük ölçekli üretimini yapabilmek önemlidir (Kamran vd., 2019; Kumar ve Kumbhat, 2016). Kullanılan yöntemle göre seçilen cihaz ya da malzemelerin farklılıkları birbirlerine göre avantaj-dezavantajlı olabilmektedir. Bu tez çalışmasında literatürde genellikle kullanılan yöntemlerden farklı bir yöntem denenerek endüstriyel miktarda ve aynı zamanda kaliteli ürün elde edilebilmesi için çalışmalar yapılmıştır (Erduran vd., 2023; Liu vd., 2018). Kullanılan yöntemle beraber elde edilen grafenin alkol yakıt pili uygulamalarında kullanımının değerlendirilmesi yapılmıştır.

1.2.1. Grafen Oksit (GO)

Grafen üretme çalışmalarında ölçeklendirme sınırlayıcı bir etmendir. Dolayısıyla grafenin hangi özelliğinden yararlanılmak isteniyorsa o duruma uygun yöntem belirlenebilir. Kimyasal soyulma yöntemi grafen oksit üretiminde kullanılan yöntemlerden biridir. Kimyasal soyulma yöntemi ile grafen oksit üretmenin en büyük avantajlardan birisi büyük ölçekli çalışmalara olanak sağlamasıdır. Dezavantajı ise çevre ve insan sağlığı açısından zararlı olan kimyasalların büyük ölçüde kullanılmasıdır (Wan vd., 2012; Yan vd., 2018).

1.2.2. Oda Sıcaklığında Grafen

Oda sıcaklığında düşük katmanlı ve ölçeklendirilebilir grafen üretiminde grafitin pul pul tabakalarına ayrılmasını sağlayabilmek adına sülfürik asit gibi kimyasalların oldukça az kullanıldığı, yerine doğaya zararsız olan sodyum perkarbonat (SPC) kullanılan yeni bir yöntem önerilmektedir. SPC, su ortamına sağladığı aktif oksijen ve soda sayesinde; güçlü seviyede ağartma, sterilizasyon, su yumuşatma, temizleme ve koku giderme özelliklerine sahiptir. Bunun yanı sıra kokusuz olması, insan sağlığına ve çevreye zararlı herhangi bir kimyasal içermemesi nedeni ile çevre dostu bir kimyasaldır. Bu yöntemle düşük katmanlı grafenin oda koşullarında yeşil sentezi, grafen üretimi için umut verici bir yöntemdir. Yeşil kimya, çevre dostu kimya olarak adlandırılan bir alanı temsil eder ve sentez yöntemleri de bu kapsamda değerlendirilir. Bu amaçla, oda koşullarında gerçekleştirilebilen düşük katmanlı grafen sentezi, yeşil sentez yöntemleri

arasında öne çıkar. Bu yöntem, daha ucuz, çevre dostu ve ölçeklenebilirdir ve endüstriyel uygulamalar için potansiyel olarak faydalıdır (Erduran vd., 2023; Wang vd., 2023).

1.2.3. Arc-Dis Yöntemi ile Grafen

Fullerenin ilk kez 1990 yılında Arc-Dis yöntemiyle sentezlenmesinden bu yana farklı yapılarda karbon esaslı nanomalzemelerin sentezi hız kazanmıştır. Farklı boyutlarda ve özelliklerde hazırlanan grafit çubuklara akım verilmesiyle beraber çeşitli malzemeler elde edilmiştir. Bu yöntemde hem katot hem de anot olarak grafit çubuğun kullanıldığı görülmektedir. Grafit çubuklara ark verilmesi işleminde, elde edilmek istenilen malzemenin yapısına göre farklı atmosferler kullanılabilir (Tan vd., 2019).

1.3. KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN UYGULAMA ALANLARI

Grafit, grafen, fulleren ve karbon nanotüplerin yukarıdaki açıklamalarda anlatılan nanoboyutlardaki olağanüstü özellikleri sayesinde son yıllarda araştırma ve uygulamalarda ilgi görmelerine sebep olmuştur. Bu yapılar, temel bilimler ve farmakolojik çalışmalar başta olmak üzere mühendislik alanlarında da malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek çözünürlük, iletkenlik, termal ve elektriksel özelliklerine sahip olmaları biyomedikal alanlardan sensör teknolojilerine kadar birçok alanda araştırma geliştirme çalışmalarında yer almalarına sebep olmaktadır. Herhangi bir malzemenin biyomedikal sektöründe kullanılması için o malzemenin biyo-uyumluluk kurallarına uyması oldukça önemlidir. Toksik olup olmaması ve güvenilirliği üst düzey araştırmaların konusu olmaktadır. Karbon esaslı malzemelerin hücre içi ya da organizma içi uygulamalar için taşıyıcı sistem olmaları araştırmaları sürmektedir (Chung vd., 2013)

Örümcek ağı ile karbon esaslı nanomalzemelerin özelliklerinin birleştirilmesi ile ağ yapısını güçlendirme çalışmaları yapılmıştır. Bu yapıların yeni güçlendirilmiş biyo-kompozit yapılara örnek olacağı belirtilmektedir. Bu yapıların doğal örümcek ağlarına göre daha fazla mukavemete ve daha sert bir yapıya sahip olduğu belirtilmektedir (Lepore vd., 2017).

Grafen, suya karşı dikkat çekici bir geçirgenlik özelliği ile öne çıkmaktadır. Son dönemde yapılan bir araştırma, grafenin bu özelliğinin, alkol damıtımı gibi endüstriyel süreçlerde kullanıma potansiyeline işaret etmektedir. Grafen bazlı membranların gaz ve sıvılara karşı tamamen geçirimsiz olduğunu, ancak su buharının bu membranlardan hızlı

bir şekilde geçebildiğini ortaya koymuştur. Bu özellik, grafenin benzersiz yapısal ve kimyasal avantajlarına ek bir katkı sağlamaktadır. Araştırmada, grafen oksitin, su moleküllerinin geçişine olanak tanıyan özel bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Grafen oksit, hidroksil grupları gibi fonksiyonel gruplar ile kaplanmış bir laminat yapıya sahiptir ve üretimi saf grafene kıyasla oldukça kolaydır. Esnek ekranlar, ince aydınlatma sistemleri ve ileri teknoloji hava araçları gibi çeşitli alanlarda devrim niteliğinde bir materyal olarak görülen grafenin bu yeni işlevi, mevcut kullanım alanlarını daha da genişletmektedir (Bhoumick vd., 2024; Seraj vd., 2022).

1.4. KARBON ESASLI NANOMALZEMELERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARININ PAZARDAKİ YERİ

2004'teki pratik izolasyonundan bu yana, grafen ve ilgili malzemeler teknolojik uygulama fırsatı ve potansiyel ekonomik değer açısından muazzam beklentiler yaratmıştır. Yapılan bir çalışmada, ortaya çıkan grafen pazarının tahmini gelişimi, belirli segmentler ve olası uygulamalar hakkında içgörüler sunmaktadır. Pazar beklentileri ticari pazar raporlarından toplanmıştır. Bibliyometrik ve patent analizleriyle verilmiştir. Sonuçlar, küresel pazar manzarası ve kilit aktörleri hakkında daha derin içgörüler sağlamaktadır. Özellikle, meta-pazar analizi, grafen pazarının genel gelişimini seri üretime doğru yönlendirmesi muhtemel olan başlıca uygulama alanları olarak kompozitlere, pillere ve elektroniklere odaklanmaktadır. Grafen ve ilgili malzemeler, çok sayıda endüstride geniş uygulama potansiyeli vaat ettiği belirtilmektedir. Gelecekteki talepleri karşılamayı hedefleyen yeni tedarikçiler etrafında giderek özel bir grafen pazarı oluşmaktadır (Schmaltz vd., 2024).

Grafen üretimi, Avrupa Birliği'nin Grafen Amiral Gemisi girişimi ile birlikte artık laboratuvar ölçekli üretimlerden, büyük endüstriyel yatırımlara doğru yol alınan bir süreci göstermektedir. Bu durum yapılan çalışmaların prototip aşamasından çıkarak artık gerçek yaşam uygulamalarına uygun seviyede üretim yapılacağının göstergesi olmuştur. Grafen Amiral Gemisi girişimi, hem grafenin üretim süreçlerini yenilenmesi ve geliştirilmesine odaklanırken hem de bu malzemenin farklı türevlerinin üretilmesine olanak sağlayan koşulların sağlanmasına çalışmaktadır. Üretilen malzemenin ticarileşmesi için gerekli pazar, ihtiyaç, arz-talep ilişkilerinin iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Grafenin çok farklı ihtiyaçlara yönelik olarak farklı yapılarda, kompozitler, mürekkepler ve kaplamalar gibi üretim türleri yapılmaktadır (Şekil 1.12).

Son iki yılda pazar talebinin dört kat arttığını belirten çalışmada, 2025 yılına kadar grafenin yaygın ürünlerde daha geniş bir kullanım alanı bulacağı öngörülmekteydi. Grafenin sanayi üzerindeki etkisi, önümüzdeki on yıl içinde daha net görülecektir. Araştırmacılar, 2030'a kadar bu malzemenin silikon veya çelik kadar devrimsel bir dönüşüme sebep olup olmayacağını göreceğimizi ifade etmektedir. Bu süreçte, grafenin elektronik ve biyomedikal gibi yüksek katma değerli alanlarda yenilikçi çözümler sunması beklenmektedir. Grafen Amiral Gemisi Yol Haritası, endüstriyel standartları güçlendirmeyi ve araştırma ile sanayi arasındaki iş birliğini teşvik ederek geleceğin grafen tabanlı uygulamalarını şekillendirmeyi amaçlamaktadır (Persson, 2023; Schmaltz vd., 2024).

Ülkemizde ise, Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı resmi sitesinde yapılan duyuruya göre, Bakanlığın da grafen üretimine başladığı, grafen üreten ve ar-ge yapan şirketlere de destek verildiği belirtilmektedir (Haber | T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2021).

Şekil 1.12: Teknoloji Arzı ve Pazar/Sektör Talebi Arasındaki İlişki.



Kaynak: (Schmaltz vd., 2024).

Grafen Pazarı araştırmasında, ürünün elde ediliş yöntemi, ürünün saflık derecesi ve ürünün alansal büyüklüğü gibi parametreler önem arz etmektedir.

Türkiye’de Nanografi firmasının ürün yelpazesinde yer alan CVD ürünü %95’ten fazla transparanlığa sahip teorik kalınlığı 0,340 nm olan grafen ürünün 1g’lık parçası 260 Euroya satılmaktadır. 2-5 tabakalı grafen oksit ürünün 1g’lık parçası 90 Euroya satılmaktadır. Oda sıcaklığında SPC ile ya da Arc-Discharge yöntemi ile üretilen grafen ürünü bulunmamaktadır.

Huangchun-store firmasının 1cm*1cm lik kutu içinde satışa sunduğu CVD ürünü graphene ise vergisi ile 599 dolara satılmaktadır.

Labmarketi firmasının piyasaya sürdüğü 10 mg/ml’lik dispersiyon grafen oksit ürününün fiyatı ise 160 Euroya satılmaktadır.

Tez çalışmasında üretilen grafen oksitin üretim maliyeti gram başına yaklaşık olarak 104,2 ₺’dir. Elde edilen ürünün satış bedeli yaklaşık 1000-1500 ₺ olması beklenmektedir.

CVD ile üretilen grafenin üretim maliyeti yaklaşık olarak 550 ₺ dir. Elde edilen ürünün satış bedeli 7000-8000 ₺ olması beklenmektedir.

Arc-Dis yöntemi ile üretilen grafenin üretim maliyeti yaklaşık olarak 430 ₺’dir. Elde edilen ürünün satış bedeli 1500-2000 ₺ olması beklenmektedir.

Oda sıcaklığında SPC ile üretilen grafenin gramının üretim maliyeti yaklaşık olarak 6 ₺’dir. Elde edilen ürünün gramının satış bedeli 4000-5000 ₺ olması beklenmektedir. Ancak laboratuvar şartlarından endüstriyel boyutlarda üretime geçince ürün maliyetlerinin daha da düşmesi ve piyasada oluşacak arz-talep dengesine göre de satış fiyatının artması beklenmektedir.

Son yılların harika malzemesi olarak görülen grafen, pahalı olmaya devam etmektedir. Belirli grafen fiyatlandırma verilerine ulaşmak zor, ancak nispeten yakın tarihli tahminler grafenin ticari maliyetini gram başına 100 ila 400 dolar aralığında olacağını öngörmektedir. Geniş farkın başlıca nedeni fiyatın ürünün saflık derecesi ile uyumlu olması ve tüm uygulamaların en yüksek saflıkta grafen gerektirmemesidir (What Factors Impact Graphene Cost?, 2024).

Grafenin nasıl üretildiğini anlamak, grafen maliyetini anlamak için çok önemlidir. Bunun nedeni, grafenin üretim şeklinin nihai maliyetiyle ilişkili olmasıdır. Araştırma kuruluşu IDTechEx, 2016 yılında açıkladığı bir raporda, 2026 yılında küresel grafen üretim miktarının yıllık 3.800 tona ulaşacağını belirtmektedir. Buna karşılık

Kanadalı nanoteknoloji firması NanoXplore Ocak 2019'da, 2020 yılı ilk çeyreğinde yılda 4.000 ton grafen üretim kapasitesine ulaşacağını, bu miktarı yakın gelecekte 10.000 tona çıkarmanın mümkün olduğunu duyurmuştur (The graphene market to reach 3,800 tonnes per year in 2026 | IDTechEx Research Article, 2016).

Grand View Research, pazar araştırma şirketi, grafen pazarının 2024 ile 2030 yılları arasında yıllık bileşik büyüme oranının %35,1 oranında artarak 1,609 milyar dolara ulaşacağını öngörüyor. Otomotiv, havacılık ve tıp endüstrileri, malzemeye olan talebin temel itici güçleridir. Grafenin kimya endüstrisinde güçlü bir katalizör olarak rolünün, küresel ölçekte bu harika malzemeye olan talebin artmasına da katkıda bulunması bekleniyor (What Factors Impact Graphene Cost?, 2024).

Uluslararası bültene göre, yakıt hücresi endüstrilerinin piyasa değeri 2025 yılına kadar 24,8 milyar dolar olacaktır (Parekh, 2022). Yakıt pillerinin en önemli maliyetini katalizörler oluşturur. Borsa İstanbul'un aralık ayı verilerine göre, yaygın olarak kullanılan katalizörlerden platinin güncel onsu 930,47 dolar, paladyumun güncel onsu 918,12 dolardır.

1.5. YAKIT PİLLERİ

Uzun yıllardır doğa dostu enerji dönüşüm sistemleri olarak kabul gören yakıt pillerinin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Enerji dönüşüm sistemleri içinde oldukça eski bir tarihe sahip olan yakıt hücrelerinin çıkış tarihi tamamen bilinmemekle birlikte ABD Enerji Bakanlığı'na göre, yakıt hücresi kavramı, ilk olarak Christian Friedrich Schönbein'in Philosophical Journal'da 1839'da yayınlanan araştırmasında geçmektedir. Aynı yıllarda Sir Grove'un yine bu alandaki çalışmalarını aynı yayında yayınlanmıştır. Bu durum yakıt hücresi fikrinin daha da gelişmesini sağlamıştır. Sir Grove yaptığı suyun elektrolizinin tersi çalışmalarında sabit bir akım ve güç üretmiştir. Hatta bu sistemden elli âdetini seri olarak bir araya getirerek sistemdeki elektrik akımını artırmıştır (Appleby, 1990; Brusso, 2021; St-Pierre, Jean; Wilkinson, 2001).

Sir Grove'un çalışmalarının referans alınıp yapılan bir çalışmada, araştırmacılar ilk defa üç boyutlu elektrotları geliştirmiştir. 19. Yy'ın sonları ve 20. Yy'ın başlarında ise William W. Jacques ve Emil Baur tarafından yapılan yakıt pili çalışmaları ile bu sistemlerin önemi artmıştır. Özellikle Baur tarafından 1921 yılında ortaya koyulan erimiş karbonatlı yakıt hücresi çalışması ve yüksek sıcaklıklarda katı oksit elektrolitleri içeren çalışmalar bu sistemlerin ilerlemesini sağlamıştır. W.W. Jacques tarafından geliştiren

yakıt hücrelerinin gücünün ise 1,5-30 kW aralığında olabildiği görülmüştür (Andújar ve Segura, 2009; Appleby, 1990; Ingenieurwissenschaften, 2007).

1933'te ise Thomas Francis Bacon ilk H_2/O_2 yakıt hücresini uygulamaya koymuştur. Bu sayede elektrokimyasal süreçlerle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü başarı ile sağlanmıştır. İkinci dünya savaşı sırasında bu sistemin denizaltılarda kullanılması yakıt hücrelerinin yaygınlaşması ve popülerleşmesi yönündeki adımı hızlandırmıştır. 1950'li yıllarda teflon ve nafionun keşfi ise yakıt pili çalışmalarının ilerlemesine sebep olmuştur. Ama asıl yaygınlaşma 1990 yılında NASA'nın metanolü doğrudan yakıt olarak kullandığı yakıt hücreleri sayesinde olmuştur. Yakıt hücreleri hem sabit sistemlerde hem de hareketli ve taşınabilir sistemler üzerinde kullanılabilmektedir (Kurzweil, 2009; Lindorfer vd., 2020; Mench, 2008; Sandstede vd., 2010).

Yakıt pillerinin farklı alanlardaki kullanımının artmasının ana sebepleri, çevreye zarar vermemeleri, sessiz sistemler olmalarıdır. Fosil yakıtların azalması ve kullanımı dolayısıyla çevreye verilen zarar göz önüne alındığında yakıt pilleri gibi alternatif çözümler önem kazanmaktadır. Hatta bu sistemlerin benzinli ya da dizel araçlar gibi popüler olması beklenmektedir. Birçok ülkede toplu taşıma araçlarında yakıt pili sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Hatta bazı araçların yakıt pili ile çalışan versiyonları üretilmektedir. Aynı zamanda telefon bilgisayar gibi taşınabilir araç sistemlerinde de yakıt hücrelerinin kullanımının artacağı öngörülmektedir (Agnolucci, 2007; Kundu ve Dutta, 2016; Wilberforce vd., 2016).

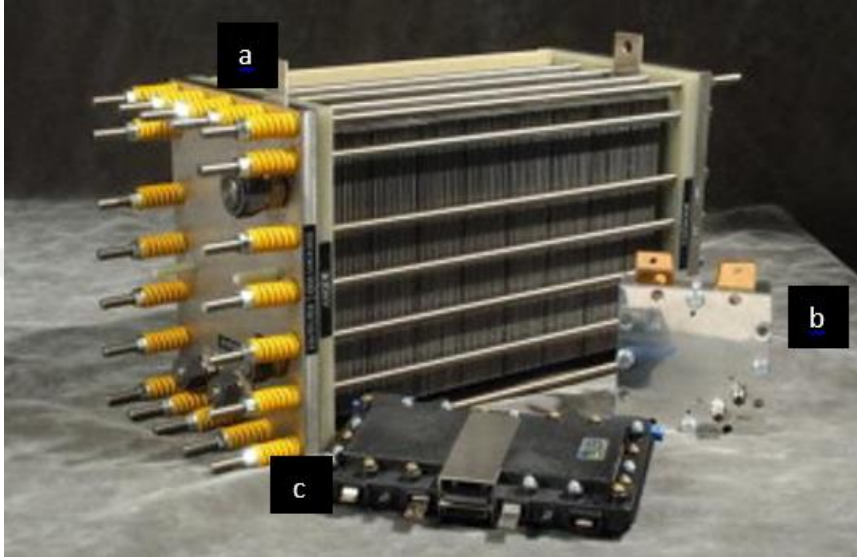
Dünya çapında 300.000'den fazla sabit yakıt hücresi sistemi bulunmaktadır. 500 Mws'den fazla yakıt hücresi gücü, Amerika Birleşik Devletleri'nde 40'tan fazla eyalete hizmet etmektedir. Bu sistemler, veri merkezleri, telekomünikasyon kuleleri, hastaneler, acil müdahale sistemleri ve hatta ulusal savunma için askeri uygulamalar gibi kritik yük fonksiyonları için kesintisiz güç sağlamaktadır (Wee, 2007; Wilberforce vd., 2016).

Yakıt hücresi sistemlerinin kullanımının yukarıda bahsedilen şekilde artması ile toplam sabit yakıt hücresi pazarının 2023 yılında 1,2 milyar ABD doları değerinden, 2035 yılına kadar 8 milyar ABD dolarını aşması tahmin edilmektedir (Stationary Fuel Cell Markets, Technologies, Players & Forecasts: IDTechEx, 2024).

Kullanımının her geçen gün arttığı yakıt hücrelerinin çalışma prensibi, elektrokimyasal reaksiyon yoluyla elektrik üretmektir. Yakıt hücrelerinde elektrokimyasal süreçler için farklı yakıtlar kullanabilmektedir. Yakıt olarak hidrojen

kullanıldığında, sadece su ve ısı açığa çıkmaktadır. Sabit bir yakıt ve oksijen kaynağı olduğu sürece, yakıt hücreleri güç üretmeye devam etmektedir (Görsel 1.2.) (Edwards vd., 2008; Wang vd., 2011).

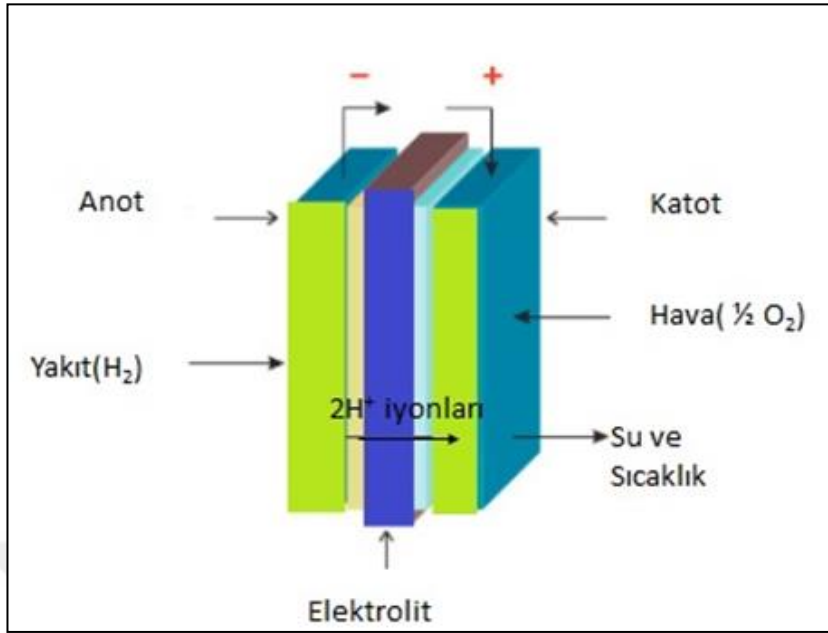
Görsel 1.2: a. PlugPower Tarafından Üretilen 5 kW Yakıt Hücresi (Büyük Hücre), b. H₂-Economy Tarafından Üretilen 25 W Yakıt Hücresi (Gümüş Renkli Küçük Hücre), c. Avista Labs Tarafından Üretilen 30 W Yakıt Hücresi.



Kaynak: (Wang vd., 2011).

Tipik bir yakıt hücresi anot ve katot yanında, anot ve katota temas eden elektrolitten meydana gelir. Bir yakıt hücresinin çalışmasını şematize edilmesi Şekil 1.13'te görülmektedir. Yakıt hücresinde anot tarafı yakıt ile katot tarafı ise oksitle sürekli beslenmektedir. Yakıt ve oksijenin bu şekilde sistemden geçişi ile indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Katot kısmında yer alan hava akışı ile anottan geçen yakıtın reaksiyonu sonucunda ayrılan protonlar seçimli geçirgen yapı ile karşı tarafa geçirilmektedir. Elektronların ise sistemdeki devrede taşınması ile elektrik üretimi gerçekleşmektedir (Mekhilef vd., 2012; Stambouli ve Traversa, 2002).

Şekil 1.13: Tipik Bir Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi.



Kaynak: (Mekhilef vd., 2012)

Konvansiyonel güç üretim sistemine benzer şekilde yakıt beslemesiyle çalışan yakıt hücrelerinin; dönen güç kısımları olmaması bu sistemleri konvansiyonel güç sistemlerinden farklı kılmaktadır (Stambouli, 2011). Yakıt hücreleri konvansiyonel sistemlere göre aşağıdaki üstünlüklere sahiptir (Andújar ve Segura, 2009; Singhal, 2000):

- Enerji verimi daha yüksektir,
- Sera gazı salınımı olmaması nedeniyle çevreye verilen zarar daha azdır,
- Yakıt olarak farklı kimyasal maddeler kullanılabilir,
- Atık olarak meydana gelen ısıнын tekrar kullanılması söz konusudur,
- Kullanışlı, basitçe uygulanabilir bir yapısı vardır,
- Kullanılacak sisteme kolaylıkla monte edilebilir,
- Çok fazla soğutma sistemine ihtiyaç duymaz,
- Güvenilir bir sistemdir,
- Farklı sistemler için de geliştirilmesi potansiyeli oldukça yüksektir.

Yakıtın saflığına gösterilen yüksek hassasiyet, membran ve elektrokatalizör maliyetlerinin dolayısıyla da pil maliyetinin yüksek olması, yakıt pillerinin dezavantajlarındandır (Andújar ve Segura, 2009).

Yakıt hücreleri kullanılan yakıtın çeşidine bağlı olarak, %40 ile %70 arasında değişen verimlilik değerlerinde elektrik üretimi yapabilmektedirler (Yildiz vd., 2016).

Yakıt hücreleri, elektrot olarak kullanılan malzemeye göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır (Carrette vd., 2000):

- Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH)
- Erimiş karbonatlı yakıt hücreleri (EKYH)
- Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)
- Proton değişim membranı yakıt hücreleri (PDMYH)
- Doğrudan formik asit yakıt hücresi (DFAYH)
- Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH)
- Doğrudan formik asit yakıt hücreleri (DFAYH)

1.5.1. Alkollerin Yakıt Olarak Kullanılması

Yakıt hücreleri, kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü, sessiz çalışan, çevreye zararsız, yüksek performans sergileyen sistemlerdir. Bu sistemlerin uygulanması kolaydır. Fakat yakıt hücrelerinde hidrojenin yakıt olarak kullanılması beraberinde depolama, üretme ve dağıtım zorlukları getirmektedir. Hidrojenin doğrudan sisteme yönlendirilmesinden ziyade hidrojen içeren sıvı yakıtlarla dönüşüm sağlanabilmektedir. Hidrojen içeren bu alternatif sıvı yakıtlar metil alkol, etil alkol, formik asit, etilen glikol gibi bulunması kolay, ucuz ve taşınması kolay yakıtlardır (Corti ve Gonzalez, 2014; Ertan vd., 2012; Jiang ve Sun, 2009; Lamy vd., 2002; Ong vd., 2017).

Alkol türevi yakıtların kullanılmasında ise sıkça karşılaşılan en önemli sorun alkolün yeterince aktiflik gösterememesidir. Bu durumda etkili katalizör sistemlerine ihtiyaç duyulur. Katalizör sistemlerinde Pt, Pd, Ru gibi metaller kullanılabilir. Bu metallerin kullanılması durumunda ise bazı sıkıntılar baş gösterir. Metallerin maliyetlerinin yüksek olması ve kullanımları durumunda CO zehirlenmesi yapmaları nedeniyle karbon nanomalzemelerin destek materyali olarak kullanılması sıkça tercih edilen bir durumdur (Carlos vd., 2016; Erduran vd., 2021b; Ning vd., 2019; Yu vd., 2005).

1.5.2. Alkollerin Elektro-Oksidasyonu

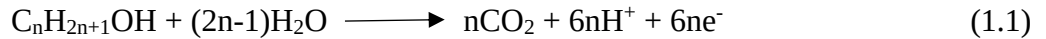
Organik bileşiklerin çoğunun elektro-oksidasyonunu soğuk yanma reaksiyonları şeklinde meydana gelir. Organik bileşikler sınıfında olan alkollerin reaksiyonları da bu şekilde gerçekleşir. Alkol yakıt pillerinde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünde meydana gelen reaksiyonlar da bu mekanizmaları izlerler. Alkol yakıt

pillerinde elektrolit ve elektrot ara yüzeylerinde meydana gelen olaylar şu şekildedir (Bockris vd., 2002):

- Elektrolit iyon ve moleküllerden oluşur. Bu iyon ve moleküller çözelti içinde bulunan elektrotun yüzeyinde difüze olur.
- Elektrotta doğru difüzlenen iyon ve moleküller elektrot yüzeyine adsorbe olur.
- Adsorpsiyonun ardından iyon ve moleküller elektrokimyasal tepkimelere uğrar.
- Reaksiyon sonucunda oluşan çıktılar elektrot yüzeyinden ayrılır ve elektrolit içine doğru difüze olur.

Alkollerin yakıt pillerinde kullanımında, seçim aşamasında dikkat edilmesi gereken hususlardan birisi alkol hidrokarbonundaki karbon zincirinin uzunluğu ve –OH grubunun bu zincirdeki konumlanmasıdır. Pt elektrotların kullanıldığı yakıt hücrelerinde primer alkollerin aktifliklerinin sekonder alkollere oranla daha yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. Tersiyer alkollerle oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda tersiyer alkolün reaktivite göstermediği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkla yapılan denemelerde ise tersiyer alkoller bir miktar aktivite göstermektedir. Primer ve sekonder alkollerin kullanıldığı mekanizmalarda adsorbsiyonda ilk basamakta α durumundaki H^+ ayrılır. Tersiyer alkollerde ise bu konumda H^+ olmadığından elektro-oksidasyon mekanizmasının farklı olması durumu öngörülmektedir. Hidrokarbondaki karbon sayısı arttıkça (6 ve daha az karbon için geçerli) reaktivitenin arttığı fakat 4 karbona kadar olan zincirlerde aktivasyon enerjisinin birbirine yakın olduğu görülmüştür (Otomo vd., 2008; Raicheva vd., 1981; Rodrigues ve Nart, 2006). Farklı pH'larda yapılan çalışmalarda sistemin bu değişimden etkilendiği gözlemlenmiştir (Card vd., 1990) .

Bir alkolün soğuk yanma reaksiyonu şu şekilde meydana gelir:



Denklem 1.1, alkolün soğuk yanma reaksiyonunun genel mekanizmasını, denklem 1.2 ise primer bir alkolün yanma reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

1.5.2.1. Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri (DMYH)

Metanol ya da metil alkol (MeOH) oda koşullarında sıvı olan renksiz bir organik maddedir. Klasik yöntemlerle odun, kömür benzeri yakıtların ısı altında damıtılması, doğal gazın damıtılması ya da karbonmonoksit ve hidrojen gazının katalitik sentezi ile

elde edilmektedir (Bandyopadhyay vd., 2024; Bell ve Towler, 2011). Metanolün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1’de gösterilmiştir (Şenbahçe vd., 2015; Topgül, 2001).

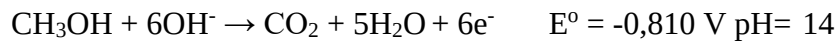
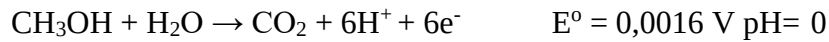
Tablo 1.1: Metanolün (CH₃OH) Bazı Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.

Molekül Kütlesi (g)	Özgül Kütlesi (g)	Kaynama Noktası °C	Donma Noktası °C	C/H oranı	Isıl Değeri (Mj/kg)	Tutuşma sıcaklığı °C
32,04	0,79	65,1	-97,6	0,25	20,1	464

Kaynak: (Bell ve Towler, 2011).

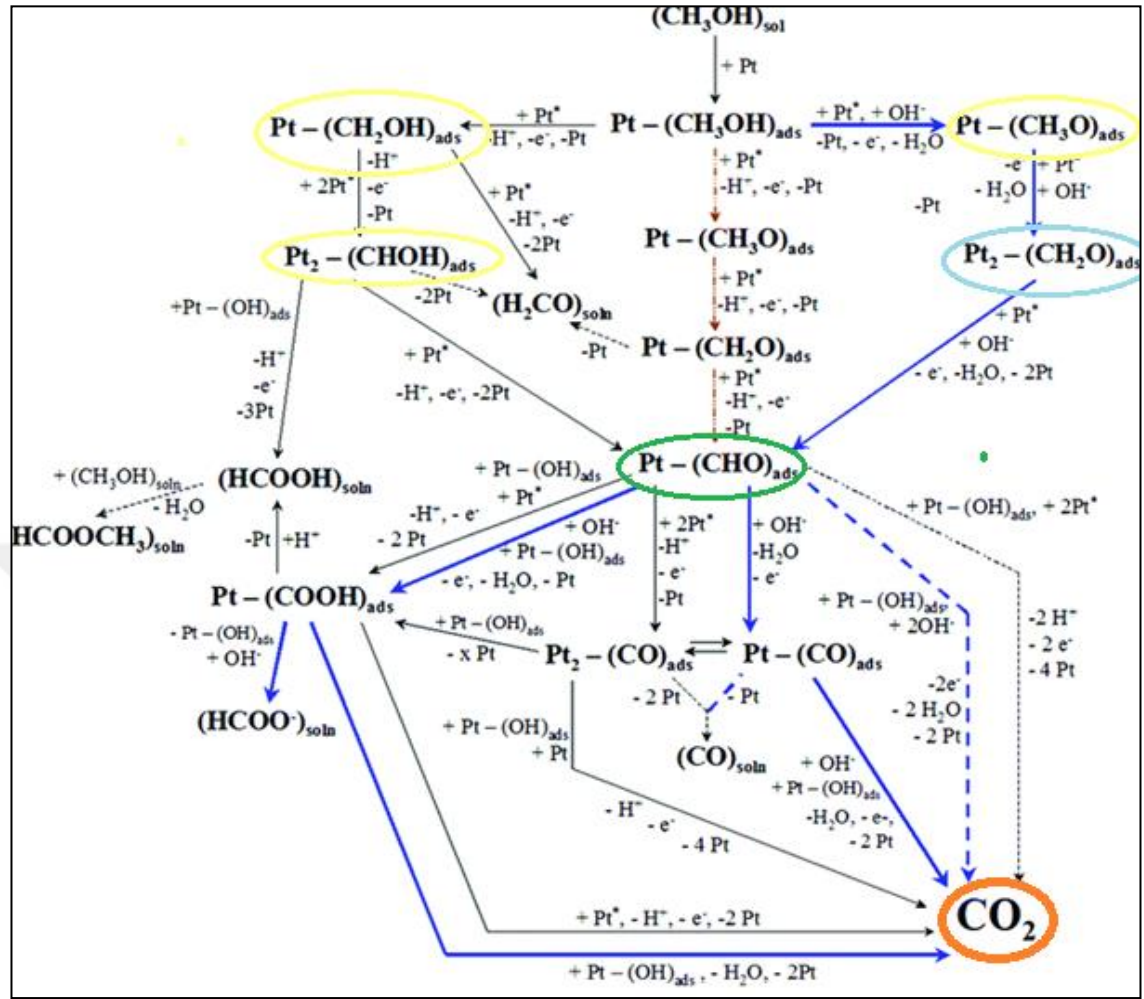
Metanol gibi küçük organik moleküllerin elektro-oksidasyonun incelendiği yakıt hücresi çalışmaları uzun yıllardır ilgi görmektedir. Yeterli aktiviteye sahip olması, sıvı olarak depo edilebilmesi ve bu şekilde enerji dönüşümünün yapılabilmesi, transferinde zorlukların olmaması gibi sebeplerden dolayı diğer alkollere göre tercih edilmesine neden olmaktadır. Ayrıca etanol, propanol ve bütanol gibi alkollerde yer alan çoklu karbon-karbon bağlarının kırılmasının metanole göre daha zor olması metanolü diğer alkollere göre daha avantajlı hale getirmektedir.

Metanol kullanılarak yapılan yakıt hücresi çalışmalarında elektrokatalizör olarak genellikle Pt tercih edilmektedir. Pt katalizör olarak kullanıldığında, asidik ortamda zaman zaman adsorpsiyon bölgelerinde oksijen içeren türlerde yetersizlik görülebilmektedir. Bazik çözeltilerde ise platin katalizörü ile hidroksit anyonları, metanolün dengeli adsorpsiyon yapmasını sağlamaktadır (“Mod. Asp. Electrochem.”, 1979). Pt’nin katalizör olarak kullanıldığı metanol oksidasyonunda ortamın pH’nın farklı olmasının elektrot potansiyelini nasıl etkilediği aşağıda verilen denklemlerde açıkça görülmektedir (Cohen vd., 2006).



Metanolün Platin yüzeyindeki elektro-oksidasyonunda karmaşık süreçler meydana gelmektedir (Şekil 1.14). Ana ürün olarak meydana gelen karbondioksitin yanında meydana gelen formik asit, formaldehit vb. yan ürünlerin çoğu katalizör yüzeyinde absorblanması sonucu zehirlenmeye sebep olmaktadır (Cohen vd., 2006; Gong vd., 2018; Kulesza vd., 2013).

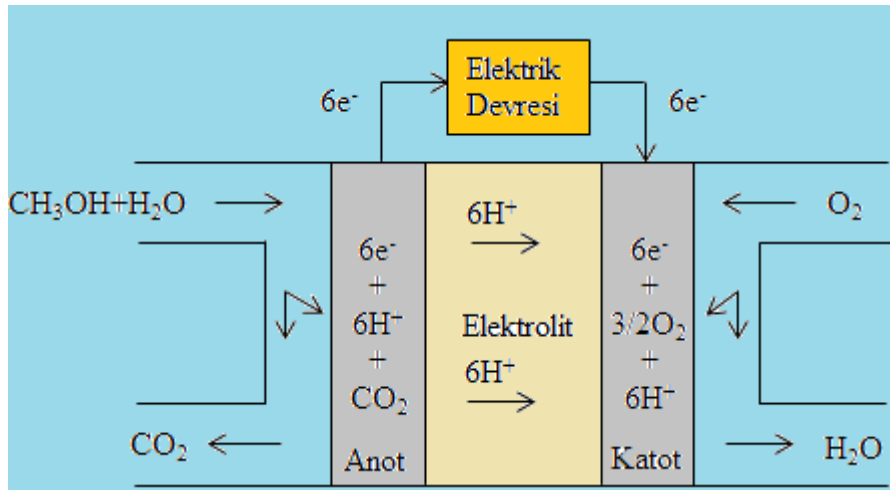
Şekil 1.14: Metanolün Pt Katalizör Üzerinde Elektrokoksasyonu ve Reaksiyon Adımları.



Kaynak: (Cohen vd., 2006'den modifiye edilmiştir).

Tipik bir metanol yakıt pilinin çalışma prensibi Şekil 1.15'te görülmektedir. Metanol yakıt hücrelerinde kullanılan su ile karıştırılmış metanol anottan verilmektedir. Anotta meydana gelen metanol oksidasyonu ve katotta meydana gelen O_2 indirgenme sonucunda sistemde enerji, su ve CO_2 açığa çıkar. Protonlar elektrolitle taşınmaktadır (Bekmezci vd., 2021; Santasalo-Aarnio vd., 2012; Vigier vd., 2006).

Şekil 1.15: Tipik Metanol Yakıt Pilinin Çalışma Prensibi.



Kaynak: (Santasalo-Aarnio vd., 2012; Vigier vd., 2006).



Metanol yakıt hücresinde meydana gelen reaksiyonlar üstte yer alan denklemlerde gösterilmiştir (Santasalo-Aarnio vd., 2012; Vigier vd., 2006).

Metanol yakıt hücrelerinde sıkça karşılaşılan sorulardan birisi olan CO zehirlenmesini önlemek adına katalizör olarak kullanılan metalin ikinci metalle alaşım oluşturulabilir. Ayrıca uygun karbon esaslı nanomalzemelerden destekler kullanılmaktadır (Park vd., 2004; Yıldız vd., 2016; Yoo vd., 2008).

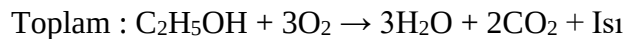
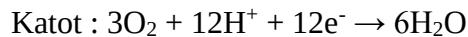
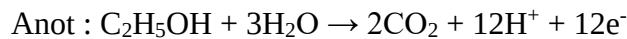
Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde, performansın artırılması ve CO zehirlenmelerinin önüne geçebilmek adına ikili metal sistemleri tercih edilen yöntemlerdendir. Bu şekilde sentezlenen bimetalik katalizörler tek katalizör gibi davranan fakat iki atomun alaşımlarından oluşan nanomalzemedir. Aktivlikleri oldukça yüksek olan bu sistemlerin yakıt pillerinden, sensörlere kadar birçok alanda kullanıldığı görülmektedir (Göksu vd., 2021).

DMYH'lerin ilk uygulaması 1965'te yapılmıştır. Bu yakıt hücresinin çalışma prensibi, PEM'lerden çok farklı değildir. Bu durum bu hücrelerin PEM'lerle karıştırılmasına sebep olmaktadır. PEM'lerden en büyük farkı metil alkol bu sistemlerde dönüşmeden direkt olarak kullanılmaktadır (Aydın Ünal vd., 2021; Giorgi, 2013; Sharma ve Pollet, 2012).

Depolanması ve kullanılması kolay, ekonomik olan metanolün, sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir. Enerji dönüşümündeki ortaya koyulan hız ve sonuçta elde edilen enerji büyüklüğü tercih edilmesini sağlamaktadır (Gonzalez ve Mota-Lima, 2014).

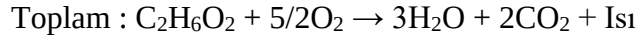
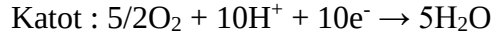
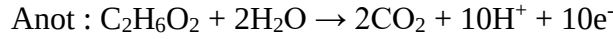
1.5.2.2. Doğrudan Etanol Yakıt Hücreleri (DEYH)

DEYH'leri yaygın olarak DMYH'lerle benzer şekilde uygulanmaktadır. Bu hücrelerde H₂ sağlayıcı yakıt olarak etil alkol kullanılmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt seçimi yapılırken bazı kriterler göz önünde bulundurulur. Etil alkol hidrojen açısından zengin, metanol gibi toksik olmayan, hemen tutuşma özelliği olmayan bir sıvıdır. Bu özelliği dolayısıyla metanole göre tercih edilebilir olmasını sağlamaktadır. Metanole göre daha karışık yapısının olması ise negatif yönlerinden birisidir. Bu karışık yapı alkol oksidasyonun birçok basamak üzerinden yürütmesine sebep olmaktadır. Ayrıca alkol yakıt pillerinin ana sorunlarından olan CO zehirlenmeleri etil alkol oksidasyonunda çok daha fazla meydana gelebilmektedir. Bunu yanında çevreye zararlı olmayan etanol çeşitli bitkisel kaynaklardan elde edilebilmektedir. Depolanması, üretilmesi ve uygulanması kolay olan bir yakıttır (Zhou vd., 2004). Doğrudan Etanol Yakıt Hücresinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda yer alan denklemlerde gösterilmiştir (Santasalo-Aarnio vd., 2012; Themsirimongkon vd., 2018; Vigier vd., 2006).



1.5.2.3. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücreleri (DEGYH)

Doğrudan etilen glikol yakıt hücreleri yine metanol ve etanol yakıt hücrelerine benzer şekilde çalışır. DEGYH'nin anot kısmında doğrudan H₂ yakıtı yerine etilen glikol kullanılır. Biyokütlelerden üretilen etilen glikol sisteme bazı avantajlar sağlar. Enerji büyüklüğü etanolden küçük metanolden büyüktür. Fakat metanol gibi toksik bir yakıt değildir. Etilen glikol kullanılan yakıt hücrelerinde glikol aldehit, glikolik asit ve oksalik asit gibi yan ürünler oluşabilmektedir (de Souza vd., 2017). Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücresinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda yer alan denklemlerde gösterilmiştir (Serov ve Kwak, 2010).



1.6. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Rice Üniversitesi'nde Kimya, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji bölümünde James Tour ve meslektaşları tarafından yenilikçi bir yaklaşım ile grafen sentezi yapılmıştır. Üretim süreci ve üretim sırasında oluşan parlak ışık nedeniyle "Flaş Grafen" adı verilen ürünün, atomik incelikte grafen tabakalardan oluştuğu bildirilmiştir. Flaş grafen, karbon içeren malzemelerin 3.000 Kelvin'e (yaklaşık 5.000 derece Fahrenheit) ısıtılmasıyla 10 milisaniyede üretilmektedir. Kullanılan ısının neredeyse tamamı reaksiyon için kullanıldığı ve çok azının boşa gittiği bildirilmiştir. Tour, tüm fazla enerjinin, çok parlak bir flaşta ışık olarak ortaya çıktığını belirtmektedir. Birkaç saniye sonra parmağınız doğrudan kabın üzerine koyulabilmektedir. Grafen yapmak için kullanılan kimyasal buhar biriktirme fırınlarından (CVD) neredeyse üç kat daha sıcaklık kullanıldığı belirtilmektedir. Ancak flaş sürecinde ısı karbon malzemede yoğunlaşmaktadır ve çevreleyen reaktör ısınmamaktadır. Bu teknikte herhangi bir çözücü olmadığı için çok temiz bir işlem olduğu bildirilmektedir (Luong vd., 2020).

Yapılan diğer bir çalışmada; flaş Joule ısıtma yöntemi ile bir elektrik darbesi kullanarak birçok karbon hammaddesini milisaniyelerden saniyelere kadar bir sürede grafene dönüştürmüştür. Bu yöntem, kömür ve plastik atık gibi kaynakların yüksek değerli grafene dönüşmesi için bir fırsat yaratmıştır. Bu yöntemle 1,5 saatte kömür bazlı metalurjik koktan laboratuvar ölçekli turbostratik flaş grafen sentezlenmiştir (Eddy vd., 2024).

Yapılan diğer bir çalışmada; grafenin sentezine dair son yıllarda yapılan çalışmalar derlenmiştir. 2004 yılında grafenin keşfedilmesinden sonra, atomik boyutta ince kristal, benzersiz elektronik ve optik özelliklere sahip binlerce 2 boyutlu malzeme keşfedilmiştir. Bu üretilen 2 boyutlu malzemeler, elektronikten enerji depolamaya ve biyomedikal uygulamalara kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. 2 boyutlu malzemeleri pratik uygulamalara entegre etmek için, yüksek kalitede ve büyük verimde kristaller sağlayan ölçeklenebilir miktarda ürün üretimi sağlayan teknikler geliştirmek çok önemlidir. Elektrokimyasal soyma ile 10 katmanın altında bir kalınlığa ve 1 µm'nin

üzerinde bir yanal boyuta sahip nano malzeme üretimi, hızlı şekilde yapılabilmektedir. Başlangıçta, bu teknik sadece grafen üretimi için geliştirilmişti. Ancak son birkaç yılda, bu yaklaşım birçok yeni iki boyutlu malzeme üretiminde kullanılmaya başlamıştır. Bu inceleme çalışması, elektrokimyasal eksfoliasyonun temellerinden başlamaktadır. Daha sonra tüm 2 boyutlu malzemelerin üretimine değinmektedir. Ayrıca bu malzemelerin özelliklerini tanıtarak ve uygulama örnekleri vererek tartışmaktadır. Son olarak, bu araştırma alanındaki zorluklardan bazılarını da ele almaktadır (Zhao vd., 2024).

Son derece yenilikçi bir yaklaşımla yapılan diğer bir çalışmada; okalıptüs kabuğu özütünden elde edilen bir okalıptüs polifenol çözeltisi kullanılarak çözünür grafen sentezlenmiştir. Grafen oksit (GO) kimyasal indirgeme yöntemi, grafen tabakalarını sentezlemek için yaygın olarak kullanılsa da, bu yol genellikle hem insanlar hem de çevre için tehlikeli olan son derece tehlikeli indirgeyici maddeleri içermektedir. Bu bağlamda, bu çalışmada, bir okalıptüs kabuğu özütünden elde edilen okalıptüs polifenol çözeltisi kullanılarak çözünür grafenin sentezlenmesi için yeşil, etkili ve ekonomik bir strateji açıklanmaktadır. Okalıptüs kabuğu özütünde bulunan polifenol bileşiklerinin indirgeme yeteneği, sulu bir ortamda geri akış koşulları altında pul pul dökülmüş GO'nun çözünür grafene indirgenmesinde kullanılmaktadır. XRD, FT-IR, XPS ve UV-vis sonuçları, GO'daki oksijen işlevselliklerinin etkili bir şekilde giderildiğini göstermektedir. TEM ve AFM görüntüleri, 1-4 katman grafenin üretildiğini göstermektedir. E-grafenin (okalıptüs grafen) hem sulu hem de susuz çeşitli çözücülerdeki kararlı ve homojen dispersiyonu, okalıptüs polifenol bileşikleri ile grafen arasındaki güçlü etkileşimleri doğrulamaktadır. Elektrokimyasal performanslar, döngüsel voltametri (CV) ile değerlendirilmiştir. Galvanostatik yük-deşarj sonuçları, E-grafen süperkapasitörünün 239 F g^{-1} 'lik yüksek bir özgül kapasitansa ve 2 A g^{-1} 'lik bir akım değerinde 71 W h kg^{-1} 'lik yüksek bir enerji değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu özellikler, bu yeşil yaklaşımın yalnızca yüksek performanslı süperkapasitörlerin üretiminde değil, aynı zamanda grafen bazlı malzemelerin sentezinde de mükemmel bir beklentiye sahip olduğunu göstermektedir (Manchala vd., 2019).

Zhang vd., (2023), yaptığı çalışmada; elektromanyetik dalga emilimi, radyasyonu ve kirliliği önlenmeye çalışılmıştır. Metal-organik çerçeveler, düşük yoğunlukları ve güçlü yansıma kaybı ve elektromanyetik dalga emilim malzemelerinin geniş emilim bant genişliği gereksinimlerini karşılayabilen benzersiz yapıları nedeniyle dikkat çekmiştir. Yapılan çalışmada, $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik düşük bir sıcaklıkta nanorod benzeri In-

MOF'ların pirolizi yoluyla indiyum nanopartiküller/gözenekli karbon (In/C) nanorod kompozitleri hazırlanmıştır. İndiyum nanopartiküller gözenekli karbon üzerine eşit şekilde tutturulmuş ve gömülmüştür. In/C nanorodların düşük elektrik iletkenliği, düşük sıcaklıktaki karbonizasyondan kaynaklanan EMW emilim performansı için elverişsizdir. Bu nedenle, EMW emilimini artırmak için In/C nanorodların elektromanyetik parametrelerini ayarlamak amacıyla yüksek elektrik iletkenliğine sahip grafen (Gr) nanotabakalar kullanılmıştır.

Zhang vd., (2024) yaptığı kapsamlı derleme çalışmasında; karbon materyalinin, enerjik malzemelerde önemli bir katkı maddesi olması ve bu çalışmaların kapsamından bahsedilmektedir. Çalışmada, enerji araştırmalarında malzemelerin grafen bazlı kompozitlerin uygulanması yönünde yoğun ilgi olduğundan bahsedilmektedir. Bu inceleme esas olarak enerji malzemelerde grafen ve grafen bazlı nanomalzemelerin uygulamalarını özetlemektedir. Bu malzemelerin termal kararlılık, hassasiyet, mekanik özellik, tutuşma ve enerjik malzemelerin yanması üzerindeki etkileri üzerinde durulmuştur. Ayrıca, kovalent bağlanma modifikasyonu ve doping modifikasyonu dahil olmak üzere, grafenin fonksiyonelleştirilmiş modifikasyonunun ilerlemesi özetlenmiştir. Bu çalışmalar, grafen bazlı malzemelerin mükemmel performanslar sergilediğini ve enerji çalışmaları için umut verici bir aday olarak ortaya çıkabileceğini göstermektedir.

Yapılan diğer bir çalışmada, dikkate değer fotokatalitik ve anti-biyofilm özellikleri elde etmek için yüzey aktif madde destekli grafen oksit kovalent olmayan fonksiyonelleştirilmiş gümüş nanokompozitlerin (rGS-AgNP) sentezi ve karakterizasyonu üzerine kapsamlı bir araştırma sunmaktadır. Yaklaşım, sırasıyla dengeleyici/indirgeyici ajanlar, metal öncülleri ve destekleyici malzemeler olarak anyonik bir yüzey aktif madde (sodyum lauril sülfat), gümüş nitrat (AgNO_3) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanmayı içermektedir. AgNO_3 konsantrasyonunu değiştirerek farklı kompozitler hazırlanmıştır. XRD, FTIR, SEM ve TEM/EDS analizini içeren karakterizasyon teknikleri, kübik AgNP'lerin ve amorf rGO yapıların oluşumunu doğrulanmıştır. Kompozitler, rGO nano katman yüzeyindeki yüzey aktif madde ve AgNP'lerin sıkı bir şekilde bağlanmasını sergilemiştir ve bu da etkili anti-biyofilm oluşumu ve fotokatalitik aktivite ile sonuçlanmıştır. rGO/SL üzerindeki desteklenen AgNP'lerin boyutunun 8-10 nm olduğu bulunmuştur. Dahası, rGS-AgNP kompozitlerinin fotokatalitik verimliliği, saf AgNP'leri geride bırakarak 60 dakika içinde %96,48'e ulaşmıştır. Sentetik prosedür ve pratik uygulamalar, biyosensörler, gıda paketlenme

teknolojisi, biyomedikal ve farmasötik açıdan değerlendirilebileceği öngörülmüştür (Prabhakar vd., 2024).

Zhang vd., (2024) yaptığı çalışmada; daha düşük maliyetli ve daha yüksek katalitik verimliliğe sahip katalizörlerin tasarımından bahsedilmektedir. Yapılan çalışmada, polianilin (PANI) modifiye edilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve Pd nanopartikülleri temelinde alkali doğrudan alkol yakıt hücreler için yeni bir anot katalizörü sentezlenmiştir. Morfoloji ve yapı karakterizasyonu, Pd/PANI-rGO kompozitinin modifiye edilmiş yapısını ve bileşimini doğrulamıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), PANI-rGO'dan Pd nanoparçacıklarına elektron transferini göstermiştir. Alkali ortamlarda etilen glikol ve etanol oksidasyon reaksiyonları için Pd/PANI-rGO, sırasıyla 4342,5 ve 2220,4 mA.mgPd⁻¹ kütle aktivitesi, 26,6 ve 13,6 mA cm⁻² özgül aktivitesi ve 5,7 ve 2,5 s⁻¹ içsel aktivitesi ile umut verici elektro-katalitik özellikler sergilemektedir.

Madaswamy vd., (2024) yaptığı çalışmada; grafenin, benzersiz termal, mekanik, elektronik ve kimyasal özellikler gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle enerji dönüşüm cihazlarında çok ilgi gördüğünden bahsedilmektedir. Çalışmada, grafenin, elektron bulutları ile sp² hibritlenmiş C–C bağlarına sahip izole bir karbon altıgen tabakasına sahip olmasından bahsedilmektedir. Tek katmanlı grafenin bir karbon atomu kalınlığındaki ince pul yapısı, ilgi çekici yapısal ve fiziksel özelliklerinin teknolojik uygulamalar için potansiyel malzeme olduğu üzerinde durulmaktadır. Grafen bazlı hibrit yapıların, çok çeşitli, etkili ve uzun ömürlü yakıt hücresi enerji sistemleri oluşturmak için kullanıldığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, grafen kullanılarak çalışılan yakıt hücresi cihazlarına ve elektrotlara değinilerek, grafenin çağdaş yakıt hücresi teknolojisinde nasıl kullanıldığına odaklanılmıştır.



İKİNCİ BÖLÜM

MATERYAL METOD

2.1. KARBON ESASLI METAL KATKILI ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLAMA YÖNTEMLERİ

Nanometal partiküller, elektrot malzemesi olarak kullanılmadan önce genellikle belirli destekleyici yapılara entegre edilir. Bu partiküllerin elektrokatalitik etkinliğini artırmak için iletken polimerler, cam karbon tabanlı elektrotlar ve metalik iletkenler gibi çeşitli destek materyalleri tercih edilmektedir. Tercih edilen destek malzemelerinin geniş yüzey alanına sahip olması ve reaksiyon hızını optimize edebilmesi istenmektedir (Antolini, 2009).

Destek malzemesine metal katalizörlerin tutturulması işlemi, genellikle metal partiküllerin destek malzemesi yüzeyine düzenli ve istikrarlı bir şekilde biriktirilmesini gerektirir. Bu birikim işlemi nano boyutlarda gerçekleştirilebilir, ancak her durumda yüzeyin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin uygunluğu kritik öneme sahiptir. Yavaş reaksiyon kinetiklerine sahip sistemlerde, daha yüksek bir akım değerlerine ulaşabilmek için yüzeye fazla miktarda katalizör yüklemesi yapılması gerekebilir. Ancak, bu yaklaşım sistemin ekonomik sürdürülebilirliğini olumsuz etkileyebilir (Assessment, 2009; Hogarth ve Ralph, 2002).

Düşük sıcaklıkla çalışan yakıt pillerinde, karbon bazlı nanomalzemeler sıklıkla katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Erduran vd., 2021a). Yapılan bilimsel çalışmalar, karbon türevli desteklerin fiziksel özelliklerinin yakıt pili performansı üzerinde doğrudan bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle, yüzey alanındaki artış, katalizörün reaksiyonları hızlandırma kabiliyetini artırır. Bunun sonucunda, katalizör partiküllerinin boyutları küçüldükçe aktif yüzey alanı genişler, ancak bu durum aynı zamanda dayanıklı bir taşıyıcı malzemenin gerekliliğini doğurur. Son yıllarda, karbon bazlı desteklerin farklı türlerini geliştirme konusunda önemli ilerlemeler kaydedilmiş ve çeşitli uygulama alanlarına uygun malzemeler tasarlanmıştır (Akin vd., 2021).

Tasarlanan karbon esaslı nanopartiküllerin elektrokatalitik performansı, çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler arasında partikül boyutu, dağılımı, sentez yöntemleri, destek malzemesiyle olan etkileşim ve yüzey kimyası öne çıkmaktadır. Literatürde, nanopartikül üretimi için geniş bir yöntem çeşitliliği bulunmaktadır. Bunlar arasında kimyasal indirgeme, ultrasonik yöntemler, X-ışını radyolizi, UV ışığı ile işlemler, termal bozunma, buhar katkılama teknikleri, elektrokimyasal sentez, mikrodalga destekli

yöntemler, poliol bazlı üretim, koloidal ve sitrat bazlı yaklaşımlar, emdirme ve doyurma yöntemleri, sprey piroliz, elektro biriktirme, buhar biriktirme, mikroemülsiyonlar, iyonik çözelti teknikleri, katı faz indirgeme, hidrotermal reaksiyonlar ve sol-jel metotları gibi birçok teknik bulunmaktadır. Bu yöntemlerin her biri, farklı uygulamalara ve malzeme ihtiyaçlarına göre uyarlanabilmektedir (Jeevanandam vd., 2018; Meng vd., 2019).

2.2. ELEKTROKİMYASAL TEPKİMELELER

Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde kütle transferi, adsorpsiyon, elektron transferi ve desorpsiyon gibi aşamalarla meydana gelir. Bu adımlar Şekil 2.1’de verilmiştir.

İlk aşama kütle iletiminin meydana gelmesidir. Çözelti içerisindeki elektroaktif tür O' , elektrot yüzeyine ulaşmak için kütle transferi (difüzyon, konveksiyon veya migrasyon) yapar (2.1) (Bockris ve Khan, 1993) :



Bu aşamada elektrot yüzeyine taşınarak reaksiyon için hazır hale gelir. İkinci aşama adsorpsiyon ve elektron transferi aşamasıdır. Elektrot yüzeyinde gelen elektroaktif tür, elektrot yüzeyine adsorbe olur. Bu durum O_{ads}' şeklinde ifade edilen aşamadır (2.2).



O_{ads}' , elektrot yüzeyinden elektron alarak R_{ads}' şeklinde ifade edilir (2.3).



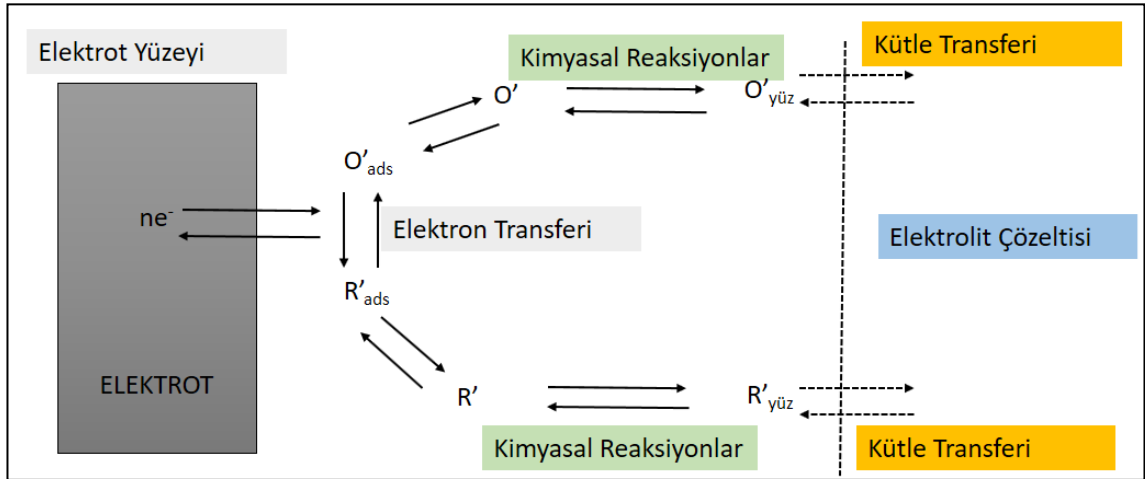
Son adımda ise desorpsiyon ve kütle iletimi meydana gelir. Elektron transferi ile oluşan R_{ads}' , yüzeyden ayrılarak çözeltiye geri döner (2.4).

Artık çözeltide yer alan R' , difüzyon ya da diğer kütle iletimi süreçleri ile uzaklaştırılır (2.5).



Bu süreçlerin tamamında, elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki reaksiyonların devamlılığı sağlanır. Şekil 2.1, bu adımları şematize etmektedir.

Şekil 2.1: Elektrot ve Çözelti Arayüzeyinde Gerçekleşen Reaksiyonlar.



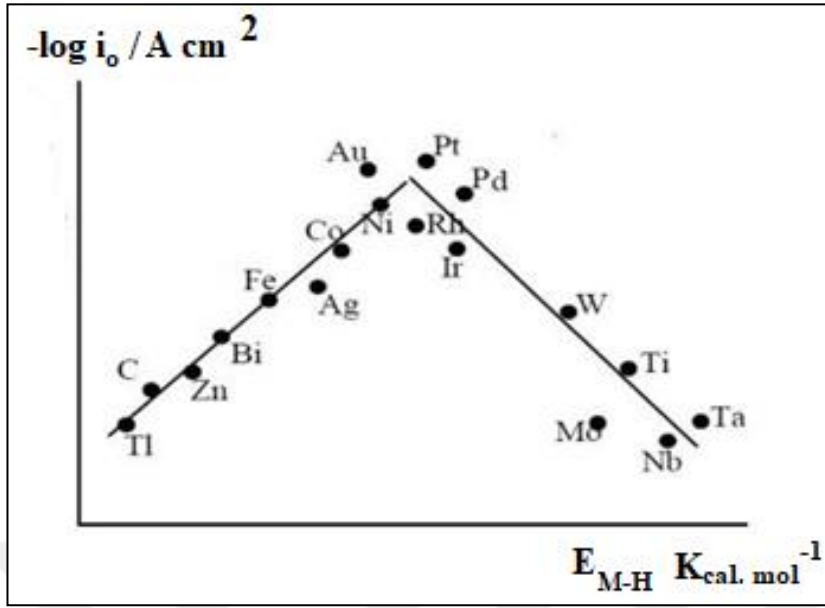
Kaynak: (Bockris ve Khan, 1993)

2.3. ELEKTROKİMYASAL KATALİZÖRLER

Kimyasal reaksiyonların hızını artıran ancak reaksiyon sonunda kimyasal yapısı değişmeden kalan maddelere katalizör denir. Elektrokimyasal tepkimelerde katalizörler genellikle elektrot yüzeyinde yer alır. Bu katalizörlerin, kimyasal kararlılığa, korozyon direncine, çözünmeye karşı dayanıklılığa ve akümülayon eğiliminin düşük olmasına sahip olması gerekir. Elektrokatalizörlerde yüzey alanı kritik öneme sahiptir; bu nedenle, yüzey alanının genişletilmesi, düşük potansiyellerde reaksiyon hızını artırarak etkinliği yükseltir. Elektrokatalitik etkinliği anlamak için akım değerleri temel bir göstergedir. Elektrot katalizörlerinde uygun metal seçimi, reaksiyonların etkinliği için belirleyicidir. Metallerin elektrokatalitik özellikleri, yüzeyde gerçekleşen yük transferi ve buna bağlı akım değerlerindeki değişim ile ölçülür. Elektronların metalden çözelteye aktarımı sırasında oluşan enerji, metalin fermi enerjisi ile ilişkilidir. Yüksek akım değerleri gösteren metaller, daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir (Petrii ve Tsirlina, 1994).

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ reaksiyonu sırasında ortaya koyulan akım değerlerinin metal-hidrojen bağ enerjisi ile ilişkisi incelendiğinde, "Volkan eğrisi" adı verilen bir grafik elde edilir (Şekil 2.2). Bu eğri, bağ enerjisi arttıkça akım değerlerinin önce yükselip sonra azaldığını gösterir. Pt, altın (Au), paladyum (Pd), nikel (Ni) ve rodyum (Rh), genellikle eğride en yüksek akım değerleri sağlayan metaller arasında yer alır (Bockris vd., 2002; Trasatti, 1972).

Şekil 2.2: Volkan Eğrisi.



Kaynak: (Bockris vd., 2002; Trasatti, 1972).

2.3.1. Alkollerin Elektrokatalizinde Kullanılan Katalizörler

Günümüz teknolojisi göz önünde bulundurulduğunda artan enerji talebini karşılayabilmek adına yüksek güç yoğunluğu, çevre dostu ve uzun ömürlü olması nedeniyle DAYH'leri yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Son on yılda yapılan pek çok araştırmada Pt (Erduran vd., 2023), Pd (Rice vd., 2003), Ni (Cheah vd., 2019), Ru (Zhu vd., 2022) ve Ir (Alyousef vd., 2010) bazlı anot katalizörlerine odaklanılmıştır. Bu metallerden elektrotta daha çok Pt kullanılıyor olmasının yanı sıra bolluğunun düşük olması Pt bazlı katalizörlerin kullanımını sınırlamaktadır. Ayrıca Pt katalizörü diğer katalizör türlerine göre karbon monoksit zehirlenmesine karşı daha duyarlı olması nedeniyle diğer katalizörlerin kullanılması araştırılmaktadır (Christoffersen vd., 2001).

DAYH'lerinin elektrokatalitik aktivitesinin, stabilitesinin ve maliyetinin belirlenmesinde nano yapılı destekleyici malzemeler olan; karbonlu malzemeler, iletken polimerler ve birçok hibrit destek malzemesi gibi malzemelerin araştırılması oldukça önemlidir. Gün geçtikçe keşfedilen yeni destekleyici malzemeler ile DAYH'lerin aktivite çalışmaları yapılmaktadır (Erduran vd., 2021b; Erduran vd., 2021c, Yaldagard vd., 2014). Bununla beraber anot tasarımı açısından, yalnızca elektronik iletkenlik değil, aynı zamanda iyonik iletkenlik de önemlidir. Katalitik aktiviteyi artırmak ve genel iletkenliği optimize etmek, etkili bir anot tasarımı için temel gereksinimlerdir (Zhu ve Deevi, 2003).

Anotlardaki elektrokimyasal reaksiyonların sadece üç faz sınırı adı verilen bölgelerde olduğu düşünülmektedir. Bu üçlü faz; oksijen iyon iletkeni, elektron iletken faz ve gaz fazının oluşturduğu bölgelerin toplamı olarak tanımlanır. H^+ şeklinde oksitlenmesi gereken H_2 , anodun gözenekli yapısı ve elektrolit yardımı ile iletilir. Katotta O^{2-} ile reaksiyona girerek su üretir. Su üretmek için O^{2-} ve H^+ arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği üçlü faz durumu, kullanılan malzemelere bağlıdır. Elektronik ve iyonik iletkenlerden oluşan kompozit anot malzemeleri, elektrokimyasal reaksiyonlar, oksijen iyon iletkeninin, elektron iletken fazın ve gaz fazının bir araya geldiği alanlarla ifade edilir. Bahsedilen aşamaların herhangi birinde iletimde bir kesinti olması durumunda reaksiyon oluşmayacaktır. Bu nedenle anotların optimizasyonu için yapılan çalışmalar önem arz etmektedir (Ahmed vd., 2024; Shri Prakash vd., 2014).

2.3.1.1. Pt-Bazlı Anodik Sistem

Pt, DAYH'lerindeki en iyi monometalik elektrokatalizör olarak, alkol oksidasyon reaksiyonuna ilişkin mekanik ve kinetik çalışmalarda sıklıkla elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır (Breiter, 1963; Greeley & Mavrikakis, 2002). Örneğin Pt'nin elektrokatalizör olarak kullanıldığı DMYH'lerindeki reaksiyonlarda metanol ya tamamen CO_2 'ye oksitlenebilir ya da CH_2O , $HCOOH$ ve CO 'ler gibi ara ürünlere tamamen oksitlenebilmektedir. Özellikle CO 'ler, Pt ile güçlü bir etkileşim içine girer ve bu etkileşim, reaksiyon bölgelerinin bu maddeler tarafından kaplanmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak, metanol oksidasyon reaksiyonları sınırlanabilmekte veya tamamen durabilmektedir. Literatürde anot katalizörü olarak kullanılan Pt'nin sınırlılıklarını aşmak adına bazı yaklaşımlardan yararlanılır. Bu yaklaşımlardan ilki, alaşımlar oluşturmak için belirli metalleri Pt ile birleştirerek Pt yüzeyinde daha fazla Pt-O türü oluşturmaya çalışılmaktadır.

Bu alaşımların örnekleri ise Pt-Ru (Rice vd., 2002), Pt-Ni (Snyder vd., 2010), Pt-Ir (Fatih vd., 2010), Pt-Pd (Rice vd., 2003) gibi farklı metallerle alaşımlarının kullanıldığı yöntemlerdir. Pt-Pd bu alaşımlar arasında en çok tercih edilen olmaktadır. Hatta bu alaşımların üçlü ve dörtlü kombinasyonları da spesifik ve etkili katalitik aktivitelerinden dolayı araştırılmaktadır. Monometalik Pt ile karşılaştırıldığında, bu alaşımların artan aktivitesi hem çift fonksiyonlu mekanizmaya hem de sinerjik ya da elektronik etki yani ligand etkisine bağlanmıştır. Pt bazlı elektrokatalizörlerin katalitik

aktivitesi güçlü bir şekilde alaşımların morfolojisine, bileşimine, yapısına, elektroaktif yüzey alanına ve yüzey gözenekliliğine bağlıdır (Frelink vd., 1995; H. Liu vd., 2006; Watanabe ve Motoo, 1975). Yani özetle iki işlevli mekanizma, oksijen içeren türlerin diğer metaller üzerinde daha düşük potansiyellerde adsorbe olması ve böylece CO'nun CO₂'ye kolayca oksidasyonunu teşvik etmesiyle açıklanabilir. Ligand etkisine göre, ikinci metalin varlığı, metalin elektronik seviyesini değiştirir ve böylece metal elektron yoğunluğunu ve Metal-CO kuvvetini azaltır. Bu durumda CO zehirlenmelerinin önlenmesi ve katalitik aktivitenin artırılması hedeflenir (Jeon vd., 2010).

Yakıt pillerinde kullanılan Pt ile ortaya çıkan CO zehirlenmesinin giderilmesi yanında, pek çok çalışma pil maliyetini düşürmeyi de amaçlamaktadır. Bu nedenle oluşturulan alaşımlardaki Pt ve Ru metallerinin oranının optimizasyonu ile Pt-Ru katalizörünün geliştirilmesine odaklanmaktadır. Bu bağlamda yapılan bir çalışmada Pt-Ru'ya Ru ilavesinin metanol oksidasyon reaksiyonları üzerindeki etkisini araştırılmıştır ve Ru ilavesinin metanol oksidasyonunu arttırdığı ortaya koyulmuştur (Sahin ve Kivrak, 2013).

Pt-Ru nanokatalizörlerinin yeni bir bakış açısı kazandıracağına inanılan başka bir çalışmada, Pt-Ru nanopartiküllerinin sentezinde, PtRu/Ru öncülünün farklı miktarlarda alınarak heteroyapı oluşturulması gerçekleştirilmiştir. Bulunan sonuçlara göre metanol oksidasyon deneyleriyle bu hetero yapının yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu ve PtRu/Ru heteroyapısındaki PtRu alaşımlarının metanol adsorpsiyonunun arttırılmasında rol oynadığı da belirlenmiştir (JHA vd., 2008; Steigerwalt vd., 2001).

Bu çalışmalara ek olarak literatürde kalay (Sn) (Tayal vd., 2011) ve paladyum (Pd) gibi diğer ikili Pt bazlı elektrokatalizörlerin, monometalik Pt ile karşılaştırıldığında metanol oksidasyon reaksiyonları için yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür (Kadirgan vd., 2009) . Bir başka çalışmada ise Pt/C ile karşılaştırıldığında metanol ve etanol oksidasyonunun katalitik aktivitelerindeki önemli artış, daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanı ve Pt ile Pd arasındaki sinerjistik etki ile ilişkilendirilmiştir (Erduran vd., 2021b).

Pt bazlı ikiden fazla metal içeren alaşımlar küçük organik moleküllerin oksidasyon potansiyelini azaltır, C-C bağı düşük sıcaklıklarda bile kırılır ve reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Buna bağlı olarak üçlü Pt alaşımların katalitik aktivitesinin ikili Pt alaşımlardan daha yüksek olduğu söylenebilmektedir (Chen vd., 2015).

Üç katalizör ile yapılan diğer bir çalışmada; (PtRu/C, PtSn/C ve PtRuSn/C) elektrokatalitik aktivitesi karşılaştırılmıştır. PtRu/C, PtSn/C ve PtRuSn/C katalizörlerinin kristal yapısı yüzey merkezli kübük olarak bulunmuştur ve sırasıyla kafes parametreleri 0,3886 nm, 0,3986 nm ve 0,3937 nm olarak hesaplanmıştır. Kafes parametrelerindeki küçük farklılık, üç metalin etkileşimlerine bağlanmıştır. Ayrıca, elde edilen katalizörlerin etkinliğinin büyük oranda üretim yöntemine bağlı olduğu belirtilmiştir (Neto vd., 2007).

Borohidrit kimyasal indirgeme yöntemi kullanarak PtRuIrSn/C elektrokatalizörünün hazırlandığı bir çalışmada ise, etanol oksidasyon aktivitesi incelenmiştir. 0,2-0,5 V potansiyel aralığında, bu elektrokatalizörün ticari PtRu/C'ye göre daha yüksek etanol oksidasyon aktivitesi gösterdiği bulunmuştur. PtRuIrSn (1:1.5:0.5:2) bileşiği, doğrudan etanol test hücresinde en iyi performansı sergileyerek, maksimum spesifik güç yoğunluğu olarak 29 mW mgPt⁻¹ değerine ulaşmıştır. Bunu takiben, PtRuSn/C (1:0.8:2) bileşiği 19 mW mgPt⁻¹ değerini göstermiştir (Fatih vd., 2010).

2.3.1.2. Pd-Bazlı Anodik Sistem

Pd, düşük maliyeti nedeniyle DAYH'lerde Pt'ye cazip bir alternatif elektrokatalizör olarak öne çıkmaktadır. Pd'nin maliyeti, Pt'nin yaklaşık üçte biri kadar olup, doğada Pt'den daha bol bulunur. Bu durum da katalizör maliyetlerini önemli ölçüde düşürür. Ayrıca, Pd'nin kristal yapısı Pt'ye oldukça benzer ve atom boyutları hemen hemen aynıdır. Pt ile kıyaslandığında, alkalın elektrolitlerde etanol oksidasyonu reaksiyonunda Pd'nin katalitik aktivitesi ve stabilitesi daha yüksektir (Carvalho vd., 2018; Themsirimongkon vd., 2018).

Etanolün CO₂'e oksidasyonu, 12 elektronlu bir yol izleyerek gerçekleşir ve bu süreç, C-C bağının kopması gibi karmaşık yapılar ve yüksek aktivasyon enerjisi gerektiren adımları içerir. Bu nedenle, etanol oksidasyonunun etkinliğini artırmak için hâlâ çözülmesi gereken birçok zorluk bulunmaktadır. Bu bağlamda, Pd'nin alkol oksidasyonu performansını geliştirmek amacıyla çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Pd'nin katalitik aktivitesini ve stabilitesini artırmanın yollarından biri, metal oksitlerle kombinasyonlar yaparak ve Pd'yi diğer metallerle alaşım haline getirerek bu metale özgü özelliklerin iyileştirilmesidir. Bu tür stratejiler, Pd'nin alkol oksidasyonunda daha yüksek verim ve dayanıklılık göstermesini sağlamak için etkili bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır (Aslam vd., 2012; Wang vd., 2015).

Yüzey modifikasyonu, büyük ölçüde Pd bazlı elektrokatalizörlerin nanoyapısal özelliklerine bağlıdır. Bu nanoyapılar, dendritik nanoteller, çekirdek-kabuk yapıları, nanoçiçek benzeri formlar, nanoplaka dizileri, diken kümeleri, nanoçubuklar ve nanoflake'ler gibi çeşitli biçimlerde olabilir. Elektrolite eklenen farklı katkı maddeleri, Pd nanoyapılarının büyümesini ve şekil almasını önemli ölçüde etkileyebilir. Yapılan araştırmalar, bu katkı maddelerinin, Pd nanoyapılarında belirgin büyüme ve yapısal değişikliklere yol açtığını göstermektedir (Luo vd., 2018; Wu vd., 2011).

Birçok çalışmada Pd ve karbon bazlı kompozitlerin anot malzemesi olarak kullanılması ile metanol, etanol ve formik asit oksidasyonu üzerindeki elektrokatalitik aktivitesi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkısız Pd ile karşılaştırılmıştır (Aslam vd., 2012; Ren vd., 2011; Themsirimongkon vd., 2018).

2.3.1.3. Ni-Bazlı Anodik Sistem

Alkol oksidasyonu, enerji dönüşüm sistemlerinde önemli bir reaksiyon olup, bu reaksiyonları hızlandırmak için etkili elektrokatalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Son yıllarda, asal olmayan metallerin alkol oksidasyonundaki potansiyeli, özellikle düşük maliyetli ve yüksek verimli katalizörler arayışında dikkat çekmiştir. Bu alanda yapılan çalışmalar, nikel gibi asal olmayan metallerin yüksek katalitik performans sergilediğini göstermektedir. Bu metallerin, alkol oksidasyonunun yanı sıra, karbon ara maddelerine karşı direnç ve stabilite sağladığı bilinmektedir (Urbańczyk vd., 2018). Maho vd., (2018) yaptığı çalışmada, nikel-bakır/titanyum nitrür (Ni-Cu/TiN) elektrokatalizörünü üreterek, bu bileşiğin metanol oksidasyonu üzerindeki davranışını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, Ni-Cu/TiN'nin, Cu/TiN, Ni/TiN, Ni-Mn/TiN ve Ni-Co/TiN bileşiklerinden daha yüksek metanol oksidasyon aktivitesi gösterdiği bulunmuştur.

Elektrokaplama yöntemiyle yapılan diğer bir çalışmada, Ni/C, NiCd/C ve NiCdZn/C elektrokatalizörlerinin üretilmesi ele alınmıştır. NiCdZn/C elektrokatalizörünün yüksek katalitik aktivite ve stabilite sunduğu belirtilmiştir. Bu kimyasal prosedür, daha geniş yüzey alanı elde etmenin etkili bir yolu olarak öne çıkmaktadır (Erduran vd., 2021b).

2.3.1.4. Ru-Bazlı Anodik Sistem

Rutenyum (Ru) bazlı nanomalzemeler, uygun maliyetleri ve ara madde bağlama kabiliyetleriyle alkalın hidrojen oksidasyon reaksiyonu için umut vadeden katalizörler olarak öne çıkmaktadır. Ancak, bu katalizörlerin alkalın hidrojen oksidasyon reaksiyonundaki başarısını ele alan kapsamlı ve güncel bir inceleme eksikliği bulunmaktadır. Bu bağlamda, çeşitli deneysel veriler ve ileri teorik çalışmalardan faydalanarak, Ru bazlı katalizörlerin alkalın hidrojen oksidasyon reaksiyonundaki rolü derinlemesine araştırılmaktadır. Çalışmalar, katalitik aktivite ve stabiliteyi optimize etmeye yönelik stratejiler sunarken, özellikle Ru-anotlu hibrit elektrokimyasal membran yakıt hücreleri cihazlarının gelişimine odaklanmaktadır. Çalışmalarda katalizörlerde görülen elektrokimyasal bozulmalar, oksit kaynaklı zehirlenme ve CO duyarlılığı gibi sorunların temel nedenleri incelenmekte ve bu sorunların üstesinden gelmek için önerilen stratejiler özetlenmiştir. Ru bazlı anodik katalizörlerle optimize edilen hibrit elektrokimyasal membran yakıt hücrelerinin performans artışlarına ilişkin bulgular da paylaşılmıştır (Cong vd., 2024; McNicol vd., 1999).

Yapılan diğer bir çalışmada, Ru bazlı katalizörlerin performansını daha da iyileştirmek için gelecek araştırmalarda ele alınması gereken potansiyel yönlere dikkat çekilmiştir. Uygun yerlerde araştırmacıların değerlendirmeleri paylaşılmış olup, bu çalışmanın enerji dönüşümü alanında yüksek verimli Ru bazlı katalizörlerin geliştirilmesi için bir yol haritası sunması amaçlanmaktadır (Cong vd., 2024).

Ru bazlı katalizörlerin tasarımı ve geliştirilmesi hem kararsızlıklarını azaltmak hem de pratik uygulamalardaki etkinliklerini artırmak için zorluklar barındırmaktadır. Bu nedenle, Ru bazlı malzemelerin oksidasyon reaksiyonu için optimize edilmesi amacıyla etkili mühendislik stratejileri geliştirmek önemli bir araştırma konusu olmaya devam etmektedir. Bahsi geçen bu derlemede, Ru bazlı malzemelerin oksidasyon reaksiyonu mekanizmasının daha iyi anlaşılmasını sağlamak ve bu alandaki sistematik tasarım stratejilerini sunmak hedeflenmiştir (Zhu vd., 2022).

Asidik ortamda gerçekleşen oksidasyon reaksiyonlarının temel prensiplerinin ele alındığı diğer bir çalışmada, farklı Ru bazlı yapıların, özellikle asil metal destekli Ru, atomik olarak dağılmış Ru, katkılandırılmış katalizörlerin tasarım özellikleri ve oksidasyon reaksiyonu stabilite-aktivite ilişkisine etkileri incelenmiştir (Cherevko vd., 2016).

2.3.1.5. Ir-Bazlı Anodik Sistem

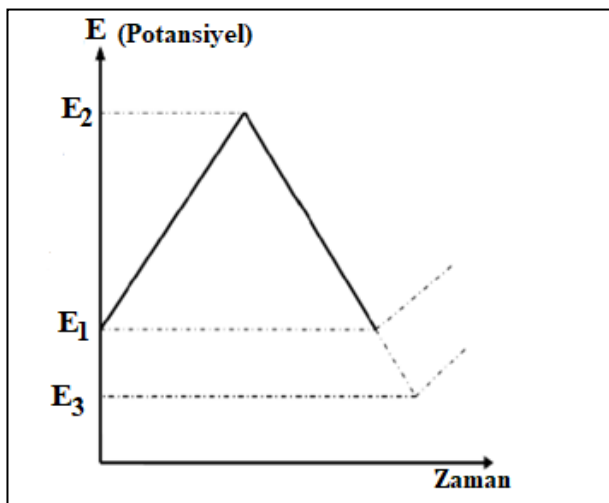
Sabatier kuralına göre, Ru ve Ir oksitler, oksidasyon türlerinin en uygun adsorpsiyon enerjilerine sahip olmaları nedeniyle oksijen indirgenme reaksiyonları için referans katalizörler olarak kabul edilmektedir. RuO_2 , üstün oksidasyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, bu reaksiyon sırasında yapısal olarak kararsızdır ve uzun süreli endüstriyel uygulamalarda kullanılamaz. Bu nedenle, Ir tabanlı katalizörler, katalitik aktivite ve kararlılık arasında sağladıkları mükemmel denge nedeniyle şu anda tek uygun seçenek olarak değerlendirilmektedir (Alyousef vd., 2010; Zhou vd., 2021). Ancak Ir, dünya genelindeki rezervlerinin son derece düşük olması (Platin rezervlerinden bile on kat daha az) nedeniyle oldukça yüksek bir maliyete sahiptir. Bu durum, proton değişim membranlı sistemlerin yaygın olarak uygulanabilmesi için anodik katalizörlerde Ir kullanımını optimize etmek ve yükleme miktarını azaltmayı kritik bir araştırma konusu haline getirmiştir (Fu vd., 2023).

2.4. VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

2.4.1. Döngüsel Voltametri

Döngüsel voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler arasında en sık kullanılan tekniklerden birisidir. Bu tekniğe göre, potansiyelin zamanla doğrusal değişimi incelenir. Şekil 2.3'te gösterildiği üzere tipik bir bir hücrede meydana gelen akım fonksiyonu ile potansiyel-akım eğrileri meydana gelir.

Şekil 2.3: Dönüşümlü Voltametrizde Potansiyelin Zamanla Değişim Grafiği.



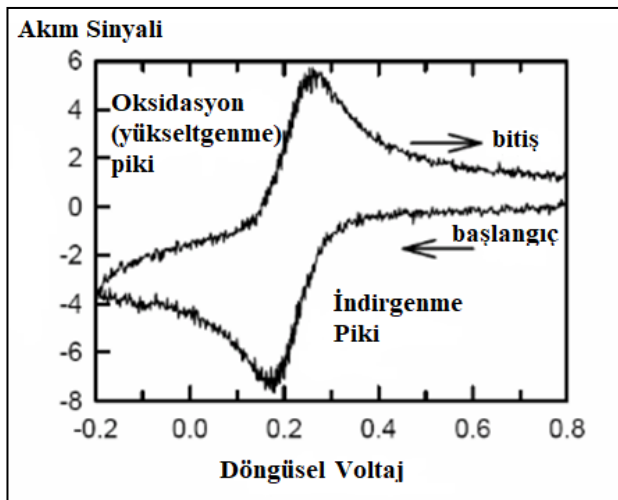
Kaynak: (Marken vd., 2010)

Bu çalışmalarda tarama işlemi başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında gerçekleştirilirse lineer taramalı voltametri (LSV) olarak adlandırılır. Yapılan bu tarama işleminde aynı tarama hızı ile ilk tarama yönüne ters yönde tarama yapılması durumunda ise dönüşümlü voltametri (CV) gerçekleştirilmiş olur. Elektrot mekanizmalarının araştırılması ve kinetik çalışmalar için CV yöntemi uygun bir yöntemdir (Chesney, 1996; Marken vd., 2010).

CV uygulamalarında elektrota uygulanan potansiyel standart indirgenme değerine yaklaştığı zaman maddenin indirgenmesi gerçekleşir. Potansiyelin negatifleşmesi artıkça elektrot yüzey hızı ve dolayısıyla da akım artar. İndirgenme hızı yeteri kadar büyüklüğe ulaşması durumunda elektrot yüzeyinde difüzyon ile madde miktarı kalınlaşması meydana gelir ve difüzyon hızında ve akımda azalma meydana gelir (Ertan, 2011).

Elektrot yüzeyi ile çözeltinin temas halinde olması elektrot transferinin gerçekleşmesini sağlar. İleri doğru yapılan tarama esnasında katodik pik, geri doğru tarama yapılırken ise anodik pik elde edilir. Anodik pikin oluşumunda ileri doğru yapılan taramada meydana gelen indirgemenin, geri doğru taramada tekrar yükseltgenmeye uğraması sebep olmaktadır. Platin levha karşıt elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrotuyla çalışma elektrotu yüzeyinde oluşan potansiyel ile devrede ölçülebilir bir akım meydana gelir. İndirgenme ve yükseltgenmeyi gösteren tipik bir dönüşümlü voltamogram grafiği Şekil 2.4'te gösterilmektedir (Şen, 2008).

Şekil 2.4: Redüksiyon ve Oksidasyon Akım Tepelerini Gösteren Tipik Döngüsel Voltamogram.



Kaynak: (Şen, 2008).

Reaksiyon adımları ve bu adımlarda meydana gelen kararsız ürünlerin termodinamik ve kinetik özellikleri, potansiyel aralıklar, tarama hızı, sıcaklık ve elektrotun cinsi gibi özelliklerin değiştirilmesi ile incelenebilir.

2.4.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri (CA) tekniğinde, çözelti içerisindeki çalışma elektrotu potansiyelinin ani değişimi ve durgun ortam akım zaman ilişkisi incelenir (Ertan, 2011).

Kronoamperometri (CA) tekniği kullanılarak, çözelti içerisine daldırılmış olan çalışma elektrotunun potansiyelinin aniden değiştirilmesi ve durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin gözlenmesi olayına dayanarak gerçekleşir (Ertan, 2011).

CA tekniğinde redoks reaksiyonu olmadığı durumda öncelikle çalışma elektrotuna E_1 potansiyeli uygulanır. Sonrasında ani bir değişimle E_2 potansiyelinin uygulanması sonucu oluşan pikler incelenir. Burada CV pik potansiyeli ötesinde bir potansiyel E_2 seçilerek sabit tutulması sağlanır (Bard vd., 2001).

2.4.3. Elektrokimyasal Hücre Tasarımı

Elektrokimyasal çalışma istasyonlarında elektrokimyasal hücreler çalışma, referans ve karşıt elektrotları uygun geometride tutacak şekilde tasarlanmıştır.

Hazırlanan Pt@LLG ve PtPANI@Grafen katalizörleri için ayrı ayrı elektrot çözeltisi hazırlanmıştır. 2 mg elektrokatalizör, 0,5 mL Nafion, 0,15 mL *N,N*-dimetil formamit ve 2,5 mL damıtılmış su karıştırılarak elde edilen elektrot çözeltileri 3mm çaplı camsı karbon elektrot yüzeyine 10 µl damlatarak kurutmaya tabi tutulmuştur. Nanokatalizörlerin, elektrokimyasal ölçümleri oda sıcaklığında Döngüsel Voltametri (CV) kullanılarak yapılmıştır. Görsel 2.1’de gösterildiği gibi, üçlü elektrot hücre sistemi potentiostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) cihazına bağlanarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla camsı karbon elektrot, platin levha ve Ag/AgCl elektrotları kullanıldı ve ölçümler alınmadan önce ortam azot atmosferi altında 15 dakika bekletilmiştir. Bunun sebebi ise, elektrokimyasal hücrenin içinden oksijeni arındırmaktır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan camsı karbon elektrot kullanılmadan önce Al_2O_3 macunu ile parlatılmıştır. 0,5 M H_2SO_4 , 0,5 M KOH çözeltileri elektrolit olarak kullanılmıştır.

Görsel 2.1: Bir Elektrokimyasal Hücre ve Bilgisayar Kontrollü Voltametri Ölçümleri.



2.5. YÜZEY KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN YÖNTEMLER

2.5.1. Spektroskopik Yöntemler

2.5.1.1. Raman Spektroskopisi

Grafen örneklerinde Raman spektrumu, örneğin kalınlığı, saflığı, defekt yoğunluğu, kristal yapısı ve yönelimi gibi yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlamaktadır. 2D ve G bantları arasındaki oran, örneğin grafen kalınlığına karşılık gelmektedir. Ayrıca, D bandının yoğunluğu, örneğin defekt yoğunluğuna karşılık gelir. Raman analiz sonucunda, grafenin 2D, G ve D bantları gözlemlenmektedir. G bandı, grafenin kristal yapısındaki C-C bağlarından kaynaklanmaktadır ve genellikle 1580 cm^{-1} 'de görülmektedir. 2D bandı, iki boyutlu yapıdaki karakteristik vibrasyon moduna karşılık gelmektedir ve genellikle 2700 cm^{-1} civarında görülmektedir. D bandı, grafenin defektlerinden kaynaklanmaktadır ve genellikle 1350 cm^{-1} civarında görülmektedir (Childres vd., y.y.; Ni vd., 2008a; Venezuela vd., 2011; Wang vd., 2018).

Raman spektroskopisinde, D bandı $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ilk pik olarak görülürken, G bandı ikinci pik olarak görülmektedir. 2D bandı ise $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikle belirlenmektedir. G bandı, sp^2 melezleşmesi yapan tüm karbon esaslı malzemelerde görülürken, 2D bandı yalnızca grafene özgüdür ve grafenin karakterizasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. LD/LG oranı, grafiğin saflığını

belirlemek için kullanılmaktadır ve bu oran ne kadar düşükse, grafiğin saflığı o kadar yüksek olmaktadır. LG/L2D oranı, grafiğin tek katmanlı mı yoksa birkaç katmanlı mı olduğunu belirtir. Wu vd., (2011), LG/L2D oranını 1,03 olarak hesaplayarak elde ettikleri grafiğin 4-5 katmanlı olduğunu tespit ettikleri ifade edilmiştir. Yaklaşık 0,25 olan bu oran, grafiğin tek katmanlı olduğu anlamına gelir ve orandaki artış, katman sayısındaki artışa eşdeğerdir (Liu vd., 2010; Ni vd., 2008a).

2.5.1.2. X-Işını Kırınım Metodu (XRD)

Genel olarak, XRD analizi, grafen örneklerinin yapısal özelliklerini belirlemek için önemli bir araçtır. Grafen için XRD analiz sonucu, genellikle çift-tabaka grafen (bilayer graphene) ve tek-tabaka grafen (monolayer graphene) arasındaki farkları belirlemek için kullanılır. Çift-tabaka grafen genellikle daha ince bir pik yapısına sahiptir, çünkü iki grafen tabakası arasındaki uzaklık daha kısadır (Daniels vd., 2023; Tale vd., 2021). Örneklerin kristal yapısı, 40 kV ve 30 mA'de oda sıcaklığında çalıştırılan 1,5408 Å dalga boyuna sahip Cu-K α radyasyonu kullanılarak Rigaku-SmartLab X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenmiştir.

2.5.1.3. Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), malzemelerin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Yüksek enerjili radyasyonla iyonize edilen atomlar, karakteristik X-ışınları yayar. EDS sistemi, bir radyasyon kaynağı (genellikle elektron demeti), bir katı hal dedektörü (ör. Si-Li) ve sinyal işleme birimlerinden oluşmaktadır.

Dedektör tarafından algılanan X-ışınları enerji histogramına dönüştürülür. Histogramdaki piklerin enerjisi element türlerini, şiddeti ise miktarlarını belirler. EDS, genellikle taramalı elektron mikroskoplarıyla (SEM) entegre olarak kullanılır. Kompozisyon analizi için, SEM'e takılı bir Oxford Instruments Inca X-act kullanılarak enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ölçümleri yapılmıştır.

2.5.2. Mikroskopik Yöntemler

2.5.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM görüntülerinin karşılaştırılmasında grafitin ve grafenin SEM analizi sonucunda, örnekler için yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. Bu görüntüler, grafen örneklerinin kalınlığı, düzgünlüğü, pürüzlülüğü, çatlakları ve defektleri gibi yüzey özelliklerini gözlemlemek için kullanılmıştır. Ayrıca, SEM görüntüleri grafen örneklerinin boyutunu ve şeklini de belirleyebilmektedir. SEM görüntüleri, grafen pullarının özelliklerini incelemek için kullanılabilir. Yoğunluk profilleri, farklı hızlanma voltajlarında yapılan SEM görüntülerinden elde edilebilmektedir. Kalınlık arttıkça, ikincil elektronların yoğunluğu azalır. Yüksek hızlanma voltajlarında, substrattan grafen pullarından daha fazla ikincil elektron yayılır ve bu da küçük bir yoğunluk değişimine neden olur. Düşük hızlanma voltajlarında ise substrattan grafen pullarından daha az ikincil elektron yayılır ve yoğunluk oranı artar. Grafen, düşük hızlanma voltajlarında daha net bir şekilde görülebilmektedir, çünkü gelen elektronlar grafenden hızlı bir şekilde geçmektedir. Grafen kalınlığına dayalı kontrasttaki değişim, ikincil elektron emisyonundaki farklılıklar tarafından açıklanabilmektedir (Gayathri vd., 2014; Razaq vd., 2022). Yüzey morfolojisi çalışmaları bir JEOL JSM 6610 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

2.6. NANOMALZEMELERİN SENTEZLENMESİ

2.6.1. Grafen Oksit Üretimi

Modifiye Hummers yöntemi ile Grafen Oksit (GO) Sentezi için otomatik geri soğutuculu sisteme bağlı kurulan deney düzeneğine 5 g toz grafit, 2,5 g NaNO_3 , 115 mL %96,4'lük H_2SO_4 kontrollü ilave yapılarak ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. 1 saatin sonunda karışıma 15 g KMnO_4 kontrollü eklenmiştir. Bu işlemler sırasında sıcaklığın 5°C 'nin geçmemesi sağlanmıştır. Karışım soğutucu sistemden alınıp $35\text{-}40^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 saat daha karıştırılmıştır. 2 saatin sonunda sisteme 500 mL saf su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Karışıma 8,4 mL hidrojen peroksit (%35,7) eklenmiştir. Sistemin sıcaklığı 40°C 'yi geçmemiştir. Sistem bu şekilde 2 saat karıştırılmıştır. Sentez karışımın rengi siyahtan kahverengine dönmüştür. Daha sonra karışım deiyonize su ile $\text{pH}=7$ oluncaya kadar yıkanmıştır. Daha sonra filtreleme işlemi

yapılmıştır. Filtreleme işleminden sonra kalan malzeme 50 °C’de etüvde 24 saat kurutularak toz halinde GO üretilmiştir (Görsel 2.2) (Chen vd., 2013).

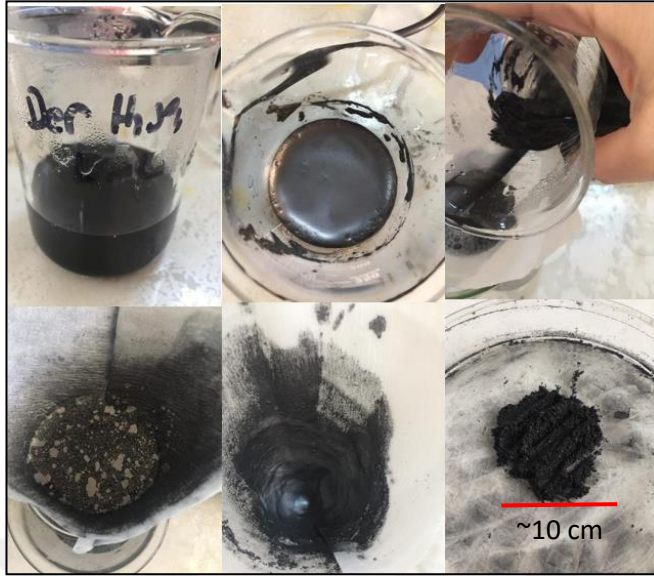
Görsel 2.2: Grafen Oksit (GO) Sentezi İçin Kurulan Düzenek.



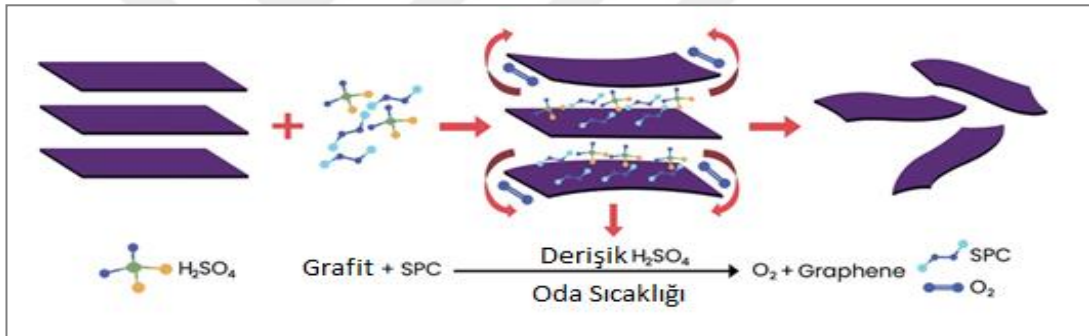
2.6.2. Oda Sıcaklığında Grafen Üretimi

1 g grafit ve 4 g SPC bir erleninde basit bir baget yardımı 10 sn kadar partiküllerin homojen dağılımı için karıştırılmıştır. Daha sonra 10 ml der. H_2SO_4 çözeltisi bu karışıma eklenip yine aynı baget yardımı ile basit karıştırma işlemi yapılmıştır (Görsel 2.3.). Karışım sonikasyona tabi tutulmamıştır. Daha sonra bu karışım oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiştir. 3 saatlik sürecin sonucunda karışım pH=7 oluncaya kadar saf su ile yıkanmıştır. Santrifüjleme yapılmamıştır. Elde edilen malzeme oda sıcaklığında kurutulmuştur (Erduran vd., 2023). Şekil 2.5’te Grafitin kimyasal soyulma ile grafene dönüşüm mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.

Görsel 2.3: Grafitten Oda Sıcaklığında Grafen Elde Edilmesi.



Şekil 2.5: Grafitin Kimyasal Soyulma ile Grafene Dönüşüm Mekanizması.

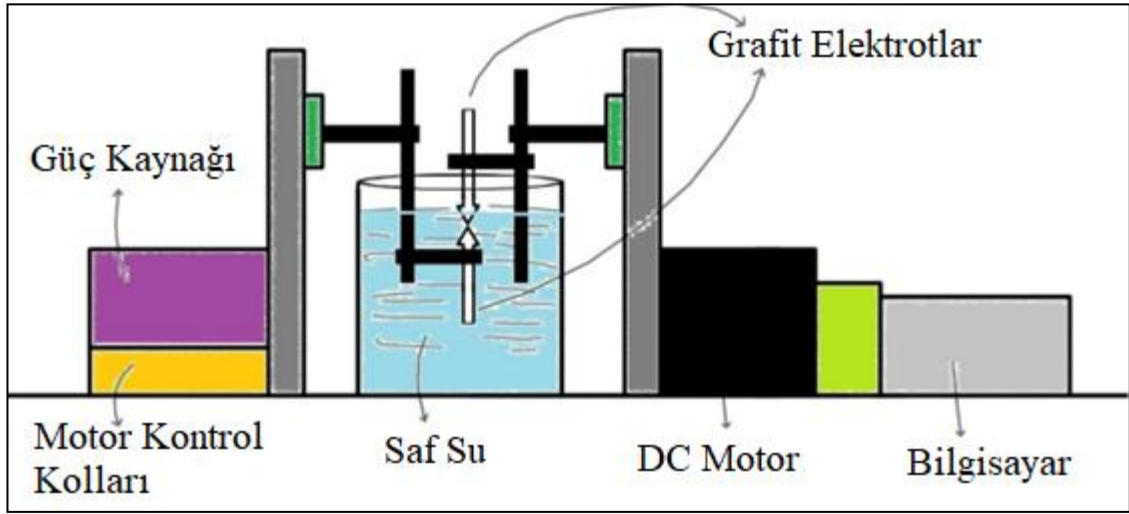


Kaynak: (Erduran vd., 2023; Liu vd., 2018).

2.6.3. Arc-Dis Yöntemi ile Grafen Üretimi

Arc-Dis yönteminde inert gaz altında doğru akım verilerek grafit elektrotlar karşılaştırılmıştır. Uygulanan akım ile iki elektrot arasında meydana gelen yüksek sıcaklıkta buharlaşma sağlanmıştır. Şekil 2.6'da Arc- Discharge sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.

Şekil 2.6: Arc- Discharge Sisteminin Şematik Gösterimi.



Kaynak: (Takikawa vd., 1999).

İşlemede gerilimi sabitlenmiş güç kaynağı kullanılmıştır. Ortam koşulları 100 amper, 20 volt ve 2000-3000 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. İnert gaz kullanılmamıştır. Elektrotlar arası mesafe 1-2 mm olacak şekilde ayarlanmıştır. Sistemde arkın sabit kalması sağlanmıştır (Görsel 2.4.) (Kiang vd., 1995; Takikawa vd., 1999).

Görsel 2.4: Arc-Dis Sistemi.



2.7. ELEKTROKATALİZÖRLERİN SENTEZİ

2.7.1. Düşük Katmanlı Grafen (LLG) destekli Nano Platin (Pt@LLG) Elektrokatalizörü

Metanol oksidasyon çalışmalarında kullanılacak elektrokatalizörler, kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak LLG destekli platin (Pt@LLG) ve platin (Pt) kullanılarak hazırlanmıştır. 10 mM $PtCl_2$ ve 50 mg LLG, 20 mL H_2O 'da karıştırılmıştır. Daha sonra, bu çözelti 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve sonikasyona tabi tutulmuştur. Ortama 80 mg $NaBH_4$ eklendi ve hidrojen gazı evrimi durana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra, oluşturulan Pt@LLG elektrokatalizörü 4000 rpm'de santrifüjleme ile toplanmıştır ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Aynı işlem, LLG kullanılmadan Pt katalizörü kullanılarak tekrarlanmıştır (Coguplugil vd., 2022; Liu vd., 2018).

2.7.2. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen Destekli Nano Platin Elektrokatalizörü (PtPANI@Grafen)

Metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyon çalışmalarında kullanılacak elektrokatalizörler kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Katalizör, 20 mL H_2O 'da 10 mM $PtCl_2$, 10 mM polianilin ve ark-deşarjı ile üretilen 15 mg grafen eklenerek bir Shclenk sisteminde hazırlanmıştır. Ortama 80 mg $NaBH_4$ eklenmiştir ve hidrojen gazı kaçağı durana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra, PtPANI@Grafen elektrokatalizörü 4000 rpm'de santrifüjleme ile toplanmıştır ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.

2.8. ELEKTROKİMYASAL ÖLÇÜMLER

2.8.1. Pt@LLG Katalizörü için Elektrokimyasal Ölçümler

Sentezlenen Pt-grafen katalizörleri için bir elektrot çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrot çözeltileri 10 mg Pt-grafen, 75 μL Nafion, 150 μL DMF ve 500 μL damıtılmış su karıştırılarak hazırlanmıştır ve ardından elde edilen karışımın 15 μL 'si 3 mm çapındaki camsı karbon elektrot yüzeyine damlatıldı ve kurumaya bırakılmıştır. Üç elektrotlu hücre sistemi ölçümler için bir potansiyostat/galvanostat (Gamry Interface 1000, ABD) cihazına bağlanmıştır. Üç elektrotlu sistemde, camsı karbon elektrot, platin plaka ve

Ag/AgCl elektrot sırasıyla çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanılmıştır ve sistem ölçümlerden önce 2 dakika boyunca oksijeni elektrokimyasal hücreden uzaklaştırmak için azot gazıyla temizlenmiştir. Pt/grafen nanokompozitlerinin elektrokatalitik performansını değerlendirmek için, 1 M CH₃OH içeren 1,0 M H₂SO₄ çözeltisindeki metanol oksidasyon kabiliyetleri araştırılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları 50 mV/s tarama hızı kullanılarak incelenmiştir. Bu ölçümler nanokompozitlerin genel elektrokatalitik kabiliyetlerini belirlemek için yapılmıştır.

2.8.2. PtPANI@Grafen Katalizörü İçin Elektrokimyasal Ölçümler

Sentezlenen PtPANI@Grafen katalizörleri için bir elektrot çözeltisi hazırlanmıştır. Elektrot çözeltileri 10 mg PtPANI@Grafen, 75 µl Nafion, 150 µL dimetilformamid ve 500 µL damıtılmış su karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra elde edilen karışımın 15 µL'si 3 mm çapındaki camı karbon elektrot yüzeyine damlatılmıştır ve kurumaya bırakılmıştır. Üç elektrotlu hücre sistemi ölçümler için bir potansiyostat/galvanostat (Gamry Reference 3000) cihazına bağlanmıştır ve sistem ölçümlerden önce 2 dakika boyunca azot gazı ile temizlenerek elektrokimyasal hücreden oksijen uzaklaştırılmıştır. PtPANI@Grafen nanoparçacıklarının elektrokimyasal performansını değerlendirmek için 1 M CH₃OH, 1 M C₂H₅OH ve 1 M (CH₂OH)₂ içeren 0,5 M KOH tampon çözeltisi kullanılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları 50 mV/s tarama hızı kullanılarak incelenmiştir. Tarama hızı ölçümleri 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mV/s tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri 10 kHz-0,01 Hz frekans aralığında bulunan 0,5 M KOH çözeltisinde yapılmıştır.



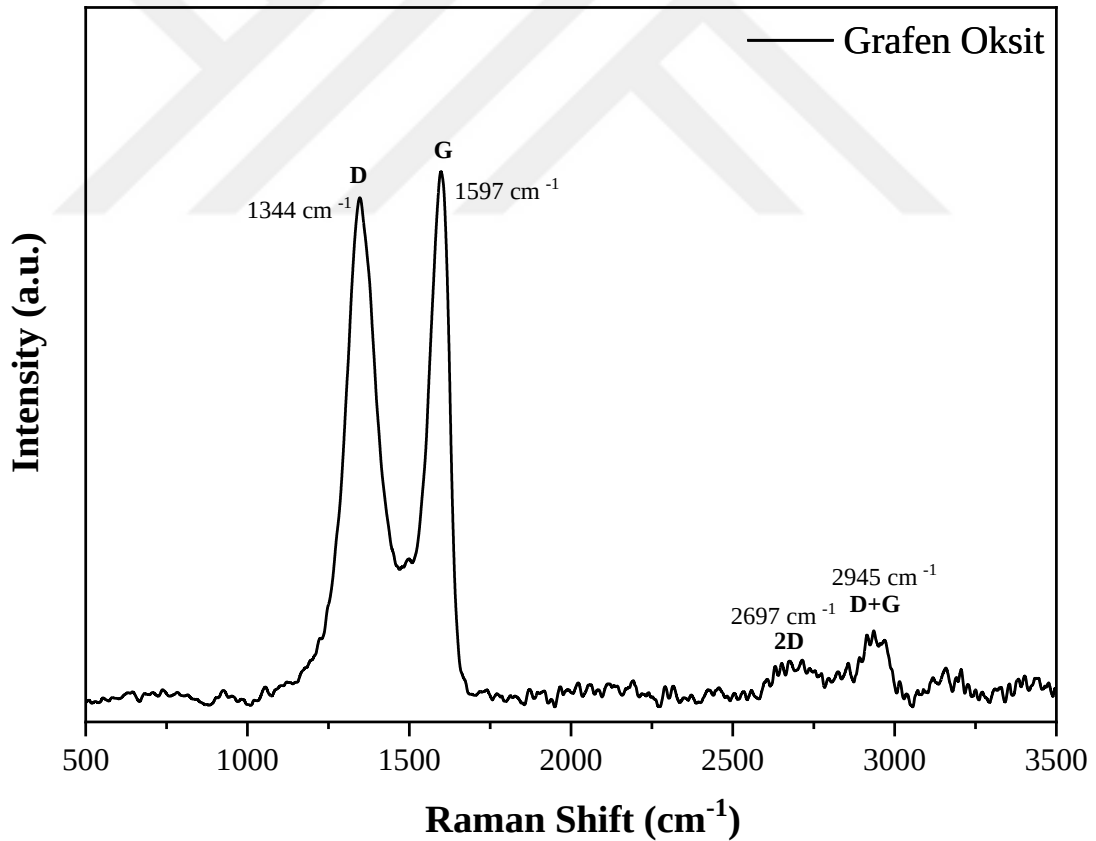
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. RAMAN ANALİZLERİ

3.1.1. Grafen Oksit (GO)

Raman spektrumunda literatür ile uyumlu olarak sırasıyla GO'ya ait D piki 1344 cm^{-1} ve G piki 1597 cm^{-1} 'de görülmektedir. GO tabakasının Raman spektrumu D, G ve 2D bantları olarak işaretlenmiş bantlar içerir. GO'nun Raman spektrumu Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Birinci dereceden D ve G tepeleri sırasıyla 1344 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} civarında görülen sp^2 karbonunun titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. D-bandı, kristalin malzemelerdeki bozuklukları ve boşluklar ve taneciklerle ilişkili kusurları ortaya koymaktadır. GO kalınlığı değiştikçe D tepesinin şeklinin ve konumunun değiştiği fark edilmiştir. 2697 cm^{-1} civarında 2D tepe olarak adlandırılan D tepesinin üst tonunun kayması ve şekli, grafen katmanları kümesiyle ilişkilidir (Surekha vd., 2020).

Şekil 3.1: Grafen Oksitin Raman Analizi.

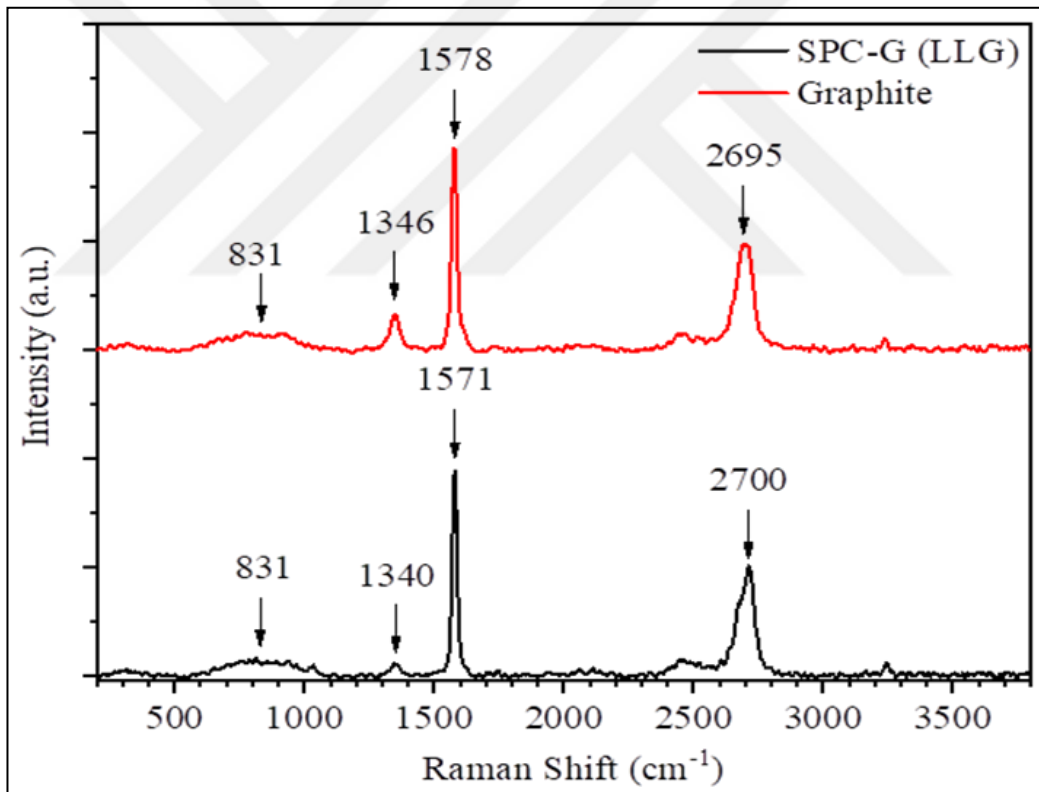


Kaynak: (Chen vd., 2013; Surekha vd., 2020).

3.1.2. Oda Sıcaklığında Grafen

Grafen örneklerinde Raman spektrumu, kalınlık, saflık, kusur yoğunluğu, kristal yapı ve yönelim gibi örneğin yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlar. Örneğin, 2D ve G bantları arasındaki oran, grafenin kalınlığına karşılık gelir. Ayrıca, D bandının yoğunluğu, örneğin kusur yoğunluğuna karşılık gelir. Raman analizi sonucunda, grafenin 2D, G ve D bantları gözlenir. G bandı, grafenin kristal yapısındaki C-C bağlarından kaynaklanır ve genellikle 1580 cm^{-1} 'de görülür. 2D bant, iki boyutlu yapıdaki karakteristik titreşim moduna karşılık gelir ve genellikle 2700 cm^{-1} civarında görülür. D bandı, grafendeki kusurlardan kaynaklanır ve genellikle 1350 cm^{-1} civarında görülür (Childres vd., y.y.; Ni vd., 2008; Venezuela vd., 2011; Wang vd., 2018). Grafit ve SPC-Grafenin Raman spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir.

Şekil 3.2: Oda Şartlarında Elde Edilen Birkaç Tabakalı Grafenin Raman Analizi.



Raman spektroskopisinde D bandı $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ilk tepe olarak görülürken, G bandı ikinci tepe olarak görülür. 2D bant ise $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki tepe tarafından belirlenir (Şekil 3.2). G bandı sp^2 hibridizasyonuna uğrayan tüm karbon esaslı malzemelerde gözlenirken, 2D bant grafene özgüdür ve grafenin karakterizasyonunda önemli rol oynar. LD/LG oranı grafenin saflığını belirlemek için kullanılır ve bu oran ne kadar düşükse grafenin saflığı o kadar iyidir. LG/L2D oranı

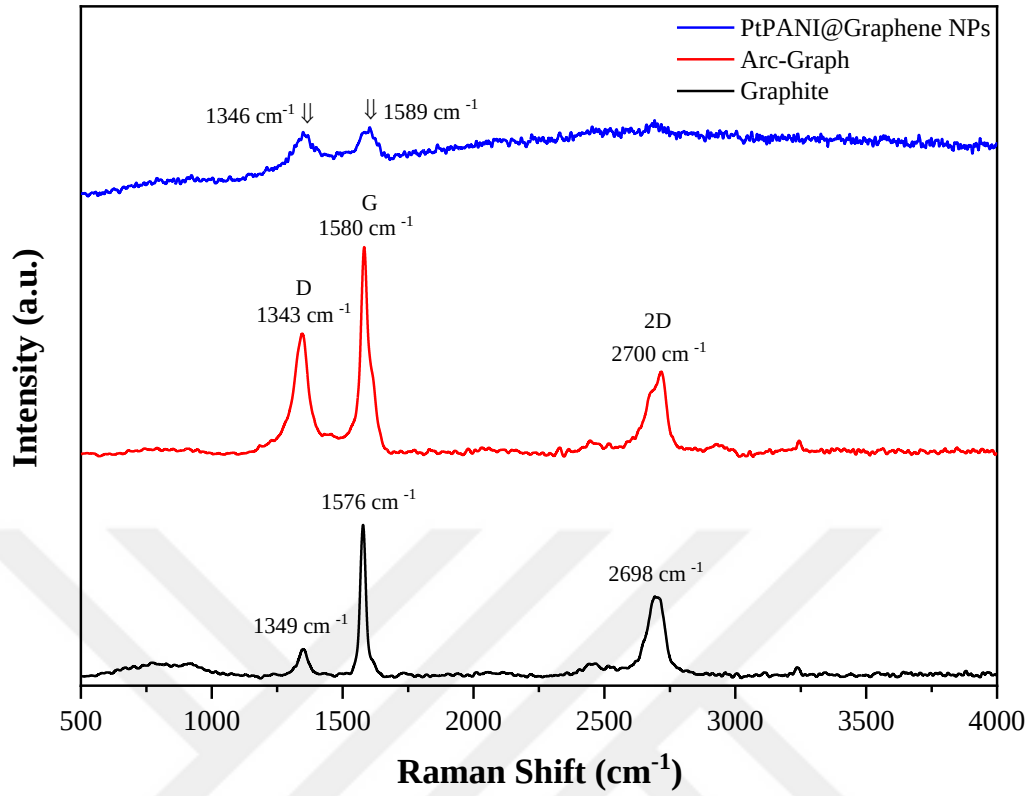
grafiğin tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olduğunu gösterir. Wu vd., (2011) LG/L2D oranını 1,03 olarak hesaplamış ve elde ettikleri grafenin 4-5 katmanlı olduğunu bulmuşlardır. Yaklaşık 0,25 olan bu oran, grafenin tek katmanlı olduğunu ve orandaki artışın katman sayısındaki artışa eşdeğer olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2010; Ni vd., 2008). Çalışmamızda elde edilen grafenin Raman analizinden elde edilen piklerin LG/L2D oranı Şekil 3.2'de gösterilmiştir ve çalışmamızda elde edilen pulların LG/L2D oranı 1,9 olarak hesaplanmıştır.

3.1.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen

Grafit, ark-grafen ve PtPANI@Grafen NP'lerinin Raman spektrumları Şekil 3.3'te verilmiştir. Grafit ve ark-grafen numunesinin Raman tepeleri beklendiği gibi benzer noktalarda tepe yapmıştır. Bu eğrilere göre, grafitin Raman tepeleri 1349 cm^{-1} , 1576 cm^{-1} ve 2698 cm^{-1} 'de görülmüştür. Ark-grafen numunesinin Raman tepeleri 1343 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir (Şekil 3.3) (Kumar vd., 2021).

Grafenin Raman spektroskopisinde, D bandı ilk tepe olarak görülür ve G bandı $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ikinci tepe olarak görülür. 2D bant $2000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki tepe tarafından belirlenir (Liu vd., 2010). G bandı sp^2 hibridizasyonuna uğrayan tüm karbon esaslı malzemelerde gözlenirken, 2D bant grafene özgüdür ve grafenin karakterizasyonunda önemli bir rol oynar. LD/LG oranı grafenin saflığını belirlemek için kullanılır ve bu oran ne kadar düşükse grafenin saflığı o kadar iyidir. Raman piklerinin yoğunluğu şu şekilde ifade edilir; L2D, 2D pikin yoğunluğudur (~ 197.76) ve LG, G pikin yoğunluğudur (~ 512.42). LG/L2D oranı grafiğin tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2010; Ni vd., 2008). LG/L2D oranını 1,03 olarak hesaplanmıştır ve elde edilen grafenin 4-5 katmandan oluştuğunu belirtmiştir. Bu oran yaklaşık 0.25 olduğunda grafenin tek katmanlı olduğu ve orandaki artışın katman sayısındaki artışa eşdeğer olduğu anlamına gelmektedir.

Şekil 3.3: Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen Raman Analizi.



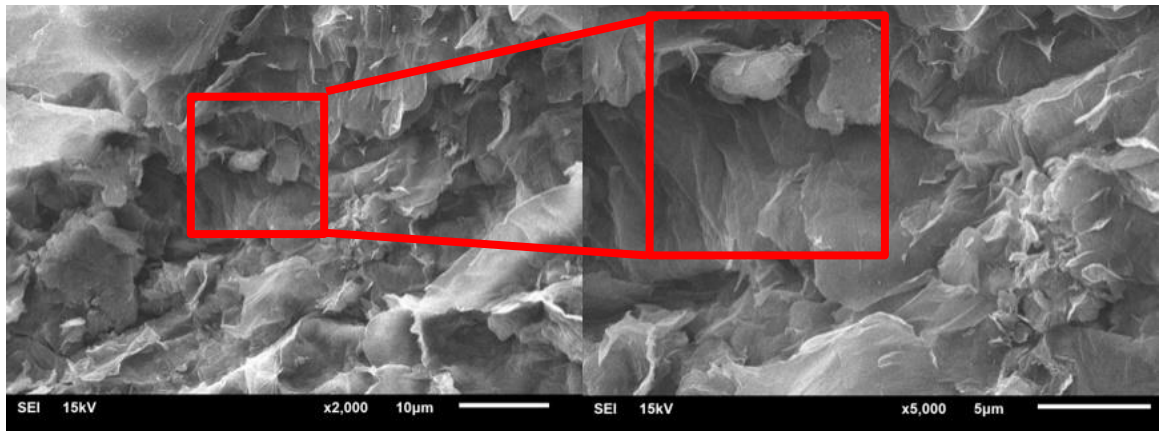
Çalışmamızda ark-deşarjı ile elde edilen grafen için Şekil 10.3'te gösterilen Raman analizinden elde edilen piklerin LG/L2D oranı yaklaşık 2,6 olarak hesaplanmıştır. Grafen örneklerinde Raman spektrumu, kalınlık, saflık, kusur yoğunluğu, kristal yapı ve yönelim gibi numunenin yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlar. 2D ve G bantları arasındaki oran, numune grafeninin kalınlığına karşılık gelir. Ayrıca, D bandının yoğunluğu, numunenin kusur yoğunluğuna karşılık gelir. Raman analizi sonucunda, grafenin 2D, G ve D bantları gözlenir. Joice vd., PtPANI ile Raman analizlerinde tespit edilen 1312–1351 cm⁻¹ ve 1586 cm⁻¹'deki Raman piklerini sırasıyla C=N ve C=C'ye bağlanmıştır (Joice vd., 2018). 2D bant, iki boyutlu yapıdaki karakteristik titreşim moduna karşılık gelir ve genellikle 2700 cm⁻¹ civarında görünür. D bandı grafendeki kusurlardan kaynaklanır ve genellikle 1350 cm⁻¹ civarında görülür. PtPANI@Grafen nanoparçacık örneğinin Raman tepelerinin sırasıyla 1346 cm⁻¹ ve 1589 cm⁻¹'de D ve G'ye karşılık geldiği bulunmuştur (Ni vd., 2008; Venezuela vd., 2011).

3.2. SEM ANALİZLERİ

3.2.1. Grafen Oksit

SEM cihazı ile aynı noktanın 10 μm (1.00kx), 10 μm (2.000kx) ve 5 μm (50.00kx) yakınlaştırılarak katmanlı GO yapılarının görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 3.4). SEM fotoğraflarında görülen tabakalı haldeki GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir (Leila Shahriary, 2014; Loryuenyong vd., 2013).

Şekil 3.4: Grafen Oksit SEM Görüntüleri.



3.2.2. Oda Sıcaklığında Grafen

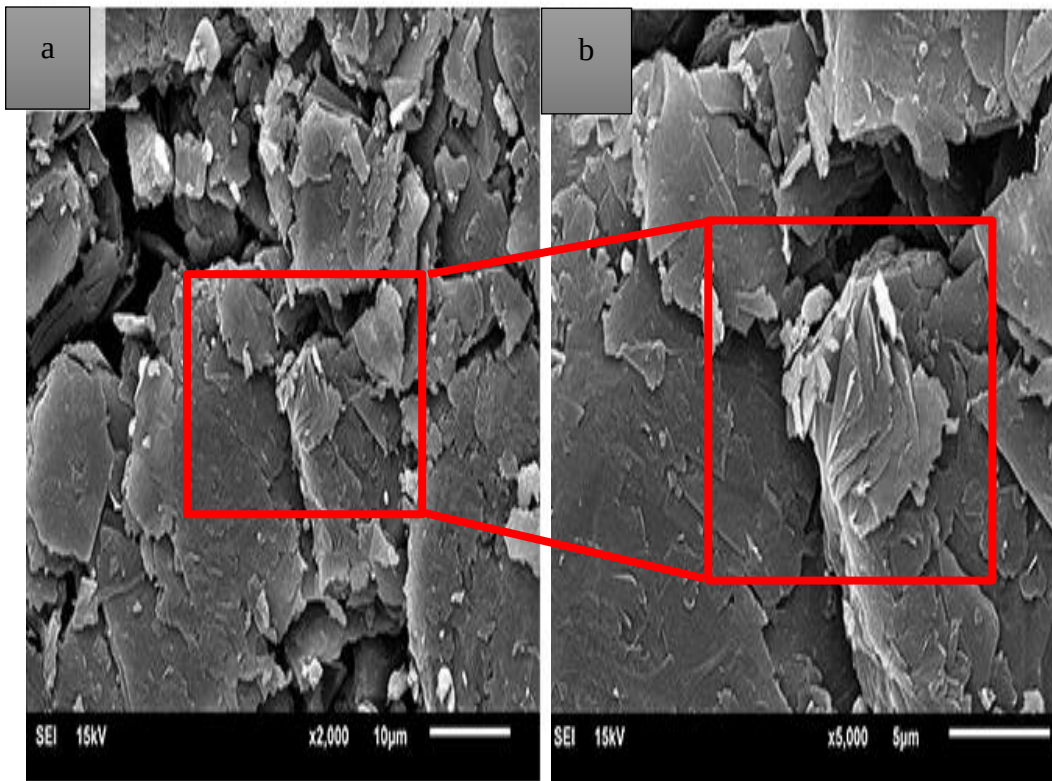
Elden edilen SEM görüntüleri grafen pulunun tipik bir SEM görüntüleridir. Şekilde gösterilen gerçek yoğunluk profilleri, aynı bölgenin çeşitli hızlanma voltajlarında elde edilen SEM görüntülerinden elde edilmiştir. Kalınlık varyasyonlarının meydana geldiği belirli noktalar, kalınlık arttıkça tespit edilen ikincil elektronların yoğunluğu azalmıştır.

Grafit ve grafenin SEM analizi sonucunda, Şekil 3.5 (a-f)'de gösterilen SEM görüntüleri karşılaştırılarak numuneler için yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmiştir. Bu görüntüler, grafen numunelerinin kalınlık, pürüzsüzlük, pürüzlülük, çatlaklar ve kusurlar gibi yüzey özelliklerini gözlemlemek için kullanılır. Ek olarak, SEM görüntüleri grafen numunelerinin boyutunu ve şeklini de belirleyebilir. SEM görüntüleri, grafen pullarının özelliklerini incelemek için kullanılabilir. Farklı ivme voltajlarında yapılan SEM görüntülerinden yoğunluk profilleri elde edilebilir. Kalınlık arttıkça, ikincil elektronların yoğunluğu azalır. Yüksek ivme voltajlarında, substrattan grafen pullarından

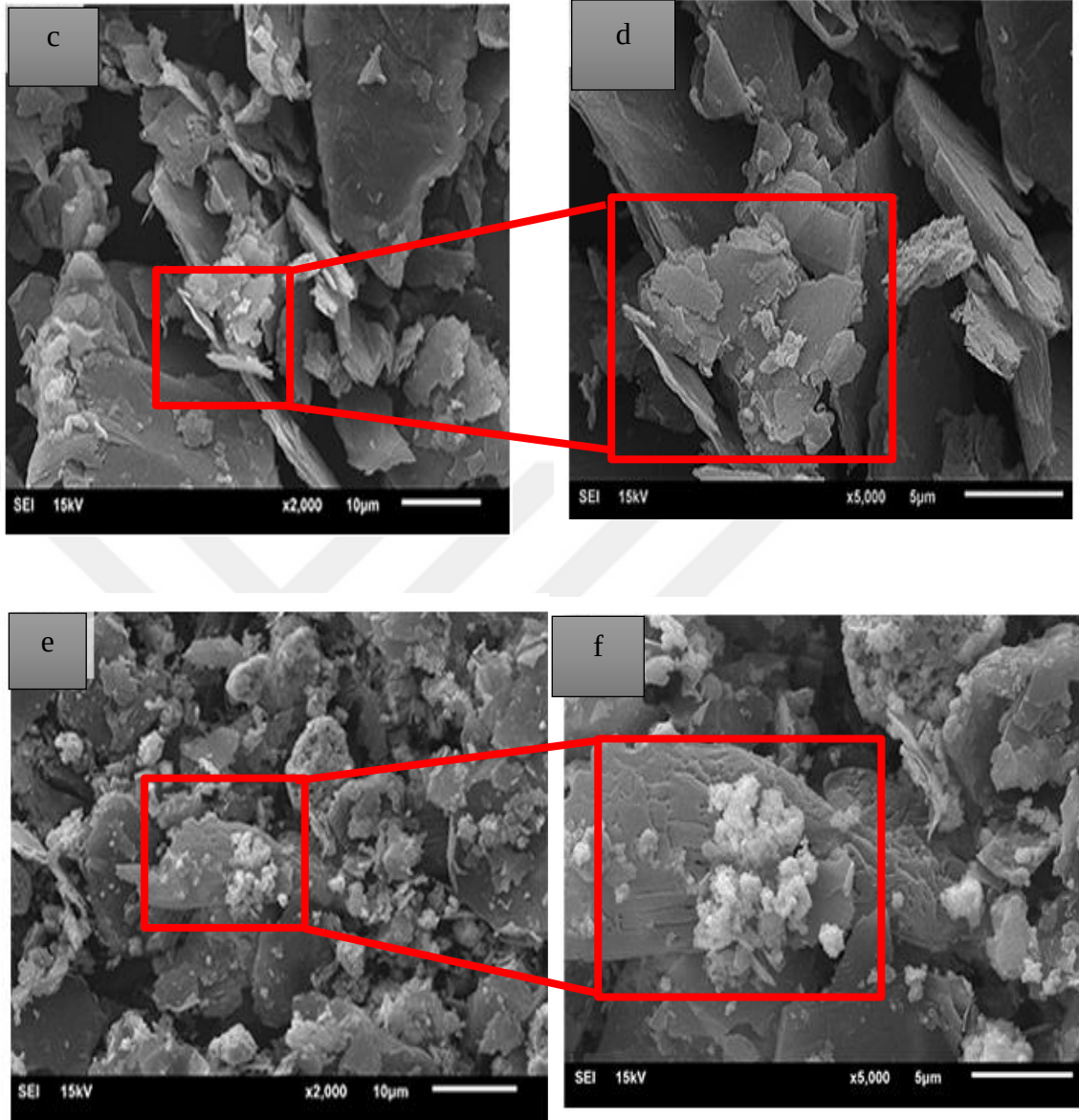
daha fazla ikincil elektron yayılır ve bu da küçük bir yoğunluk değişimine neden olur. Düşük ivme voltajlarında, substrattan grafen pullarından daha az ikincil elektron yayılır ve yoğunluk oranı artar. Grafen, gelen elektronlar grafenden hızla geçtiği için düşük ivme voltajlarında daha net görülebilir. Grafen kalınlığına dayalı kontrasttaki değişim, ikincil elektron emisyonundaki farklılıklarla açıklanabilir (Gayathri vd., 2014; Razaq vd., 2022).

Şekil 3.5 (a-b)'de grafit yapısının farklı büyütmelelerde görüntüsü görülmektedir. Şekil 3.5 (c-d) ise oda sıcaklığında SPC ile üretilen grafen yapılarının karşılaştırılması verilmiştir. Grafitin üst üste katmanlı yapısı ve üretilen grafen yapılarının pul pul ayrılmış ve katmanları azaltılmış yapısı karşılaştırılmalı olarak açıkça görülmektedir. Şekil 3.5 (e-f)'de ise Pt nanoparçacıklarının sisteme dahil olması ile yapıda meydana gelen nanoçiçek yapısı literatüre uyumlu şekilde açıkça görülmektedir (Criscuolo vd., 2024).

Şekil 3.5: Oda Sıcaklığında SPC ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (a-b).



Şekil 3.5: (Devam) Oda Sıcaklığında SPC ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (c-f).

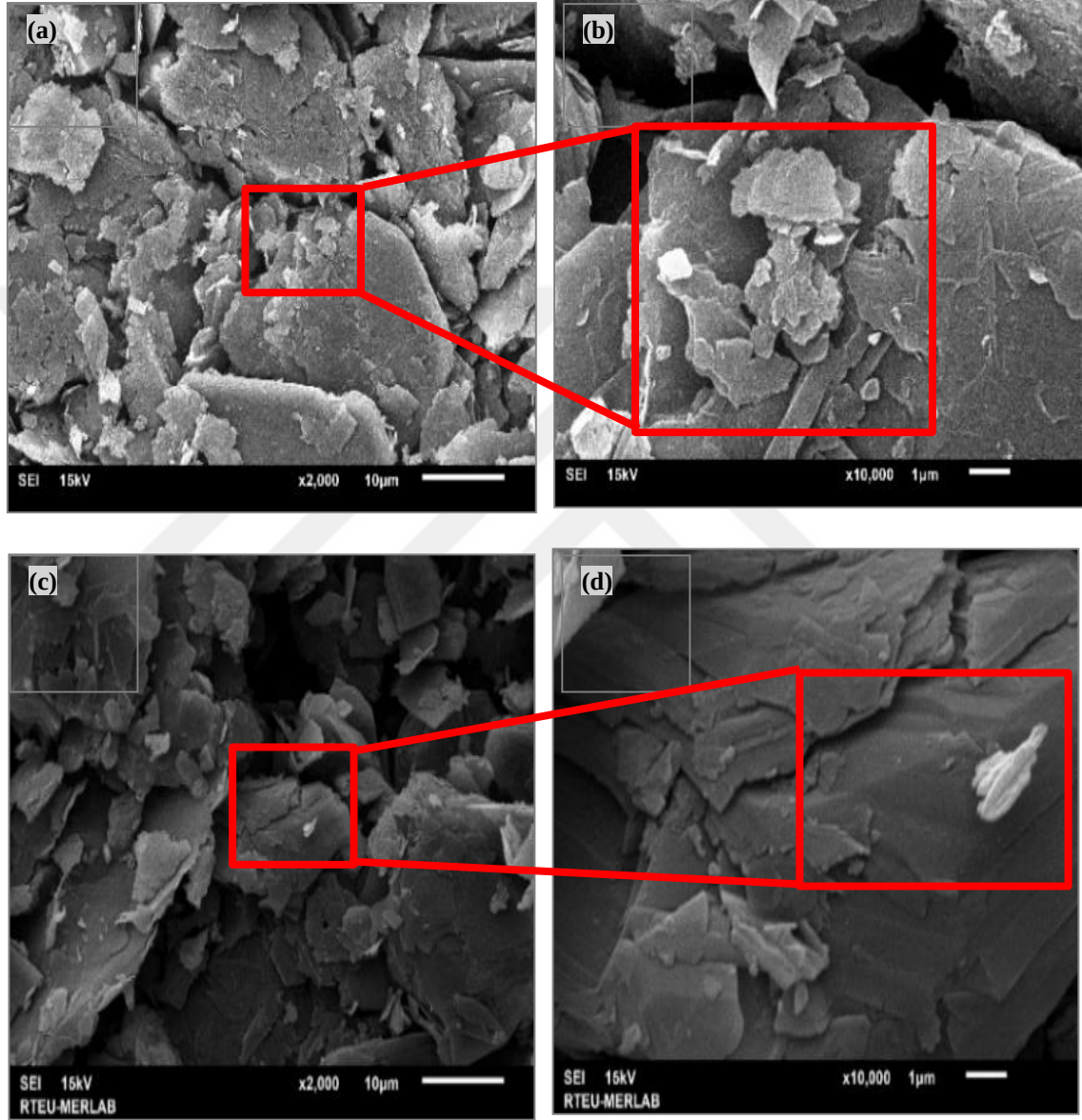


3.2.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen

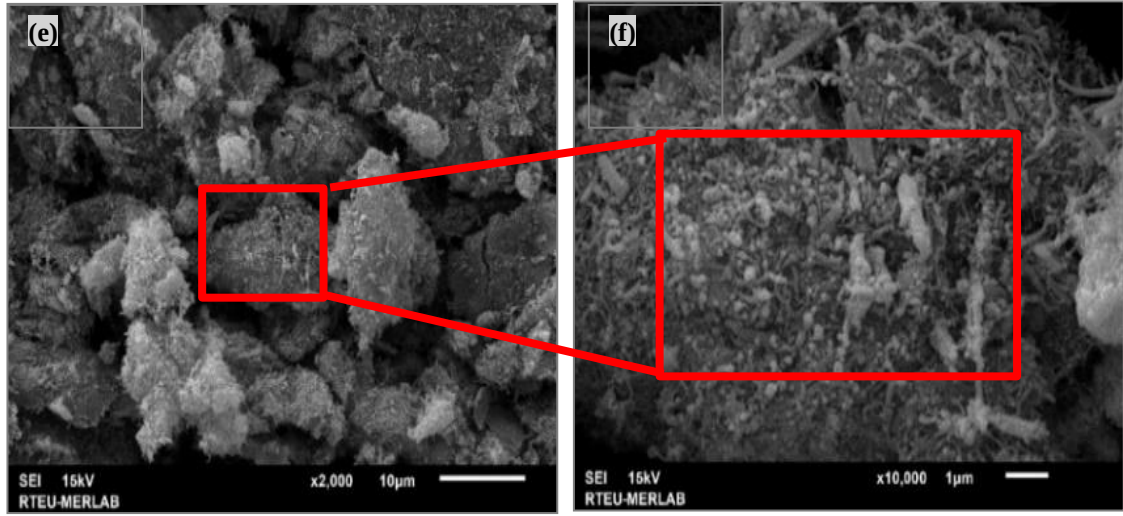
Farklı büyütme ölçeklerinde yeşil sentezle üretilen Grafit, Ark-Grafen ve PtPANI@Grafen nanoparçacık örneklerinin SEM fotoğrafları Şekil 3.6’da verilmiştir. SEM görüntülerinden, numunenin kusurları, tane sınırları, katmanları, çatlakları ve benzeri özellikleri hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Grafit görüntülerinde daha küçük katman parçaları görülürken (Şekil 3.6 a-b), grafen görüntülerinde katman parçalarının daha büyük hale geldiği gözlenmiştir (Şekil 3.6 c-d). Bu, daha kompakt ve düzenli bir yapının varlığını açıkça ortaya koymaktadır. Bu durum örneğe uygulanan ısı işleminin kaynaklanmış olabilir. Yapıya Pt ve PANI eklenmesiyle görüntülerin grafit ve grafenden

farklı olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.6 e-f). Çubuk-lif benzeri bir yapının varlığı, PtPANI@Grafen örneğinin 10 bin büyütmede çekilen SEM fotoğrafında daha net bir şekilde gözlenmiştir. Bu, literatürde daha önce yapılmış benzer çalışmaları desteklemektedir (Joice vd., 2018; Sha ve Badhulika, 2017; Y. Wang vd., 2024).

Şekil 3.6: Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (a-d).



Şekil 3.6: (Devam) Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafenin SEM Görüntüleri (e-f).

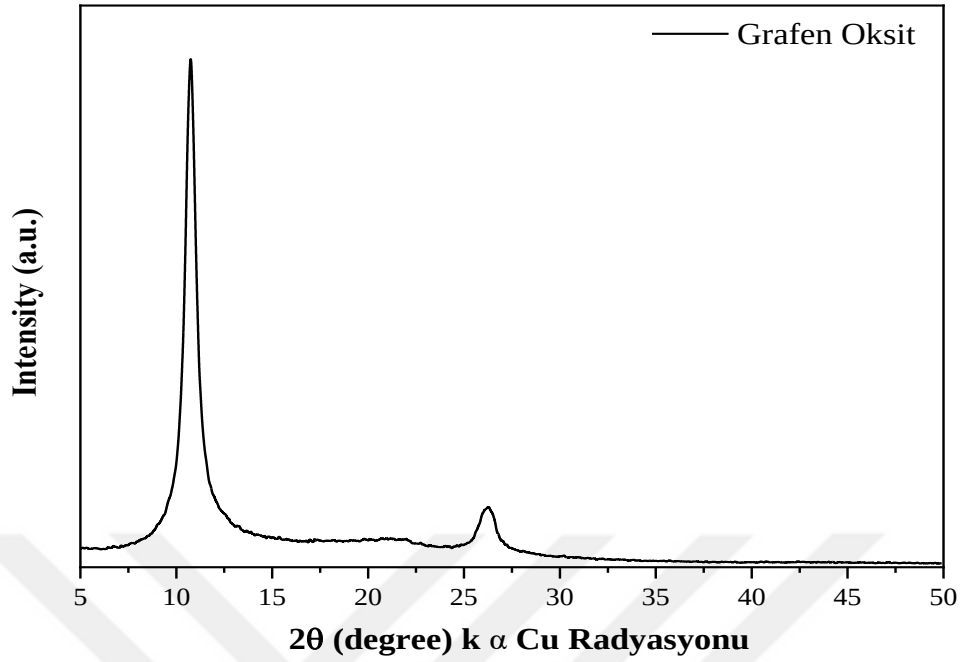


3.3. XRD ANALİZLERİ

3.3.1. Grafen Oksit (GO)

XRD spektroskopisinden karakteristik pikler; literatüre göre Grafit için $2\theta=26,4636^\circ$ değerindedir. GO için ise $2\theta=10,5524^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Şekil 10.7'de gösterildiği gibi grafit yapısında var olan $26,4636^\circ$ piki oksidasyon sonrasında GO'da görülmemektedir. $10,5524^\circ$ pikinin görülmesi literatürdeki GO piki ile uyumludur ve bu yapının düzgün olarak elde edildiğini göstermektedir (Surekha vd., 2020). Debye Scherrer formülüne göre oluşturulan partikül boyutu yaklaşık 118 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.7: Grafen Oksitin XRD Analizi.



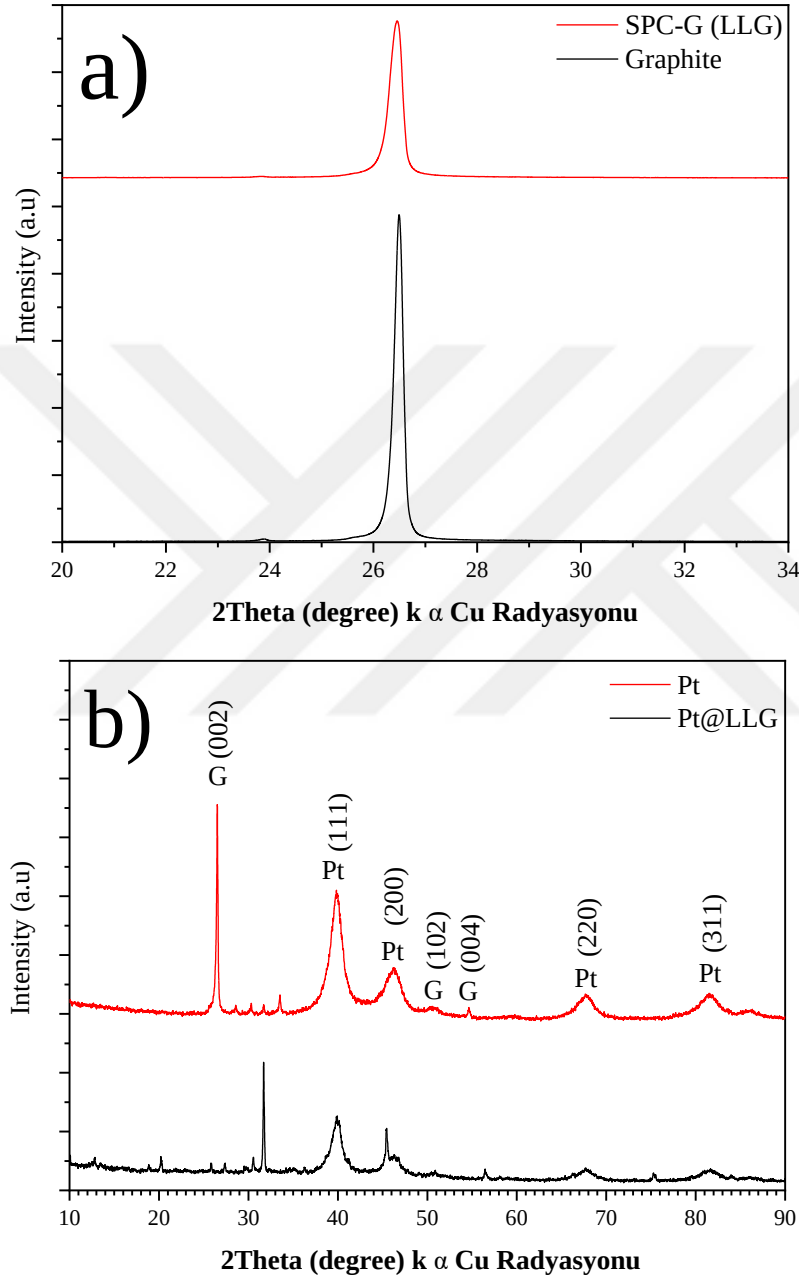
Kaynak: (Surekha vd., 2020).

3.3.2. Oda Sıcaklığında Grafen

Şekil 3.8 (a)'da gösterilen XRD analizi, grafen örneklerinin yapısal özelliklerini belirlemek için önemli bir araçtır. Grafen için XRD analizinin sonucu genellikle çift katmanlı grafen ile tek katmanlı grafen arasında ayırım yapmak için kullanılır. Çift katmanlı grafen genellikle daha ince bir tepe yapısına sahiptir çünkü iki grafen tabakası arasındaki mesafe daha kısadır. Pt ve Pt-Grafen tozlarının XRD desenleri Şekil 3.8 (b)'de gösterilmiştir. Şekil 3.8 (b)'de görülebileceği gibi, Pt tozunun XRD desenine 31.68° (110), 39.80° (111), 46.28° (200) konumlarında bulunan tepeler hâkimdir. Tüm bu tepelerin kübik Pt yapısının JCPDS 01-087-0646 kartıyla uyumlu olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu tepelerin dışında düşük yoğunluklu tepeler de vardır. Ayrıca, Pt-G tozunun XRD'si ayrıntılı olarak incelendiğinde hem grafit hem de platin pikleri bulundu. Tozun XRD deseni incelendiğinde, sırasıyla JCPDS 01-087-0646 ve JCPDS 03-065-6212 kartlarıyla belirtildiği gibi, hekzagonal C yapısıyla ilişkili piklere ek olarak, kübik Pt yapısına karşılık gelen piklerin varlığı gözlemlendi. Şekil 3.8 (a)'da XRD analizi için elde edilen grafiğe bakıldığında, grafit için elde edilen sinyalin keskin zirve yüksekliğinin SPC kullanılarak üretilen malzemede olmadığı görülmektedir. Sinyaldeki bu düşüşün sebebinin birkaç tabakalı grafenin elde edilmesine bağlı olduğu düşünülmektedir (Kumar

vd., 2021). Debye Schererr formülüne göre SPC kullanılarak üretilen grafenin partikül boyutu yaklaşık olarak 31.74 nm olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.8: XRD Analizi; (a) Grafit ve Düşük Katmanlı Grafen (LLG), (b) Pt ve P t@LLG.

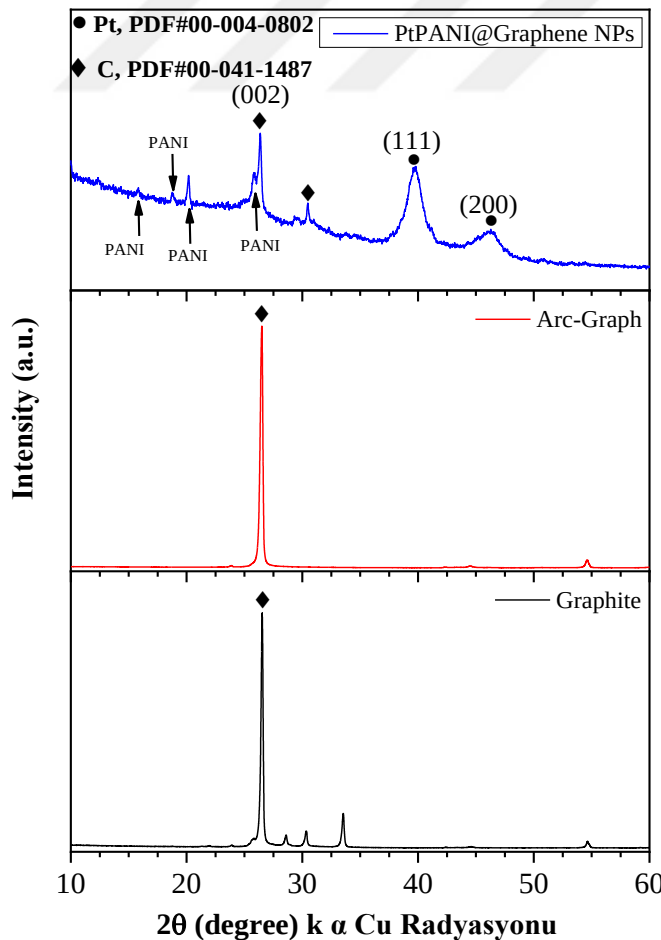


3.3.3. Arc-Dis Yöntemi ile Üretilen Grafen

Üretilen Arc-Grafen ve PtPANI@Grafen malzemelerinin kristal yapı tayinleri XRD ölçümü ile yapıldı (Şekil 3.9). Numunelerin kristal yapısı, oda sıcaklığında 40 kV ve 30 mA'de çalıştırılan 1,5408 Å dalga boyuna sahip Cu-K α radyasyonu kullanılarak Rigaku-SmartLab X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlendi.

PtPANI@Grafen NP'lerinin sırasıyla 39,56°, 46,21° ve 67,62°deki Bragg düzlemleri (111), (200) ve (220), platinin JCPDS kart no. 00-004-0802 (kübik yapı) ile eşleştirilebilir. Ayrıca, grafit JCPDS kart no. 26,27°deki Bragg düzlemi (002), 00-041-1487 de açıkça görülebilir. Bu nedenle, PtPANI@Grafen nanoparçacık örneğinin EDS analizinde görülen karbon ve platin varlığı XRD analiziyle doğrulandı. Ayrıca, Shahabuddi vd. (2016) çalışmasına benzer şekilde, Pt@G-PANI nanoparçacıkları için kırınım tepeleri 15,81°, 18,78°, 201,12 ve 25,77°'de gözlemlendi. Debye Scherrer formülüne göre arc-grafenin partikül boyutu yaklaşık olarak 361 nm olarak hesaplanmıştır.

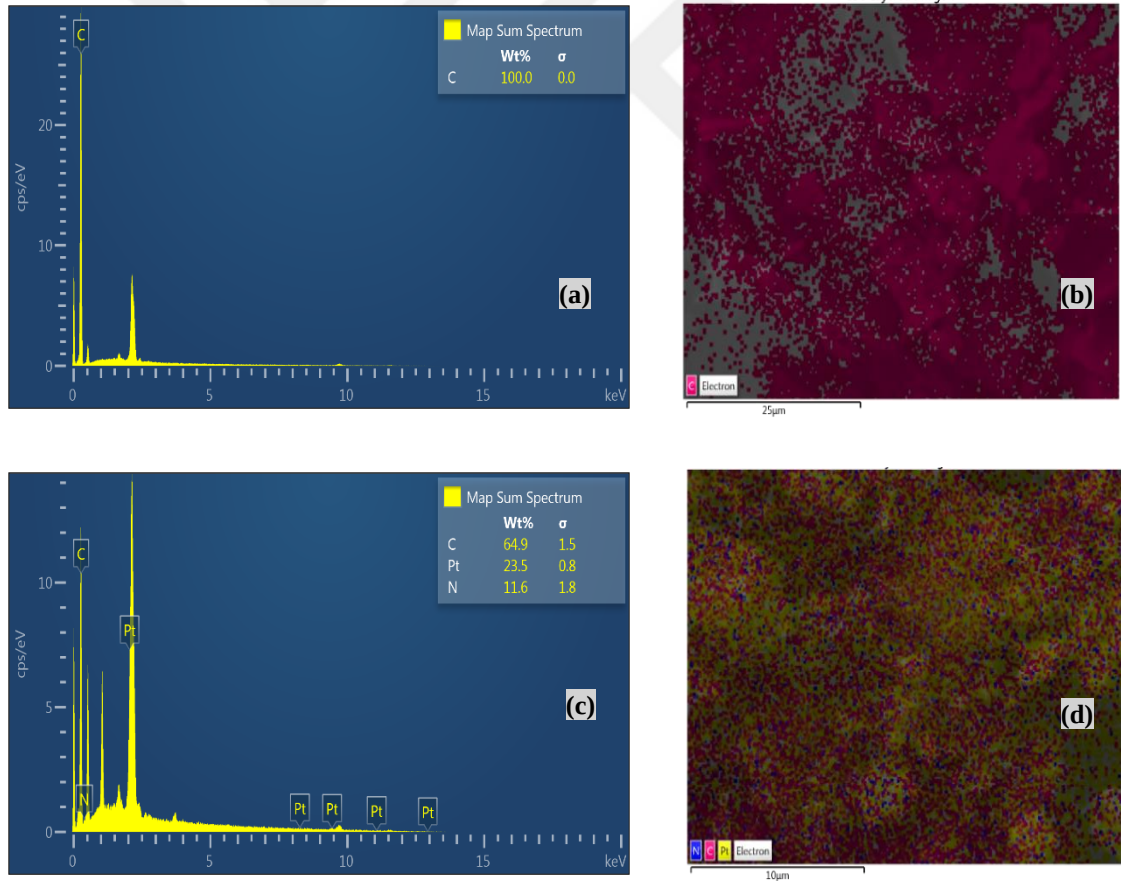
Şekil 3.9: XRD Analizi; Grafit (G), Arc-Grafen, PtPANI@garfen Nanoparçacıkları.



3.4. ENERJİ DAĞILIM X-IŞINI SPEKTROMETRESİ (EDX)

Arc-Graphene ve PtPANI@Grafen nanoparçacık tozlarının yapılarındaki elementlerin oranlarını ve dağılımlarını belirlemek için yapılan EDX ölçüm sonuçları Şekil 3.10'da verilmiştir. Arc-grafen numunesinin elementsel karbon oranının %100 olduğu açıktır (Şekil 3.10 (a)). Ayrıca karbon dağılım yoğunluğunun homojenliği görülmektedir (Şekil 3.10 (b)). PtPANI@Grafen nanoparçacık kompozit yapısında %64,9 C, %23,5 Pt ve %11,6 N görülmektedir (Şekil 3.10 (c-d)). PtPANI@Grafen yapısını doğrulamak için yapılan EDX spektroskopisinde gözlenen belirgin Pt pikleri, yapıda Pt nanopartiküllerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca C ve N pikleri PtPANI@Grafen yapısında PANI ve karbon nanomalzemesinin varlığının bir göstergesi olarak görülmektedir (Eris vd., 2018; Sha ve Badhulika, 2017) .

Şekil 3.10: EDS Analizine Element Yoğunluk Görüntüsü Arc-Grafen (a, b) and PtPANI@Grafen (c, d).

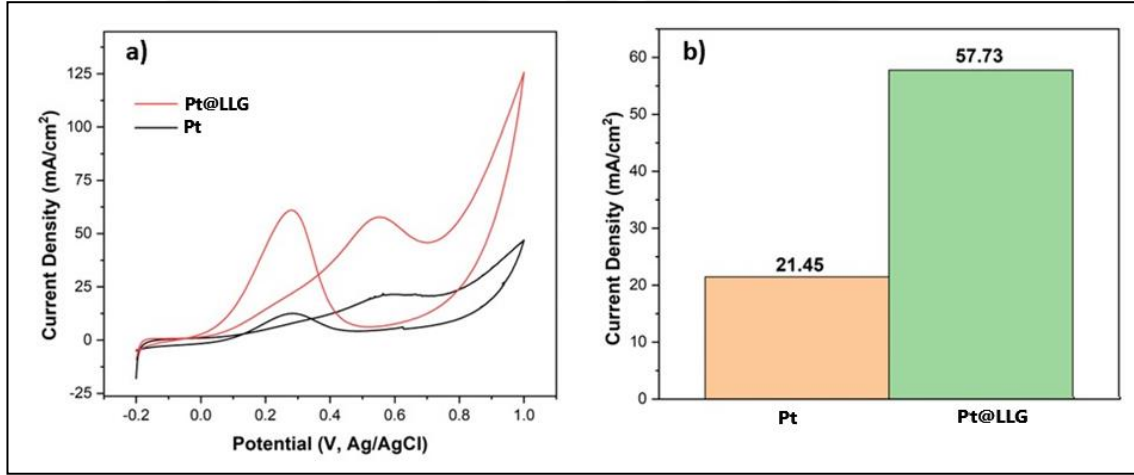


3.5. ELEKTROKİMYASAL ÇALIŞMALAR

3.5.1. Pt@LLG Elektrokatalizörü

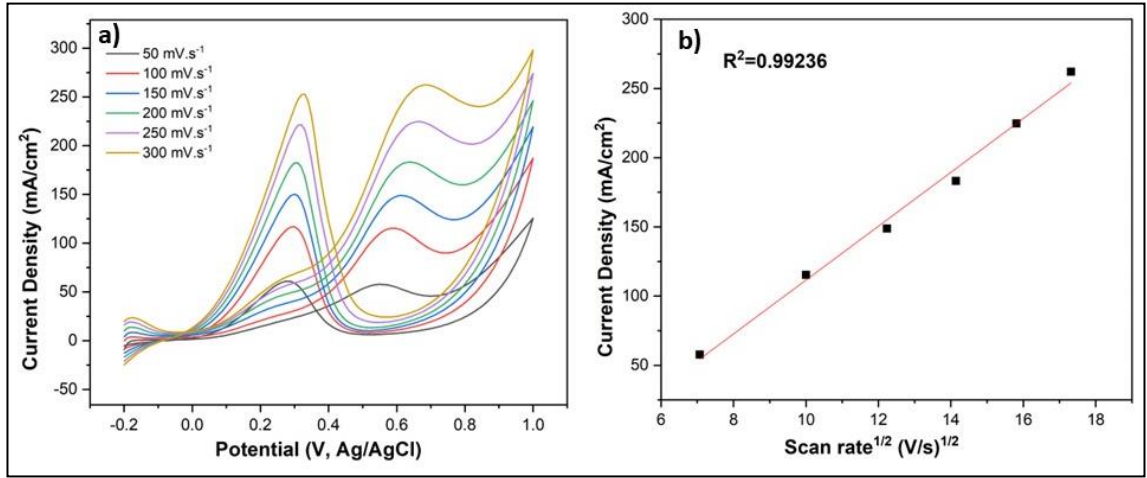
Hazırlanan nanokatalizörlerin elektrokimyasal metanol oksidasyon çalışmaları ilk olarak 1 M metanol içeren 1,0 M H₂SO₄ ortamında 50 mV/s CV ile gerçekleştirildi. Pt ve Pt@LLG'nin CV profilleri Şekil 3.11(a)'de verilmiştir. Pt ve Pt@LLG için başlangıç potansiyellerinin sırasıyla 0,02 V ve 0,1 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar, grafen destek malzemesinin kullanımının daha yüksek anodik tepe akım değerleri ve daha düşük Pt@LLG başlangıç potansiyeli ile sonuçlandığını garantilemiştir. Eğriler incelendiğinde, negatiften pozitif doğru gidildiğinde, Pt ve Pt@LLG katalizörleri tek bir tepe göstermektedir. Tepeler, metanolün Pt ve Pt@LLG katalizörleri tarafından oksitlendiğini göstermektedir (Jinxi vd., 2023). Şekil 3.11 (b)'de Pt ve Pt@LLG nanokatalizörlerinin 0,55 V potansiyeldeki anodik pik potansiyelleri sırasıyla 21,45 mA/cm² ve 57,73 mA/cm² olarak belirlendi.

Şekil 3.11: Pt ve Pt@LLG'nin CV Eğrisi (a) ve Çubuk Grafik Değerleri (b).



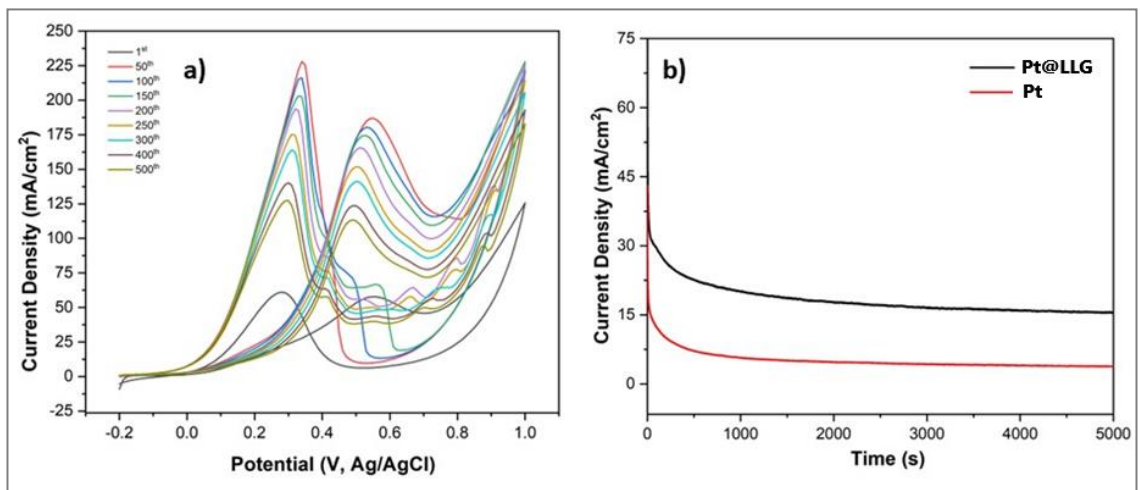
CV ölçümleri, 1 M metanol içeren 1,0 M H₂SO₄ ortamında Pt@LLG elektrokatalizörü kullanılarak farklı tarama hızlarında (50 mV.s⁻¹-300 mV.s⁻¹) gerçekleştirildi. Şekil 3.12 (a) 'da görüldüğü gibi, anodik tepe akım değerlerinin tarama hızına bağlı olarak arttığı gözlemlendi. Bu sonuçlar, tarama hızı arttıkça metanol oksidasyonunun daha düşük bir kinetik sınıra tabi olduğunu göstermektedir (Haskul vd., 2020). Ayrıca, Şekil 3.12 (b)'de tarama hızının kareköküne karşı çizilen akım değerleri grafiği, tarama hızının ve akım değerlerinin doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, metanolün difüzyon kontrollü bir şekilde çalıştığını göstermektedir (Li vd., 2023).

Şekil 3.12: Farklı Tarama Hızlarında Pt@LLG'nin CV'si (a) ve Tarama Hızı ile Tepe Akım Değerleri Grafiğinin Karesi (b).



Katalizör aktivitelerinin uzun dönem katalitik kararlılığı elektrooksidasyon çalışmalarında büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, uzun dönem dayanıklılık çalışması kapsamında ilk olarak 1 M metanol içeren 1,0 M H₂SO₄ ortamında 50 mV/s tarama hızında 500 CV ölçümü alınmıştır. Şekil 3.13 (a)'da görüldüğü gibi akım değerlerinin ilk 50 çevrimde arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Ancak 500 çevrimden sonra elde edilen anodik tepe akım değerleri, başlangıç anodik tepe akım değerlerinden daha yüksektir. Bu bulgular Pt@LLG'nin uzun dönem dayanıklılık gösterdiğini göstermiştir.

Şekil 3.13: Pt@LLG'nin Uzun Vadeli Dayanıklılık Testi a) ve Pt@LLG ve Pt'nin Uzun Vadeli Kararlılık Ölçümü.



Uzun süreli kararlılık testi, 1 M metanol içeren 1,0 M H₂SO₄'te 0,55 V'da 5000 saniye boyunca CA kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 3.13(b)'de görüldüğü gibi,

Pt@LLG ve Pt katalizörleri için son akım yoğunlukları sırasıyla 15,64 mA/cm² ve 3,82 mA/cm² olarak elde edildi. Pt@LLG ve Pt katalizörlerinin başlangıç akım yoğunluklarının başlangıçta hızla azaldığı ve daha sonra katalizör aktif bölgelerinin yan ürünleri ve CO kaplaması sonucunda kararlı bir şekilde devam ettiği görülmektedir (Chandra Sekhar vd., 2023; Li vd., 2023). Elde edilen sonuçlar, Pt@LLG katalizörünün, elektrokimyasal olarak tatmin edici sonuçlara ulaştığını göstermektedir.

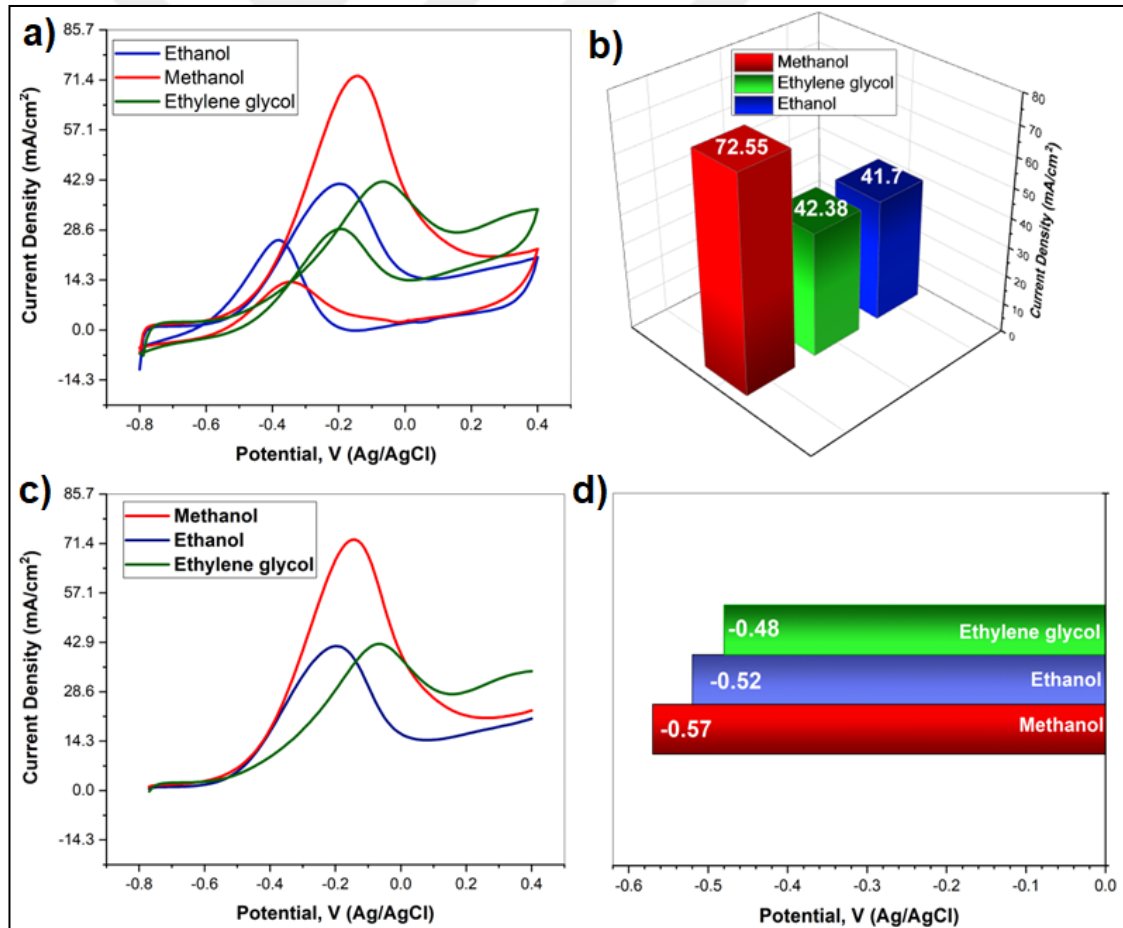
3.5.2. PtPANI@Arc-Grafen Elektrokatalizörü

PtPANI@Graphene nanopartiküllerinin elektrokimyasal ölçümleri potansiyostat galvanostat kullanılarak gerçekleştirildi. Ölçümler camı karbon elektrot (GCE), gümüş/gümüş klorür ve platin elektrot kullanılarak, üç elektrotlu bir sistemle oda sıcaklığında, azot atmosferinde, 0,5 M KOH ortamında gerçekleştirildi. Alkol oksidasyon katalizörü, 10 mg PtPANI@Graphene tozunun 500 µL saf su, 75 µL Nafion D-521 (%5) ve 150 µL dimetilformamid (DMF) ile 30 dakika sonikasyonuyla hazırlandı. Hazırlanan katalizör, cam karbon elektrot (GCE) üzerine damlatılarak kurutulduktan sonra kullanıldı. Hazırlanan sistemle potansiyostat cihazında döngüsel voltametri (CV), tarama hızı (SR), EIS, 500 çevrim ve kronamperometri (CR) ölçümleri yapıldı. CR kararlılık ölçümleri 0,5 M KOH tampon çözeltisinde 5000 saniye süreyle gerçekleştirildi. CV ölçümleri -0,8 ile 0,4 V arasında 50 mV/s tarama hızıyla yapıldı ve elde edilen katalizör için 1 M metanol (CH₃OH), 1 M etanol (C₂H₆O) ve 1 M EG (C₂H₆O₂) üzerinde elektro-oksidadasyon çalışmaları yapıldı.

Şekil 3.14'te, 0,5 M KOH ortamında 1 M CH₃OH, 1 M C₂H₆O ve 1 M C₂H₆O₂ oksidadasyonları için PtPANI@Grafen katalizörü kullanılarak elektro-oksidadasyon grafiklerini göstermektedir. Farklı alkol tipleri için elde edilen bu sonuçlar karşılaştırılmıştır. Şekil 3.14 (a), 50 mV/s tarama hızında PtPANI@Graphene katalizörü kullanılarak üç alkolün tümü için CV eğrilerini göstermektedir. CV, moleküler türlerin oksidadasyon ve redüksiyon süreçlerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Elde edilen katalizörün kullanılan üç alkol için yüksek elektrokimyasal performans sağladığı bulunmuştur. Sonuçlar, üç alkol akışı boyunca ileri ve geri taramalarda iki belirgin tepe ortaya koymuştur. Şekil 3.14 (b)'de görüldüğü gibi en yüksek değeri 72,55 mA/cm² ile metanol oksidadasyonundan elde edilirken, bunu 42,38 mA/cm² ile EG oksidadasyonu izlemiş ve en düşük akım değeri ise 41,7 mA/cm² ile etanol oksidadasyonundan elde edilmiştir. Elde edilen katalizör diğer alkol tiplerine kıyasla

metanol oksidasyonunda daha yüksek ve gelişmiş aktivite göstermiştir. Bu durum metanolün diğer alkollere kıyasla daha basit bir moleküler yapıya ve daha hızlı reaksiyon hızına sahip olmasına bağlanabilir. Ayrıca If/Ib oranının CO zehirlenme toleransı ve ara ürün oluşumu hakkında bilgi verdiği bilinmektedir. Elde edilen katalizörün her üç alkol için If, Ib ve If/Ib oranları Tablo 1’de gösterilmiştir. 1’den yüksek elde edilen oranlar CO zehirlenme toleransının yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 3.14 (c)’de LSV sonuçları gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre; metanol, etanol ve EG için başlangıç potansiyelleri sırasıyla -0,57 V, -0,52 V ve -0,48 V’dur (Şekil 3.14 (d)). Bu durum metanol oksidasyonunun daha erken bir potansiyelden başladığını göstermektedir.

Şekil 3.14: a) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikoldeki PtPANI@Grafen'in CV Grafiği, b) Anot Tepe Akımının Karşılaştırmalı Çubuk Grafik Değerleri, c) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikoldeki PtPANI@Grafen'in LSV Grafiği, d) Başlangıç Potansiyelinin Karşılaştırmalı Çubuk Grafik Değerleri.

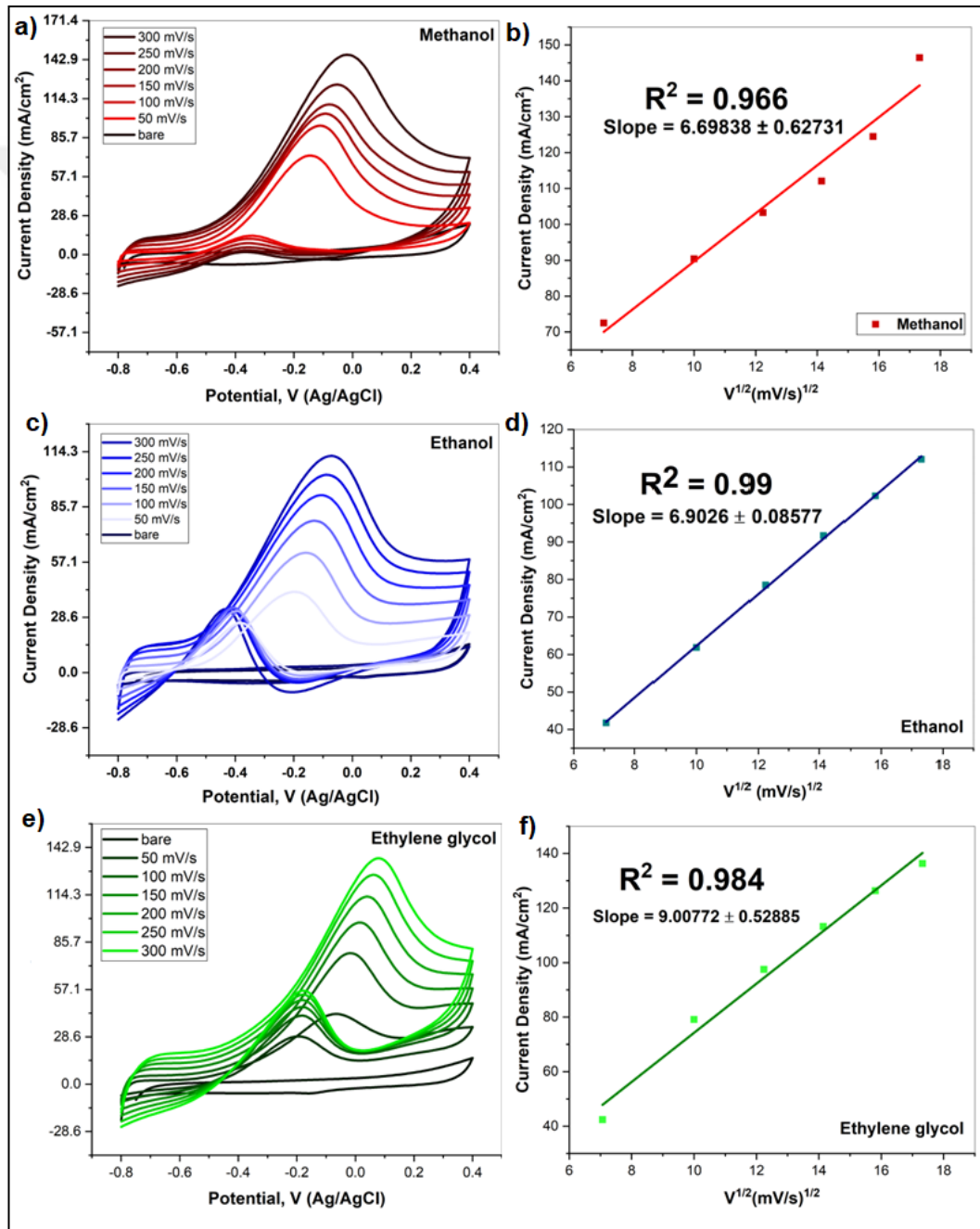


Tablo 3.1: Farklı Alkol İçeriklerine Göre Elde Edilen I_f , I_b ve I_f/I_b Oranları

Alcohol	I_f	I_b	I_f/I_b
Methanol	72.55	13.31	5.45
Ethanol	41.7	25.7	1.62
Ethylene glycol	42.38	28.85	1.47

Şekil 3.15'te, 1 M metanol, 1 M etanol ve 1 M etilen glikol varlığında elde edilen katalizörün SR sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar, tarama hızı arttıkça akım yoğunluklarının da arttığını göstermektedir. Ek olarak, üç farklı alkol için anodik tepe akım yoğunlukları tarama hızının kareköküyle orantılıdır. R^2 değerleri 1'e yakındır ve elde edilen sonuçların difüzyon kontrollü sistemler olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca elde edilen katalizörün kütle taşınımı yoluyla metanol, etanol ve EG'nin oksidasyonunu kontrol edebildiği sonucuna varılabilir.

Şekil 3.15: a) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR grafiği, b) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği, c) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR Grafiği, d) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği, e) 1 M Metanolde Farklı Tarama Hızlarında Elde Edilen PtPANI@Graphene'in SR Grafiği, f) Elde Edilen Akım Tepe Noktalarının ve Tarama Hızlarının Kareköklerinden Elde Edilen Korelasyon Grafiği.

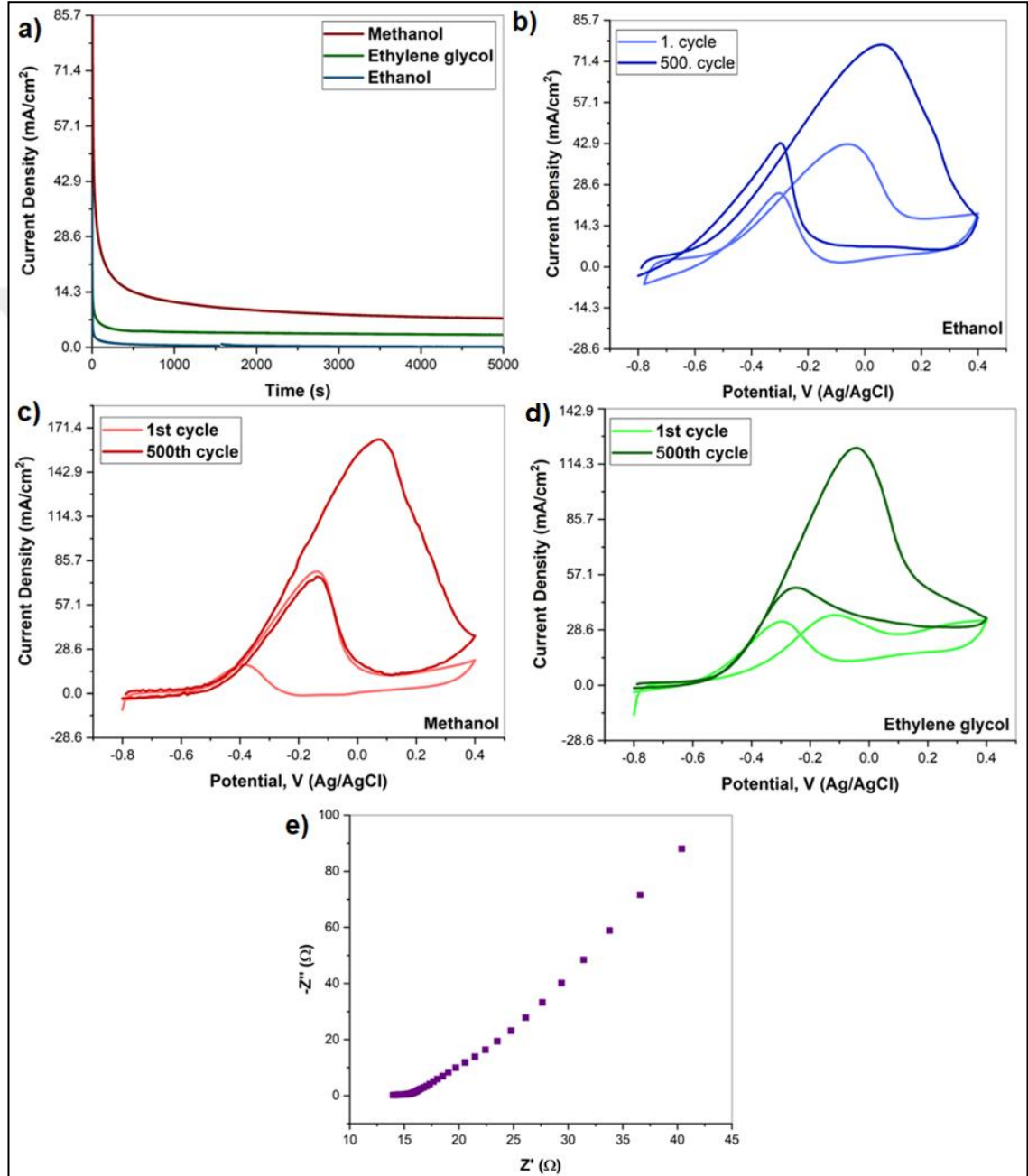


PtPANI@Grafen katalizörünün lifli ve retiküle yapısı yüksek yüzey alanı sağlar ve bu da uzun süreli katalitik aktivite ile sonuçlanır. Bu noktada, katalizörün farklı alkoller için kararlılığı ve kararlılık performansı araştırılmıştır. CA testi özellikle katalizörün kararlılığı hakkında bilgi sağlar. Şekil 3.16 (a), PtPANI@Graphene katalizörü için 0,5 M KOH tampon çözeltisinde ve 1 M metanol, 1 M etanol ve 1 M etilen glikolde CA testi sonuçlarını göstermektedir. CA testi 5000 saniye boyunca gerçekleştirildi ve ilk 500 saniyede akım yoğunluklarında hızlı bir düşüş gözlemlendi. Bunun ara ürünlerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 5000 saniyenin sonunda metanol, etanol ve etilen glikol (EG) varlığında akım yoğunlukları sırasıyla 7,5 mA/cm², 0,16 mA/cm² ve 3,2 mA/cm² idi. Sonuçlar metanol ve etilenmiş glikolün oksidasyonunun 5000 saniye sonra da devam ettiğini göstermiştir.

Bu sonuçlar katalizörün metanol ve etilen glikol varlığında daha kararlı olduğunu göstermektedir. Çalışmada uzun dönem kararlılık testi olarak her alkol için 500 çevrim atışı yapılmıştır. 1. ve 500. çevrim sonuçları Şekil 3.16 (b), Şekil 3.16 (c) ve Şekil 3.16 (d)'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 500 çevrim sonunda; metanol, EG ve etanol için sırasıyla 2,25, 2,89 ve 1,85 kat akım değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunun sebebi metanolün basit tek karbonlu yapıya sahip olması ve EG'nin çift hidroksil grubuna sahip olması ve bu sayede daha geniş bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olmasıdır. EG'deki daha küçük artış, bunun yüzeyde ara ürün oluşumu ve pasif birikimden kaynaklandığını düşündürmektedir. Ayrıca 500. çevrimin sonunda I_f/I_b oranları da hesaplanmıştır. Bu oranların metanol, etanol ve etilen glikol için sırasıyla 2,17, 1,79 ve 2,42 olduğu görülmüştür. 1. çevrim sonuçlarına göre metanol için redüksiyonun 2,5 katlık bir redüksiyon meydana geldiği gösterilmiştir. Bu da ara ürün oluşumuyla toksisite toleransının azaldığı fikrini vermiştir. Etanol ve etilen glikol için bu oran yaklaşık 1,5 kat artmıştır.

Elde edilen sonuçlar katalizörün yüzeydeki ara ürünleri kolayca uzaklaştırmada oldukça kararlı ve etkili olduğunu göstermiştir. Katalizörün zamanla verimi artırdığı ve yüksek elektrokimyasal aktivite sağladığı görülmektedir. EIS grafiği sonucu Şekil 3.16 (e)'de gösterilmiştir. EIS grafiklerindeki yarım daire çapı yük transferi ile ilişkilidir. Elde edilen grafikte daha doğrusal bir grafik görülmektedir. Bu durum difüzyon prosesi ile elde edilen katalizöre bağlanabilir.

Şekil 3.16: a) 1 M Metanol, 1 M Etanol ve 1 M Etilen Glikol İçindeki PtPANI@Graphene İçin CA Grafiği, b) 1 M Etanol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, c) 1 M Metanol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, d) 1 M Etilen Glikol İçindeki PtPANI@Graphene İçin Elde Edilen 1. ve 500. Döngü, e) PtPANI@Graphene NP'leri İçin EIS Grafiği.





DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada, geleneksel olarak grafen üretiminde kullanılan modifiye Hummers yöntemi ve CVD yönteminin yanı sıra, Arc-Disyöntemi ve sodyum perkarbonat kullanarak oda sıcaklığında grafen üretimi gibi yenilikçi teknikler uygulanmıştır. Bu projede, grafenin endüstriyel üretimi sırasında ortaya çıkan doğaya ve insan sağlığına zararlı kimyasalların miktarı azaltılarak, daha ekonomik, çevreci ve modern üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yeni yöntemlerle elde edilen saf ve yüksek miktarda grafenin, yakıt hücresi yapımında kullanılabilirliği de incelenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada, üretilen karbon esaslı nanomalzemelerin alkol bazlı yakıt pillerinde kullanılmak üzere üretilen Pt nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş elektrot yapıları hazırlanmıştır. Bu çalışmayı yapmaktaki hedefimiz, metanol, etanol ve etilen glikol gibi alkollerin elektrooksidasyonu için kullanılabilecek yüksek akım değerleri veren, kararlı, tekrarlanabilir ve olabildiğince düşük maliyetli katalizör yapılarını sentezlemektir. Yüzey tasarımında aktivitenin artırılıp, maliyetin azaltılması istenildiğinden dolayı, elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan soy metallerin karbon esaslı nanomalzemeler üzerine değişik teknikler kullanılarak yerleştirilmiş nanoboyutlu parçacıkları üzerine denemeler yapılmaktadır. Pt katalizör boyutunun nanoya inmesi ile aynı miktarda katalizörden elde edilen akım yoğunluklarında göze çarpan bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde çeşitli destek materyallerinin kullanılıp sabit elektrot yüzey alanında üç boyutlu bir yapı oluşturulması ile aktif yüzey alanının artışından kaynaklı olarak akım yoğunluklarında artış meydana gelmiştir. Pt ve Pt@LLG nanokatalizörlerinin 0,55 V potansiyeldeki anodik pik potansiyelleri sırasıyla 21,45 mA/cm² ve 57,73 mA/cm² olarak belirlenmiştir. Alkoller ile yapılan çalışmalarda en yaygın kullanım alanına sahip Pt katalizörünün SPC ile üretilen grafen ile ortaya koyduğu akım değerleri, üretilen bu yapının alkol yakıt uygulamalarında yüksek potansiyel sunduğunu desteklemektedir. Elektrot yüzeylerinin tamamı döngüsel voltametri ve kronokulometri gibi elektrokimyasal metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmalar sonunda homojen ve stabil yüzeyler elde edildiği yapılan yüzey analizleriyle kanıtlanmıştır.

- Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksit analizinde;
- ✓ Aynı bölgenin çeşitli hızlanma voltajlarında elde edilen SEM analizinden elde edilen verilere göre SEM cihazı ile 10 µm (2.000kx) ve 5 µm (50.00kx)

yakınlaştırılarak katmanlı GO yapılarının görüntüleri elde edilmiştir. SEM fotoğraflarında görülen tabakalı haldeki GO yapılarının literatürle uyumlu olarak birkaç katman ile bazen de dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu gözlenmektedir

- ✓ XRD analizi sonucunda XRD spektroskopisinden karakteristik pikler; grafit yapısında var olan $26,4636^\circ$ piki oksidasyon sonrasında GO'da görülmemektedir. Oksidasyon sonucunda $10,5524^\circ$ pikinin görülmesi literatürdeki GO piki ile uyumludur ve bu yapının düzgün olarak elde edildiğini göstermektedir. Debye Scherrer formülüne göre oluşturulan partikül boyutu yaklaşık 118 nm olarak hesaplanmıştır.
- ✓ Raman analizinden elde edilen birinci dereceden D ve G tepeleri sırasıyla 1344 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} civarında görülen sp^2 karbonunun titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 2697 cm^{-1} civarında 2D tepe olarak adlandırılan D tepesinin üst tonunun kayması ve şekli grafen katmanları kümesiyle ilişkilidir.
- Oda sıcaklığında sodyum perkarbonatla üretilen grafen tabakalarının farklı yöntemlerle karakterizasyonunda;
- ✓ Aynı bölgenin çeşitli hızlanma voltajlarında elde edilen SEM analizinden elde edilen verilere göre; grafen pulunun kalınlığı arttıkça, ikincil elektronların yoğunluğu azalır ve substrattan daha az elektron yayılır. Yüksek hızlanma voltajlarında ise substrattan daha fazla ikincil elektron yayılır, bu da küçük bir yoğunluk değişimine neden olur. Düşük hızlanma voltajlarında, substrattan daha az ikincil elektron yayılır ve yoğunluk oranı artar. Grafen, düşük hızlanma voltajlarında daha belirgin şekilde görülebilir, çünkü gelen elektronlar grafenden daha hızlı geçer. Kontrasttaki değişim, grafen kalınlığına bağlı olarak ikincil elektron emisyonundaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Grafit ile oda sıcaklığında SPC ile üretilen grafen yapılarının karşılaştırılması verilmiştir. Grafitin üst üste katmanlı yapısı ve üretilen grafen yapılarının pul pul ayrılmış ve katmanları azaltılmış yapısı karşılaştırılmalı olarak açıkça görülmektedir. Daha sonra Pt nanoparçacıklarının sisteme dahil olması ile birlikte yapıda meydana gelen naonoçiçek yapısı literatüre uyumlu şekilde açıkça görülmektedir Bu nedenle elde edilen görüntülerin Pt-grafen yapısına ait tipik SEM görüntüleri olduğuna karar verilmiştir.

- ✓ XRD analizi sonucunda, grafit ve SPC kullanılarak üretilen malzemelerin grafiklerindeki sinyallerin farklı olduğu görülmektedir. SPC kullanılarak üretilen malzemelerde sinyal yüksekliğinde grafitinkine göre daha düşük bir seviye gözlemlenmektedir. Bu düşüşün nedeni, SPC ile elde edilen malzemenin birkaç tabakalı grafen yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Pt-G tozunun XRD'si ayrıntılı olarak incelendiğinde hem grafit hem de platin pikleri bulundu. Tozun XRD deseni incelendiğinde, sırasıyla JCPDS 01-087-0646 ve JCPDS 03-065-6212 kartlarıyla belirtildiği gibi, hekzagonal C yapısıyla ilişkili piklere ek olarak, kübik Pt yapısına karşılık gelen piklerin varlığı gözlemlendi. Ayrıca analiz sonucunda elde edilen grafik incelendiğinde, grafit için elde edilen sinyalin keskin zirve yüksekliğinin SPC kullanılarak üretilen malzemede olmadığı görülmektedir. Sinyaldeki bu düşüşün sebebinin birkaç tabakalı grafenin elde edilmesine bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Debye Scherrer formülüne göre SPC kullanılarak üretilen grafenin partikül boyutu yaklaşık olarak 31.74 nm olarak hesaplanmıştır.
- ✓ Raman analizinde 2D bandı grafene özgüdür ve grafenin karakterizasyonunda önemli rol oynar. Ayrıca LD/LG oranı grafenin saflığını belirlemek için kullanılır ve bu oran ne kadar düşükse grafenin saflığı o kadar iyidir. LD/LG oranı bu numune için yaklaşık olarak 0,1 olarak hesaplanmıştır. Bu değer in sıfıra yaklaşması numunenin saflığı için önemlidir. Dolayısıyla hesaplanan değer numunenin oldukça saf şekilde üretildiğini göstermektedir. LG/L2D oranı grafiğin tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olduğunu göstermektedir. Raman analizinden elde edilen D 1340 cm^{-1} , G 1571 cm^{-1} ve 2D 2700 cm^{-1} piklerine ait LG/L2D oranı ise 1,9 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplardan hareketle elde edilen grafen numunesinin katman sayısının 7-8 olduğuna karar verilmiştir.
- ✓ Hazırlanan nanokatalizörlerin elektrokimyasal metanol oksidasyon çalışmaları ilk olarak 1 M metanol içeren 1,0 M H_2SO_4 ortamında 50 mV/s CV ile gerçekleştirildi. Pt ve Pt@LLG için başlangıç potansiyellerinin sırasıyla 0,02 V ve 0,1 V olduğu bulunmuştur. Pt ve Pt@LLG nanokatalizörlerinin 0,55 V potansiyeldeki anodik pik potansiyelleri sırasıyla $21,45\text{ mA/cm}^2$ ve $57,73\text{ mA/cm}^2$ olarak belirlendi. 1,0 M H_2SO_4 ortamında Pt@LLG elektrokatalizörü kullanılarak farklı tarama hızlarında (50 mV. s^{-1} -300 mV. s^{-1}) gerçekleştirildi. Anodik tepe akım değerlerinin tarama hızına bağlı olarak arttığı gözlemlendi.

Elde edilen sonuçlar, metanolün difüzyon kontrollü bir şekilde çalıştığını göstermektedir. Katalizörün aktivitesinin uzun dönem katalitik kararlılığı elektrokoksiasyon çalışmaları sonucunda, akım değerlerinin ilk 50 çevrimde arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Ancak 500 çevrimden sonra elde edilen anodik tepe akım değeri, başlangıç anodik tepe akım değerinden daha yüksektir. Bu bulgular Pt@LLG'nin uzun dönem dayanıklılık gösterdiğini göstermiştir. Uzun süreli kararlılık testi, 1 M metanol içeren 1,0 M H₂SO₄'te 0,55 V'da 5000 saniye boyunca CA kullanılarak gerçekleştirildi. Pt@LLG ve Pt katalizörleri için son akım yoğunlukları sırasıyla 15,64 mA/cm² ve 3,82 mA/cm² olarak elde edilmiştir. Elde sonuçlar üretilen Pt@LLG nanokatalizörünün metanol oksiasyon çalışmaları için tatmin edici sonuçlar vereceğini göstermiştir.

- Arc-Discharge yöntemiyle üretilen grafen analizinde;
- ✓ Farklı büyütmelelerde Grafit, Ark-Grafen ve PtPANI@Grafen NP örneklerinin SEM fotoğrafları elde edilmiştir. Ggrafen görüntülerinde katman parçalarının daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu, daha kompakt ve düzenli bir yapının varlığını ortaya koymuştur. Bu durumda örneğe uygulanan ısı işleminden kaynaklanacağı düşünülmektedir. Yapıya Pt eklenmesiyle, görüntülerin grafit ve grafenden farklı olduğu belirlenmiştir. Literatüre uygun çubuk-lif benzeri yapıların varlığı, PtPANI@Grafen örneğinin 10 bin büyütmede çekilen SEM fotoğrafında daha net bir şekilde gözlenmiştir.
- ✓ Arc-Grafen ve PtPANI@Grafen nanoparçacık tozlarının yapılarındaki elementlerin oranlarını ve dağılımlarını belirlemek için gerçekleştirilen EDX ölçüm sonuçlarına göre Arc-grafen numunesinin element karbon oranının %100 olduğu görülmüştür. Ayrıca, karbonun dağılım yoğunluğunun homojenliği belirlenmiştir. PtPANI@Grafen NP kompozit yapısında, %64,9 C, %23,5 Pt ve %11,6 N görülmektedir. PtPANI@Graphene yapısını doğrulamak için gerçekleştirilen EDX spektroskopisinde gözlemlenen belirgin Pt pikleri, yapıda Pt nanopartiküllerinin varlığını göstermektedir. Ayrıca, C ve N pikleri, PtPANI@Grafen yapısında PANI ve karbon nanomalzemesinin varlığının bir göstergesi olarak görülmektedir.
- ✓ XRD analizi sonucunda PtPANI@Grafen NP'lerinin sırasıyla 39.56°, 46.21° ve 67.62°'deki Bragg düzlemleri (111), (200) ve (220), platinin JCPDS kart no. 00-

004-0802 (kübik yapı) ile eşleştirilebilir. Ek olarak, grafit JCPDS kart no. 00-041-1487'nin hekzagonal kristal yapısının 26.27° 'deki (002) Bragg düzlemi de açıkça görülebilir. Bu nedenle, PtPANI@Grafen nanoparçacık örneğinin EDS analizinde görülen karbon ve platinin varlığı XRD analizi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, Shahabuddi vd. (2016) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde, PtPANI@Grafen nanoparçacıkları için kırınım tepeleri $15,81^\circ$, $18,78^\circ$, $201,12^\circ$ ve $25,77^\circ$ 'de gözlemlendi. Debye Scherrer formülüne göre arc-grafenin partikül boyutu yaklaşık olarak 361 nm olarak hesaplanmıştır.

- ✓ Raman analizinde LD/LG oranı grafenin saflığını belirlemek için kullanılır ve bu oran ne kadar düşükse grafenin saflığı o kadar iyidir. LD/LG oranı bu numune için yaklaşık olarak 0,5 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin sıfıra yaklaşması numunenin saflığı için önemlidir. Dolayısıyla hesaplanan değer numunenin kabul edilebilir saflıkta üretildiğini göstermektedir. LG/L2D oranı grafiğin tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olduğunu göstermektedir. Raman analizinden elde edilen D 1343 cm^{-1} , G 1580 cm^{-1} ve 2D 2700 cm^{-1} piklerine ait LG/L2D oranı ise 2,6 olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama hareketle elde edilen grafen numunesinin katman sayısının 10-11 olduğuna karar verilmiştir.
- ✓ Elde edilen PtPANI@Grafen nanokatalizörünün elektrokimyasal testleri metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyonu için yapılmıştır. CV sonuçlarına göre metanol, etanol ve EG oksidasyonu için sırasıyla $72,55\text{ mA/cm}^2$, $41,7\text{ mA/cm}^2$ ve $42,38\text{ mA/cm}^2$ akım yoğunlukları elde edilmiştir. Sonuçlar metanol oksidasyonunda daha yüksek elektrokimyasal aktivitenin sağlandığını göstermiştir. LSV sonuçlarına göre metanolün oksidasyona daha erken başladığı tekrar gösterilmiştir. Tarama hızı sonuçları alkolün kütle taşınımının kontrollü bir şekilde olduğunu göstermiştir. CA testlerinde özellikle metanol ve etilen glikolün 5000 s sonunda oksidasyona devam ettiği görülmüştür. 500 çevrim sonuçları tüm alkoller için elektrokimyasal aktivitenin arttığını ve katalizörün oldukça etkili ve kararlı olduğunu göstermiştir. Bu nedenle elde edilen PtPANI@Grafen nanokatalizörünün metanol, etanol ve etilen glikol oksidasyon çalışmalarında yüksek potansiyel göstereceği ortaya koyulmuştur.

4.2. ÖNERİLER

Elde edilen veriler doğrultusunda, öneriler aşağıda verilmiştir:

- Laboratuvar ölçeğinde elde edilen nanomalzemelerin her biri için yapılan ekonomik analizin detaylandırılması, üretim-pazar ilişkisi ayrıntılı ortaya koyulmalıdır.
- Elde edilen ürünlerden yarıiletken ince filmler üretilip, GO fotovoltaiik aygıtlara entegre edilmesi ve performansları incelenmesi yapılmalıdır.
- Elektrokimyasal çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile makine öğrenmesi metodlarını kullanarak yakıt hücresi performansını tahmin etme ve elde edilen verilere göre yakıt hücresi modellemesi yapılabilir.
- Üretilen karbon esaslı nanomalzemelerin yapı malzemelerinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.
- Üretilen karbon esaslı nanomalzemelerin yapı malzemelerinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.

KAYNAKÇA

- Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., & Chakraborty, T. (2010). Properties of graphene: A theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261–482. <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>.
- Abioye, S. O., Majooni, Y., Moayedi, M., Rezvani, H., Kapadia, M., & Yousefi, N. (2024). Graphene-based nanomaterials for the removal of emerging contaminants of concern from water and their potential adaptation for point-of-use applications. *Chemosphere*, 355, 1-20. <https://doi.org/10.1016/J.Chemosphere.2024.141728>.
- Aceves, S. M., Martinez-Frias, J., & Garcia-Villazana, O. (2000). Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(11), 1075–1085. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00016-1)
- Adetayo, A., & Runsewe, D. (2019). Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. *Open Journal of Composite Materials*, 9(2), 207–229. <https://doi.org/10.4236/OJCM.2019.92012>
- Agnolucci, P. (2007). Economics and market prospects of portable fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4319–4328. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2007.03.042>.
- Ahmed, N., Devi, S., Dar, M. A., Ibrahim, S. K. M., Sharma, A., Sharma, N., & Ahamed, S. R. (2024). Anode material for solid oxide fuel cell: a review. *Indian Journal of Physics*, 98(3), 877–888. <https://doi.org/10.1007/S12648-023-02860-3/METRICS>.
- Ai, W., Cao, X., Sun, Z., Jiang, J., Du, Z., Xie, L., & Yu, T. (2014). Redox-crosslinked graphene networks with enhanced electrochemical capacitance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 12924–12930. <https://doi.org/10.1039/C4TA01309C>
- Akin, M., Bayat, R., Erduran, V., Bekmezci, M., Isik, I., & Şen, F. (2021). Carbon-based nanomaterials for alcohol fuel cells. In *Nanomaterials for direct alcohol fuel cells: : Characterization, design, and electrocatalysis* (pp. 319-336). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00025-1>.

- Akin, M., El Attar, A., Bayat, R., Bekmezci, M., Bouljoihel, B., El Rhazi, M., & Sen, F. (2024). Environmentally friendly PtNiCo nanocatalysts enhanced with multi-walled carbon nanotubes for sustainable methanol oxidation in an alkaline medium. *Nanoscale Advances*, 6(22), 5654-5662.
- Alyousef, Y. M., Datta, M. K., Kadakia, K., Yao, S. C., & Kumta, P. N. (2010). Sol-gel synthesis of Pt-Ru-Os-Ir based anode electro-catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(2), 698-702. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2010.07.046>.
- Andersen, S. M., Borghei, M., Lund, P., Elina, Y. R., Pasanen, A., Kauppinen, E., & Skou, E. M. (2013). Durability of carbon nanofiber (CNF) & carbon nanotube (CNT) as catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Solid State Ionics*, 231, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.11.020>.
- Andújar, J. M., & Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2309-2322. Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>.
- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1-24. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2008.09.030>.
- Appleby, A. J. (1990). From Sir William Grove to today: Fuel cells and the future. *Journal of Power Sources*, 29(1-2), 3-11. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)80002-U](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)80002-U).
- Armano, A., & Agnello, S. (2019, 1 November). *Two-dimensional carbon: A review of synthesis methods, and electronic, optical, and vibrational properties of single-layer graphene*. Retrieved from: <https://www.semanticscholar.org/paper/Two-Dimensional-Carbon%3A-A-Review-of-Synthesis-and-Armano-Agnello/49abd4d3eae141790d34b9ee5a215cb2ae2275e5>.
- Aslam, N. M., Masdar, M. S., Kamarudin, S. K., & Daud, W. R. W. (2012). Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCs) as an energy sources. *APCBEE Procedia*, 3, 33-39. <https://doi.org/10.1016/J.APCBEE.2012.06.042>.

- Aydın Ünal, F. A., Erduran, V., Bayat, R., Ozdemir, S., & Şen, F. (2021). Synthesis and characterization of nanocomposite membranes for high-temperature polymer electrolyte membranes (PEM) methanol fuel cells. In *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells* (pp. 251-282). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00024-X>.
- Baddour, C. E., & Briens, C. (2005). *Carbon nanotube synthesis: A review*. Retrieved from: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1279/MACHINEREADABLECITATION/RIS>
- Bandyopadhyay, D., Sutar, P. S., Sonawane, S. B., Jamadar, M., Rairikar, S., Thipse, S. S., & Salunkhe, V. (2024). *Methanol – as a future alternative fuel for Indian automotive*. Retrieved from: <https://doi.org/10.4271/2024-26-0081>.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical methods: Fundamentals and applications. *Fundamentals and Applications*, 20(1), 91-92.
- Basquiroto De Souza, F., Yao, X., Gao, W., & Duan, W. (2022). *Graphene opens pathways to a carbon-neutral cement industry*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.scib>.
- Bazylewski, P., & Fanchini, G. (2019). Graphene: Properties and applications. In Andrews, D.L., Lipson, R.H. and Nann, T., Eds. *Comprehensive nanoscience and nanotechnology* (pp. 287–304). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10416-3>.
- Bekmezci, M., Altuner, E. E., Erduran, V., Bayat, R., Isik, I., & Şen, F. (2021). Fundamentals of electrochemistry. *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells: Characterization, Design, and Electrocatalysis*, 13, 1–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00023-8>.
- Bell, D., & Towler, B. (2011). *Coal gasification and its applications*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20067-5>.
- Bhoumick, M. C., Paul, S., Roy, S., Harvey, B. G., & Mitra, S. (2024). Recovery of isoamyl alcohol by graphene oxide immobilized membrane and air-sparged membrane distillation. *Membranes Vol. 14*(2), 40-49. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES14020049>.

- Bhuyan, M. S., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, 6(2), 65–83. <https://doi.org/10.1007/S40089-015-0176-1>.
- Bockris, J. M., Reddy, A. K. N., Gamboa-Aldeco, M., & Peter, L. M. (2002). Comprehensive modern electrochemistry: Modern electrochemistry, fundamentals of electrochemistry, *Platinum Metals Review*, 46(1), 15-17.
- Bockris, J., & Khan, S. U. M. (1993). *Surface electrochemistry: A molecular level approach* (1st ed.). London: Plenum Press.
- Breiter, M. W. (1963). Comparative voltammetric study of methanol oxidation and adsorption on noble metal electrodes in perchloric acid solutions. *Electrochimica Acta*, 8(12), 973–983. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)87051-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)87051-0).
- Brusso, B. C. (2021). Electrochemistry and the development of the hydrogen fuel cell. *Industry Applications Magazine*, 27(5), 8–13. <https://doi.org/10.1109/MIAS.2021.3086965>.
- Buzea, C., & Pacheco, I. (2017). Nanomaterials and their classification. In *Advanced structured materials* (pp. 3–45). New York: Springer Verlag. https://doi.org/10.1007/978-81-322-3655-9_1.
- Camlik, G., Bilakaya, B., Uyar, P., Degim, Z., & Degim, I. T. (2024). New generation of composite carbon quantum dots for imaging, diagnosing, and treatment of cancer. *Functionalized Nanomaterials for Cancer Research: Applications in Treatments, Tools and Devices*, 2, 543–557. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15518-5.00003-3>.
- Card, J. C., Lyke, S. E., & Langer, S. H. (1990). Electrogenative oxidation of model alcohols at packed bed anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20(2), 269–280. <https://doi.org/10.1007/BF01033605/METRICS>.
- Carlos, J., Moliner, R., & Lázaro, M. J. (2016). Palladium-based catalysts as electrodes for direct methanol fuel cells: A last ten years review. *Catalysts*, 6(9), 130-140. <https://doi.org/10.3390/CATAL6090130>.

- Carmo, M. D., Paganin, V. A., Rosolen, J. M., & Gonzalez, E. R. (2005). Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: The use of carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 142(1–2), 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.10.023>.
- Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. *Chem Phys Chem*, 1(4), 162–193. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20001215\)1:4<162::aid-cphc162>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::aid-cphc162>3.0.co;2-z).
- Carvalho, L. L., Tanaka, A. A., & Colmati, F. (2018). Palladium-platinum electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: comparison of electrochemical activities in acid and alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(5), 1471–1481. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3856-0>.
- Chandra Sekhar, Y., Raghavendra, P., Chandana, P. S., Maiyalagan, T., & Sarma, L. S. (2023). Graphene supported Pd–Cu bimetallic nanoparticles as efficient catalyst for electrooxidation of methanol in alkaline media. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174, 2478–2486. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111133>.
- Charitidis, C. A., Georgiou, P., Koklioti, M. A., Trompeta, A. F., & Markakis, V. (2014). Manufacturing nanomaterials: From research to industry. *Manufacturing Review*, 1, 11–19.
- Cheah, K. W., Taylor, M. J., Osatiashtiani, A., Beaumont, S. K., Nowakowski, D. J., Yusup, S., ... & Kyriakou, G. (2020). Monometallic and bimetallic catalysts based on Pd, Cu and Ni for hydrogen transfer deoxygenation of a prototypical fatty acid to diesel range hydrocarbons. *Catalysis Today*, 355, 882–892. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.03.017>.
- Chen, D., Feng, H., & Li, J. (2012). Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6027–6053. https://doi.org/10.1021/CR300115G/ASSET/CR300115G.FP.PNG_V03.
- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. (2013). An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>.

- Chen, X., Si, C., Gao, Y., Frenzel, J., Sun, J., Eggeler, G., & Zhang, Z. (2015). Multi-component nanoporous platinum–ruthenium–copper–osmium–iridium alloy with enhanced electrocatalytic activity towards methanol oxidation and oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 273, 324–332. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.09.076>.
- Cherevko, S., Geiger, S., Kasian, O., Kulyk, N., Grote, J. P., Savan, A., & Mayrhofer, K. J. (2016). Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catalysis Today*, 262, 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>.
- Chesney, D. J. (1996). Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 118(44), 10946–10946. <https://doi.org/10.1021/JA965572R>.
- Childres, I., Jauregui, L. A., Park, W., Cao, H., & Chen, Y. P. (2013). Raman spectroscopy of graphene and related materials. *New Developments in Photon and Materials Research*, 1, 1–20.
- Chinh, N. D., Hung, N. M., Majumder, S., Kim, C., & Kim, D. (2021). Hole-supply-rate-controlled methanol-gas-sensing reaction over p-type Co₃O₄/single-walled carbon nanotube hybrid structures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 326, 128–156. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128956>
- Christoffersen, E., Liu, P., Ruban, A., Skriver, H. L., & Nørskov, J. K. (2001). Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. *Journal of Catalysis*, 199(1), 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3136>
- Chung, C., Kim, Y.K., Shin, D., Ryoo, S.R., Hong, B.H., & Min, D.H. (2013). Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide. *Acc. Chem. Res.*, 46, 10, 2211–2224. <https://doi.org/10.1021/ar300159f>
- Coguplugil, Z. K., Akin, M., Bayat, R., Bekmezci, M., Karimi-Maleh, H., Javadi, A., & Sen, F. (2022). Synthesis and characterization of Pt/ZnO@ SWCNT/Fe₃O₄ as a powerful catalyst for anodic part of direct methanol fuel cell reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(55), 21285–21293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.238>.

- Cohen, J. L., Volpe, D. J., & Abruña, H. D. (2006). Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(1), 49–77. <https://doi.org/10.1039/B612040G>.
- Cong, Y., Wang, H., Liu, M., & Tian, J. (2024). *Latest progresses of Ru-based catalysts for alkaline hydrogen oxidation reaction: From mechanism to application*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2024.119684>.
- Corti, H. R., & Gonzalez, E. R. (2014). *Direct alcohol fuel cells: Materials, performance, durability and applications*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7708-8/COVER>.
- Criscuolo, F., Taurino, I., Dam, V.A., Catthoor, F., Zevenbergen, M., Carrara, S., & Micheli, G.D., (2019). *Fast Procedures for the Electrodeposition of Platinum Nanostructures on Miniaturized Electrodes for Improved Ion Sensing*. *Sensors*, 19(10), 22-60. Retrieved from: <https://doi.org/10.3390/s19102260>
- Dai, L. (2013). Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 31–42. <https://doi.org/10.1021/AR300122M>/ ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2012-00122M_0017.GIF.
- Daniels, T. M., Sreearunothai, P., Phokharatkul, D., Jomphoak, A., Pogfay, T., & Nuntawong, N. (2023). *Flexible, graphene protected Ag nanoparticles–polyimide tape for use as a transparent surface-enhanced raman scattering (SERS) substrate and its application in pesticide detection*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/J.NANOSO.2022.100930>.
- Das, R., Bandyopadhyay, R., & Pramanik, P. (2018). Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Materials Today Chemistry*, 8, 96–109. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2018.03.003>.
- de Souza, L. L., Neto, A. O., & Christina, A. D. O. (2017). Direct oxidation of ethylene glycol on PtSn/C for application in alkaline fuel cell. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(12), 11855–11874. <https://doi.org/10.20964/2017.12.57>.

- Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J. L., Boyaval, C., Galopin, E., & Vignaud, D. (2015). Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon*, 89, 82–92. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2015.03.017>.
- Eddy, L., Luong, D. X., Beckham, J. L., Wyss, K. M., Cooksey, T. J., Scotland, P., & Tour, J. M. (2024). Automated laboratory kilogram-scale graphene production from coal. *Small Methods*, 8(3), <https://doi.org/10.1002/SMTD.202301144>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2008.09.036>.
- Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2024). Erişim Adresi: <https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/2-15555/sarj-hizmeti-piyasasi-aylik-istatistikleri>.
- Enoki, T., Fujii, S., & Takai, K. (2012). Zigzag and armchair edges in graphene. *Carbon*, 50(9), 3141–3145. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.10.004>.
- Erduran, V., Bekmezci, M., Bayat, R., Isik, I., & Şen, F. (2021a). Carbonaceous nanomaterials (carbon nanotubes, fullerenes, and nanofibers) for alcohol fuel cells. In *Nanomaterials for direct alcohol fuel cells: Characterization, design, and electrocatalysis* (pp. 303–317). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00021-4>.
- Erduran, V., Bekmezci, M., Akin, M., Bayat, R., Isik, I., & Şen, F. (2021b). Novel materials structures and compositions for alcohol oxidation reaction. In *Nanomaterials for direct alcohol fuel cells: Characterization, design, and electrocatalysis* (pp. 209–249). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00008-1>.
- Erduran, V., Akin, M., Burhan, H., Isik, I., & Şen, F. (2021c). Topics on the fundamentals of the alcohol oxidation reactions in acid and alkaline electrolytes. In *Nanomaterials for direct alcohol fuel cells: Characterization, design, and electrocatalysis* (pp. 465–479). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00003-2>.

- Erduran, V., Bayat, R., Isik, I., Bayazit, T., & Şen, F. (2023). Production of sustainable low-layer graphene by Green synthesis at room conditions for platinum-based direct methanol fuel cell. *ACS Engineering Au*, 3(6), 537–545. <https://doi.org/10.1021/ACSENGINEERINGAU.3C00040>.
- Eris, S., Daşdelen, Z., Yıldız, Y., & Sen, F. (2018). Nanostructured Polyaniline-rGO decorated platinum catalyst with enhanced activity and durability for Methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(3), 1337–1343. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.11.051>.
- Ertan, S. (2011). Preparation and characterization of carbon supported platinum nanocatalysts with different surfactants for C₁ to C₃ alcohol oxidations (Unpublished Masters Thesis). *A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*.
- Ertan, S., Şen, F., Şen, S., & Gökağaç, G. (2012). Platinum nanocatalysts prepared with different surfactants for C₁–C₃ alcohol oxidations and their surface morphologies by AFM. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0922-5>.
- Fahimi, A., Ducoli, S., Federici, S., Ye, G., Mousa, E., Frontera, P., & Bontempi, E. (2022). *Evaluation of the sustainability of technologies to recycle spent lithium-ion batteries, based on embodied energy and carbon footprint*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.130493>.
- Fatih, K., Neburchilov, V., Alzate, V., Neagu, R., & Wang, H. (2010). Synthesis and characterization of quaternary PtRuIrSn/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(21), 7168–7175. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.05.038>.
- Feng, L., Xie, N., & Zhong, J. (2014). Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5), 3919–3945. <https://doi.org/10.3390/ma7053919>.
- Frelink, T., Visscher, W., & Van Veen, J. A. (1995). On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt. *Surface Science*, 335, 353–360. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00412-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00412-2).

- Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ionica, C. M., & Jitianu, M. (2004). Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(6), 1295–1299. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00506-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00506-5)
- Fu, C., O'Carroll, T., Shen, S., Luo, L., Zhang, J., Xu, H., & Wu, G. (2023). Metallic-Ir-based anode catalysts in PEM water electrolyzers: Achievements, challenges, and perspectives. *Current Opinion in Electrochemistry*, 38, 101-127. <https://doi.org/10.1016/J.COEELEC.2023.101227>.
- Galvagno, E., Tartaglia, E., Stratigaki, M., Tossi, C., Marasco, L., Menegazzo, F., & Moglianetti, M. (2024). Present status and perspectives of graphene and graphene-related materials in cultural heritage. *Advanced Functional Materials*, 34(13), 1-31. 2313043. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202313043>.
- Gayathri, S., Jayabal, P., Kottaisamy, M., & Ramakrishnan, V. (2014). Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. *AIP Advances*, 4(2), 1-12. <https://doi.org/10.1063/1.4866595>.
- Giorgi, L. (2013). Fuel cells: Technologies and applications. *The Open Fuel Cells Journal*, 6(1), 1-20. <https://doi.org/10.2174/1875932720130719001>.
- Goksu, H., Bekmezci, M., Erduran, V., & Şen, F. (2021). Bimetallic nanomaterials for direct alcohol fuel cells. *Nanomaterials for Direct Alcohol Fuel Cells: Characterization, Design, and Electrocatalysis*, 13, 145–156. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821713-9.00017-2>
- Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C., & Ge, J. (2018). Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell. *Journal of Energy Chemistry*, 27(6), 1618–1628. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2018.01.029>.
- Gonzalez, E. R., & Mota-Lima, A. (2014). *Catalysts for methanol oxidation*. Retrieved from: https://doi.org/10.1007/978-94-007-7708-8_2.
- Grądzka, E. (2024). Electrocatalytic properties of fullerene-based materials. *Engineering Materials, Part F2327*, 199–218. https://doi.org/10.1007/978-981-99-9935-4_11.

- Greeley, J., & Mavrikakis, M. (2002). A first-principles study of methanol decomposition on Pt(111). *Journal of the American Chemical Society*, 124(24), 7193–7201. <https://doi.org/10.1021/ja017818k>.
- Guo, D. J., Zhao, L., Qiu, X. P., Chen, L. Q., & Zhu, W. T. (2008). Novel hollow PtRu nanospheres supported on multi-walled carbon nanotube for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 177(2), 334–338. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.11.087>.
- Gutiérrez-Cruz, A., Ruiz-Hernández, A. R., Vega-Clemente, J. F., Luna-Gazcón, D. G., & Campos-Delgado, J. (2022). A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Materials Science*, 57(31), 14543–14578. <https://doi.org/10.1007/S10853-022-07514-Z>.
- Haskul, M., Ülgen, A. T., & Döner, A. (2020). Fabrication and characterization of Ni modified TiO₂ electrode as anode material for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4860–4874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.060>.
- Hazen, R. M., Downs, R. T., Jones, A. P., & Kah, L. (2013). Carbon mineralogy and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75(1), 7–46. <https://doi.org/10.2138/RMG.2013.75.2>.
- Herrera-Herrera, A. V., González-Curbelo, M. Á., Hernández-Borges, J., & Rodríguez-Delgado, M. Á. (2012). Carbon nanotubes applications in separation science: A review. *Analytica Chimica Acta*, 734, 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.035>.
- Hoet, P. H. M., Brüske-Hohlfeld, I., & Salata, O. V. (2004). Nanoparticles - Known and unknown health risks. *Journal of Nanobiotechnology*, 2(1), 1–15. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-12>.
- Hogarth, M. P., & Ralph, T. R. (2002). Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum Metals Review*, 46(2), 146–164. <https://doi.org/10.1595/003214002X464146164>.

- Hou, J., Shao, Y., Ellis, M. W., Moore, R. B., & Yi, B. (2011). Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(34), 15384–15402. <https://doi.org/10.1039/C1CP21915D>.
- Huang, H., Chen, H., Sun, D., & Wang, X. (2012). Graphene nanoplate-Pt composite as a high performance electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 204, 46–52. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.01.023>.
- Iijima, S. (2002). Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00869-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00869-4).
- Ingenieurwissenschaften, D. (2007). *Investigation of in-situ electrode formation with respect to potential applications in intermediate temperature solid oxide fuel cells qingping fang kiel*. Retrieved from: https://macau.uni-kiel.de/receive/diss_mods_00002068?lang=en
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1), 1050-1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- Jeon, T. Y., Lee, K. S., Yoo, S. J., Cho, Y. H., Kang, S. H., & Sung, Y. E. (2010). Effect of surface segregation on the methanol oxidation reaction in carbon-supported Pt–Ru alloy nanoparticles. *Langmuir*, 26(11), 9123–9129. <https://doi.org/10.1021/la9049154>.
- Jha, N., Reddy, A. L. M., Shaijumon, M. M., Rajalakshmi, N., & Ramaprabhu, S. (2008). Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 427–433. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.064>.
- Jiang, L., & Sun, G. (2009). Fuel cells - direct alcohol fuel cells | direct ethanol fuel cells. In *Encyclopedia of electrochemical power sources* (pp. 390–401). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00245-8>.

- Jinxi, W., Aimin, W., Ghasemi, A. K., Lashkenari, M. S., Pashai, E., Karaman, C., & Karimi-Maleh, H. (2023). Tailoring of ZnFe₂O₄-ZrO₂-based nanoarchitectures catalyst for supercapacitor electrode material and methanol oxidation reaction. *Fuel*, 334(1), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126685>
- Joghee, P., Malik, J. N., Pylypenko, S., & O'Hayre, R. (2015). A review on direct methanol fuel cells – In the perspective of energy and sustainability. *MRS Energy & Sustainability*, 2(1), 1-18 <https://doi.org/10.1557/MRE.2015.4>
- Joice, E. K., Varghese, A., Sudhakar, Y. N., Ganesh, B., & Selvaraj, J. (2018). Poly(aniline) decorated with nanocactus platinum on carbon fiber paper and its electrocatalytic behavior toward toluene oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), 399–406. <https://doi.org/10.1149/2.1121807JES/XML>.
- Kadirgan, F., Beyhan, S., & Atilan, T. (2009). Preparation and characterization of nano-sized Pt–Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4312–4320. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2009.03.024>.
- Kamran, U., Heo, Y. J., Lee, J. W., & Park, S. J. (2019). Functionalized carbon materials for electronic devices: A review. *Micromachines*, 10(4), 1-26. <https://doi.org/10.3390/mi10040234>.
- Katz, D. L., & Tek, M. R. (1981). Overview on underground storage of natural gas. *Journal of Petroleum Technology*, 33(6), 943–951. <https://doi.org/10.2118/9390-PA>
- Kavithanjali, M., Charlotte, M. R., Manoj, A. M., Nuthalapati, S., Nag, A., & Viannie, L. R. (2024). A Comparative Study on the Characteristics and Applications of Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibres, and Carbon Nanoparticles. In *Carbon Nanotube-Based Sensors* (pp. 252-287). London: CRC Press.
- Kawanami, H., Himeda, Y., & Laurenczy, G. (2017). Formic acid as a hydrogen carrier for fuel cells toward a sustainable energy system. *Advances in Inorganic Chemistry*, 70, 395–427. <https://doi.org/10.1016/BS.ADIOCH.2017.04.002>.

- Kiang, C. H., Goddard III, W. A., Beyers, R., & Bethune, D. S. (1995). Carbon nanotubes with single-layer walls. *Carbon*, 33(7), 903–914. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00019-A](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00019-A).
- Knupp, S. L., Li, W., Paschos, O., Murray, T. M., Snyder, J., & Haldar, P. (2008). *The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.007>.
- Kobayashi, K., & Tsunoda, T. (2004). Oxygen permeation and electrical transport properties of 60 vol.% Bi_{1.6}Y_{0.4}O₃ and 40 vol.% Ag composite prepared by the sol–gel method. *Solid State Ionics*, 175(1–4), 405–408. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2003.11.046>.
- Koskinen, P., Malola, S., & Häkkinen, H. (2009). Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(7), 1-3. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.80.073401/FIGURES/2/MEDIUM>.
- Kulesza, P. J., Pieta, I. S., Rutkowska, I. A., Wadas, A., Marks, D., Klak, K., & Cox, J. A. (2013). Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium: Enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides. *Electrochimica Acta*, 110, 474–483. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2013.06.052>.
- Kumar, N., & Kumbhat, S. (2016). Carbon-based nanomaterials. In *Essentials in nanoscience and nanotechnology* (pp. 189–236). London: Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119096122.ch5>.
- Kumar, V., Kumar, A., Lee, D. J., & Park, S. S. (2021). Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. *Materials* 14(16), 45-90. <https://doi.org/10.3390/MA14164590>.
- Kundu, P. P., & Dutta, K. (2016). Hydrogen fuel cells for portable applications. *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy*, 4(4), 111–131. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-364-5.00006-3>.

- Kurzweil, P. (2009). History | fuel cells. In *Encyclopedia of electrochemical power sources* (pp. 579–595). London: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00005-8>.
- Kwon, O., Yang, S., Kang, B. H., Park, J., Park, G., Baek, J., & Park, T. (2024). Improved performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells by purified CNT nanoporous sheets. *Advanced Functional Materials*, 34(7), 230–265. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202309865>.
- Lamy, C., Lima, A., LeRhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., & Léger, J. M. (2002). Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *Journal of Power Sources*, 105(2), 283–296. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00954-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00954-5).
- Leila Shahriary, A. A. (2014). Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2, 58–63. <https://doi.org/ISSN 2348-0157>.
- Lepore, E., Bosia, F., Bonaccorso, F., Bruna, M., Taioli, S., Garberoglio, G., Ferrari, A.C., Pugno, N.M. (2017). Spider silk reinforced by graphene or carbon nanotubes. *2D Mater*, 4 (03), 10-13. DOI 10.1088/2053-1583/aa7cd.
- Li, F., & Qin, X. (2010). Synthesis of polyaniline nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 96, 237–240. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.96.237>
- Li, F., Chang, X., Wang, S., Guo, Y., Li, H., & Wu, K. (2023). Excellent electrocatalytic performance toward methanol oxidation of hierarchical porous NiCu obtained by electrochemical dealloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 934, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167811>
- Li, M., Shi, J., Guo, X., Ying, Y., Wu, Y., Wen, Y., & Yang, H. (2023). *PdMo supported by graphene for synergistic boosting electrochemical catalysis of methanol oxidation*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117038>.
- Li, W., Wang, X., Chen, Z., & Waje, M. Y. (2005). Carbon nanotube film by filtration as cathode catalyst support for proton-exchange membrane fuel cell. *Langmuir*, 21(21), 9386–9389. <https://doi.org/10.1021/la051124y>.

- Li, X., & Zhi, L. (2018). Graphene hybridization for energy storage applications. *Chemical Society Reviews*, 47(9), 3189–3216. <https://doi.org/10.1039/C7CS00871F>.
- Lide, D. R. (1962). A survey of carbon-carbon bond lengths. *Tetrahedron*, 17(3–4), 125–134. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99012-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99012-X).
- Lin, Y., Cui, X., Yen, C., & Wai, C. M. (2005). Platinum/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(30), 14410–14415. <https://doi.org/10.1021/jp0514675>.
- Lindorfer, J., Rosenfeld, D. C., & Böhm, H. (2020). Fuel cells: Energy conversion technology. *Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet*, 1, 495–517. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00023-2>.
- Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155(2), 95–110. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.030>
- Liu, M., Zhang, R., & Chen, W. (2014). Graphene-supported nanoelectrocatalysts for fuel cells: Synthesis, properties, and applications. *Chemical Reviews*, 114(10), 5117–5160. <https://doi.org/10.1021/cr400523y>.
- Liu, T., Zhang, X., Liu, M., Wu, W., Liu, K., Liu, Y., & Zhang, R. (2018). One-step room-temperature exfoliation of graphite to 100% few-layer graphene with high quality and large size. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(31), 8343–8348. <https://doi.org/10.1039/c8tc02756k>.
- Liu, Y., Goolaup, S., Murapaka, C., Lew, W. S., & Wong, S. K. (2010). Effect of magnetic field on the electronic transport in trilayer graphene. *ACS Nano*, 4(12), 7087–7092. https://doi.org/10.1021/NN101296X/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2010-01296X_0001.GIF.
- Lockett, M., Sarmiento, V., Balingit, M., Oropeza-Guzmán, M. T., & Vázquez-Mena, O. (2020). Direct chemical conversion of continuous CVD graphene/ graphite films to graphene oxide without exfoliation. *Carbon*, 158, 202–209. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2019.10.076>.

- Loryuenyong, V., Totepvimarn, K., Eimburanaprat, P., Boonchompoo, W., & Buasri, A. (2013). Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1, 1-5. <https://doi.org/10.1155/2013/923403>.
- Luo, M., Sun, Y., Qin, Y., Li, Y., Li, C., Yang, Y., & Guo, S. (2018). Palladium-based nanoelectrocatalysts for renewable energy generation and conversion. *Materials Today Nano*, 1, 29–40. <https://doi.org/10.1016/J.MTNANO.2018.04.008>.
- Luong, D. X., Bets, K. V., Algozeeb, W. A., Stanford, M. G., Kittrell, C., Chen, W., & Tour, J. M. (2020). Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature*, 577(7792), 647–651. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1938-0>.
- Madankar, R. S., Bhilkar, P. R., Tiple, A. D., Nagmote, M. S., Potbhare, A. K., Sharma, R., & Chaudhary, R. G. (2024). Role of carbonaceous fullerene materials in crop improvement and targeted pesticide management. In *Carbon-based nanomaterials in biosystems* (pp. 223-242). London: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15508-6.00006-3>.
- Madaswamy, S. L., Keertheeswari, N. V., & Dhanusuraman, R. (2024). Graphene-based fuel cells. *Engineering Materials*, 23, 237–255. https://doi.org/10.1007/978-981-99-9935-4_13.
- Mahmood, N., Zhang, C., Yin, H., & Hou, Y. (2014). Graphene-based nanocomposites for energy storage and conversion in lithium batteries, supercapacitors and fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1), 15–32. <https://doi.org/10.1039/c3ta13033a>.
- Manchala, S., Tandava, V. S. R. K., Jampaiah, D., Bhargava, S. K., & Shanker, V. (2019). Novel and highly efficient strategy for the green synthesis of soluble graphene by aqueous polyphenol extracts of eucalyptus bark and its applications in high-performance supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(13), 11612–11620. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B01506/SUPPL_FILE/SC9B01506_SI_001.PDF.
- Mao, Y. H., Chen, C. Y., Fu, J. X., Lai, T. Y., Lu, F. H., & Tsai, Y. C. (2018). Electrodeposition of nickel-copper on titanium nitride for methanol electrooxidation. *Surface and Coatings Technology*, 350, 949–953. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.03.048>.

- Marken, F., Neudeck, A., & Bond, A. M. (2010). Cyclic voltammetry. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 1, 57–106. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- Mastropasqua, L., Pegorin, A., & Campanari, S. (2020). Low fuel utilisation solid oxide fuel cell system for CO₂-free hydrogen production in oil refineries. *Journal of Power Sources*, 448, 227–261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227461>.
- McNicol, B. D., Rand, D. A. J., & Williams, K. R. (1999). Direct methanol-air fuel cells for road transportation. *Journal of Power Sources*, 83(1–2), 15–31. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00244-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00244-X).
- Mekhilef, S., Saidur, R., & Safari, A. (2012). Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.
- Mench, M. M. (2008). *Fuel cell engines*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1002/9780470209769>.
- Meng, Y., Huang, X., Lin, H., Zhang, P., Gao, Q., & Li, W. (2019). Carbon-based nanomaterials as sustainable noble-metal-free electrocatalysts. *Frontiers in Chemistry*, 7, 1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00759>.
- Modern Aspects of Electrochemistry. (1979). Retrieved from: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7455-2>
- Mohan, V. B., Lau, K. T., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200–220. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2018.01.013>.
- Mori, D., & Hirose, K. (2009). Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4569–4574. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2008.07.115>.
- Mu, Y., Liang, H., Hu, J., Jiang, L., & Wan, L. (2005). Controllable Pt nanoparticle deposition on carbon nanotubes as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22212–22216. <https://doi.org/10.1021/jp0555448>.

- Nag, A., Mitra, A., & Mukhopadhyay, S. C. (2018). Graphene and its sensor-based applications: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 270, 177–194. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2017.12.028>.
- Neto, A. O., Dias, R. R., Tusi, M. M., Linardi, M., & Spinacé, E. V. (2007). Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, 166(1), 87–91. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.088>.
- Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1(4), 273–291. <https://doi.org/10.1007/S12274-008-8036-1>.
- Ning, L., Liu, X., Deng, M., Huang, Z., Zhu, A., Zhang, Q., & Liu, Q. (2019). Palladium-based nanocatalysts anchored on CNT with high activity and durability for ethanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 297, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.188>.
- Olabi, A. G., Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., & Sayed, E. T. (2021). Application of graphene in energy storage device – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110–126. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110026>.
- Olah, G. A., Goeppert, A., & Prakash, G. K. S. (2009). Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *Journal of Organic Chemistry*, 74(2), 487–498. https://doi.org/10.1021/JO801260F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JO-2008-01260F_0003.GIF.
- Otomo, J., Nishida, S., Takahashi, H., & Nagamoto, H. (2008). Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615(1), 84–90. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2007.11.019>.
- Panda, J., Patra, T., Panda, P. K., Sahu, R., Tripathy, B. C., & Biswal, A. (2024). Fullerenes: Synthesis and applications. In *New forms of carbon* (pp. 93–122). London: Apple Academic Press. <https://doi.org/10.1201/9781003376460-4>.

- Pande, I., Pascual, L. F., Kousar, A., Sainio, J., Jiang, H., & Laurila, T. (2024). Effect of etchant gases on the structure and properties of carbon nanofibers. *Diamond and Related Materials*, 144, 1-11. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2024.111004>.
- Parekh, A. (2022). Recent developments of proton exchange membranes for PEMFC: A review. *Frontiers in Energy Research*, 10, 1-13. <https://doi.org/10.3389/FENRG.2022.956132/BIBTEX>.
- Park, K. W., Choi, J. H., Lee, S. A., Pak, C., Chang, H., & Sung, Y. E. (2004). PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell. *Journal of Catalysis*, 224(2), 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.010>.
- Persson, K. (2023). *Roadmap for 2D materials in biotechnology*. Retrieved from: <https://siografen.se/app/uploads/2023/05/SIO-Grafen-Roadmap-2D-materials-for-BioTechnology-FINAL-April-2023.pdf>.
- Peschel, G. (2011). *Carbon-Carbon bonds: Hybridization peschel carbon-carbon bonds: Hybridization*. Retrieved from: [de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Gina_Peschel-Handout.pdf](https://www.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Gina_Peschel-Handout.pdf), published on.
- Petrii, O. A., & Tsirlina, G. A. (1994). Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: Intuition, art, science. *Electrochimica Acta*, 39(11–12), 1739–1747. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85159-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85159-X).
- Petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu. (2023). Erişim Adresi: <https://iklimenerji.org/wp-content/uploads/2024/12/2023-sektor-raporu-218866f6cc2266839-compressed.pdf>.
- Pierson, H. O. (1993). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1339-1.50008-6>.
- Pietroiusti, A., Stockmann-Juvala, H., Lucaroni, F., & Savolainen, K. (2018). Nanomaterial exposure, toxicity, and impact on human health. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 10(5), 1-21. <https://doi.org/10.1002/wnan.1513>.

- Prabhakar, U. P. S., Shanmugam, P., Boonyuen, S., Chandrasekar, L. P., Pothu, R., Boddula, R., & Al-Qahtani, N. (2024). Non-covalent functionalization of surfactant-assisted graphene oxide with silver nanocomposites for highly efficient photocatalysis and anti-biofilm applications. *Materials Science for Energy Technologies*, 7, 205–215. <https://doi.org/10.1016/J.MSET.2023.10.005>.
- Pranckevičius, D. (2023). *An overview of hydrogen application for energy purposes in industry*. Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/375873151_An_Overview_of_Hydrogen's_Application_for_Energy_Purposes_in_Lithuania.
- Preparation of Multiwall Carbon Nanotubes-Supported High Loading Platinum for Vehicular PEMFC Application. (2009). Retrieved from: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/1150445
- Raicheva, S. N., Christov, M. V., & Sokolova, E. I. (1981). Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols. *Electrochimica Acta*, 26(11), 1669–1676. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85144-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85144-4).
- Ranjan, R., & Bajpai, V. (2021). Graphene-based metal matrix nanocomposites: Recent development and challenges. *Journal of Composite Materials*, 55(17), 2369–2413. <https://doi.org/10.1177/0021998320988566>.
- Rawtani, D., Rao, P. K., & Hussain, C. M. (2020). *Recent advances in analytical, bioanalytical and miscellaneous applications of green nanomaterial*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2020.116109>
- Razaq, A., Bibi, F., Zheng, X., Papadakis, R., Jafri, S. H. M., & Li, H. (2022). Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, 15(3), 10–12. <https://doi.org/10.3390/MA15031012>.
- Ren, M., Kang, Y., He, W., Zou, Z., Xue, X., Akins, D. L., & Feng, S. (2011). Origin of performance degradation of palladium-based direct formic acid fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1–2), 49–53. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.02.029>.

- Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., Waszczuk, P., Wieckowski, A., & Barnard, T. (2002). Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 111(1), 83–89. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00271-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00271-9).
- Rice, C., Ha, S., Masel, R. I., & Wieckowski, A. (2003). Catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 115(2), 229–235. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00026-0).
- Rodrigues, I. A., & Nart, F. C. (2006). 2-Propanol oxidation on platinum and platinum–rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590(2), 145–151. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2006.02.030>.
- Sahin, O., & Kivrak, H. (2013). A comparative study of electrochemical methods on Pt–Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 901–909. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.066>.
- Sandstede, G., Cairns, E. J., Bagotsky, V. S., & Wiesener, K. (2010). *History of low temperature fuel cells*. Retrieved from: <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f104011>.
- Sang, M., Shin, J., Kim, K., & Yu, K. J. (2019). Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials*, 9(3), 1–33. <https://doi.org/10.3390/NANO9030374>.
- Santasalo-Aarnio, A., Borghei, M., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Kauppinen, E. I., Ruiz, V., & Kallio, T. (2012). Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3415–3424. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2011.11.009>.
- Schmaltz, T., Wormer, L., Schmoch, U., & Döscher, H. (2024). Graphene roadmap briefs (No. 3): Meta-market analysis 2023. *2D Materials*, 11(2), 22–26. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/AD1E78>.

- Sen, F., Boghossian, A. A., Sen, S., Ulissi, Z. W., Zhang, J., & Strano, M. S. (2012). Observation of oscillatory surface reactions of riboflavin, trolox, and singlet oxygen using single carbon nanotube fluorescence spectroscopy. *ACS Nano*, 6(12), 10632–10645. https://doi.org/10.1021/NN303716N/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2012-03716N_0011.GIF.
- Seraj, S., Mohammadi, T., & Tofighy, M. A. (2022). Graphene-based membranes for membrane distillation applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 1-12. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.107974>
- Serov, A., & Kwak, C. (2010). Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1–2), 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2010.04.011>
- Sha, R., & Badhulika, S. (2017). Binder free platinum nanoparticles decorated graphene-polyaniline composite film for high performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 251, 505–512. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.08.140>.
- Shahabuddin, S., Muhamad Sarih, N., Mohamad, S., & Joon Ching, J. (2016). *SrTiO₃ nanocube-doped polyaniline nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible light*. Retrieved from: <https://doi.org/10.3390/POLYM8020027>.
- Sharma, R., Sharma, S., & Sarkar, A. (2021). *Graphene and its derivatives: Fundamental properties*. Retrieved from: https://doi.org/10.1007/978-981-15-9180-8_2.
- Sharma, S., & Pollet, B. G. (2012). Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources*, 208, 96–119. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.02.011>.
- Shri Prakash, B., Senthil Kumar, S., & Aruna, S. T. (2014). Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 36, 149–179. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.04.043>.
- Singhal, S. C. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135(1–4), 305–313. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00452-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00452-5).

- Snyder, J., Fujita, T., Chen, M. W., & Erlebacher, J. (2010). Oxygen reduction in nanoporous metal–ionic liquid composite electrocatalysts. *Nature Materials*, 9(11), 904–907. <https://doi.org/10.1038/nmat2878>.
- Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8), 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.01.058>.
- Sordakis, K., Tang, C., Vogt, L. K., Junge, H., Dyson, P. J., Beller, M., & Laurenczy, G. (2018). Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols. *Chemical Reviews*, 118(2), 372–433. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.7B00182/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2017-00182N_0087.GIF.
- Sousa, H. B. A., & Prior, J. A. V. (2024). The role of carbon quantum dots in environmental protection. *Advanced Materials Technologies*, 9(24), 1-33. <https://doi.org/10.1002/ADMT.202301073>.
- St Pierre, J., & Wilkinson, D. (2001). *Fuel cells: A new, efficient and cleaner power source* - ProQuest. Retrieved from: <https://www.proquest.com/openview/d272edaedc2a6709bf333d3681ed9a37/1?pq-origsite=gscholar&cbl=7879>.
- Stambouli, A. B. (2011). Fuel cells: The expectations for an environmental-friendly and sustainable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4507–4520. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2011.07.100>.
- Stationary Fuel Cell Markets, Technologies, Players & Forecasts: IDTechEx. (2024). Retrieved from: <https://www.idtechex.com/en/research-report/stationary-fuel-cell-markets/1037>.
- Steigerwalt, E. S., Deluga, G. A., Cliffl, D. E., & Lukehart, C. M. (2001). A Pt-Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(34), 8097–8101. <https://doi.org/10.1021/jp011633i>.
- Su, H., & Hu, Y. H. (2021). Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications. *Energy Science & Engineering*, 9(7), 958–983. <https://doi.org/10.1002/ESE3.833>.

- Sun, F., Li, R., Wang, X., Zheng, X., Yang, Y., Tang, M., & Chen, J. (2024). Enhanced electrochemical performance by polyaniline (PANI) on covalent organic framework - Carbon nanotube (COF-CNT) as cathode catalyst for microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 55, 665–674. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.11.189>.
- Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., & Suvarna, R. P. (2020). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 1495(1), 12-22. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1495/1/012012>.
- Şen, S. (2008). *Activity of carbon supported platinum nanoparticles catalysts toward methanol oxidation reaction: role of metal precursor and a new surfactant* (Unpublished Masters Thesis). Middle East Technical University.
- Şenbahçe, A., Sayın, C. ve Temür, M. (2015). Alkol yakıtların buji ateşlemeli motorlarda kullanımının performans ve emisyonlara etkisinin incelenmesi. *Marmara Journal of Pure and Applied Sciences*, 26(1), 20–29. <https://doi.org/10.7240/MUFBED.60276>.
- T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı. (2021). Erişim Adresi: <https://www.sanayi.gov.tr/medya/haber/turkiye-grafen-uretiyor>.
- Takikawa, H., Kusano, O., & Sakakibara, T. (1999). Graphite cathode spot produces carbon nanotubes in arc discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(18), 2433–2437. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/18/315>.
- Tale, B., Nemade, K. R., & Tekade, P. V. (2021). Graphene based nano-composites for efficient energy conversion and storage in Solar cells and Supercapacitors : A Review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1, 1–14. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1851378>.
- Tamuly, J., Bhattacharjya, D., & Saikia, B. K. (2022). Graphene/Graphene derivatives from coal, biomass, and wastes: Synthesis, energy applications, and perspectives. *Energy and Fuels*, 36(21), 12847–12874. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C00976/ASSET/IMAGES/MEDIUM/EF2C00976_0025.GIF.

- Tan, H., Wang, D., & Guo, Y. (2019). A strategy to synthesize multilayer graphene in arc-discharge plasma in a semi-opened environment. *Materials*, 12(14), 2279. <https://doi.org/10.3390/MA12142279>.
- Tayal, J., Rawat, B., & Basu, S. (2011). Bi-metallic and tri-metallic Pt-Sn/C, Pt-Ir/C, Pt-Ir-Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(22), 14884–14897. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.035>.
- Tesfaye, R. M., Das, G., Park, B. J., Kim, J., & Yoon, H. H. (2019). Ni-Co bimetal decorated carbon nanotube aerogel as an efficient anode catalyst in urea fuel cells. *Scientific Reports*, 9(1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37011-w>.
- The Graphene Market to Reach 3,800 Tonnes Per Year in 2026 | IDTechEx Research Article. (2016). Retrieved from: <https://www.idtechex.com/en/research-article/the-graphene-market-to-reach-3-800-tonnes-per-year-in-2026/9213>.
- Themsirimongkon, S., Ounnunkad, K., & Saipanya, S. (2018). Electrocatalytic enhancement of platinum and palladium metal on polydopamine reduced graphene oxide support for alcohol oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 530, 98–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.072>.
- Tiwari, S. K., Thakur, A. K., Adhikari, A. D., Zhu, Y., & Wang, N. (2020). Current research of graphene-based nanocomposites and their application for supercapacitors. *Nanomaterials*, 10(10), 20-46. <https://doi.org/10.3390/NANO10102046>.
- Topgöl, T. (2001). İçten yanmalı motorlarda soğutma suyu sıcaklığının motor performansına etkileri üzerine deneysel bir araştırma. *Selcuk University Journal of Engineering Sciences*, 2(1), 482-494. <https://sujes.selcuk.edu.tr/sujes/article/view/311>.
- Trasatti, S. (1972). Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39(1), 163–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80485-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6).

- Turner, F. (2022). 9 R. buckminster fuller. *New Views on R. Buckminster Fuller*, 1, 146–159. <https://doi.org/10.1515/9781503625389-012/PDF>.
- Urbańczyk, E., Jaroń, A., & Simka, W. (2018). Ni–Pt sinter as a promising electrode for methanol electrocatalytic oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(36), 17156–17163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.109>.
- Urrea, P. M., Meilinger, S., Herold, F., Gopakumar, J., Tusini, E., De Giacinto, A., & Rønning, M. (2024). Aqueous phase reforming over platinum catalysts on doped carbon supports: Exploring platinum-heteroatom interactions. *ACS Catalysis*, 14(6), 4139–4154. https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.3C05385/ASSET/IMAGES/LARGE/CS3C05385_0007.JPEG.
- Venezuela, P., Lazzeri, M., & Mauri, F. (2011). Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(3), 1-29. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.84.035433/FIGURES/29/MEDIUM>.
- Vigier, F., Rousseau, S., Coutanceau, C., Leger, J. M., & Lamy, C. (2006). Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. *Topics in Catalysis*, 40(1–4), 111–121. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0113-7>.
- Vishnukumar, P., Sankaranarayanan, S., Hariram, M., Vivekanandhan, S., & Navia, R. (2020). Carbon dots from renewable resources: A review on precursor choices and potential applications. *Advanced Structured Materials*, 126, 159–208. https://doi.org/10.1007/978-981-15-3560-4_7.
- Wan, X., Huang, Y., & Chen, Y. (2012). Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for graphene and graphene oxide at large scale. *Accounts of Chemical Research*, 45(4), 598–607. https://doi.org/10.1021/AR200229Q/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2011-00229Q_0001.GIF.
- Wang, B., Chen, B., Sun, Y., Xiao, H., Xu, X., Fu, M., & Ye, D. (2018). Effects of dielectric barrier discharge plasma on the catalytic activity of Pt/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.044>.

- Wang, X., You, H., Liu, F., Li, M., Wan, L., Li, S., & Cheng, J. (2009). Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*, 15(1–3), 53–56. <https://doi.org/10.1002/CVDE.200806737>.
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., & Adroher, X. C. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981–1007. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.030>
- Wang, Y., Zheng, K., Ding, J., Guo, H., Chen, X., Zhu, T., & Liu, Y. (2023). Ultrasonic radiation enhances percarbonate oxidation for improving anaerobic digestion of waste activated sludge. *Chemical Engineering Journal*, 457, 14–18. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.141178>.
- Wang, Y., Qin, Q., Sun, Y., Qin, C., Wu, C., He, F., & Liu, G. (2024). Nickel/graphene/polyaniline composites prepared by one-step electrodeposition as catalysts for methanol oxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 137(4), 1871–1884. <https://doi.org/10.1007/S11144-024-02621-1>/METRICS.
- Wang, Y., Zou, S., & Cai, W. B. (2015). Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. *Catalysts*, 5(3), 1507–1534. <https://doi.org/10.3390/catal5031507>.
- Watanabe, M., & Motoo, S. (1975). Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60(3), 267–273. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80261-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80261-0).
- Wee, J. H. (2007). Applications of proton exchange membrane fuel cell systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(8), 1720–1738. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2006.01.005>.
- What Factors Impact Graphene Cost?. (2024). Retrieved from: <https://investingnews.com/daily/tech-investing/nanoscience-investing/graphene-investing/graphene-cost/>.
- Whitener, K. E., & Sheehan, P. E. (2014). Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*, 46, 25–34. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2014.04.006>.

- Wick, P., Louw-Gaume, A. E., Kucki, M., Krug, H. F., Kostarelos, K., Fadeel, B., & Bianco, A. (2014). Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7714–7718. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201403335>
- Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., & Olabi, A. G. (2016). Advances in stationary and portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16509–16522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>.
- Wu, J., Gross, A., & Yang, H. (2011). Shape and composition-controlled platinum alloy nanocrystals using carbon monoxide as reducing agent. *Nano Letters*, 11(2), 798–802. <https://doi.org/10.1021/nl104094p>.
- Xu, M. W., Su, Z., Weng, Z. W., Wang, Z. C., & Dong, B. (2010). An approach for synthesizing PtRu/MWCNT nanocomposite for methanol electro-oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 124(1), 785–790. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.061>.
- Yaldagard, M., Jahanshahi, M., & Seghatoleslami, N. (2014). Pt catalysts on PANI coated WC/C nanocomposites for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction in DMFC. *Applied Surface Science*, 317, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.148>.
- Yan, H., Guo, S., Wu, F., Yu, P., Liu, H., Li, Y., & Mao, L. (2018). Carbon atom hybridization matters: Ultrafast humidity response of graphdiyne oxides. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(15), 3922–3926. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201709417>.
- Yang, C., Hu, X., Wang, D., Dai, C., Zhang, L., Jin, H., & Agathopoulos, S. (2006). Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 160(1), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.015>.
- Yavari, F., & Koratkar, N. (2012). Graphene-based chemical sensors. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(13), 1746–1753. https://doi.org/10.1021/JZ300358T/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JZ-2012-00358T_0007.GIF.

- Yıldız, Y., Erken, E., Pamuk, H., Sert, H., & Şen, F. (2016). Monodisperse Pt nanoparticles assembled on reduced graphene oxide: Highly efficient and reusable catalyst for methanol oxidation and dehydrocoupling of dimethylamine-borane (DMAB). *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(6), 5951–5958. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11710>.
- Yıldız, Y., Kuzu, S., Sen, B., Savk, A., Akocak, S., & Sen, F. (2017). Different ligand based monodispersed Pt nanoparticles decorated with rGO as highly active and reusable catalysts for the methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(18), 13061–13069. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.230>.
- Yoo, E., Okada, T., Kizuka, T., & Nakamura, J. (2008) Effect of carbon substrate materials as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180(1), 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.065>.
- Yu, P., Pemberton, M., & Plasse, P. (2005). PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 144(1), 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.067>.
- Zhang, H., Li, J., Huang, X., Duan, X., Yue, R., & Xu, J. (2024). Lamellar polyaniline-modified reduced graphene oxide loaded electron-rich Pd nanoparticles for highly efficient electrooxidation of C2 alcohols. *Fuel*, 369, 1-13. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2024.131781>.
- Zhang, R., Mu, C., Wang, B., Xiang, J., Zhai, K., Xue, T., & Wen, F. (2023). Composites of In/C hexagonal nanorods and graphene nanosheets for high-performance electromagnetic wave absorption. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 30(3), 485–493. <https://doi.org/10.1007/S12613-022-2520-6/METRICS>.
- Zhang, T., Gao, X., Li, J., Xiao, L., Gao, H., Zhao, F., & Ma, H. (2024). Progress on the application of graphene-based composites toward energetic materials: A review. *Defence Technology*, 31, 95–116. <https://doi.org/10.1016/J.DT.2023.01.016>.
- Zhang, Z., Fraser, A., Ye, S., Merle, G., & Barralet, J. (2019). Top-down bottom-up graphene synthesis. *Nano Futures*, 3(4), 195-207. <https://doi.org/10.1088/2399-1984/AB4EFF>

- Zhao, M., Casiraghi, C., & Parvez, K. (2024). Electrochemical exfoliation of 2D materials beyond graphene. *Chemical Society Reviews*, 53(6), 3036–3064. <https://doi.org/10.1039/D3CS00815K>.
- Zhou, F., Zhang, L., Li, J., Wang, Q., Chen, Y., Chen, H., & Wang, J. (2021). Novel engineering of ruthenium-based electrocatalysts for acidic water oxidation: A mini review. *Engineering Reports*, 3(8), 1-22. <https://doi.org/10.1002/ENG2.12437>.
- Zhou, W. J., Zhou, B., Li, W. Z., Zhou, Z. H., Song, S. Q., Sun, G. Q., & Tsiakaras, P. (2004). Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, 126(1–2), 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.009>.
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., & Zhang, H. (2014). Graphene and graphene-based materials for energy storage applications. *Small*, 10(17), 3480–3498. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201303202>.
- Zhu, P., Shen, Y., Dai, L., Yu, Q., Zhang, Z. M., & An, C. (2021). Accelerating anode reaction with electro-oxidation of alcohols over Ru nanoparticles to reduce the potential for water splitting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 14(1), 1452–1459. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C20511/SUPPL_FILE/AM1C_20511_SI_001.PDF.
- Zhu, W. Z., & Deevi, S. C. (2003). A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, 362(1–2), 228–239. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00620-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00620-8).
- Ziari, H., Korayem, A. H., Hajiloo, M., Nakhaei, M., Razmjou, A., & Divandari, H. (2017). Evaluating the effect of amorphous carbon powder on moisture susceptibility and mechanical resistance of asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 152, 182–191. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.06.036>.
- Zou, C., & Zou, C. (2020). Laws of energy development. *New Energy* (3–22) Retrieved from: <https://doi.org/10.1007/978-981-15-2728-9>.

DİZİN

-A-

Akım, xii, xiii, xvi, 50, 75, 80
Alkol yakıt pili, 15

-C-

CVD, xv, 10, 11, 15, 24, 35, 84, 97,
105, 117

-E-

Etanol, xiii, xv, 34, 78, 81, 82

-G-

Grafen, v, xii, xiii, xiv, xv, 4, 8, 9, 10,
11, 14, 15, 20, 21, 22, 23, 35, 36, 38,
51, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 61, 62,
63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 73,
74, 76, 77, 78, 81, 85, 87, 88, 109
Grafen oksit, 14, 22, 36

-K-

Karbon, 4, v, xii, xv, 1, 6, 7, 9, 11, 12,
15, 16, 17
Katalizör, xii, 29, 32, 58, 75

-M-

Metanol, v, xii, xiii, xv, 30, 31, 33, 58,
78, 82
Modifiye Hummers, v, 54

-N-

Nikel, xvi

-O-

Oksidasyon, xii, 50, 59, 85

-P-

Paladyum, xvi

-R-

Raman Analizi, xii, 61, 62, 64

-S-

SEM analizi, 54, 65, 84, 85

-X-

XRD analizi, v, 53, 70, 72, 85, 86, 87

--Y

Yakıt hücresi, 13, 27