



ALKOLDEN YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK YÜKSEK
AKTİVİTEYE VE DAYANIKLILIĞA SAHİP YENİ KARBON – POLİMER DESTEKLİ
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULANABİLİRLİĞİ

Sinan ERİŞ

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Ağustos - 2017

ALKOLDEN YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK YÜKSEK
AKTİVİTEYE VE DAYANIKLILIĞA SAHİP YENİ KARBON – POLİMER DESTEKLİ
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULANABİLİRLİĞİ

Sinan ERİŞ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
Olarak Hazırlanmıştır.

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Ağustos - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Sinan ERİŞ 'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı ‘ ‘ Alkolden yeni nesil enerji kaynağı oluşturabilecek yüksek aktiviteye ve dayanıklılığa sahip yeni karbon – polimer destekli nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulanabilirliği ‘ ‘ başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

17/08/2017

Üye : Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

Üye : Doç. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH

Üye : Doç. Dr. Fatih ŞEN (danışman)

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 11 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN (Danışman)

Sinan ERİŞ

**ALKOLDEN YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK YÜKSEK
AKTİVİTEYE VE DAYANIKLILIĞA SAHİP YENİ KARBON – POLİMER DESTEKLİ
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
UYGULANABİLİRLİĞİ**

Sinan Eriş

Biyokimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2017

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih Şen

ÖZET

Son yüzyılda nüfusun artışı ile enerjiye olan ihtiyaç doğrusal şekilde artmaktadır. Günümüzde enerji fosil kökenli kaynaklardan sağlanmakta ancak fosil kökenli kaynakların yakın süreçte tükeneceği de bilinmektedir. Bilim insanları bu yüzden alternatif enerji kaynağı arayışına girmiştir. Alternatif enerji kaynaklarını su gücü enerjisi, termal güç enerjisi, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve yakıt pilleri olarak sınıflandırmak mümkündür. Alternatif enerji kaynakları içerisinde yer alan yakıt pilleri düşük miktarda yakıtla yüksek enerji üretebilme özelliği ile bilim insanlarının dikkatini çekmiştir. Yakıt pilleriyle ilgili oldukça geniş araştırmalar yapılmakta ve bunların gelecek için uygun bir güç kaynağı olacağı düşünülmektedir. Yakıt pilleri kendi içerisinde kullanılan enerji kaynağına göre adlandırılmakta ve sınıflandırılmaktadır. Yakıt pilleri içerisinde yer alan alkol yakıt pilleri bu tez konusunu oluşturmakta ve anot kısmını geliştirmeye yönelik katalizör sentezini içermektedir.

Bu tez çalışmasında karbon desteği olarak kullanılan grafen oksit (GO) modifiye edilmiş Hummer's metodu ile sentezlendi ve hidrazin hidrat metoduyla indirgenmiş grafen oksite dönüştürüldü (rGO). Daha sonra polimer (PANİ) ile elde edilen indirgenmiş grafen oksit kompozit hale getirildi. Elde edilen destek üzerine PtCl₄ tuzu eklenerek indirgenme işlemi ile nanohibrit bir katalizör hazırlandı ve karakterizasyon işlemleri yapıldı. Sentezlenen nanohibritin morfolojik özelliklerini belirlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve Raman spektroskopisi (RS) teknikleri kullanıldı. Kimyasal özelliklerini belirlemek için ise döngüsel voltametri (DV) ve kararlılık testleri için kronoamperometri (KA) teknikleri kullanıldı. Ayrıca XRD ve TEM'de ölçülen parçacık büyüklüğü 3,9 nm olarak bulundu. DV'de akım yoğunluğu 46,5 mA/cm² olarak ölçüldü ki ticari katalizöre göre yüksek aktivite göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, Platin nanoparçacık, Polianilin, Nanohibrit, Raman Spektroskopisi

**THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF HIGHLY ACTIVE AND DURABLE
NEW CARBON - POLYMERS BASED NANOCOMPOSITES AND THEIR
APPLICABILITY FOR NEW GENERATION ALCOHOL BASED ALTERNATIVE
ENERGY SOURCES**

Sinan Eriş

Biochemistry Division, M.S. Thesis, 2017

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih Şen

SUMMARY

In the last century, the increase in population and the need for energy have been increasing linearly. Today, energy is provided from fossil-based sources, but it is also known that fossil-based resources will be consumed in the near future. This is why scientists are looking for alternative energy sources. Alternative energy sources can be classified as water energy, thermal energy, solar energy, wind energy and fuel cells. Scientists have been attracted by the ability of fuel cells in alternative energy sources to produce high energy with low amount of fuel. There are a lot of researches about fuel cells and it is thought that fuel cells will be a suitable power source for the future. Fuel cells are named and classified according to the energy source used in them. The alcohol fuel cells constitutes this thesis concept and contains catalyst synthesis to develop the anode part.

In this thesis, graphene oxide (GO) which is used as carbon support was synthesized by modified Hummer's method and graphene oxide was converted to a reduced graphene oxide (rGO) by the hydrazine hydrate method. Later PANI and reduced graphene oxide were combined to form nanocomposite. Finally, PtCl₄ salt was added to the support material to perform the reduction and characterization processes. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy (RS) techniques were used to determine the morphological characteristics of the synthesized nanocomposites. Cyclic voltammetry (CV) was used to determine the chemical properties and chronoamperometry (CA) techniques were used for stability tests. As a result, the particle size measured in XRD and TEM was found to be nearly 3.9 nm. In CV, the current density was measured as 46.5 mA / cm² which is much more efficient compared to the commercially available catalysts.

Keywords: Graphene Oxides, Platinum Nanoparticle, Polyaniline, Nanohybride, Raman Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin tüm aşamasında bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni destekleyen ve her konuda yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN'e katkı ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Dumlupınar Üniversitesi Kimya ve Biyokimya bölümlerindeki çalışmalarım da laboratuvarların kullanılmasında ve bilimsel çalışmalarımın artmasın da yardım eden bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca çalışmalarımda desteklerini ve saygısını esirgemeyen Sait BOZKURT, Zeynep DAŞDELEN, Aysun ŞAVK ve Sen Research Group (SRG) üyesi olan tüm yüksek lisans ile lisans öğrencilerine her konuda yaptıkları yardımlar için teşekkür ederim.

TÜBİTAK, 213M448'nolu proje ile tez çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Malzemelerin analizlerinin yapımında katkı sağlayan Dumlupınar Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (İLTEM) ODTÜ Merkez Laboratuvarına ve Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (DUBİT) teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde şüphesiz en büyük katkıları ve emeği olan, Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca maddi ve manevi destek olan, sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli babam Mustafa ERİŞ'e, annem Selma ERİŞ ve kardeşim Sinem ERİŞ'e çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | x |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Yakıt Pilleri | 4 |
| 1.1.1. Yakıt pillerinin tarihi..... | 4 |
| 1.1.2. İlk yakıt pili..... | 5 |
| 1.1.3. İlk yakıt pilinin uygulaması | 6 |
| 1.1.4. Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları | 7 |
| 1.2. Yakıt Pilinin Çeşitleri..... | 8 |
| 1.2.1. Alkali yakıt pili (AYP)..... | 9 |
| 1.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP) | 11 |
| 1.2.3. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)..... | 12 |
| 1.2.4. Proton geçirim membranlı yakıt pili (PEMYP) | 13 |
| 1.2.5. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)..... | 14 |
| 1.2.6. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) | 15 |
| 1.3. Metanol Yakıt Pilinde Katalizör Gereksinimi..... | 17 |
| 1.3.1. Platin metalinin metanol ile elektrokimyasal tepkimeleri..... | 18 |
| 1.3.2. Pt nanokatalizörünün zehirlenmesini önlemek için gerekli yapılar | 19 |
| 1.3.3. Yakıt pili sistemlerinde katalizör gereksinimi | 20 |
| 1.3.4. Geçiş metal nanoparçacıkların sentezi | 21 |
| 1.3.5. Geçiş metallerinin nanokatalizör çalışmaları | 22 |
| 1.4. Grafenin Yapısı | 23 |
| 1.4.1. Grafit oksitten grafen oksite dönüşüm | 25 |
| 1.4.2. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin yapısı | 25 |
| 1.4.3. İndirgenmiş grafen oksit | 26 |
| 1.4.4. Polianilin | 26 |
| 1.5. Yakıt Pillerinde Elektrokimyasal Aktiviteyi Etkileyen Faktörler | 28 |
| 1.6. Bu Çalışmanın Amacı | 29 |

İÇİNDEKİLER(devam)

Sayfa

| | |
|---|----|
| 2. MATERYAL VE METOT | 30 |
| 2.1. Kullanılan Kimyasallar | 30 |
| 2.2. Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi..... | 30 |
| 2.3. Pt(0) Nanopartiküllerin Hazırlanması Ve Kararlaştırılması..... | 31 |
| 2.4. Karbon Ve Polimer Destekli Pt(0) Nanopartiküllerin Genel Sentezi..... | 32 |
| 2.5. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması..... | 33 |
| 2.6. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması. | 34 |
| 2.7. Karakterizasyon Ve Deneysel Çalışmalar İçin Kullanılan Cihazlar | 34 |
| 2.7.1. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)..... | 34 |
| 2.7.2. X-ışını kırınımı (XRD)..... | 36 |
| 2.7.3. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) | 38 |
| 2.7.4. Atomik kuvvet mikroskopisi (AKM)..... | 39 |
| 2.7.5. Raman spektroskopisi (RS)..... | 41 |
| 2.7.6. Döngüsel voltametri (DV)..... | 42 |
| 2.7.7. Kronoamperometri (KA)..... | 44 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA | 46 |
| 3.2. Pt@PANİ, Pt@rGO Ve Pt@rGO-PANİ Nanokatalizörlerin Karakterizasyonları..... | 46 |
| 3.2.1. Nanokatalizörlerin X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi..... | 46 |
| 3.2.2. Nanokatalizörlerin geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi..... | 47 |
| 3.2.3. EELS analizi. | 48 |
| 3.2.4. Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün atomik kuvvet mikroskop (AFM) analizi | 49 |
| 3.2.5. Nanokatalizörlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi | 50 |
| 3.2.6. Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün raman spektroskopisi (RS) analizi..... | 52 |
| 3.2.7. Nanokatalizörlerin DV ve KA ölçümleri | 53 |
| 3.2.8. Pt@rGO-PANİ, nanokatalizörünün tek hücre güç testi | 58 |
| 4. SONUÇ | 59 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ | 61 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 1.1. Konveksiyonal sistemlerde enerji dönüşümü..... | 2 |
| 1.2. Sir William Grove 1839 yılında ki ilk yakıt hücresi..... | 4 |
| 1.3. Sir Anthony Carlisle ve William Nicholson, yakıt hücresi..... | 6 |
| 1.4. Yakıt hücresinin genel çalışma sistemi..... | 7 |
| 1.5. Alkali yakıt pilinin genel gösterimi..... | 11 |
| 1.6. Fosforik asit yakıt pilinin faz diyagramının şematik gösterimi..... | 12 |
| 1.7. Katı oksit yakıt hücresinin genel diyagramı..... | 13 |
| 1.8. Proton geçirim membranlı yakıt pili akış diyagramı..... | 13 |
| 1.9. Erimiş karbonat yakıt pili grafiği..... | 15 |
| 1.10. Doğrudan metanol yakıt hücresinin şematik grafiği..... | 17 |
| 1.11. Pt nanoparçıkların metanol ile vermiş olduğu reaksiyonda zehirlenme olayı..... | 20 |
| 1.12. Geçiş metallerin $T/\Delta H_f$ eğrisi..... | 21 |
| 1.13. Kimyasal indirgenme yöntemiyle nanopartiküllerin sentezleme şeması..... | 22 |
| 1.14. Tanecik büyüklüğü küçüldükçe yüzeydeki atom yüzdesindeki değişimi..... | 22 |
| 1.15. Nanoparçacıkların atom büyüklüğü ile yüzeylerindeki atom yüzdeleri arasındaki ilişki .. | 23 |
| 1.16. Grafenin 3D (üç boyutlu) gösterimi..... | 23 |
| 1.17. Grafitin (3D) üç boyutlu yapısı..... | 24 |
| 1.18. Polianilin genel yapısı..... | 27 |
| 1.19. Polianilin genel yapıları ve yükseltgenme-indirgenme ürünleri..... | 28 |
| 2.1. Grafen oksit sentezinden indirgenmiş grafen oksite geçiş grafiği..... | 31 |
| 2.2. Pt metalinin amin ile kararlaştırma düzeneği..... | 32 |
| 2.3. Hazırlanan katalizörün renk değişiminin gözlemlenmesi..... | 33 |
| 2.4. Hazırlanan katalizlerin kurutulup stoklanması..... | 33 |
| 2.5. Çalışma hücresinin hazırlanması ve elektrotların bağlanması..... | 34 |
| 2.6. XPS’de çekirdek seviyelerinden çıkan elektronların enerjileri..... | 35 |
| 2.7. Kristal fazda gerçekleşen XRD grafiği..... | 37 |
| 2.8. Tipik TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) blok diyagramı..... | 38 |
| 3.1. Pt@PANİ, Pt@rGO ve Pt@rGO-PANİ nanoparçacıklarının XRD spektrumu..... | 46 |
| 3.2. (a) Pt@rGO–PANİ polimer nanokompozitinin TEM görüntüsü, (b) Pt metalinin EELS görüntüsü, (c) Nanokompozitin kırmızı çizgi boyunca EELS çizgi grafiği, (d) parçacık boyutu dağılımı histogramı..... | 48 |

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.3. Elde edilen nanohibritin TEM'den alınan EDX görüntüsü..... | 49 |
| 3.4. (a) AFM den alınan 3D görüntüsü ve b) AFM 'nin yüzeysel görüntüsü. | 49 |
| 3.5. (a) Pt@rGO, (b) Pt@PANİ ve (c) Pt@rGO-PANİ nanokatalizörlerinde Pt' nin 4f XPS spektral pikleri ve 3D görüntüleri..... | 50 |
| 3.6. Pt@rGO-PANİ nanohibrit katalizörünün a) C 1s b) N 1s ve c) O 1s XPS spektrumları. | 51 |
| 3.7. rGO, rGO-PANİ ve Pt @rGO-PANİ nanomalzemelerinin Raman görüntüsü..... | 53 |
| 3.8. (a) Pt@rGO, Pt@PANİ ve Pt@rGO-PANİ'nin 0,5 M H ₂ SO ₄ + 0,5 M CH ₃ OH içerisinde alınan döngüsel voltametri görüntüsü ve (b) 0,5 V potansiyelinde 50 mV/s hızında alınan kronoamperometri görüntüsü. | 55 |
| 3.9. (a) Pt@rGO, (b) Pt@PANİ ve (c) Pt@rGO-PANİ nanohibritlerinin 0.5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ elektrolitinde 0.5 mol L ⁻¹ CH ₃ OH karşı 1-1000 döngüsel voltrametri ölçümleri. Ölçümler 50 mV s ⁻¹ 'de ve 25 °C de alınmıştır..... | 56 |
| 3.10. Pt@rGO-PANİ,nanokompozitinin akım - güç yoğunluk grafikleri..... | 58 |

ÇİZELGELR DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 1.1. Yakıt pillerinin özellikleri ve yakıt türleri..... | 9 |
| 3.1. Hazırlanan katalizörlerin Pt 4f _{7/2} çekirdek bağlanma enerjileri, Verilen değerler eV biriminde verilmiştir..... | 52 |
| 3.2. Hazırlanan Pt@rGO-PANİ ve diğer katalizörlerin parçacık boyutu, CSA, ECSA ve % kullanılabilirlik değerlerinin kıyaslanması artırmaktadır..... | 54 |
| 3.3. Literatürde bulunan bazı karbon veya polimer nanokatalizörler ile nanokompozitin kıyaslanması..... | 57 |



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|-----------|------------------|
| α | Alfa |
| Å | Angstrom |
| β | Beta |
| λ | Dalga boyu |
| μ l | Mikrolitre |
| °C | Santigrat derece |
| θ | Theta |
| % | Yüzde |

Kısaltmalar

Açıklama

| | |
|---------|---|
| nm | Nanometre |
| ml | Mililitre |
| dak. | Dakika |
| G | Gram |
| L | Litre |
| μ L | Mikrolitre |
| kW | Kilowatt |
| rad | Radyan |
| Ea | Aktivasyon enerjisi |
| GO | Grafen oksit |
| rGO | İndirgenmiş grafen oksit |
| PANI | Polianilin |
| PA | 1-Propilamin |
| THF | Tetrahidrofur |
| DMAB | Dimetilaminoboran |
| TEM | Transmisyon elektron mikroskopisi |
| HRTEM | Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi |
| XRD | X-ışını kırınımı |
| AFM | Atomik kuvvet mikroskopisi |
| RS | Raman Spektroskopisi |
| XPS | X-ışını fotoelektron spektroskopisi |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ(devam)

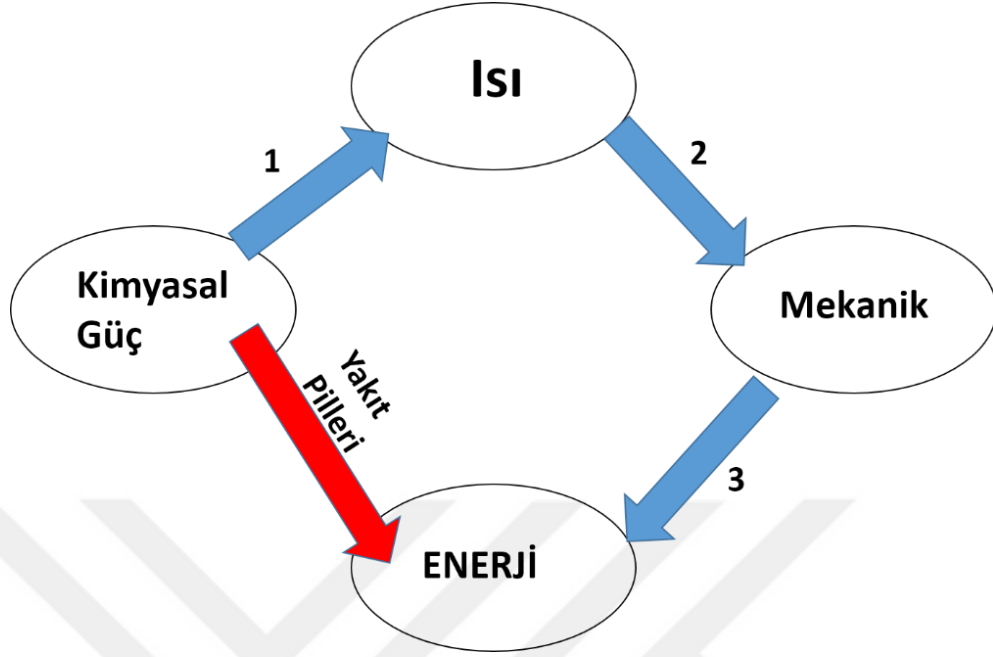
| <u>Kısaltmalar</u> | <u>Açıklama</u> |
|---------------------------|---|
| DV | Döngüsel voltametri |
| KA | Kronoamperometri |
| AYP | Alkali yakıt pili |
| DEYP | Doğrudan etanol yakıt pili |
| DFAYP | Doğrudan formik asit yakıt pili |
| DMYP | Doğrudan metanol yakıt pili |
| EKYP | Eriyik karbonat yakıt pili |
| FAYP | Fosforik asit yakıt pili |
| KOYP | Katı oksit yakıt pili |
| PEMYP | Polimer elektrolit membranlı yakıt pili |

1. GİRİŞ

Hayatımızın temel ihtiyaçlarından biri enerjidir ve enerji olmadan yaşamak mümkün değildir. Genel olarak enerji, iş yapabilme gücü veya ısı transfer etme yeteneğidir ayrıca farklı biçimlerde olabilir (Kutz, 2007):

- Isısal (termal)
- Işık (ışılıtlı)
- Hareket (kinetik)
- Elektriksel
- Kimyasal
- Nükleer enerji
- Yerçekimi

Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez şeklinde iki gruba ayrılabilir. Örneğin, yenilenemez enerji kaynakları petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtları içerir. Yenilemez olan fosil kökenli bu enerji kaynakları yakın gelecekte tükenme olasılığı olan kaynaklardır. Örneğin araştırmalar petrol ve kömürün 50-70 yıl içinde bitirileceğini göstermektedir. Bu nedenle, bilim adamları, alternatif ve ucuza üretilecek, çevre dostu, yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde durmuşlardır. Alternatif enerji kaynakları genel olarak; güneş, rüzgâr, hidroelektrik, biyokütle, jeotermal enerji kaynakları ve yeni bir enerji kaynağı olan yakıt hücreleridir. Yakıt hücrelerine yakıt ve oksidan sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebildikleri için en önemli alternatif enerji cihazlarından bir tanesi olarak dikkat çekmektedir. Yakıt hücreleri, bir anot, bir katot ve yakıt hücresinin iki tarafı arasında yüklerin hareket etmesini sağlayan bir elektrolitten oluşur. Genellikle, yakıt pilleri diğer konvansiyonel güç kaynaklarına kıyasla avantajlıdır (Bagotsky, 1967, 1977 ve 2009).



Şekil 1.1. Konveksiyonel sistemlerde enerji dönüşümü.

Şekil 1.1' de gösterildiği gibi konvansiyonel sistemlerde kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine dönüşmesi için birden fazla adım gereklidir. Genellikle ilk yakıt üretilir ve ısı enerjisi elde etmek için yakılır sonra mekanik enerji üretmek için pistonlara yakılan sıcak hava verilir ve bu mekanik enerji bir alternatör ile elektrik enerjisine dönüştürülür. Alternatif enerji kaynakları içerisinde yer alan yakıt hücrelerinde elektrik tek basamakta gerçekleşir ve elektriğe dönüşüm için ısının ortaya çıkmasına gerek yoktur. Bu nedenle ısıyı oluşturmak ve dönüştürmek için ek dönüşüm araçlarına gerek görülmemektedir. Yakıt hücrelerinden % 100 verim alınmasına rağmen, uygulamada mevcut teknoloji ile % 50 veya daha fazla verimlilik gözlemlenir (Gokagac, 1994). Alkol yakıt pillerinin avantajlı olmasının nedenlerini sıralayacak olursak;

- Çoğu yakıt hücresi, bakım bölümünde çok az veya hiç bakım sorunu yaşamamaktadır, çünkü sistemde hareketli kısımlar az veya hiç yoktur (Zhao, 2007).
- Benzin, dizel ve LPG gibi yakıtların yanması sırasında büyük miktarda sülfür dioksit (SO₂), azot oksit (NO_x) ve karbon dioksit (CO₂) gibi zehirli gazlar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca yanma tamamlanmazsa, CO, is ve çeşitli hidrokarbonlar (karbon parçacıkları) gibi kirleticiler ortaya çıkmaktadır. Bu kirleticiler bazı çevresel etkilere neden olmaktadır (sera etkisi, asit yağmuru, sis). Yakıt pillerinin de yanma olayı olmadığı için reaksiyon sonunda sadece H₂O ortaya çıkmaktadır. Kullanılmayan yakıtlar ve oksitleyiciler tekrar dolaşıma sokulabilir ve elektrolitler tamamen boşaltılır veya egzoz sistemlerinden izole edilebilir. (Gokagac, 1994).

- Güç sistemlerinin performansı genellikle birim başına güç hacmi ve birim ağırlık başına güç ile tanımlanır. Yakıt pilleri ise normal bataryalara göre daha yüksek performans ve yüksek güç depolama kapasitesine sahiptir (Davytayan, 1947).
- Yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlara kıyasla sessiz elektrik üretimi sağlarlar, çünkü bu hücrelerde hareketli parçalar yoktur. Üstelik yakıt pilleri saptanabilir en düşük ısı kaybını en aza indirgerler. Bu özellikleri ile askeri ve iletişim uygulamalarında büyük avantajlar sağlarlar (Hoogers, 2003).

Yakıt pillerinin yukarıda bahsedilen özelliklerine rağmen bazı problemler mevcuttur. Ana problemler den biri oksidatif kaynağın parçalanması sırasında yüzeye tutunması ve yüzeye tutunan oksitler organik ara maddelerin oluşmasını tetiklemektedir. Bu yüzden katalizör zehirlenmesi olmakta ve aktivite düşmektedir. Çok az miktarda -RO (Realitif oksijen türleri) varlığı bile elektrot yüzeyini zehirlemekte ve enerji verimini düşürmektedir. Ayrıca reaksiyon sırasında ortaya karbon monoksitini (CO) çıkmakta ve boğucu bir gaz olan CO 'in etkisini azaltmak için ilk planan tasarım yakıt hücresinin sıcaklığını yükseltmektir. Ancak PEMYP de Nafion membran kullanıldığında bu sıcaklık 80 °C ile kısıtlıdır. İkinci plan ise H₂ - CO karışımları için CO'ye karşı aktivite göstermeyen ama yakıt hücresinin çalışma koşullarında iyi sonuçlar veren yeni destekli ve/veya desteksiz katalizörler geliştirmektir (Sen, 2017,2008 ve 2011). Son yüzyılda bilim insanları alaşımlar, polimerler ve karbon yapılar geliştirmeye çalışmışlar ama hala ideal bir yapı bulunamamıştır. Bunun için yeni yapılan çalışmalarda polimer-karbon bileşimli materyaller tercih edilmekte ve alkol yükseltgenmesinde sonuçlar gözlenmektedir. Polimer-karbon nanohibrit katalizörler CO etkinliğini azaltmak için iyi bir çözüm görülmekte ve nano boyutta üretilen nanohibritlerin reaksiyon kinetiğinde önemli rolleri olduğu da artık bilinmektedir. Ayrıca nanoteknolojinin gelişmesi sayesinde yakıt pillerindeki katalizör sorunu çözülmeye çalışılmaktadır. Bu amaçla tez kapsamında metanolün aktivite hızının artırılması için; oda sıcaklığında ara ürünlerin oluşmasına de engel olabilecek, aktivitesi yüksek anot katalizörleri geliştirmek, maliyeti düşük alkol yakıt pili prototipi ortaya koymaktır. Bu amaçla da çözelti içinde indirgenen platin metali platin nanopartiküllere dönüştürülerek ve polimer-karbon hibriti üzerine desteklenmiştir. Geliştirme aşamasındaki katalizörlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılarak, elde edilen katalizörlerin kendi içerisinde kıyaslamaları incelenmiştir.

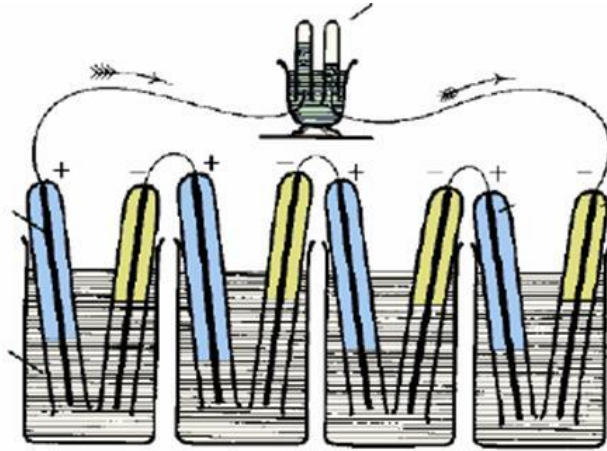
1.1. Yakıt Pilleri

Yakıt hücreleri, reaktantların kimyasal enerjisini (yakıt ve oksidant) doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmek için kullanılır. Bu, Carnot çevriminin dayattığı sınırlamaları atlatır ve yakıt hücrelerini ısı motorlarından daha verimli hale getirir (Uchida, 2002; Waszczuk, 2002). Ayrıca elektrik enerjisinde % 40-50 ve toplam enerjide % 80-85 enerji verimliliği sağlar (Qingfeng, 2000). Yakıt hücrelerinin bir avantajı ise istenmeyen gazlar ve parçacıkların oluştuğu yan ürünlerin oluşumu minimum seviyededir (Han, 2007).

Yakıt hücresi, bir anot (yakıtın okside olduğu), bir katot (oksidanın indirildiği) ve iki elektrod arasında bulunan bir elektrolitten oluşur. Elektrokimyasal tepkimeler elektrodalarda ne kadar hızlı olursa, yakıt hücresinin akım çıkışı o kadar yüksek olur (Liu, 2007) bu da katalizör seçiminin yakıt hücresi tasarımı için çok önemli bir kriteri haline gelir. Özel ihtiyaçları karşılamak için çeşitli yakıt pilleri geliştirilmiştir.

1.1.1. Yakıt pillerinin tarihi

Yakıt pillerin ortaya çıkışı 19. yüzyılın sonlarına doğru olmuştur. Uygulamalı olarak ilk yakıt pili denemesi uzay programı için 1960'larda Apollo gemisi için yapılmıştır. 21.yy'da da teknolojik projelerde yakıt pillerinin kullanımı büyük önem kazanmıştır. İlk yakıt pilinin babası sayılan Sir William Grove 1839 (Grove, 1839) yılında ilk defa sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrodan oluşmuş hücrede suyun hidrolizi ile H_2/O_2 üretmeyi başarmış ve ortamdaki elektronları alarak elektrik elde etmiştir. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemi seri bağlayarak daha yüksek elektrik üretmeyi başarmıştır.



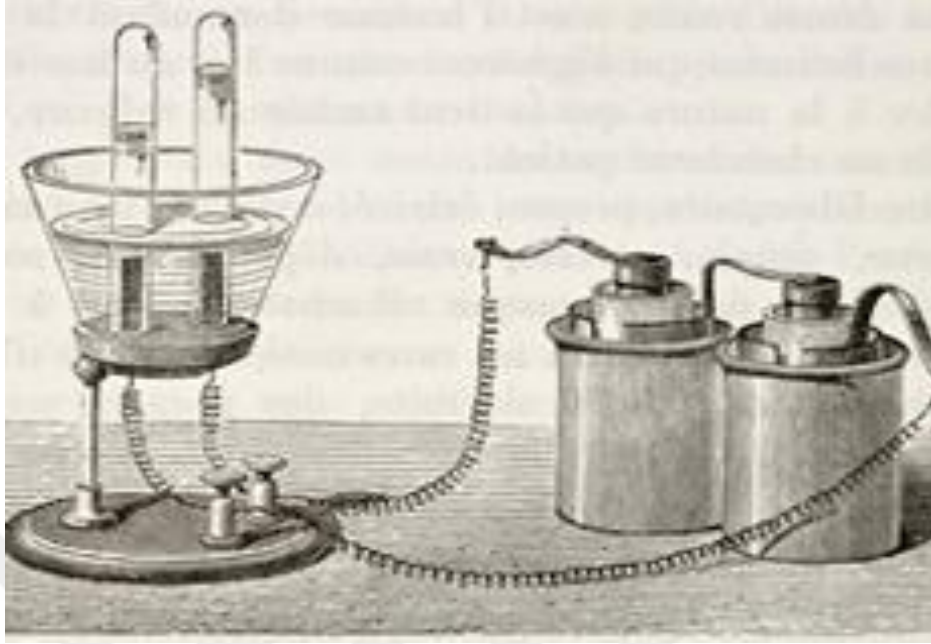
Şekil 1.2. Sir William Grove 1839 yılında ki ilk yakıt hücresi.

1889'da Charles Langer ve Ludwing Mond (Langer ve Mond, 1889) tarafından yakıt pilleri terimi ilk olarak Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya çıkarılmıştır. Longe ve Mond oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanmış ve 1 watt güç üreten bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. Wilhwm Oswald, 1894'de hidrojenle çalışan bir elektrokimyasal hücre yapmıştır. Francis T. Bacon 1932'de ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952'de Bacon ve arkadaşları birden fazla yakıt hücresini seri bağlayarak 5 kW'lık güç üreten bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. Aynı yılın sonlarında Harry Karl İhring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör geliştirmiştir. Bu buluş sayesinde yakıt hücreleri günümüzde kullanılan fosil yakıtlara (benzin, dizel ve gaz) alternatif bir kaynak olarak gözükmemektedir.

NASA yakıt pillerine 1960'lı yıllarda oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. NASA yakıt hücrelerinin hafif olmaları, yan ürün olarak su üretmeleri ve hareketli parça içermemelerinden dolayı uzay uygulamalarında kullanmaya başlamıştır. Bu düşünce ile yakıt hücreleri ilk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen PEMYP ile yapılmıştır. General Motor yakıt hücresiyle "Elektrovan" adlı çalışan bir araç geliştirmişti ve 1970'li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamıştır. Bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur.

1.1.2. İlk yakıt pili

İngiliz bilim adamları Sir Anthony Carlisle ve William Nicholson, yakıt hücresinden önce elektriği kullanarak suyun hidrojen ve oksijene (su elektrolizi) ayrıştığını keşfetti. Her iki bilim adamı bir çift iletken telin bir ucunu akünün elektrodlarını bağlarken, diğer elektrotların uçlarına hidrojen ve oksijen gazı (sudan) biriktirmek için sulu solüsyonu yerleştirdi. Bu şekilde bir elektrik bağlantısı oluşturdu ve "Yakıt hücresi" terimi daha sonra Ludwig Mond ve Charles Langer' tarafından 1889'da verildi. İlk pratik cihaz da hava ve endüstriyel kömür gazı kullanıldı (Brankovic vd., 2002).



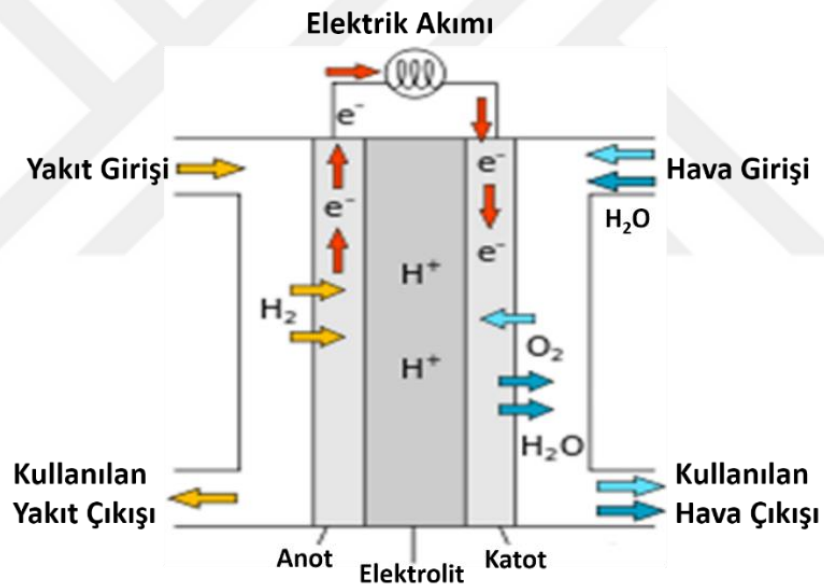
Şekil 1.3. Sir Anthony Carlisle ve William Nicholson, yakıt hücresi.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853 - 1932) ve yanında birkaç uzmanla birlikte yakıt pilinin; elektrotlara, elektrolite, oksitleyici ve indirgeyici ajanlara, anyon ve katyonlara bağlı olduğunu buldu. Bu şekilde yakıt pillerini 6 grupta topladı (Zhou vd., 2004). Ayrıca yakıtların "Yüksek Sıcaklıklı Yanma" veya "Düşük Sıcaklık Elektrokimyasal Oksidasyonu" nun kesin avantajlarını gösteren temel termodinamik denklemleri yazdı. Francis Thomas Bacon 1932'de ilk başarılı yakıt hücresini geliştirdi; Saf $O_2 - H_2$ ve alkalın katalizör çözeltisinde nikel metal elektrotlar yardımıyla deneyini gerçekleştirdi (Brankovic vd., 2002).

1.1.3. İlk yakıt pilinin uygulaması

1954'te Londra'daki bir sergide Bacon, 150 W üreten altı hücreli bir pil gösterdi; 15 bar ve 200 °C'de çalışan, çapları 13 cm olan elektrotlara sahipti. 1956'da, Bacon ve ekibi 14 kişilik 40 hücreli daha büyük bir pil geliştirmeye başladı. Bu deney sonucunda istenildiği gibi bir pil boyutunun oluşturulabileceğini söyledi. İngiltere'de Ulusal Araştırma Geliştirme Şirketi ile üç yıl sonra 6 kW'lık yakıt pili hücresini tamamlandı (Kadırgan vd., 2009). Bu yakıt hücresi bir forkliftin gücünü artırmak için kullanıldı ve bu deney sonucuyla son yıllarda yakıt pilinin araştırılmasında artış meydana geldi. Özellikle sabit elektrik üretimi için otomobillerde düşünölmeye başlandı. Yakıt pillerinin enerjisi; yüke, yakıt pili türüne ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişmekte ve tekli bir hücrenin potansiyeli 0.5 V ila 1.0 V arasındadır. Yeterince yüksek voltaj elde etmek için tekli hücrelerin sayısı çoğunlukla seri halde bağlanmaktadır.

Yakıt pilleri genel olarak yakıt olarak kullanılan sıvıdaki hidrojeni havadaki oksijenle birleştirerek elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Genel olarak yakıt pilleri 3 kısımdan oluşur. Yükseltgenmenin olduğu anot, indirgenmenin olduğu katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten meydana gelmektedir. Yakıt hücrelerinde ilk olarak protonlar katotta oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın tipine göre su buharı ve/veya CO₂ yapısını alır. Yakıt pilinin sıcaklığı 150 °C 'nin altında ise “düşük sıcaklıklı yakıt pili”, 500-1000 °C arasında ise “yüksek sıcaklıklı yakıt pili” olarak adlandırılmaktadır. Yakıt hücresinin bileşenleri Şekil.1.2’de gösterilmektedir. Yakıt hücresi söylendiğinde, bataryalar akümülatör veya piller aklı gelmektedir. Her ikisi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirmesine rağmen akümülatörde ve bataryalarda, kimyasal enerji depolanmış şekildeyken yakıt hücresinde ise yakıt verildiği sürece elektrik üretilebilir (Henrique vd., 2007).



Şekil 1.4. Yakıt hücresinin genel çalışma sistemi.

1.1.4. Yakıt pillerinin avantajları ve dezavantajları

Yakıt pillerinde enerji dönüşümü sırasında CO_x, SO_x ve NO_x gibi yanmamış hidrokarbonlar, kirlenici diğer maddeler oluşmaz ama oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot atıkları ve/veya hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal önlemlerin uygulandığı bu zamanda bu sistemin çevre dostu olması alternatif enerji kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıkla çalışan yakıt pillerinde elektrik üretimi

Yapılırken yan ürün olarak oluşan ısı da çıkmaktadır ki bu atık ısı geri kazanılabilir ve buhar santrallerinde kullanılabilir. Yakıt pillerinde hareketli aksam bulunmadığı için gürültü kirliliği oluşturmamaktadır. Yakıt pillerinde kullanılan yakıtın biyo kütlede rahatça elde edilebilmesi sayesinde yakıt zenginliği sunmaktadır. Yakıt pilleri hareketli bir aksam bulundurmadığı için uygulamada kolaylık sağlar. Katı atık ve gürültü problemi yoktur. Düşük miktarda kullanılan yakıt ile güç yoğunluğu yüksektir. Yakıt pilleri düşük sıcaklık veya yüksek sıcaklık da çalışabildiği gibi düşük ve/veya yüksek basınçta da çalışabilir (Holland vd., 2001; Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003). Yakıt pillerinin bazı dezavantajları da mevcuttur. Yakıt hücrelerinin oluşturulması ve kullanılması ileri teknoloji gerektirir. Ayrıca pahalı bir sistemdir ve yakıt olarak kullanılan -H kaynaklı yapıların reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan CO, katalizörü zehirlemektedir. Bu problem henüz tamamen çözülmemiştir. Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi içinde uzun zamana ihtiyaç vardır (Çetinkaya ve ark. 2002). Yakıt hücrelerinin bazı dezavantajları bulunsun da, avantajları daha çoktur. Bu özellikleri sayesinde bilim insanlarının dikkatini çekmiştir.

1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılabilir. Genel olarak yüksek, orta ve düşük sıcaklık ile çalışan sistemler veya basınç miktarına göre sınıflandırma yapılırsa yüksek, orta ve düşük (atmosferik) basınçta çalışan sistemler olarak sınıflandırmak mümkündür. Ayrıca yakıt hücreleri kullandıkları oksidanlar ve/veya yakıtlar ile ayırt edilebilir. Pratik nedenlerle yakıt hücresi sistemleri sadece kullanılan elektrolit türüne göre ayrılabilir. Yayınlarda şu isimler ve kısaltmalar sıklıkla kullanılmaktadır: Alkalın yakıt pili (AYP), Proton değişim membranlı yakıt pili (PEMYP), Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP), Fosforik asit yakıt pili (FAYP), Erimiş karbonat yakıt pili (ECYP) ve Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) (Coutanceau vd., 2008) Tablo.1.1’de bu sınıflandırma genel olarak göstermektedir.

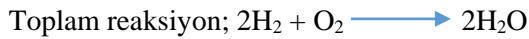
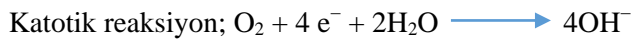
Çizelge 1.1. Yakıt pillerinin özellikleri ve yakıt türleri.

| | Fosforik Asit Yakıt Pili | Katı Oksit Yakıt Pili | Erimiş Karbonat Yakıt Pili | Polimer Elektrolit Yakıt Pili | Alkali Yakıt Pili |
|--------------------------------|---|--|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Elektrolit | Fosforik Asit | Çinko Üzerine Tutturulmuş Yittria (YSZ) | Karbonat | Polimer İyon Değişim Filmi | Potasyum Hidroksit |
| Elektrolitteki Taşıyıcı | H ⁺ | O ₂ ⁻² | CO ₃ ⁻² | H ⁺ | OH ⁻ |
| Hücre Mamteriyali | Karbon | Seramik vb. | Ni, Paslanmaz Çelik vb. | Karbon | Karbon |
| Güç Yoğunluğu (W/kg) | 120-180 | 15-20 | 30-40 | 350-1500 | 35-105 |
| Yakıt Türü | H ₂ , Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar | H ₂ , Hidrokarbonlar | H ₂ , Hidrokarbonlar | H ₂ , Hidrokarbonlar | H ₂ |
| Sıcaklık | 200 °C | 1000 °C | 600-700 °C | 80 °C | 80 °C |
| Güç Üretim Verimi | % 37-42 | % 60-70 | % 45-60 | % 60 | % 42-73 |
| Uygulama Alanları | Ticari Uyg. (Oteller, Hastahaneler vb) | Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri | Elektrik Santralleri | Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler | Uzay Çalışmaları |

1.2.1. Alkali yakıt pili (AYP)

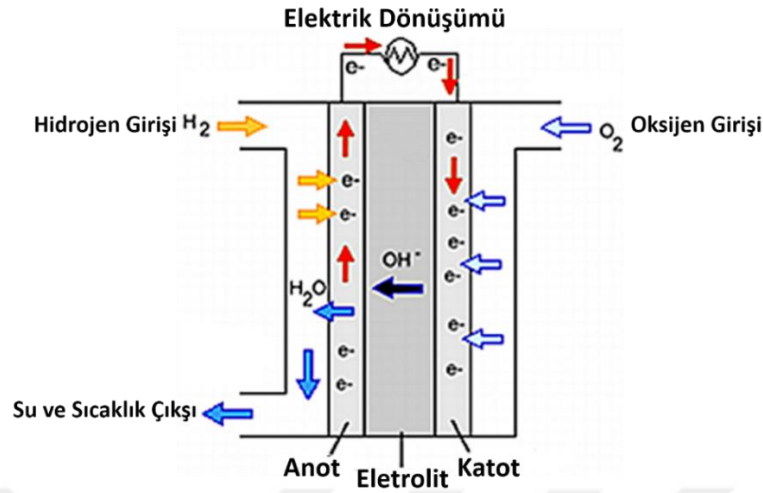
AYP 'ler, pratik uygulamaları olan ilk yakıt hücreleridir (Rasch vd., 1991). PEMYP 'lerde olduğu gibi AYP'ler de yakıt olarak hidrojen ve oksijen kullanır. Düşük sıcaklıklarda (~ 100 °C) 'da çalışabilir (Stoekert vd., 1991). Alkali yakıt pilinin PEMYP'den farkı elektrolit olarak KOH olan alkalın bir ortamda kullanılmasıdır (Rasch vd., 1991). Bir AYP 'nin mekanizması, katotta üretilen OH⁻ iyonlarını, anoda göç ederken H₂O - O₂ ile reaksiyona girerek ürün olarak ısı ve tekrar su oluşumu ortaya çıkar. Elektronlar daha sonra katodun dışına doğru hareket ederken suyun bir kısmı katottaki oksijen ile reaksiyona girerek işlemi sürdürmek için

OH⁻ üretir. Bu işlem yakıt olduğu sürece devam eder (Şekil.1.5.). AYP 'lerin PEMYP 'lere kıyasla, hem anot hem de katotta daha hızlı kinetik reaksiyon vermesinin nedeni ise, katalizör malzemelerinin platin grup metalleri (PGM'ler) ile sınırlı olmaması ve birçok metal gruplarının kullanılabilir olmasıdır (Cao vd., 2007). AYP 'ler de elektrolit dolaşımını durdurmak veya başlatmak mümkündür (Rasch vd., 1991).



Bir alkalın ortamda çalışan DMYP 'lerde, katottaki su tüketimi, asit elektrolitlerinde oluşan akış sorununu azaltır (Dinh vd., 2000). Bu nedenle alkol yakıt hücreleri (DAYP'ler) için, alkol oksidasyonu sırasında alkolün katottan çapraz geçişi zor olmaktadır. Bu zor durumdan dolayı katalizör korozyonu meydana gelmekte ve daha düşük alkali solisyonları tercih edilmek zorunda kalınmaktadır. Ayrıca AYP'lerinde saf hidrojenin kullanılması en büyük sorununu oluşturmaktadır.

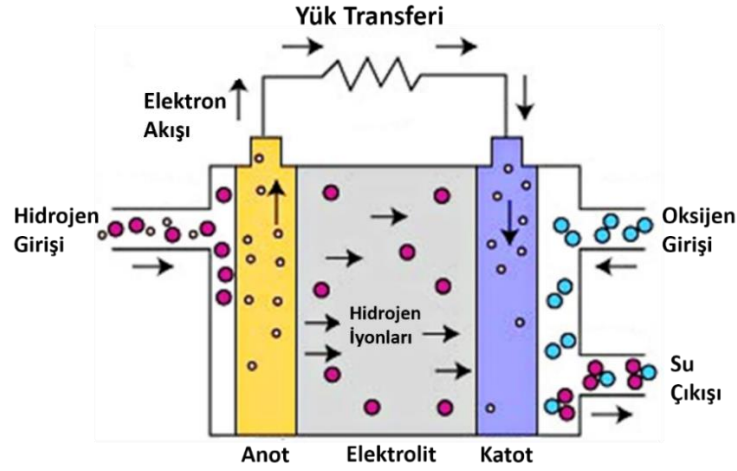
AYP 'lerin dezavantajı ise elektrolitin (alkali ortam) oksijen kaynağında CO₂ safsızlıklarıyla gaz haline gelebilmesidir. Bu nedenle metanol oksidasyon çalışmaları esas olarak H₂SO₄ içinde gerçekleştirilmektedir (Batista vd., 2004). Karbonasyon, elektrolit iletkenliğini, oksijen çözünürlüğünü ve elektrot aktivitesini azaltır ayrıca elektrodun gözeneklerini bloke edebilir (Rasch vd., 1991). Bu nedenlerden dolayı, KOH yerine daha yüksek iyonik iletkenliğine ve K₂CO₃'ün daha yüksek çözünürlüklü ürününe bağlı olarak NaOH tercih edilir (Püeth vd., 1990).



Şekil 1.5. Alkali yakıt pilinin genel gösterimi.

1.2.2. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

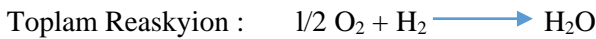
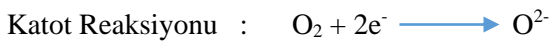
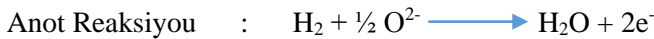
PAYP, sabit güç uygulamaları için ticari etkinliği ve güvenilirliği nedeniyle çok başarılı olan bir yakıt pildir (Kossmehl, 1992; Bazaarvi vd., 1994). 1992, PAYP 'ler orta sıcaklıkta (150 ila 200 °C) çalışan yakıt hücreleri olarak kabul edilmektedir. PAYP 'lerin daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilmeleri, PEMYP 'lerdeki CO zehirlenmesine karşı daha dirençli olmasını sağlar (Aeryach vd., 1994). Sıcaklık aralığı, hücrenin yapısını etkilemeksizin iyi elektrolit iletkenliği sağlamak için tercih edilmektedir (Plieth vd., 1992). Elektrolit olarak % 85-95 (hacimce) fosforik asitten oluşur. Bu yüksek derişimler de, H₃PO₄ gözenekli bir matriste tutturula bilen ve iyi elektrolit özelliklere sahip bir çözeltilerdir (Watanabe vd., 2002). Matris tipik olarak PTFE, SiC'yi ve H₃PO₄'ü içerir. Yakın zamanda, tipik SiC içeren matrisin bir BPO⁴-H₃PO₄ PTFE matrisi ile değiştirilmesi sonucunda çalışma sıcaklığının 150 - 200 °C'den 250 °C'ye yükselttiği bulunmuştur (Kossmehl vd., 1992).



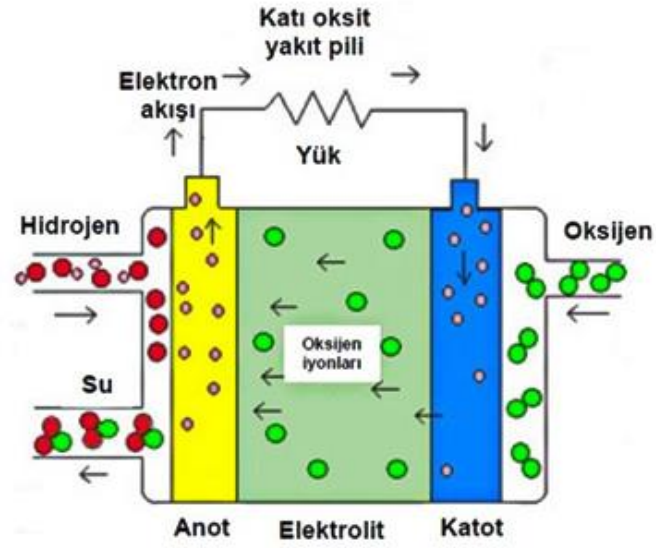
Şekil 1.6. Fosforik asit yakıt pilinin faz diyagramının şematik gösterimi.

1.2.3. Katı oksit yakıt pilleri (KOYP)

KOYP 'ler, elektrolit gibi davranan iletken bir katı- oksit seramik malzeme içerir (Kunimura vd., 1990). Yakıtın bir KOYP içerisinde oksitlenmesi aşağıdaki araçlarla gerçekleşir (Şekil.1.7). Katota katılan oksijen, O^{2-} iyonlarına indirgenir. O^{2-} iyonlar katı elektrolitten anotta geçerek yakıttaki hidrojen ve CO 'yi oksitleyerek H_2O ile CO_2 oluştururlar. Anotta serbest bırakılan elektronlar, harici bir devre vasıtasıyla katota giderek daha fazla oksijen azalması meydana getirir.



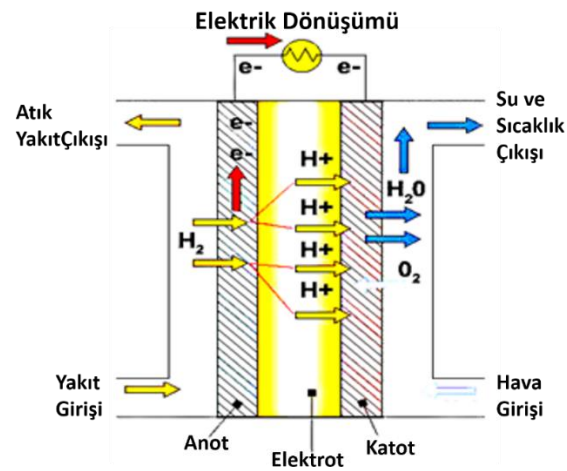
KOYP 'ler, geleneksel olarak 900-1000 °C çalışma sıcaklığına sahip yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleridir (Waszczuk vd., 2002). En popüler KOYP elektroliti; iyonik iletkenliği, kimyasal kararlılığı ve mekanik mukavemeti nedeniyle Y_2O_3 katkılı ZrO_2 'dir (Nakoyama vd., 1990). Yüksek çalışma sıcaklıklarına bağlı olarak, KOYP 'ler hidrojen ve CO'e ek olarak soy metal katalizörleri, doğal yakıtları ve biyoyakıtları oksitliye bilme yeteneğine sahiptir (Rice vd., 2002). Bununla birlikte, doğal yakıtların arıtılması, karbon ve kükürt bileşikleriyle anot katalizörünün zehirlenmesine neden olabilir, bu tür zehirlenmeyi sınırlandırmak için alternatif işlem koşulları veya elektrot malzeme araştırmaları yapılmaktadır. KOYP'lerin yüksek çalışma sıcaklıklarından dolayı kullanılacak hücre malzemeleri sınırlıdır. Bu yüzden sürmekte olan araştırmaların büyük bir kısmı daha düşük sıcaklıklarda çalışacak KOYP 'lerin geliştirilmesine yöneliktir (Watanabe, 1973,1975, 1987 ve 1999).



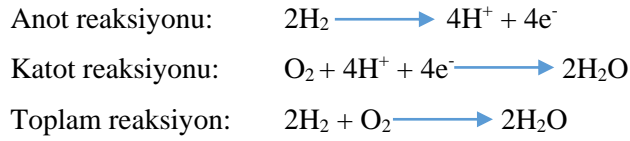
Şekil 1.7. Katı oksit yakıt hücresinin genel diyagramı (Watanabe, 1973).

1.2.4. Proton geçirim membranlı yakıt pili (PEMYP)

Bir PEMYP'de, ilk olarak hidrojen, protonları ve elektronları oluşturmak için anoda doğru hareket eder. Protonlar daha sonra zardan geçerler ve su üretmek için katotta oksijen ile reaksiyona girerler. Bu sırada ortaya çıkan elektronlar katoda harici bir devre üzerinden geçerler (Şekil 1.8). PEMYP, genel olarak proton değişim membranı (PEM) bir perfloro-sülfonik asit zarı gibi davranır. Örneğin, katoda protonları iletme için Nafion - katı bir elektrot gibi davranır (William, 2002; Orozco vd., 2000).



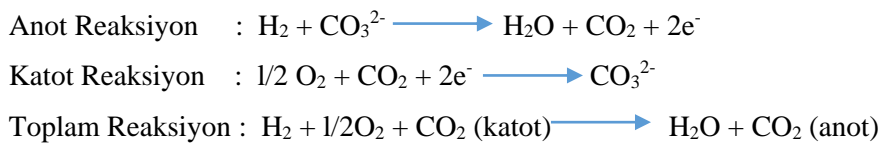
Şekil 1.8. Proton geçirim membranlı yakıt pili akış diyagramı.



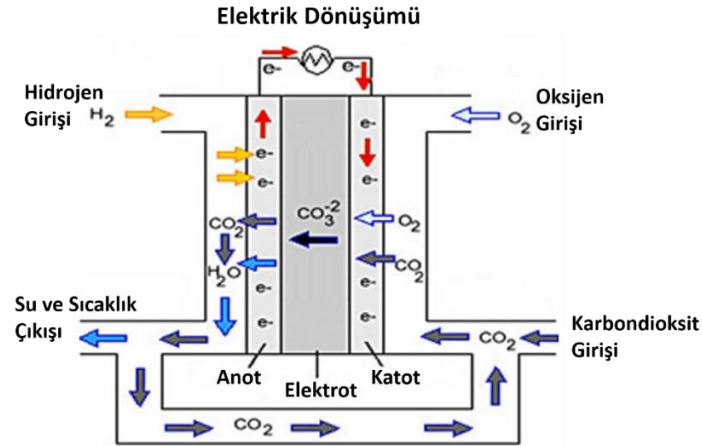
PEM'in protonları verimli bir şekilde iletmesi için hidratlama işlemine tabi tutulur ve bu nedenle genellikle 60-100 °C arasında ısıl işlem uygulanır (Antolini vd., 2007). 100 °C'in üstünde membranın su içeriği azalır ve direnci belirgin bir şekilde artar (Zhao vd., 2002). Bununla birlikte, düşük çalışma sıcaklıkları, iletkenlik, su yönetimi, yavaş oksijen azaltıcı kinetiği ve kirlilikler (CO ve kükürt) için düşük toleransa, soğutma ve ısı geri kazanımına ilişkin sorunlar ortaya çıkmaktadır (Zubraegel vd., 1995). Bu nedenle Nafion'dan daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen PEMYP'ler daha çok araştırma konusu olmuştur. Fosforik asit ilaveli polibenzimidazol (PBI) zar, orta sıcaklık (150-200 °C) PEMYP uygulamaları için çok umut verici bir alternatiftir olarak gözükmektedir. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), PEMYP'lerden, metanol ve oksijenin reaktan olduğu bakımından farklılıklar gösterir. DMYP'lerde metanol, buhar formunda veya 2 ila 5 M sulu bir solüsyonda eklenir, böylece ön buharlaştırmaya gerek kalmaz. Ama metanolün katottan anota geçişi sırasında sorunlar ortaya çıkabilir.

1.2.5. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

EKYP'ler, karbonat elektrolitin erimiş halde (600 - 700 °C) olduğu sıcaklıklarda çalışan, yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleridir (Shi vd., 1995). Elektrolite, LiAlO₂ gibi gözenekli bir katı emdirme işlemi yapılarak kullanılır. EKYP'lerde CO₂ ile oksijen katot da indirgenir ve CO₃²⁻ iyonlarını meydana getirir. Bu iyonlar, elektron, CO₂ ve H₂O üretmek için hidrojenle anotta tekrar tepkimeye girerler. Elektronlar, harici bir devre vasıtasıyla katoda hareket ettirilir ve oluşan CO₂ tekrar kullanılmak üzere katot kısma geri yönlendirilir (Şekil 1.9).



Daha önce anlattığımız düşük ve orta sıcaklıktaki yakıt hücrelerinin aksine, EKYP'ler, hidrokarbon yakıtlarından hidrojen elde etmek için harici bir dönüşüm ve/veya CO ekleme işlemi gerektirmez. Bunun yerine, yakıtlar yakıt hücresi içerisinde hidrojen ve CO'ye dönüştürülür (Stoeckert vd., 1991). EKYP'lerin bir diğer avantajı ise platin elektrotlar veya katalizörlerin gerekli olmadığıdır. Bunun yerine, nikel yapılı anotlar ve katotlar kullanılmaktadır.



Şekil 1.9. Erimiş karbonat yakıt pili grafiği.

1.2.6. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP)

Metanol yakıt pilin de meydana gelen metanol elektrokoksidasyon kinetiği ilk defa 1922'de E. Muller tarafından araştırılmıştır (Apanel, 2004). 1951'de iki bilim adamı Kordesch ve Marko, bu sisteme dayalı ilk yakıt hücrelerini geliştirmiştir (Kordesch, 1996). Endüstriyel DMYP gelişimi yaklaşık 10 yıl sonra Ciprois ve arkadaşları tarafından askeri teknolojiler için 100 W'lık bir cihazın geliştirilmesi ile başladı. (Ciprois, 1967). Metanol elektrokoksidasyonunu sağlayan katalizörlerinin detaylı yapılanması, 1960'lar ve 1970'lerde, Shell (Williams, 1966) ve General Electric endüstriyel laboratuvarlarda yapılan çalışmalarla sağlandı. 1960'ların başında NASA ve General Electric, İkizler ve Apollo uzay kapsülleri için yakıt hücresi tabanlı elektrik güç sistemini ürettikten sonra ABD Savunma Bakanlığı ve Savunma Gelişmiş Araştırma Projeleri Ajansı (DARPA) Dr. Lawrence H. Dubois ile birlikte yakıt olarak metanol, etanol vb kullanacak sıvı hidrokarbonla çalışan bir yakıt hücresini geliştirilmişlerdir. Dr. Dubois'ın böyle bir yakıt hücresi geliştirmek için Dr. Surya Prakash ve Nobel ödüllü Dr. George A. Olah'ı (ikisi de Güney Kaliforniya Üniversitesi (USC) Loker Hidrokarbon Enstitüsü'nden) çağırılmıştır. DMYP'ler, proton geçirimli yakıt hücrelerinin bir alt kategorisidir ve oksitleyici olarak metanol kullanılır. DMYP'nin son 40 yılda doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYP'ler), diğer yakıt pillerine kıyasla çekici güç kaynakları olarak araştırılmakta ve kabul edilmektedir; çünkü DMYP, diğer yakıt pillerine göre birçok avantaja sahiptir. Bunlar sıralanacak olursa;

a) Metanol, kömür, doğal gazdan gibi biyokütleden kolayca temin edilir ve diğer alkollere göre daha ucuzdur.

b) Metanol, asidik elektrolit de formik asit ve formaldehitten daha düşük aktiviteye sahip olmasına rağmen (Schlatter, 1963; Vielstich, 1970), birim kütle başına potansiyel olarak daha yüksek enerji içeriğinden dolayı dikkat çekicidir (Liebhavskky ve Cairns, 1968; Cathro ve Weeks, 1971).

c) İçten yanmalı motorlara kıyasla yakıt hücrelerinin yüksek verimlilikleri, daha çevreye uyumlu bir güç kaynağı olarak gözükmektedir. Ayrıca alkol içinde S_x ve N_2 gibi katkı maddelerinin bulunmaması, SO_2 ve NO_x gibi gazların oluşmayacağı anlamına gelir. Bu durum metanolü sentetik herhangi bir petrol ürününden daha dikkat çekici yapar.

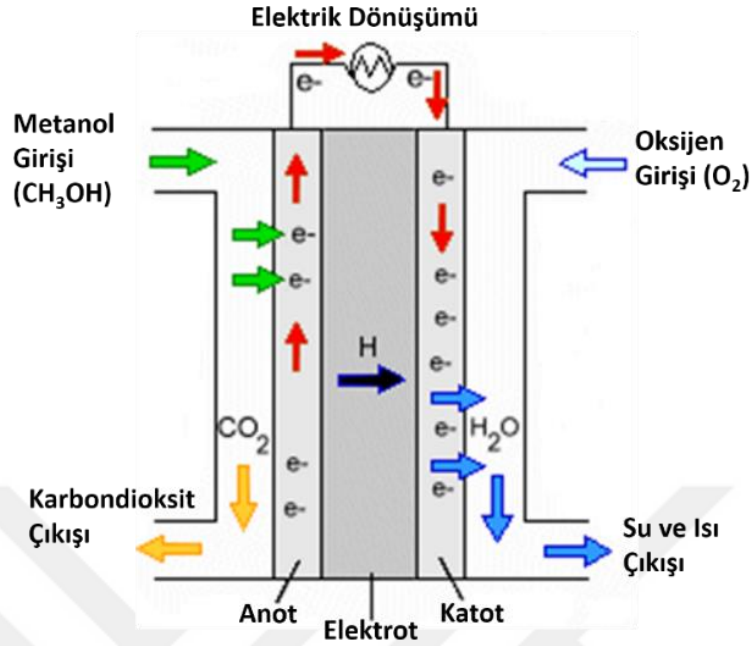
d) Metanol oda koşullarında sıvı haldedir, bu nedenle gazlı yakıtlara kıyasla depolanması ve taşınması daha kolaydır ve sulu ortamda çözünebilir, bu da geniş bir solvent yelpazesine izin verir.

e) DMYP, içten yanmalı motor veya konvansiyonel akümülatörler ile karşılaştırıldığında nispeten düşük ağırlıktadır. Bir otomobil motoruna kıyasla çok daha küçük kalır (Mcnicol, 1977, 1978 ve 1981).

f) Bir DMYP'de hareketli parça sayısı azdır, bu durum mekanik arıza ihtimalini azaltır ve bakımın azaltılmasına ve çalışmanın basitliğine neden olur.

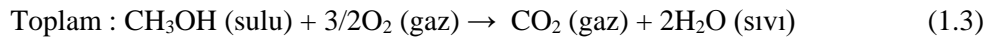
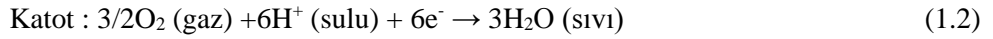
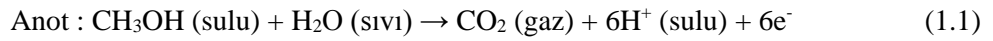
g) Metanol için ucuz bir elektrooksidatif katalizör bulunursa, asitli koşullar altında birçok diğer yakıttan daha fazla elektrokimyasal etki gösterecektir (Gokagac, 1994). DMYP, bir karbondioksit oluşturmak üzere bir katalizör tabakası üzerindeki metanolün oksidasyonuna dayanır. Su, anotta tüketilir ve katotta üretilir. Protonlar (H^+), çoğu kez Nafion'dan üretilen proton değişim membranı boyunca, su üretmek için oksijen ile reaksiyona girer ve katoda taşınırlar. Elektronlar, harici bir devre vasıtasıyla anottan katoda taşınır ve bağlı cihazlara güç sağlar (Şekil 1.10).

DMYP'lere kıyasla PEMYP'ler de (H_2 kullanan) güç verimliliği sabit kalmasına rağmen, aktif yakıt olarak hidrojen kullanımı sırasında katalizör zehirlenmesi çok büyük sorun oluşturmaktadır. Bu problemleri çözmeye yönelik çalışmalar yapılmakta ve çözüm olarak metal alaşımlar yardımıyla veya karbon-polimer destek malzemeleri kullanarak zehirlenmeyi gidermektir (Kadırgan vd., 2009). Bu sistemlerin yapılması için çok fazla zaman veya yüksek maliyet gerekmektedir. Anottaki katı-polimer sıvı yakıtı doğrudan oksitleyecek, fakat elektrolit, yakıt hücrelerinin yüksek güç / ağırlık oranını koruyacaktır. Bu şekilde çalışan bir yakıt hücresi tasarlamak oldukça istenilen bir durumdur. Bu durum tüm yakıt hücreleri için geçerlidir ve günümüzde bu durum için yeni katalizörler sentezlenmeye çalışılmaktadır.

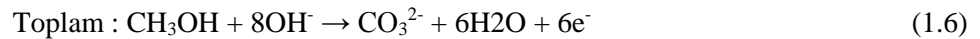
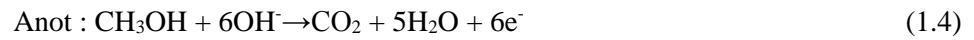


Şekil 1.10. Doğrudan metanol yakıt hücresinin şematik grafiği.

Asidik ve nötr ortam reaksiyonları;



Bazik ortam reaksiyonları;



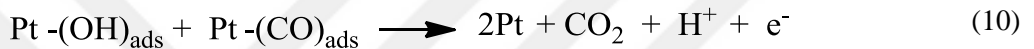
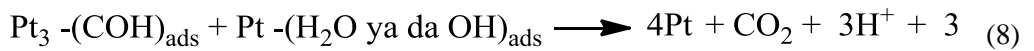
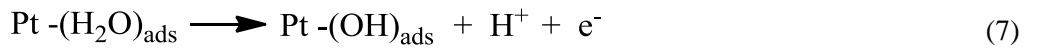
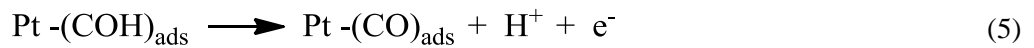
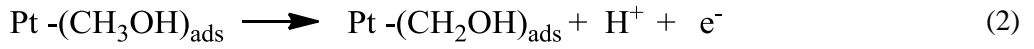
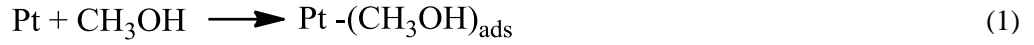
1.3. Metanol Yakıt Pili Katalizör Gereksinimi

Metanolün doğrudan alkol yakıt pillerinde kullanılması ve birçok avantaja sahip olmasına rağmen, asitli çözeltilerde zayıf elektrokimyasal aktiviteye sahiptir. Bu da pratik amaçla kullanımını ve ticarileşmesini kısıtlar. Sonuç olarak, metanolü aktif hale getirmek için bir katalizöre ihtiyaç vardır. Asit ortamındaki en aktif elektrokatalizörler Pt' nin kendisi ve geçiş metallere aittir (Bockris ve Srinivasan, 1969; Mcnicol, 1977, 1978 ve 1981; Bockris vd., 1981). Platin metalin yüksek aktivitesinin yanında bazı olumsuzlukları da vardır. En önemli sorunu

yüksek maliyeti ve hızlı zehirlenmesidir. Bu sorun araştırmacıları alternatif ve ekonomik katalizör bulmaya yöneltmiştir.

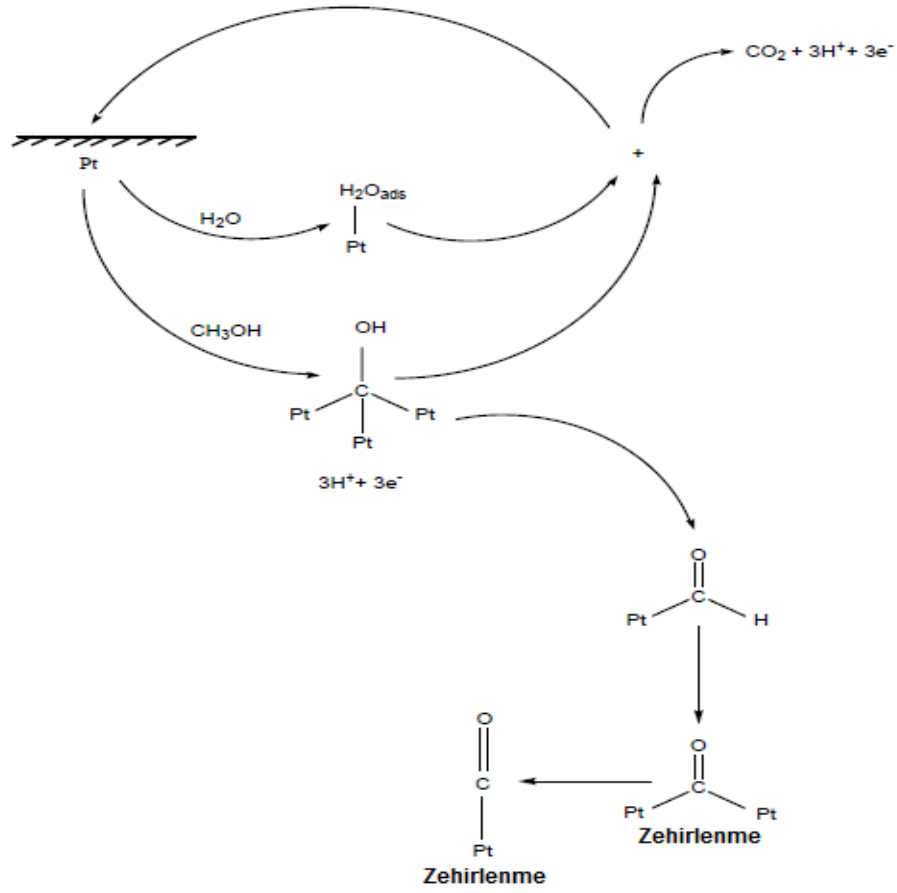
1.3.1. Platin metalinin metanol ile elektrokimyasal tepkimeleri

Araştırmalar sonucunda geçiş grubu metaller içerisinde (GGM) platin metalinin metanol elektrooksidasyon için en iyi metal olduğu bulunmuş ve metanol üzerindeki mekanizması aşağıda gösterilmektedir (Biegler ve Koch, 1967). Platin, GGM gruplamasındaki diğer metallere göre avantajlıdır, çünkü asidik bir ortamda elektroaktifliği en yüksek olan metaldir. Ayrıca metanol elektrooksidasyonu için en iyi katalizörlerin platin olduğu çalışmalar sonucunda bulunmuştur (Viyayan vd., 1994) ama platinin alkol elektrooksidasyonu 15 ara madde ile birlikte yürüdüğü için ara ürün olarak oluşan CO kolayca katalizörü zehirlemekte ve bu durum yakıt pilinin aktivitesini düşürür. Bu durum katalizör sentezi için yeni yapıların araştırılmasına neden olmuştur. Ayrıca yapılan çalışmalar karbon ve/veya polimer desteklerin platin zehirlenmesini azalttığı görülmüştür (Zutshi vd., 1990). Asidik elektrolit dışındaki alkalın elektrolitin (KOH) asıl problemi, karbonat oluşumudur. Bu nedenle, önemli çalışmalar asit elektrolit koşullarında yürütülmüştür. Bununla birlikte, reaksiyonda bulunan 21 adsorbe edilmiş ara maddenin oksitlenmesi zordur ve makul reaksiyon oranları gözlemlenene kadar 100 milivoltluk bir potansiyel kaybına neden olur (Parsons, 1988). Etkili bir DMYP'nin temel sorunu, metanol elektrooksidasyonu için Pt (tek bir metal olarak en etkili elektrokatalizör) aktivasyon hızındaki azalmadır. Bu durum, doğrusal veya köprü CO'leri ve $(CH_xOH)_{ad}$, $(-COH)_{ad}$, formil $(-HCO)_{ad}$, karboksi $(-COOH)_{ad}$ veya formik asit $(HCOOH)_{2ad}$ 'in gibi ara ürünlerden kaynaklanmaktadır (Parsons vd., 1988; Ivasita vd., 2002). Pt metalinin metanol ile vermiş olduğu reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir.



1.3.2. Pt nanokatalizörünün zehirlenmesini önlemek için gerekli yapılar

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen Pt-CH₃OH elektrokimyasal reaksiyonu meydana gelirken katalizör CO ile tepkime vermekte ve katalizör zehirlenmesi oluşmaktadır. Bu durum katalizörün aktivitesini düşürmekte ve katalizörün hassasiyetini azaltmaktadır. Bu zehirlenmeyi gidermek için günümüzün materyali grafenin türevi olan indirgenmiş grafen oksit ile destek hazırlandı. Bu desteğin iletkenliğini ve mekaniksel özelliğini artırmak için iletken özelliğe sahip Polianilinden yardım alındı. En sonunda iki yapı birleştirildi ve yeni melez bir kompozit polimer-karbon yapı oluşturularak üzerine Pt NPs'ler homojen şekilde yerleştirildi.



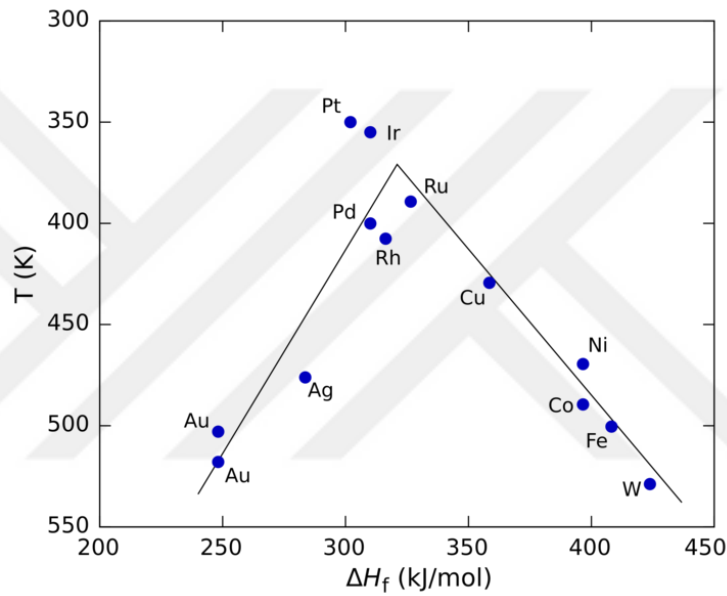
Şekil 1.11. Pt nanoparçıkların metanol ile vermiş olduğu reaksiyonda zehirlenme olayı.

1.3.3. Yakıt pili sistemlerinde katalizör gereksinimi

Alkol yakıt pilinde yakıt olarak kullanılan metanolün birçok avantajı olmasına rağmen yakıt pili uygulamalarında aktif metal olan platinin zehirlenmesi meydana geldiği için metanol oksidasyonu azalınca aktivite azalır. Metanol yakıt pillerinde kullanılacak katalizör bu yüzden büyük önem kazanmaktadır. Metanol oksidasyon tepkimesinde kullanılacak katalizörün aktivitesini artırmak için çeşitli katalizörler sentezlenme çalışmaları yapılsa da iyi bir katalizör hala bulunamamıştır. Bu yüzden metallerin elektrokatalitik davranışları hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Çalışma elektrotunda kullanılan metal içerikli katalizörlerin elektrokatalitik davranışları, metalin akım yoğunluğu ile orantılı olduğu için metalin miktarı ve grafitte ΔH_f miktarı büyükse elektrokatalitik özelliği de o kadar büyüktür denebilir.

Grafikte de Metal-H bağlama enerjisinin artmasıyla akım yoğunluğunun arttığı ve durum metal eğrisi olarak adlandırılan grafikte gösterilmektedir (Şekil 1.12). Pt, Pd, Rh ve Ru gibi bazı metaller, akım yoğunluğuna bağlı yük değişimi yüksek olan geçiş metalleridir. Bu

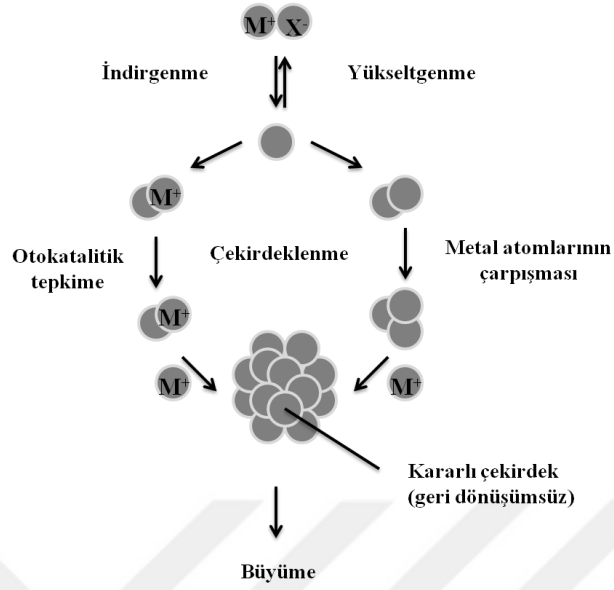
metallerinin elektrokatalitik aktiviteleri yük yoğunlukları ile doğru orantılıdır. Bu nedenle, enerji sistemlerinde metanolün aktivitesini en iyi şekilde ölçmek için geçiş metali içerikli katalizörler kullanılır. Doğrudan metanol yakıt pillerinde metanolün oksidasyonunu gerçekleştirmek için Pt ve platin grubu geçiş metaller kullanıldığı bilinmektedir (Young, 1963). Ayrıca saf platinin kullanımından dolayı bazı dezavantajlar vardır. Tek başına kullanılan platinin maliyetini azaltmak ve nanokatalizörlerin elektrokatalitik özelliklerini arttırmak için polimer veya karbon içerikli destek malzemeler kullanılmaya çalışılmaktadır.



Şekil 1.12. Geçiş metallerin T/ΔH_f eğrisi.

1.3.4. Geçiş metal nanoparçacıkların sentezi

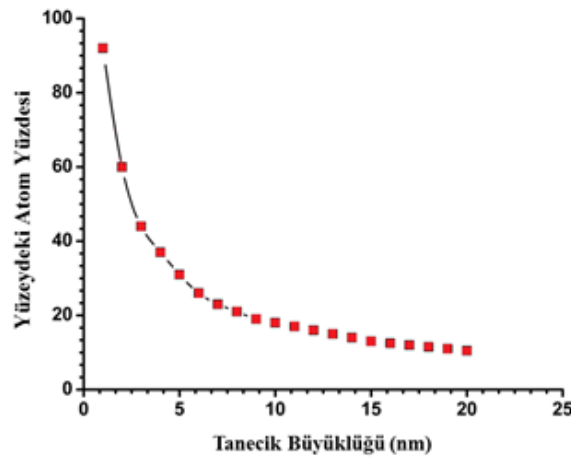
Geçiş metalleri genellikle tuzları biçiminde bulunur ve nanokatalizör indirgenleri olan maddeler (sodyum borhidrit, süperhidrit, etilen glikol, dimetilaminoboran vb.) ile kimyasal olarak indirgenir ve kimyasal indirgeme metodu adı verilir (Roucoux vd., 2002). Kimyasal indirgeme yöntemi dışında organik veya çözelti içerisinde indirgenme işlemleri de yapılmaktadır. Bu işlemlerin en önemli amacı elde edilen nanoparçacıkların boyutu ile aktif yüzey alanlarının artırılmasını sağlamaktır. Metalin indirgenme işlemlerinde ilk basamağı sulu ya da organik çözücülerden hangisinde çözüldüğüne belirlemektir. Homojen şekilde çözebilecek çözücü belirlendi ve güçlü indirgeyiciler yardımıyla metal parçacıkların nano boyuta inmesi sağlanır. Genellikle bu işlemler Şekil 1.13.'deki gibi olmaktadır.



Şekil 1.13. Kimyasal indirgenme yöntemiyle nanopartiküllerin sentezleme şeması (Roucoux, 2002).

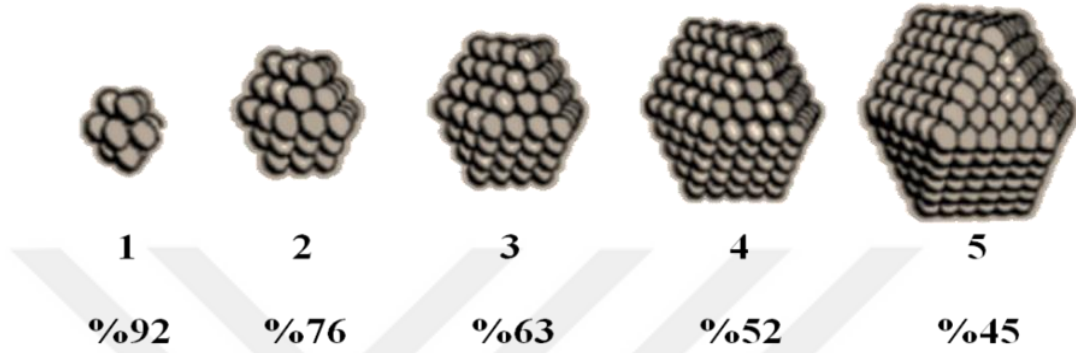
1.3.5. Geçiş metallerinin nanokatalizör çalışmaları

Geçiş nanoparçacıkları 1 - 10 nm arasında değişen parçacık büyüklüğüne sahiptirler ve nanoyapılar diğer moleküllerle kıyaslandığında mekaniksel, optiksel, yüzeysel alanları büyük olan materyallerdir. Nano seviyesine inildikçe de geçiş metalleri yapısal olarak farklılık göstermektedir. Nano parçacıkların tanecik büyüklüğü küçüldükçe yüzeysel atom yüzdesi artmaktadır ve Şekil 1.14.'da gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Tanecik büyüklüğü küçüldükçe yüzeysel atom yüzdesindeki değişimi.

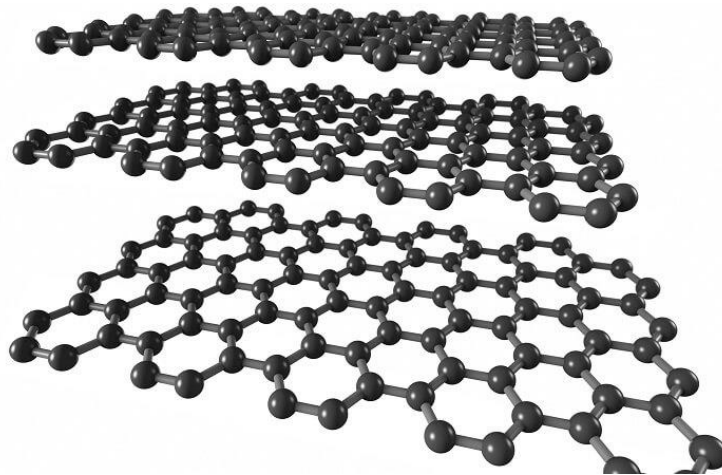
Tanecik büyüklüğü nm seviyesinde küçüldükçe yüzeydeki atom yüzdesi de değişmektedir ve bu oran Şekil 1.15’ de gösterilmektedir. Heterojen katalizörler de aktivasyon etkinliğinin artması parçacık boyutlarının küçülmesiyle doğru orantılı olduğu görülmüştür (Klabunde vd., 1996).



Şekil 1.15. Nanoparçacıkların atom büyüklüğü ile yüzeylerindeki atom yüzdesi arasındaki ilişki.

1.4. Grafenin Yapısı

Grafeni terimsel değil de örnekle açıklamak gerekirse; eğer bir kitabın tamamını grafit olarak düşünecek olursak; grafen, o kitabın tek bir sayfasına denebilir. Terimsel olarak bakacak olursak grafen, sp , sp^2 , ve sp^3 hibritleşmesi yapabilen karbon elementinin bir allotropu olan grafitin tek bir tabakasına verilen isimdir. İlk olarak 1994 yılında Boehm, Setton ve Stumpp tarafından grafen ismi literatüre kazandırılmıştır.



Şekil 1.16. Grafenin 3D (üç boyutlu) gösterimi.

Grafen keşfedilmeden önce 2D boyutlu malzemelerin var olamayacağı, var olsalar bile bilim insanlarına göre termodinamik açıdan kararsız yapıda olmaları gerektiği yönünde yaygın bir inanış vardı. Ancak bu inanış 2004 yılında Andre GEİM ve Konstantin NOVOSELOV tarafından tamamen yıkıldı. Bu iki bilim insanı, görünürde basit, “scotch tape” tekniğini kullanarak ilk kez tek tabakalı grafeni izole etmeyi başardılar ve Nobel Fizik ödülüne layık görüldüler. Grafenin elde edilmesinde oldukça basit bir yol izlenmiştir. Bunun için aralarında 0.34 nm boşluk bulunan ve zayıf Van der Waals kuvvetlerinin bir arada tuttuğu grafit tabakalarının karşılıklı yapıştırılan bantlardan sıyırmak ve bu işlemi tek tabaka kalıncaya dek devam ettirmektir.



Şekil 1.17. Grafitin (3D) üç boyutlu yapısı.

Günümüzde de 2D boyutlu grafen, karbon esaslı bazı teknolojik malzemelerin yapıtaşı olarak görülmektedir. Grafen tabakalarının istiflenmesi ile elde edilen 3D boyutlu grafitin yanı sıra tek tabakalı bir grafeni rulo haline getirirsek 1D boyutlu karbon nano tüp, uygun paketlenme işlemi uygularsa 0 boyutlu Fulleren (C_{60}) yapı elde edilmektedir. Grafen tabakasındaki C atomları, komşu üç C atomu ile sp^2 hibritleşmesi yaparak σ bağı oluşturur. Arda kalan p orbitalleri de π bağı oluşturur. π bağları grafen tabakasında elektrik iletimini sağlayan valans elektronlarını içermektedir. Grafen üstün fiziksel özelliklere sahiptir ve günümüze kadar ölçülebilen en dayanıklı malzeme olarak gösterilmektedir. Ayrıca grafen çelikten 100 kat daha dayanıklıdır. Tabaka sayısına göre tek tabaka (monolayer), iki tabaka (bilayer), üç tabaka (trilayer), 5-10 tabaka (fewlayer) ve çok tabaka (multilayer) olarak adlandırılan grafenin fiziksel özellikleri tabaka sayısına göre de değişiklik göstermektedir. Elektriksel özelliklerinden dolayı balistik transistörler, alan vericileri, entegre devre bileşenleri,

iletken elektrotlar gibi uygulama alanları bulan grafen optik özelliklerinden dolayı dokunmatik ekranlar, fotovoltaiik hücre uygulamaları, ışık yayan diyotlar, likit kristal ekranlar gibi uygulama alanlarına da sahiptir. Ayrıca grafenin fonksiyonelleştirme işlemleri yapılmakta ve asidik olarak fonksiyonelleştirme yapılırsa grafen oksit olarak adlandırılmaktadır. Grafen oksitteki asidik grupların uzaklaştırılması ile grafenin tabakları ayrılmakta ve indirgenmiş grafen oksit elde edilmektedir.

1.4.1. Grafit oksitten grafen oksite dönüşüm

Grafit, milyonlarca grafenden oluşan 3 boyutlu karbon bazlı bir materyal iken, grafit oksit biraz farklıdır. Grafitin güçlü oksitleyici ajanlar kullanarak oksitlenmesi ile oluşmaktadır. Fonksiyonel oksi gruplar grafit yapıda katman ayrışmasını sağlar ve aynı zamanda malzemeyi hidrofilik yapar (suda dağılıbilirler).

Bu özellik sayesinde grafit oksitin sonikasyonu yardımıyla sağlanır ve grafen oksit (GO) olarak bilinen tek ya da az tabakalı grafen üretir. Grafit oksit ve grafen oksit arasındaki ana fark, katmanların sayısıdır. Grafit oksit çok katmanlı olurken grafen oksit tek tabakalı ve/veya çok tabakalı yapıları da mevcuttur.

Grafen oksidin avantajlarından biri, oksijen işlevselliğinin varlığına bağlı olarak, su ve diğer organik çözücülerin yanı sıra farklı çözücülerde de çözünebilmektedir. Bu özellik sayesinde grafen oksit, elektriksel ve mekaniksel özellikleri iyileştirmeye çalışmalarında, seramik veya polimer yapılarla karıştırırken çok önemli bir özellik olarak görülür. Grafene oksit grupların bağlanmasından sonra grafenin sp^2 bağlanma yapısı bozulur ve bu durum elektriksel iletkenliği azaltır. Bu durumu düzeltmek için petek altıgen yapısında ki grafenin oksi gruplarından arındırılması gereklidir. Bir kez oksijen grupları çıkarıldığında, elde edilen indirgenmiş grafen oksidin, agrega (topaklanma veya taş oluşumu) oluşturma eğilimi nedeniyle dağılmasının daha zor olduğu dikkate alınmalıdır. Grafen oksidin işlevselleştirilmesi, grafen oksidin özelliklerini temelde değiştirebilir. Elde edilen kimyasal modifiyeli grafenler daha sonra birçok uygulama için potansiyel olarak daha uyarlanabilir hale getirilmiş olur. İstenilen uygulamaya bağlı olarak, grafen oksidin işlevselleştirilebileceği birçok yol vardır. Örneğin, optoelektronik, biyolojik aygıtlar veya bir ilaç verme malzemesi olarak kullanılabilir.

1.4.2. Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksitin yapısı

Günümüzde grafen mekanik olarak, termal ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilmektedir. 2004 yılında tek tabaka grafene'nin mekanik yöntemle sentezin yerine oksitlenme ile üretilen grafen oksit, insanların daha çok ilgisini çekmiştir. Grafen üretimi

mevcut yöntemlerle kıyaslandığında büyük ölçekli hale getirilebilir, endüstriyel veya ticari uygulamalar için maddi açıdan uygun olarak gözükmektedir.

1.4.3. İndirgenmiş grafen oksit

Dünyanın dört bir yanında, araştırma kurumları, en yüksek kalitede grafen levhalarının üretiminde devrim yaratma yolları geliştirmeye çalışmaktadır. Bunun en ucuz ve etkin yollarından biri, grafen oksitin rGO'ya indirgenmesi (indirgenmiş grafen oksit) ile mümkündür. Bu teknikle ilgili problem ise üretilen grafen levhalarının kalitesidir.

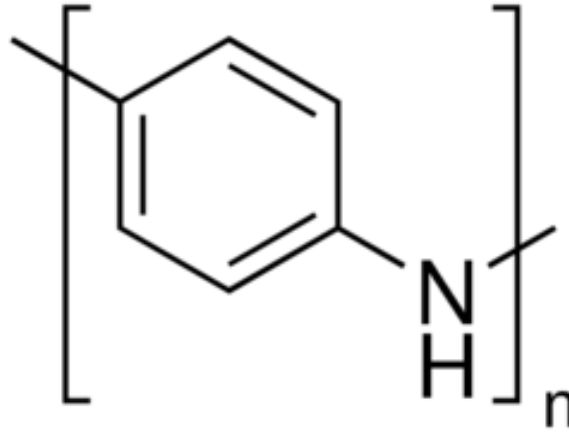
İndirgenmiş grafen oksit (rGO) üretmek için grafen oksitin indirgenmesi, üretilen rGO'nun kalitesi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu için çeşitli indirgeme metotları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ayrıca mühendislik araştırmalarında, enerji depolaması gibi endüstriyel uygulamalarda büyük miktarda grafeni kullanmak gerekir bu yüzden indirgenmiş grafen oksit en iyi çözüm olarak gözükmektedir.

Geçmişten günümüze bilim insanları tarafından GO'den rGO eldesi şu şekilde yapılmaktadır;

- GO'yu hidrazin hidratla muamele etmek ve çözeltiyi 100 °C' de 24 saat boyunca karıştırmak,
- Birkaç saniye için GO'ya hidrojen plazmasına maruz bırakmak,
- Saf su içerisinde değişik sıcaklık aralıklarında GO tutmak,
- GO'ü üre gibi bir ajanla birleştirdikten sonra ürenin indirgeyici gazları serbest bırakmasına neden olacak şekilde çözeltiyi ısıtıp soğutmaya bırakmak,
- Doğrudan ısıtma fırınında yüksek ısıya maruz bırakmak,
- Potentiostat/galvanostat cihazı altında akıma maruz bırakmak en kullanılan yöntemlerdir.

1.4.4. Polianilin

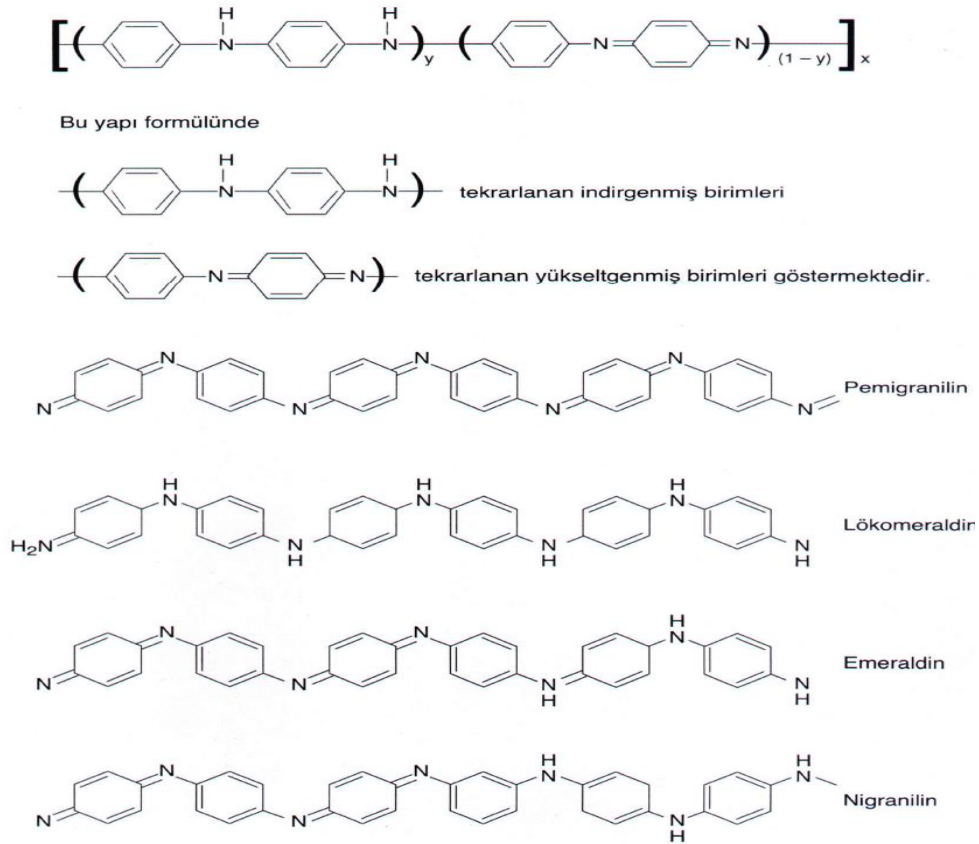
1934'de Runge tarafından polianilinin sentezi ilk defa ortaya sürüldü. Daha sonra Fritzsche bu polimeri anilin siyahı olarak adlandırmış ve analiz çalışmalarını başlatmıştır (Fritzsche 1940). Anilin siyahının ilk elektrokimyasal sentezi 1962'de yayınlanmış (Mohilner vd. 1962) ve Jozefowicz'in 1963–1971 yılları arasında yaptığı çalışmalar ile PANI'nın yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir ve bu yapılar Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Polianilinin genel yapısı.

Son yıllarda, nanometre ölçeğinde inorganik ve organik hibrid malzemelerin gelişimi, geniş bir yelpazeye yayılmaktadır. Potansiyel uygulamalar için spektrumun görülebilen kısmında yüksek absorpsiyon dan dolayı da PANİ dikkat çekmiştir. PANİ, polimer zincirindeki reaktif NH-gruplarının varlığı nedeniyle en çekici iletken polimer olarak gözükmektedir. PANİ bu özelliği ile yakıt pilleri, sensörler ve elektronik cihazlar gibi geniş uygulamalarda kullanılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri ile iyi elektrik iletkenliğine (p-tipi), yüksek kararlılığa, düşük maliyete, yapısal esnekliği nedeniyle organik kaplamalarda korozyona karşı koruma olarak kullanılmaktadır. Kolay sentezi ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal sentez imkânı sunmaktadır. PANİ elektriksel iletkenliği çok önemli bir parametredir ve inorganik dolgu maddeleri eklenerek modifiye edilebilmektedir.

Metaller ve yarı iletken nanoyapılar bu iletken polimerlerin stabilizatörleri veya uç atom tutucuları olarak kullanılırlar. Son yıllarda PANİ nanokompozitlerinin inorganik nano ölçekli sentezi üzerine birkaç rapor yayınlanmıştır (Sen vd, 2016).



Şekil 1.19. Polianilin'in genel yapıları ve yükseltgenme-indirgenme ürünleri.

Bu tez çalışmasında PANİ hazır olarak alınmış ve polimer-karbon hibritinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

1.5. Yakıt Pillerinde Elektrokimyasal Aktiviteyi Etkileyen Faktörler

Çözelti ile metal yüzeyindeki elektron transferine elektrokimyasal reaksiyon denir ve elektron alış-verişi metal yüzeyine sıfır olarak gerçekleşmez. Elektron transferi ara kısım adı verilen bölgede gerçekleşir. Bu şekilde çalışan sistemler için anotta gerçekleşen mekanizmaya *elektrooksidasyon* ve katotta gerçekleşen olaylara ise *elektroredüksiyon* denilmektedir. Anot ve katot kısmında bu elektrokimyasal olayların gerçekleşebilmesi için metal ile çözelti ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine tutunması ve bunların tepkimeye girmesi gerekir. Ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda katalizörün yapısal veya kimyasal özellikleri büyük önem kazanmaktadır ve bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- Elektrot yüzeyine adsorplanan iyon veya moleküllerin aktivasyonu
- Elektrokatalizörün aktivitesi

- Elektrotların potansiyelleri
- Ortamın direnci ve çeşiti
- Ortamın pH' sı ve sıcaklığı.

1.6. Bu Çalışmanın Amacı

Bu bölümün başında anlatıldığı gibi yakıt pilleri, kimyasal bağdaki enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Ayrıca fosil yakıtlara kıyasla daha temiz ve güvenilir enerji dönüşümüne sahip araçlardır. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinin (DMYP) en büyük avantajı ise yakıt olarak kullanılan metanolün oda sıcaklığında sıvı halde bulunmasıdır. Bu nedenle yakıt hücrelerinde herhangi bir depolama veya taşıma problemi olmaksızın doğrudan kullanılabilir. DMYP'nin asıl problemi, pratik uygulamalar esnasında katalizör olarak kullanılan Pt metalinin pahalı ve reaksiyon esnasında kolayca zehirlenmesidir. Bunu engellemek ve metanolün elektrokimyasal aktivitesini artırmak için yoğun çalışmalar yapılmasına rağmen henüz aktif bir katalizör bulunamamıştır. Bu katalizörler de en önemli parametre aktif yüzey alanlarının yüksek olmasıdır. Etkin yüzey alanı ne kadar büyük olursa, katalizörün aktivitesi o kadar fazla olur. Bunun için katalizörün aktif yüzey alanını arttırmak gereklidir. Katalizörün parçacık boyutunu günümüzün teknolojisi sayılan nanoteknolojinin birimi nanometre ölçeğine düşürmek bu olayı çözecektir. Bu nedenle, bu tezde nanoboyuta indirgenen Pt metali 1-propilamin ile kararlı hale getirilip daha sonra polimer-karbon hibrit kompozitinin üzerine homojen bir şekilde yerleştirilmeye çalışılmıştır. Ardından, bu katalizörlerin aktivitesi, metanol oksidasyon reaksiyonuna karşı döngüsel voltametri (DV) ve kararlılık testleri için kronoamperometri (KA) gibi elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Daha sonra fiziksel ve morfolojik özelliklerinin belirlemek için a) Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) b), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), c) X-ışını Kırınımı (XRD) ve Raman spektroskopisi (RS) kullanılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

Yakıt olarak metanol kullanan yakıt hücresi ve enerji sistemleri içerisinde olan diğer yakıt hücrelerinin en büyük sorunu normal koşullarda yakıtının aktivasyon göstermemesi ve bu nedenle, kullanılan yakıtı aktif hale getirecek bir katalizöre ihtiyaç duyulmasıdır. Bu bölümde metanol yakıt pillerinin aktifliğini artıracaklarını düşündüğümüz karbon-polimer destekli katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonları için gerekli sistemlerin çalışma biçimlerine değinilecektir.

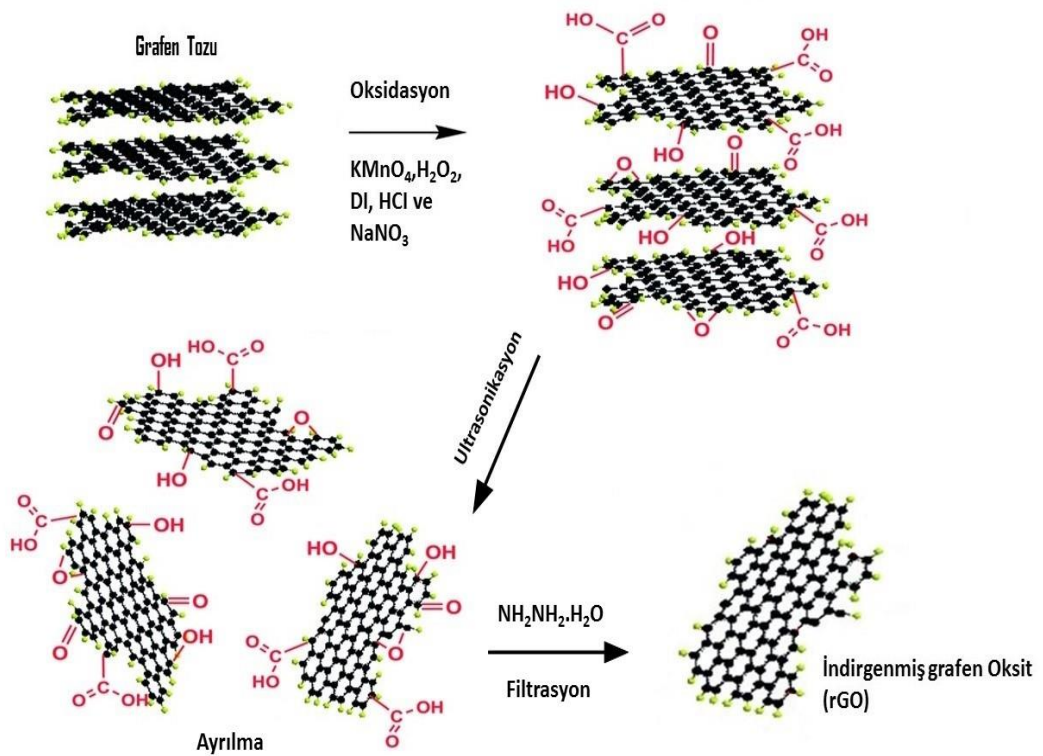
2.1. Kullanılan Kimyasallar

İlk olarak Pt(0) nanoparçacıklarının sentezi ve kararlı hale getirilme işlemi yapıldı. Daha sonra elde edilen kararlı Pt(0) nanopartiküller hibrit kompozit ile birleştirildi. Hibrit kompozit için Polianilin (Sigma Aldrich- Mw >15,000, powder (Infusible), 3-100 µm partikül boyu)) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kullanıldı. İndirgenmiş grafen oksit sentezi için ilk olarak GO modifiye Hummer's metodu kullanılarak sentezlendi ve hidrazin hidrat yöntemi ile indirgendi. Nanopartiküllerin son aşaması için platin(IV) klorür (% 99 PtCl₄, Sigma Aldrich), çözücü olarak tetrahidrofuran (THF, % 99 saflıkta, Sigma Aldrich), ve diğer maddeleri ortamdan uzaklaştırmak için etanol ((%99 saflıkta, Alfa Aesar), İndirgeme işlemi için Dimetilaminoboran kompleksi (DMAB) kullanılarak sentezlendi. Hücre içindeki denemeleri sağlamak için H₂SO₄ (95-99% saflıkta-Sigma Aldrich) çözeltisi hazırlandı. N-N-Dimetilformamid (DMF, susuz % 99,8 saflıkta) ve Nafion® 117 solüsyonu ile elektrot çözeltisi yapıldı. DAYP sisteminde kullanılacak olan metanol'ün (% 99, CH₃OH, Aldrich) çözeltisi hazırlandı. Ayrıca ilk kısımda elde edilen Pt(0) nanoparçacıkların tanecik büyüklüğünü kararlı tutmak için yüzey aktif madde olan 1-propilamin (PA, Sigma Aldrich) ligandı kullanıldı. Sentez işleminde kullanılacak olan cam malzemeler kral suyu ile temizlendi ve 18 MΩ'luk saf su (arıtma sistemi Milipore) ile yıkandıktan sonra vakumlu etüv ortamında kurutuldu.

2.2. Grafen Oksit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Grafen oksit (GO) sentezi için geliştirilmiş Hummer's metodu kullanıldı (Çelik vd.; 2016). Kısaca, GO 'yu sentezlemek için ilk olarak 2.0 g grafit tozu alındı ve üzerine 1.0 g NaNO₃ eklendi. Elde edilen karışımın üzerine 46 mL derişik H₂SO₄ eklenerek 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra karışım buz banyosuna alınarak sıcaklığı 0 °C 'ye getirildi ve üzerine çok yavaş şekilde 6.0 g KMnO₄ ilave edildi. KMnO₄ ekleme işlemi ile reaksiyon tamamlandıktan sonra 2 saat 35 °C'de karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra üzerine yavaş şekilde 100 ml saf su eklendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına

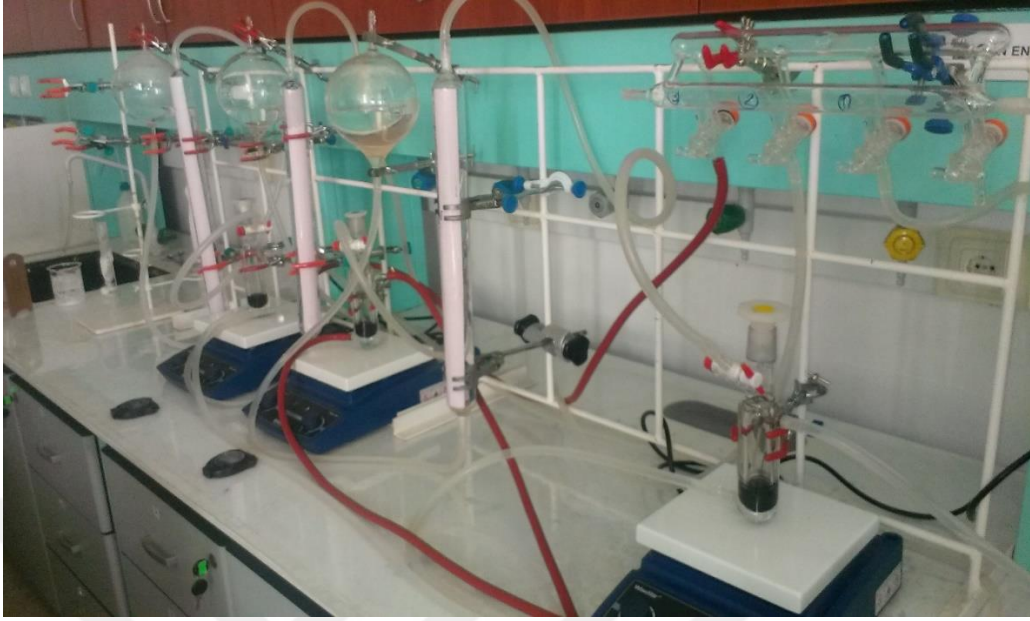
getirildi. Oda sıcaklığına getirilmiş karışımın üzerine 12 mL derişik H_2O_2 eklendi ve karışımın rengi altın sarısına dönüştü. Daha sonra tekrar üzerine 400 mL saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bu işlemlerden sonra 4000 rpm'de 2 saat santrifüj yapıldı. Ardından %10 'luk HCl ve saf su ile çözeltinin pH (4-5) ayarlaması yapıldı. pH ayarlanması yapıldıktan sonra vakum altında 4 saat $65^\circ C$ kurutuldu ve bu işlemler sonucunda GO elde edildi. Son olarak elde edilen GO 'dan bir miktar alındı ve hidrazin hidrat yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) sentezi yapıldı.



Şekil 2.1. Grafen oksit sentezinden indirgenmiş grafen oksite geçiş grafiği.

2.3. Pt(0) Nanopartiküllerin Hazırlanması Ve Kararlaştırılması

Şekil 2.2. deki deney düzeneği kurularak yüksek saflıkta, argon gazı altında bir saat susuz tetrahidrofuran (THF,% 99.5, Merck) içerisinde 0.24 mmol (0,0808 g) $PtCl_4$ tuzu (% 99, Alfa) çözüldü. Oluşan bu çözeltiye, yüzey aktif madde olarak 1-Propilamin 20 μL [$CH_3CH_2CH_2NH_2$] ilave edildi. Karışım 1 saat boyunca kuvvetli bir şekilde karıştırıldı ve sonuçlar takip edildi.



Şekil 2.2. Pt metalinin amin ile kararlaştırma düzeneği.

2.4. Karbon Ve Polimer Destekli Pt(0) Nanopartiküllerin Genel Sentezi

Yeni nanokompozit katalizörleri sentezlemek için; ilk olarak 30 mg polianilin (PANİ) ve/veya 30 mg indirgenmiş grafen oksit (rGO) 30 ml saf su içinde 1 saat süresince ultrasonik banyo yardımıyla homojen bir şekilde dağılına sahip olana kadar karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra karışımın üzerine 2 mL (0,01 M) $PtCl_4$ tuzu eklenerek 30 dk daha karıştırmaya bırakıldı ve güçlü indirgeyici olarak DMAB (148 mg) konuldu. DMAB konulduğu zaman nano yapının oluşumunu gösteren siyah renk gözlemlendi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ultrasonik banyo içerisinde sonikasyon yapıldı. Sonikasyon işleminden sonra 90 °C'de 12 saat reflüks yapıldı ve Pt@rGO, Pt@PANİ nanokatalizörü elde edilmiş oldu. Bu nanokatalizör saf su-etanol karışımı ile yıkandıktan sonra vakum altında kurutulmaya bırakıldı. Yukarıda bahsedilen sentez yöntemi kullanılarak polimer olan PANİ ve karbon yapıda bulunan indirgenmiş grafen oksit hibrit yapıya dönüştürmek için ikisi aynı anda (1:1) eşit oranda karıştırılarak sentezlendi (Pt@rGO-PANİ). Sentezlenen Pt@rGO-PANİ hibrit nanokompoziti olarak adlandırıldı.



Şekil 2.3. Hazırlanan katalizörün renk değişiminin gözlemlenmesi.



Şekil 2.4. Hazırlanan katalizlerin kurutulup stoklanması.

2.5. Çalışma Elektrodunun Hazırlaması

İlk olarak Pt@rGO çalışma elektrodu sonra diğer Pt@PANİ ve Pt@rGO-PANİ elektrotları benzer yöntemler kullanılarak hazırlandı. Bunun için 6 mg Pt@rGO nanopartikülü tartılarak bir flask içine alınarak üzerine 1 mL DMF (Dimetilformamit) ve 10 μ L 5% 'lik Nafion konularak ultrasonik banyo içinde homojen bir karışım oluncaya kadar tutuldu. İkinci adımda ise hazırlanan elektrolit solüsyonundan 6 μ L alınarak ve 3 mm çapında camsı karbon elektrotun üzerine oda sıcaklığında damlatılarak vakumlu etüv için de kurumaya bırakıldı. Böylece çalışma elektrodu elektrokimyasal ölçümler için hazır hale getirildi. Aynı işlemler Pt@PANİ ve Pt@rGO-PANİ nanopartikülleri içinde gerçekleştirildi.

2.6. Elektrokimyasal Hücresinin Hazırlanması.

Elektrokimyasal testler için Döngüsel Voltametri (DV) kullanıldı ve ölçümlerinin yürütülmesi oda sıcaklığında mikrobilgisayar kontrollü potentiostat / galvanostat olan Gamry Interface 1000 kullanılarak yapıldı (Biyokimya Bölümü, DPÜ). Çalışma elektrodu, 0,3 cm çapında camı karbon üzerine yerleştirilmiş katalizörlerden oluşturuldu. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kaplama elektrotu ile karşıt elektrot Platin levha (1 x 1 cm) kullanıldı. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi elektrolit olarak 0.5 M H₂SO₄ (% 96, Merck) + 0.5 M CH₃OH (% 99.9) çözeltileri kullanıldı. Elektrolit içindeki ve hücredeki oksijeni çıkarmak için, ölçümler yapılmadan önce saf azot elektrolitten on beş dakika boyunca geçirildi.



Şekil 2.5. Çalışma hücresinin hazırlanması ve elektrotların bağlanması.

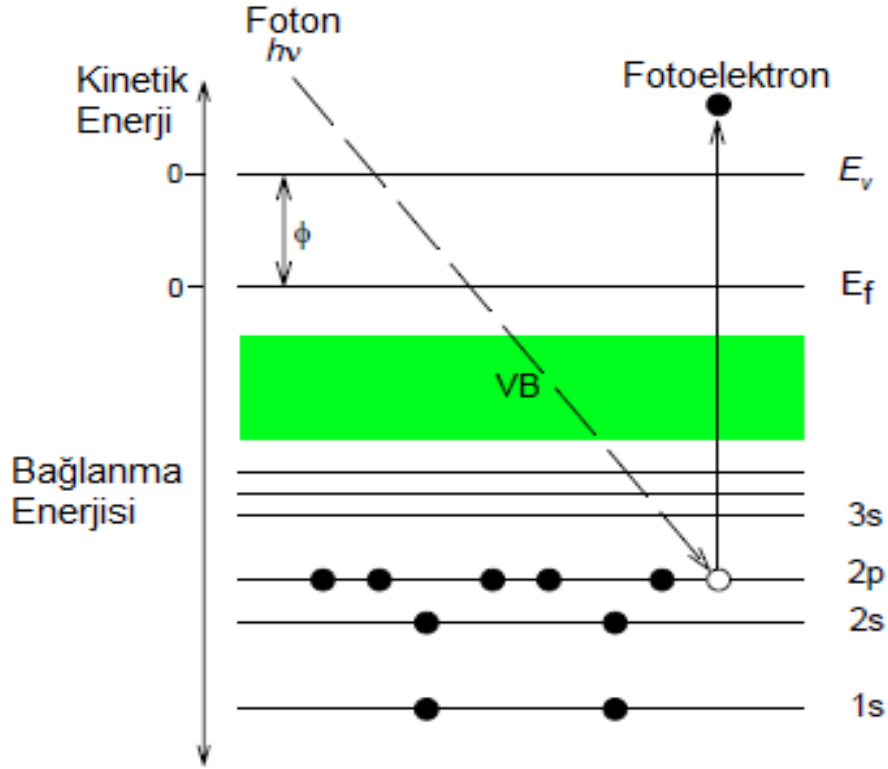
2.7. Karakterizasyon Ve Deneysel Çalışmalar İçin Kullanılan Cihazlar

Elde edilen bütün nanokatalizörlerin morfolojik ve fiziksel olarak yapısını belirlemek için XPS, XRD, TEM ve Raman kullanıldı. Daha sonra metanole karşı elektrokimyasal aktivitesini belirlemek için döngüsel voltametri (DV) ve sentezlenen nanokatalizörün kararlılığını belirlemek için kronoamperometri (KA) kullanıldı. Kullanılan spektroskopik ve mikroskopik cihazların çalışma prensipleri aşağıda anlatılmıştır.

2.7.1. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

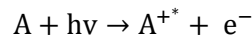
X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), bir katalizörün içinde bulunan elementlerin biçimlerini (genelde 1-10 nm partiküller için), ampirik formülü, kimyasal halini ve elektronik durumunu belirleyen spektroskopik bir tekniktir. İyonize edici kaynak olarak X-ışını ışınımı

kullanan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (kimyasal analiz için XPS veya ESCA olarak adlandırılan çeşitli elektron spektroskopisi), Şekil 2.6 'da gösterildiği gibi çekirdek elektronların uzaklaştırılması ile büyük ölçüde ilgilenir.



Şekil 2.6. XPS'de çekirdek seviyelerinden çıkan elektronların enerjileri.

$h\nu$ 'lık enerjiye sahip X-ışını demetinin Şekil 2.6'da gösterildiği gibi materyal üzerine oksijensiz vakum ortamında yönlendirilmesi ile elektronların uyarılması sağlanır. Böylece molekülün orbital içerisindeki elektronları koparılması sağlanır ve oluşan iyon uyarılmış olur. Bu uyarılma olayının denklemi aşağıdaki gibi tanımlanır.



Denklemden; A= iyon, bir atomu veya molekülü temsil eder, A^{+*} ise ışık ile uyarılmış iyonu tanımlar. X-ışının kinetik enerjisi, numuneye gönderilen fotonun enerjisi ve elektronun bağlanma enerjisine (E_b) bağlıdır. Elektronlar, X-ışınlarından aldığı enerjinin bir kısmını bağlanma enerjisini yenmek için kullanır ve geriye kalan elektronun kinetik (E_k) enerjisi olarak kalır. E_b atomun veya iyonun bulunduğu orbitalin karakteristik bir değeridir ve yeniden

düzenlenirse w değeri elektronun içinde bulunduğu ortama bağlı bir düzeltme faktörünü içerir. Bu durum karakterizasyonda iş fonksiyonu olarak tanımlanır (Watts ve Wolstenholme, 2003).

$$E_b = hv - E_k - w$$

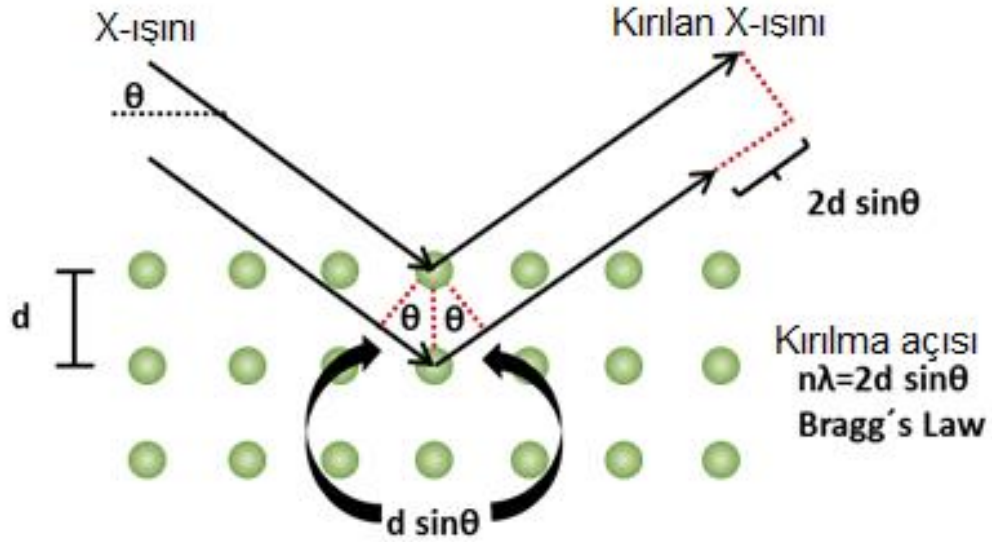
Mg K α (1253.6 eV) veya Al K α (1486.6 eV) kaynakları genellikle X-ışını oluşturmak için kullanılır. Çekirdekdeki uyarma seviyelerinin enerjileri her atomun karakteristiği olduğundan XPS, numunenin yüzeyindeki elementlerin nispi miktarını elde etmek için kullanılabilir. Atom çekirdek düzeyinin iyonizasyon potansiyeli, atomun kimyasal çevresi üzerindeki bazı gruplara bağlı olduğu için, adsorbat ile her elementin yüzey ve oksidasyon durumu arasındaki bağlanma türü etrafında da bilgi elde edilebilir (Watts, 2003). XPS analizinde Pt'nin bağlanma enerjilerini belirlemek için X-ışını kaynağı olarak Mg K α (1253,6 eV, 10 mA) kullanıldı. Bu ölçümler ODTÜ Merkez Laboratuvarında gerçekleştirildi ve cihaz olarak Specs spektrometresi ile yapıldı.

2.7.2. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı, materyalin uzaydaki yeri, karakterizasyonu ve yapısının belirlenmesi için kullanılan çok güçlü kantitatif bir analiz yöntemidir. X-ışını kırınımı, bir numune içindeki kristal atomların gerçek düzenlemesinin belirlenmesi için kullanılır. Belli bir dalga boyunda gönderilen ışınların kristal yüzeyinden yansımaları ile yaptığı açıyı ölçerek sonuçlar verir. Bu kırılma açısı Sir W. Lawrence Bragg ve Sir William H. Bragg tarafından keşfedildi ve Bragg Yasası olarak bilinir. Kırılma açısı Bragg koşulunu sağlayan belirli şartlar altında görülür:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Denklemden kırılma açısının hesaplanması gösterilmektedir. Sırasıyla, λ = x-ışınının dalga boyu, θ =kırılma pikinin gözlemlendiği yerde Bragg açısı, n =kırılma sabitini ve d =atomik düzlemler arasındaki mesafeyi temsil eden bir tam sayıdır (He, 2009; Warren, 1990), Şekil 2.7.'de



Şekil 2.7. Kristal fazda gerçekleşen XRD grafiği.

XRD'i toz numunelerde ve kristallerde kullanıla bildiği gibi inorganik bileşikler, proteinler veya polimerler gibi karmaşık makromoleküller içeren kristallerin yapısını belirlemek içinde kullanılan bir tekniktir. Materyalin yapısını belirlemek için kristal yapıda olması gereklidir. X-ışını kırınımı, biyolojik türlerdeki moleküler konformasyonların belirlenmesi açısından da çok önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca tek bir kristalin elde edilmesi çok zor olduğu için ölçümler hassas şekilde yapılmaktadır. Ayrıca X-ışını kırınımı, toz polikristalin veya toz katı numunelerde kristalografik yapının karakterize edilmesi, tanecik boyutunun belirlenmesi ve tercih edilen oryantasyon için uygulanabilir. Bilinen kristal yapı malzemelerin pikleri Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi (ICDD) de veriler sayesinde analiz edilebilir.

Bu bölümün başlarında belirtildiği gibi X-ışını kırınımı, yalnızca nanopartiküllerin indirgenme işlemlerini belirlemek için değil, yapı ve parçacık boyutunu belirlemek için kullanıldı. Nanoparçacıkların boyutları Scherrer formülüyle (Klug, 1962) XRD'de hesaplanabilmektedir ve formül aşağıdaki şekildedir.

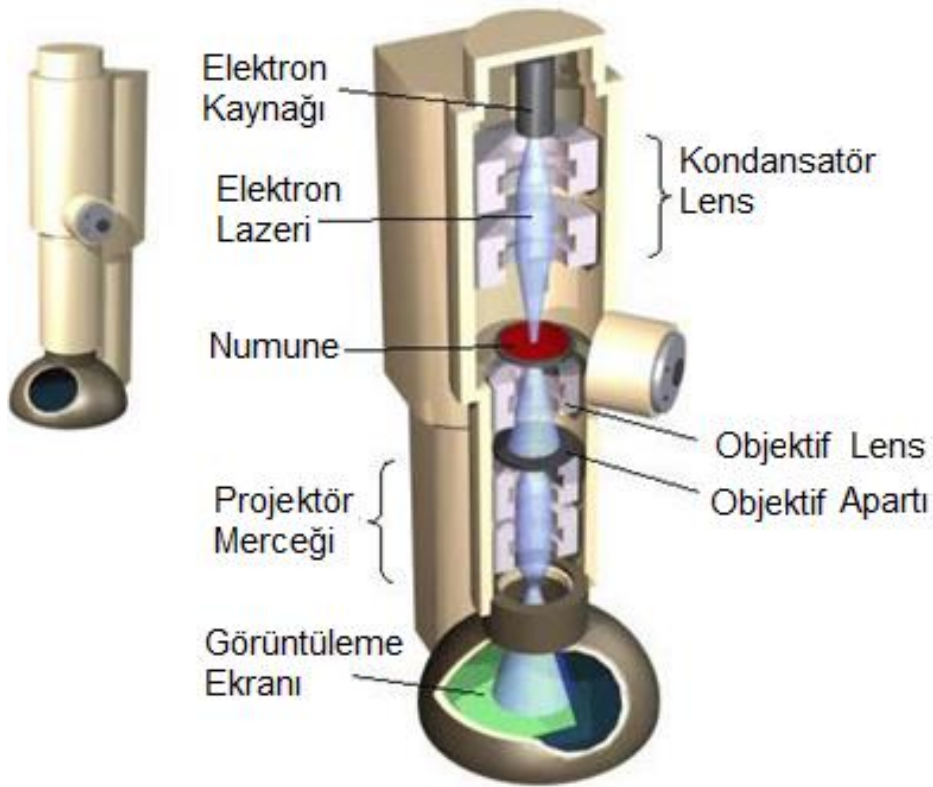
$$d(\text{Å}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Denklemden; d ortalama parçacık boyutu, k bir katsayı (0.9), λ , X-ışınının dalga boyu (1.54056 Å), β da ilgili kırınım tepesinin (rad) tam genişliğinin yarı-maksimumu ve θ Maksimum pik konumu (rad). Ultima + theta-theta yüksek çözünürlüklü goniometre ile Rigaku kırınım ölçeri, 40 kV ve 40 mA'da çalışma koşullarına sahip X-ışını olarak (Cu K α radyasyonu,

$\lambda = 1.54056\text{\AA}$) kullanıldı ve tüm ölçümler (İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi (İLTEM) , DPÜ) de yapıldı.

2.7.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını (EDX)

Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), çok iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir mikroskopi tekniğidir ve bu sayede bir elektron ışını ultra ince bir numune yoluyla iletilir. Bir TEM, görünür ışık ile karşılaştırıldığında daha küçük elektron dalga boyuna bağlı olarak, ışık mikroskobunda görünür ışık yerine X-ışını kullanır. TEM'de cam ve düz mercekler yerine elektronları yönlendirmek için manyetik özelliğe sahip merceklerden yardım alınır. Bu mikroskop, Şekil 2'de gösterildiği gibi yoğunlaştırıcı, objektif ve projeksiyon mercekleriyle komple bir konvansiyonel mikroskopa çok benzemektedir.



Şekil 2.8. Tipik TEM (Geçirimli Elektron Mikroskopisi) blok diyagramı.

Elektronlar kaynaktan toplanır, materyalden geçirilir ve görülen desen bir CCD kamera ile kaydedilir. Bu görüntüleme işlemi malzemenin yoğunluğunun haritasını çıkarmak için kullanılabilir. Yanal çözünürlük ile elektronların çok daha küçük dalga boyu kullanılarak 0.2 nm'lik bir çözünürlük elde edilebilir. Görüntü kontrastı, elektron ışını ile numune arasındaki

etkileşim tarafından elde edilir ve numunedeki elektronların dağılması nedeniyle TEM görüntüsünde ağır elementler koyu ve daha ağır elementler daha koyu görünürler. Kristal düzlemlerden saçılma da, muhtemelen numunedeki kristalin bir alanın yönüne bağlı olarak kırınım kontrastı oluşturur. Sonuç olarak, her kristal kendi gri seviyesine sahiptir ve bu da sadece malzemelerin değil aynı zamanda rastgele yönlendirilmiş kristalleri olan bir örneğin bireysel kristallerini ve kristal kusurlarını ayırt etmesine yardımcı olur. Kristal yapılardaki atomik düzenlemeler, TEM ile yüksek çözünürlüklerinden dolayı detaylı bir şekilde incelenebilir (Carter, 2009).

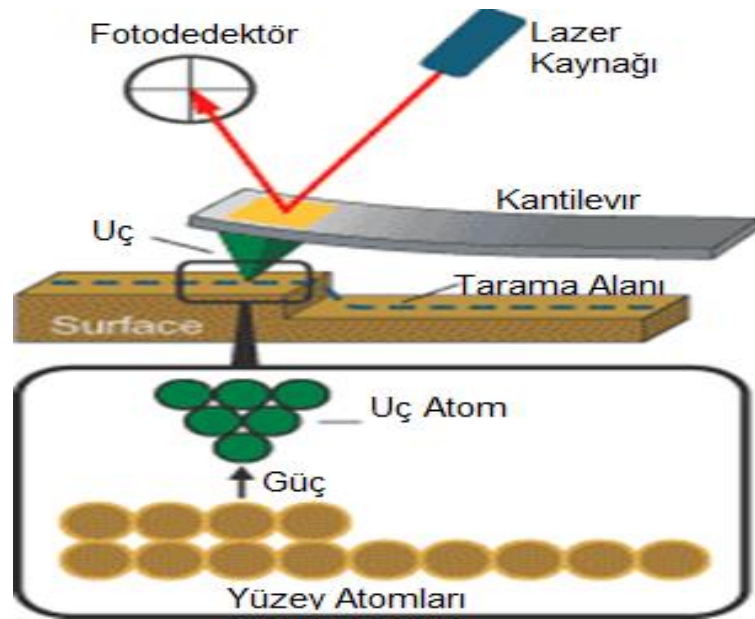
Faz tayini işleminin ilk adımı, bir TEM mikroskopunda X-ışınları enerji dağılım spektrometresi, (EDX) ile yapılabilen bir kimyasal analizdir. EDX'de elektron ışını ile numune arasındaki etkileşim, X ışınlarının emisyonunu uyandırır. X-ışınlarının enerjileri, taranan hacimde bulunan atomlar için spesifiktir. Elemental bileşim X-ışını spektrumu ile elde edilebilir. Bir X-ışını spektrumu, odaklanmış bir elektron demeti ile aydınlatılan küçük alanlardan, genellikle bir katı hal detektörü kullanarak elde edilir. Kimyasal elementlerden gelen karakteristik X-ışınları, numunedeki farklı elementlerin derişimlerini belirlemek için kullanılır (Carter, 2009).

Geçirimli elektron mikroskop görüntüleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarı'nda JEOL 200 kV'lu TEM cihazından alınmıştır. TEM ölçümlerinde 400 gözenekli ızgaraların kullanıldığı ve üzerine PANİ-rGO desteği ile hazırlanan nanohibritlerin görüntüsü alınmıştır. Nanohibrit örneklerinin yüzey üzerindeki Platin parçacıkların yapısı ve dağılımı hakkında bilgi almak için 300'den fazla parçacık için hesaplamaları yapılmıştır.

2.7.4. Atomik kuvvet mikroskopisi (AKM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) çok yüksek çözünürlüğe sahip bir taramalı kuvvet mikroskobudur. AKM 1980'de Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber tarafından IBM Research - Zürih'te geliştirilmiştir. Bu yüzey mikroskobu araştırmacılara 1986'da Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır. İlk ticari AKM 1989'da piyasaya sürülmüş ve atomik kuvvet mikroskobu nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir. Ulaşılmış çözünürlük 0,2 nm ile 10 nm arasında ölçüm yapabilmekte ve optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AKM'nin bildiğimiz optik mikroskoplardan farkı optik mikroskopla bir cisim gerçekten görebilirsiniz, ama atomik kuvvet "mikroskobu" ile bir cismin ya da yüzeyin nasıl olduğunu öğrenebileceğiniz bir resim görebilirsiniz. Yani gerçek manada bir atomu göremezsiniz, ama atomların nasıl dizildiğini anlayabilirsiniz. AKM esnek bir maniveladan ve (yüzeyi taramak için kullanılan) buna bağlı sivri bir uçtan oluşur.

Nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapı olan bir uç taşır ve bu uç ile 3 farklı (dokunarak, vurarak ve yüzeyde gezerek) şekilde tarama yapabilir. Tarayıcı uç (kantilevir) materyal arasındaki itme kuvveti (nanonewton büyüklüğünde) sabit kalacak şekilde tarayıcı uç numune üzerinde gezdirilirse bu moda dokunarak tarama modu denir. Eğer kantilevir bir tümsek ile karşılaşırse gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti artar. Aradaki itme kuvvetini sabitlemek için kantilevir hafif bir şekilde yukarıya hareket eder ve bu sayede kantilevir ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Yukarıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu çıkıntının nisbi yüksekliğini verir. Eğer gezici uç bir girinti ile karşılaşırse gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti azalır. Aradaki itme kuvvetini sabit hale getirmek için gezici uç bir miktar aşağıya hareket eder ve bu sayede gezici uç ile numune arasındaki itme kuvveti sabit kalır. Aşağıya doğru olan bu hareket miktarı söz konusu girintinin nisbi derinliğini verir. Tarama ucu ile numune arasındaki çekme-itme kuvvetleri piezoelektrik malzemeler kullanılarak ölçülür. Tarayıcı uç numune üzerinde gezdirilirken düşey doğrultuda meydana gelen hareketler gezici ucun bağlı olduğu desteğin ters yüzüne gönderilen bir lazer ışını yardımıyla ölçülür. Destekten yansıyan lazer ışını, desteğin yaptığı düşey doğrultudaki hareket nedeniyle detektörde farklı noktalara düşer. Detektör pozisyona duyarlı olduğu için elde edilen şiddet bilgisi desteğin düşey doğrultudaki hareketini dolayısıyla da numune yüzeyinin topoğrafyasını gösterir. Düşey doğrultudaki çözünürlük (10-10m) mertebesindedir. Gezici uçlar Si ve Si₃N'den yapılır. Atomik kuvvet mikroskopisinde, gezici ucun keskinliği arttığı zaman yatay çözünürlük artar (Banwell vd., 1994).



Şekil 2.9. Atomik kuvvet mikroskopunun (AKM) çalışma prensibi.

AKM ölçümleri, hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisini belirlemek için "vurma-tapping" modunda yüksek performanslı AKM (Nanomagnetics Ins, CA) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 20-80 N / m konsol yay sabiti ve 328 - 379 kHz rezonans frekanslarına sahip 0.01-0.025 ohm-cm antimon katkı silikon AKM probları (Ultrasharp TESP) kullanıldı. Bu ölçümler için öncelikle, ürün solüsyonlarını DI su ile 300 kat seyrelterek AKM için uygun hale getirildi. Elde edilen çözeltiden 3 µL alınarak doğrudan yeni açılmış mika disk (destekleyici materyal) üzerine yerleştirildi ve bir gece boyunca 25 °C vakumda kurutuldu. Daha sonra ölçümler alındı.

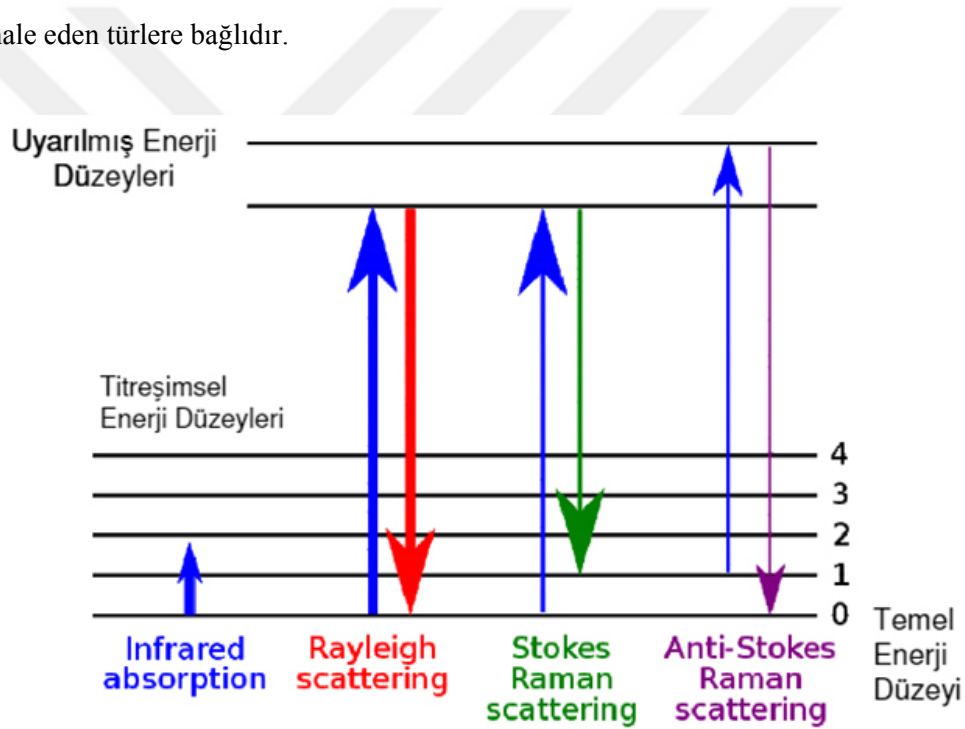
2.7.5. Raman spektroskopisi (RS)

Raman spektroskopisi, numune tanımlama ve niceleme için kullanılacak moleküler titreşimler hakkında bilgi sağlar. Bu teknikte, numunenin üzerinde bir monokromatik ışık kaynağının (diğer bir deyişle lazerin) tutulması ve tutulan ışıktan dağınık olarak çıkan ışınların bulunmasını içerir. Dağılan ışığın büyük kısmı uyarma kaynağı ile aynı frekanstır; bu Rayleigh veya elastik saçılma olarak bilinir. Dağılmış ışığın çok küçük bir miktarı (olay ışığı yoğunluğunun yaklaşık % 10⁻⁵'i), elektromanyetik dalgalar ile numunedeki moleküllerin titreşim enerji seviyeleri arasındaki etkileşim nedeniyle, lazer frekansından enerjiye kaymaktadır. Frekansa kıyasla bu "kaymış" ışığın yoğunluğunu çizmek, numunenin bir Raman spektrumunda sonuç verir. Genel olarak, Raman spektrumu, Rayleigh bandının 0 cm⁻¹ de olacağı şekilde lazer frekansına göre çizilir. Bu ölçekte, bant pozisyonları, farklı fonksiyonel grup titreşimlerinin enerji seviyelerine karşılık gelen frekanslarda yer alacaktır. Raman spektrumu bu nedenle kızıl ötesi absorpsiyon spektrumuna benzer şekilde yorumlanabilir.

Raman saçılımı, kızılötesi absorpsiyon spektroskopisini tamamlayan bir spektroskopik tekniktir. Raman, orta-IR ve yakın-IR spektroskopi üzerinde aşağıdakileri içeren çeşitli avantajlar sunmaktadır:

- Az bir numune ile ölçüm alınabilmektedir
- Sulu solüsyonların ölçümü için özel bir aksesuar gerekmez
- Çoğu durumda ucuz cam numune tutacakları kullanılır
- Uzaktan analizler için fiber optik (100 metreye kadar uzunlukta) lensler kullanılabilir
- Temel modlar ölçüldüğünden, Raman bantları kimyasal yapı ile kolayca ilişkilendirilebilir
- Standart spektral aralık, tekniği hem organik hem de inorganik türler için idealdir ve 400 cm⁻¹'in çok altın da ölçüm alabilir
- Raman spektroskopisi, bir kızılötesi spektrumda (örneğin -S-S-, -C = S-, -C = C-) zayıf olan simetrik bağların bantlarını ölçmek için kullanılabilir

Kızılötesi ve Raman saçılımı tamamen farklı analiz kurallarına tabidir. Kızılötesi, ışık ile titreşim molekülünün titreşim dipol momentini arasındaki etkileşimden kaynaklanırken, Raman bantları titreşen molekülün polarizasyonuna bağlı sonuçlar verir. (Polarize edilebilir elipsoidini, molekül etrafındaki elektron bulutunun şekli olarak tanımlanır). Böylece, simetrik uzantılar, çoklu bağ içeren titreşimler ve daha ağır atomların titreşimleri tipik olarak Raman spektrumunda güçlü bantlara neden olur. Asimetrik moleküller hem kızılötesi hem de Raman spektrumlarında benzer frekanslarda bantlara sahip olacaklardır, ancak göreceli yoğunlukları çok farklı olacaktır. Çoğu durumda, bir kimyasal tür hem Raman hem de IR spektrumlarında kuvvetli, gösterge niteliğinde bantlara sahip olacak, ancak bunlar çakışmayabilir. Hangi tekniğin üstün olduğu ilgili moleküle, konsantrasyon seviyesine, matrisine veya çözeltiliye diğer müdahale eden türlere bağlıdır.



Şekil 2.10. Raman saçılımının molekül enerji diyagramı ile gösterimi.

Raman spektroskopik analizi 514 nm'lik lazer yayılımı yapan ve bu yayımları okuyan bir mikroskop kullanılarak alınmıştır. Analiz işlemi ODTÜ Merkezi Laboratuvarın'da gerçekleştirilmiştir.

2.7.6. Döngüsel voltametri (DV)

Dönüşümlü voltametri (DV), bir elektrokimyasal hücrede meydana çıkan akımı ölçen en önemli elektrokimyasal tekniklerden biridir. DV, redoks reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığı, bir reaksiyonun geri çevrilebilirliği, bir sistemin elektron stokiometrisinin belirlenmesi,

analitin difüzyon katsayısı ve formaldehit gibi çeşitli koşullar altında elektrokimyasal prosesler hakkında bilgi almak için kullanılır. Bunlara ek olarak indirgeme potansiyeli, konsantrasyon, tersinir Nernstian sisteminde akımla orantılı olduğundan, bilinmeyen bir çözeltinin konsantrasyonu, akımın konsantrasyonuna ait bir kalibrasyon eğrisi oluşturarak belirlenebilir.

Döngüsel voltametri bilim adamları ölçüm almak için genellikle referans, çalışma ve karşıt elektrotlar dan oluşan üçlü elektrot sistemini kullanırlar. Bu sistemde, referans elektrot ve çalışma elektrodu arasında potansiyel uygulanır. Akım, çalışma elektrodu ve karşıt elektrod arasında ölçülür daha sonra veriler, akım (i) karşı potansiyel (E) olarak çizilebilir.

Döngüsel voltametri de potansiyel; başlangıçta ileri yönde hareket eder ve istenen potansiyelde durur daha sonra ters yönde tarama yaparak üçgensel bir dalga şeklinde uygulanır. Bu şekilde kullanılması ile katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesi belirlenir. Bu belirleme sayesinde katalizörün indirgenme ve yükseltgenme potansiyel aralığı görülür. Ayrıca DV'de istenilen tersinir voltogram yüzey redoks reaksiyonunda simetrik indirgenme ve yükseltgenme piklerinin aynı pik potansiyelleriyle eşit yükseklikte olduğunu gösterir (So,2008).

Döngüsel voltametri yönteminde zamanla artan potansiyel uygulanır ve istenilen gerilim değerine ulaşıncaya uygulanan gerilimi zamanla doğrusal olacak şekilde azaltılarak ters çevrilir. Ayrıca kütle aktarımı sadece difüzyonla aktarılır ve bu yüzden pik şeklinde eğriler elde edilir. Bu şekilde elde edilen eğrilere dönüşümlü voltamogram adı verilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi ile bir sistemin kaç adımda ve hangi gerilimlerde indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrot tepkimesinin tersinir olup olmadığını, tepkime ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini ve yüzeye tutunma olup olmadığını anlamak mümkündür.

$$I_p = kn^{3/2}AD^{1/2}CV^{1/2}$$

Tersinir bir sistem için pik akımı, I_p , eşitliği ile verilir (Bard and Faulkner; 2000).

Burada,

I_p :Pik akımı (amper)

n:Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

A:Çalışma elektrodunun alanı (cm²)

D:Difüzyon katsayısı (cm²/s)

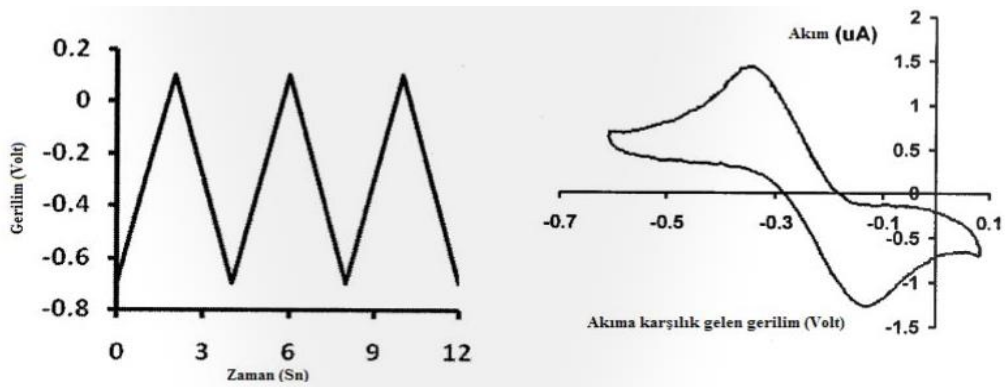
C:Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm²)

V:Gerilim tarama hızı (volt/s)

k: Randles-Sevcik sabiti (2,69.105)'dir.

Voltametrde potansiyel tarama programı bir kez uygulanabileceği gibi birden fazla şekilde ve istenilen sayıda da uygulanabilir. Ayrıca akım-potansiyel eğrileri, hem katodik hem de anodik olayları gösterir. Tepkime tersinir olduğunda taramanın bir yönünde indirgenme ve diğer yönünde de yükseltgenme olacağı için, her iki olayın karşılaştırılması yapılabilmektedir. Bu piklerin yükseklikleri birbirinde eşit olur ve pik potansiyelleri arasında da aşağıdaki formül kadar fark oluşur ve bu durum Şekil 2.11’de gösterilmektedir.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,0591/n$$



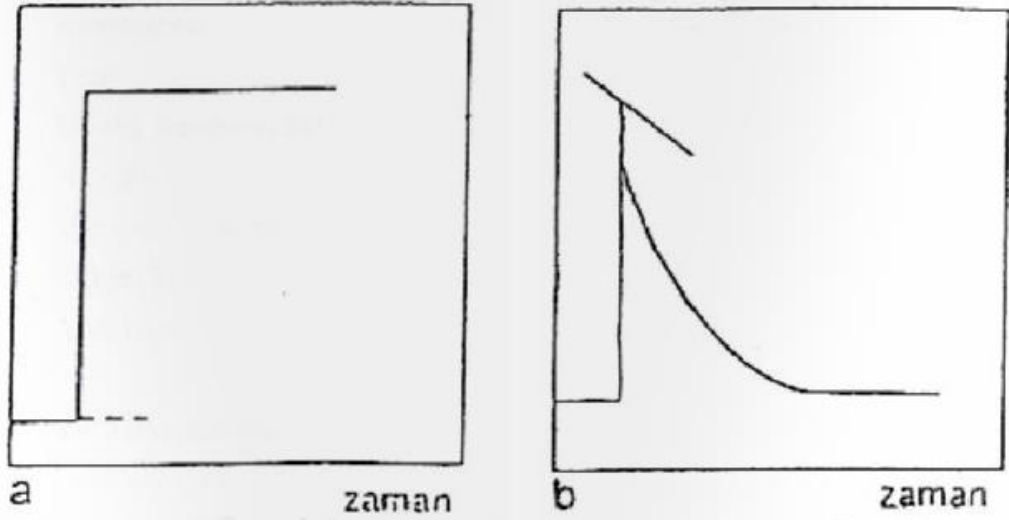
Şekil 2.11. DV’de gerilim-zaman grafiği ve redüksiyon ile oksidasyon grafiği (Yıldız, 1993).

2.7.7. Kronoamperometri (KA)

Kronoamperometrik ölçümler sabit voltaj altında artan akıma karşı çalışan bir sistemde yapılır. Kronoamperometri ölçümlerinde elektroda sabit potansiyel uygulanır ve akım artırılır böylece sistemin çalışma dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak, elektrodun daldırıldığı çözeltilerde bulunan katalizörün elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sağlanarak bir akım oluşturur. Kronoamperometrinin asıl amacı ise oluşan bu akımın ölçülmesidir. Bu sistemde oluşan akım miktarı, difüzyon hızına, madde moleküllerinin elektrot yüzeyine ve dolayısıyla da çözelti içindeki yoğunluğuna bağlıdır. Kronoamperometrik yöntemin kullanıldığı sensör uygulamalarında elektrot seçiciliği ve duyarlılığı büyük ölçüde katalizörün elektrot yüzeyindeki direncine ve yapışmasına bağlıdır.

Manyetik üzerinde karıştırılmayan bir çözeltilerde referans elektrot ile karşıt elektrot arasına bir akım uygulanırsa voltamogramın yüksek bölgesinde sabit bir gerilim değeri görülür ve bu değer zamanın karekökü ile azalan bir akıma dönüşür. Uygulanan sabit bir potansiyelde, akımın zamanla değişimini gösteren bu yöntem kronoamperometri tekniği denir. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki sabit bir gerilim

basamağına uyarmasıdır (Şekil 2.12). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir. Zaman '0' iken çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götüreceğ ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağılı olarak değışen bir akımdır.



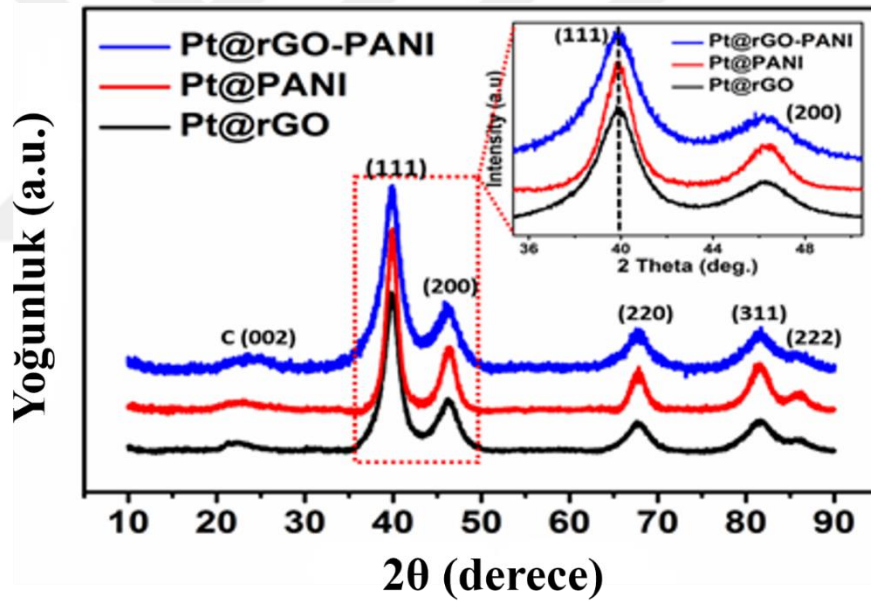
Şekil 2.12. Kronoamperometrik uyarı ve kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner; 2000).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Pt@PANİ, Pt@rGO Ve Pt@rGO-PANİ Nanokatalizörlerin Karakterizasyonları

Deneysel kısımda da anlatıldığı gibi Pt@PANİ, Pt@rGO ve Pt@rGO-PANİ nanoparçacıkları sonokimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanıp karakterizasyonları XRD, TEM, HRTEM, AFM, XPS, DV ve KA gibi elektrokimyasal ve fiziksel teknikleri ile yapılmıştır. İlk olarak Pt@rGO-PANİ nanopartikülünün uzayda hangi konumda (x,y,z) bulunduğu belirlemek ve kristal parçacık yapısını anlamak için spektroskopik yöntemler içinde yer alan XRD (X-ışını kırınımı) yöntemiyle karakterize edilerek sonuçlar aşağıda ki bölümlerde gösterilmiştir.

3.1.1. Nanokatalizörlerin X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi



Şekil 3.1. Pt@PANİ, Pt@rGO ve Pt@rGO-PANİ nanoparçacıklarının XRD spektrumu.

Şekil 3.1'de gösterilen XRD 'de Pt (111), Pt (200), Pt (220), Pt (311), Pt (222) ve C (002) 'nin pik değerleri 2θ için sırasıyla 39.65°, 45.88°, 67.60°, 81.10°, 85.80° ve 23.70° 'dir. Pt (220) piklerinin XRD' den elde edilen sonuçları doğrultusunda kristal parçacık boyutu (tPt) ve metal parçacıkların ortalama kristal parçacık boyutunun hesaplanması için kullanıldı. Bu piklerin dağılımı Bragg denkleminde yararlanılarak incelendikten sonra nanopartikülün yapısının yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu anlaşıldı.

XRD'de bulunan Pt (220) değeri kullanılarak ortalama parçacık boyutunun hesaplanması için Scherrer denkleminde yararlanıldı. Pt@rGO, Pt@PANİ ve Pt@rGO-PANİ nanopartikülünün parçacık boyutu sırasıyla 3.53, 3.87 ve 3.96 nm olarak bulundu.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta B)} \text{ (Scherrer Denklemi)}$$

Denklemden yer alan ;

t= kristal (veya katman) büyüklüğü,

λ = X ışınının dalga boyu (1.54056 Å),

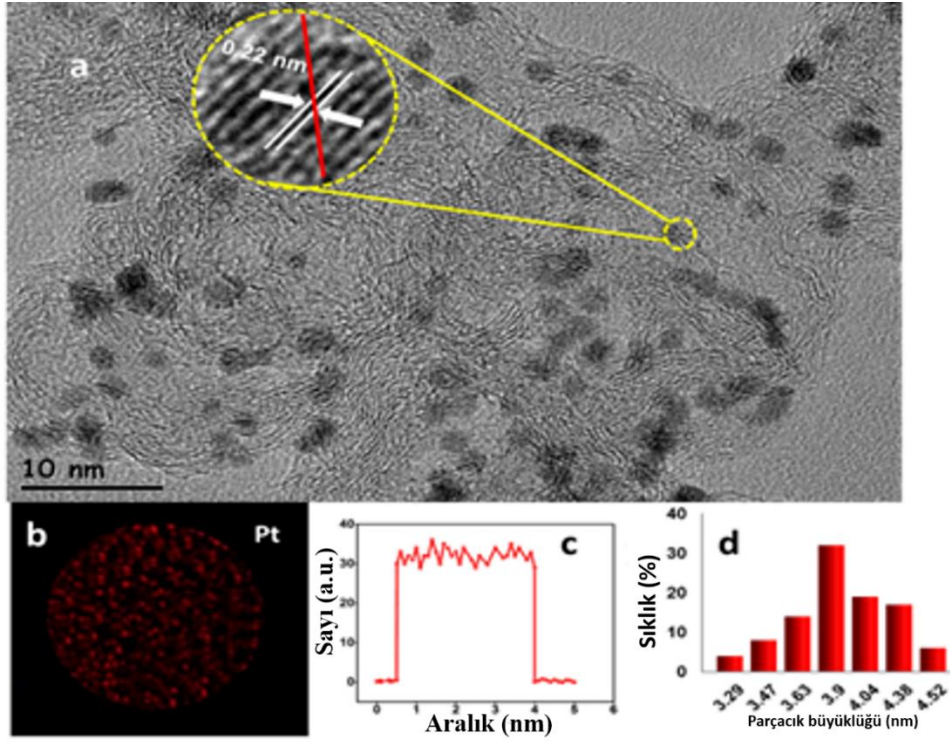
β = radyan cinsinden pik yarı genişliği (FWHM),

θB ise pikin oluştuğu 2θ değerinin yarısı, Bragg açısıdır.

β değeri, pikin dağılımına fit edilen Gaussian eğri ile elde edilmektedir. Bu değerler kullanılarak nanokompozitin kristal parçacık boyutu hesaplanmıştır. Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün yüzeysel morfolojisini bulmak ve XRD'de elde edilen kristal parçacık boyutu ile kıyaslamak için geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) kullanıldı ve katalizörün parçacık boyutu Şekil 3.2.'de gösterildi.

3.1.2. Nanokatalizörlerin geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi

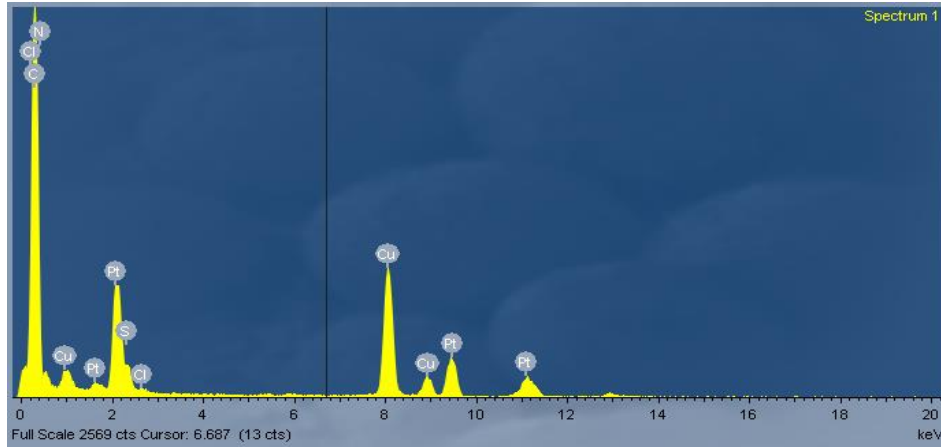
Pt@rGO-PANİ'nin Şekil 3.2'de TEM görüntüsü incelendiğinde Pt nanoparçacıklarının rGO-PANİ hibrit destek malzemesi üzerinde düzgün bir şekilde ve aglomerasyona (topaklanma) uğramadan koloidal bir dağılım sergilediği görüldü. Pt@rGO-PANİ nanopartikülünün parçacık boyutu HRTEM de 3.96 nm olarak hesaplandı. HRTEM ile elde edilen veriler ile Pt@rGO-PANİ'nin atomik kafes parametresi Şekil 3.2 (a)'da gösterilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda Pt@rGO-PANİ'nin Pt (111) atomik kafes parametresi 0.22 nm olarak bulundu. Pt (111) atomik kafes parametresi literatürde verilen 0.227 nm olan değere çok yakın olduğu görüldü.



Şekil 3.2. (a) Pt@rGO–PANİ polimer nanokompozitinin TEM görüntüsü, (b) Pt metalinin EELS görüntüsü, (c) Nanokompozitin kırmızı çizgi boyunca EELS çizgi grafiği, (d) parçacık boyutu dağılımı histogramı.

3.1.3. EDX analizi.

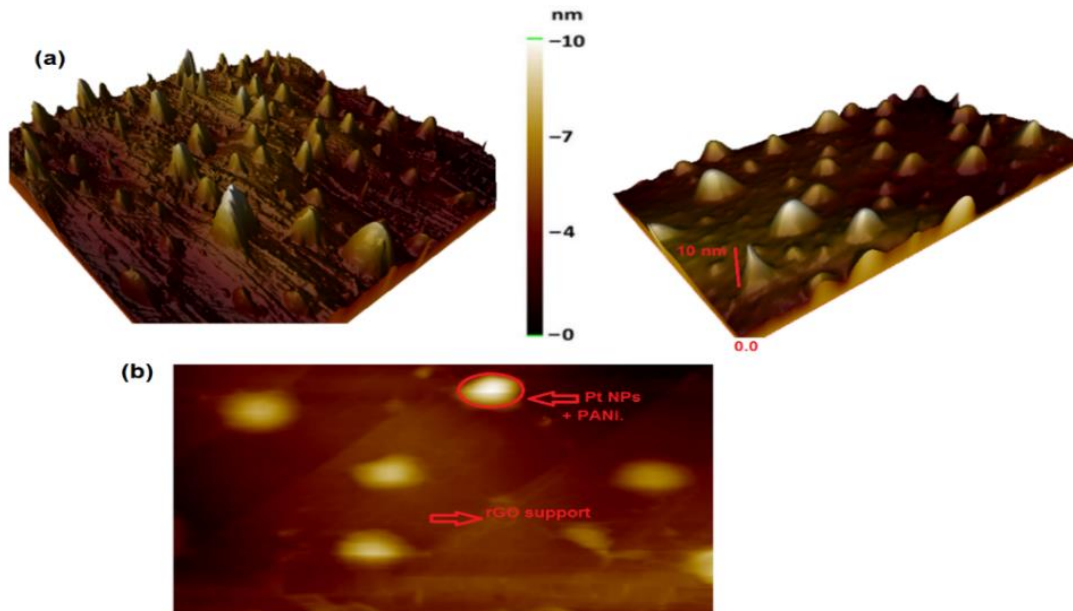
EDX, birçok elektron mikroskopunda bulunan yaygın bir spektroskopi tekniği olan enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisini tamamlayıcı olarak kullanılmaktadır. EDX atom bileşimi, kimyasal bağlanma, değerlik ve iletim bandı elektronik özellikleri, yüzey özellikleri ve elemana özel çift mesafe dağılım fonksiyonlarını ölçebilme yeteneğine sahiptir. Burada polimer-karbon içerikli hibritin aktif bölgesini oluşturan Pt metalinin varlığını tanımlamak için kullanıldı (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Elde edilen nanohibritin TEM'den alınan EDX görüntüsü.

3.1.4. Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün atomik kuvvet mikroskop (AFM) analizi

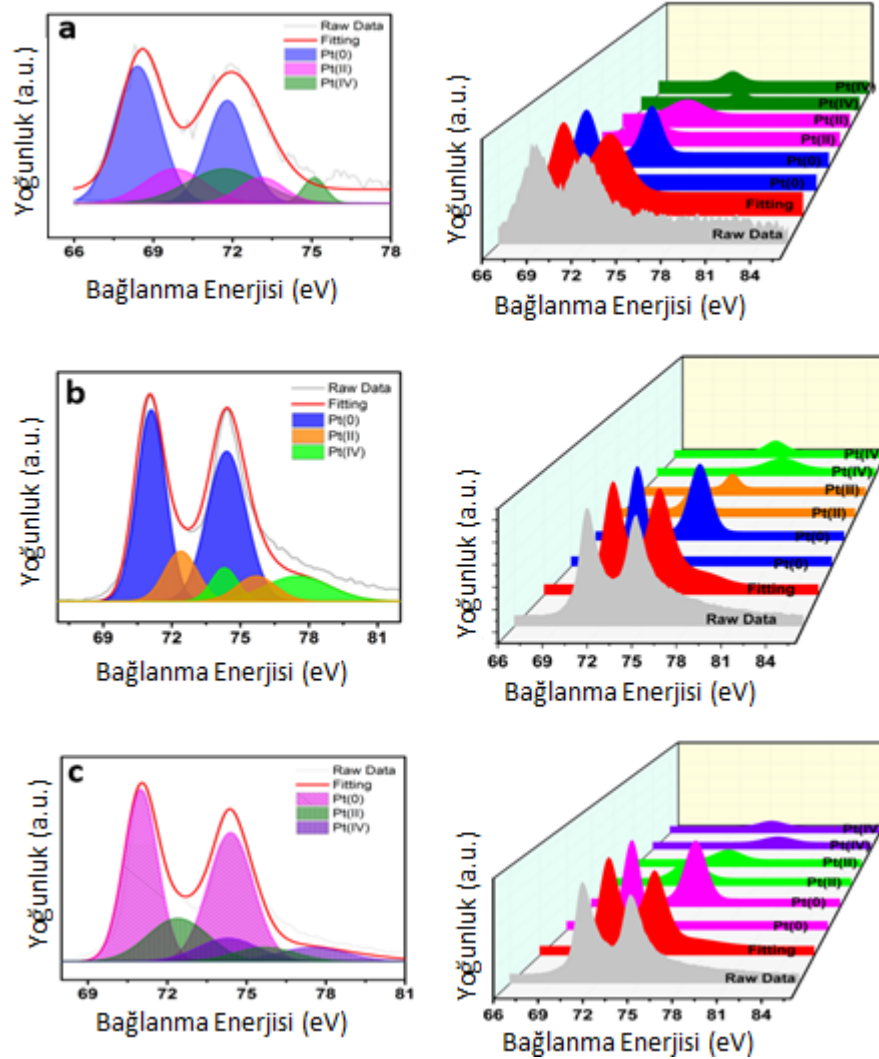
Pt@rGO-PANİ nanohibritinde bulunan grafenin kalınlığını ve yanal boyutunu belirlemek için atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterize edildi. Şekil 3.4' de elde edilen Pt@rGO-PANİ'nin AFM görüntülerini ve yükseklik profilleri gösterilmektedir. Pt@rGO-PANİ 'nin parçacık boyutunun TEM ve XRD'de alınan sonuçlarla benzer olduğu görüldü.



Şekil 3.4. (a) AFM den alınan 3D görüntüsü ve b) AFM 'nin yüzeyel görüntüsü.

3.1.5. Nanokatalizörlerin X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

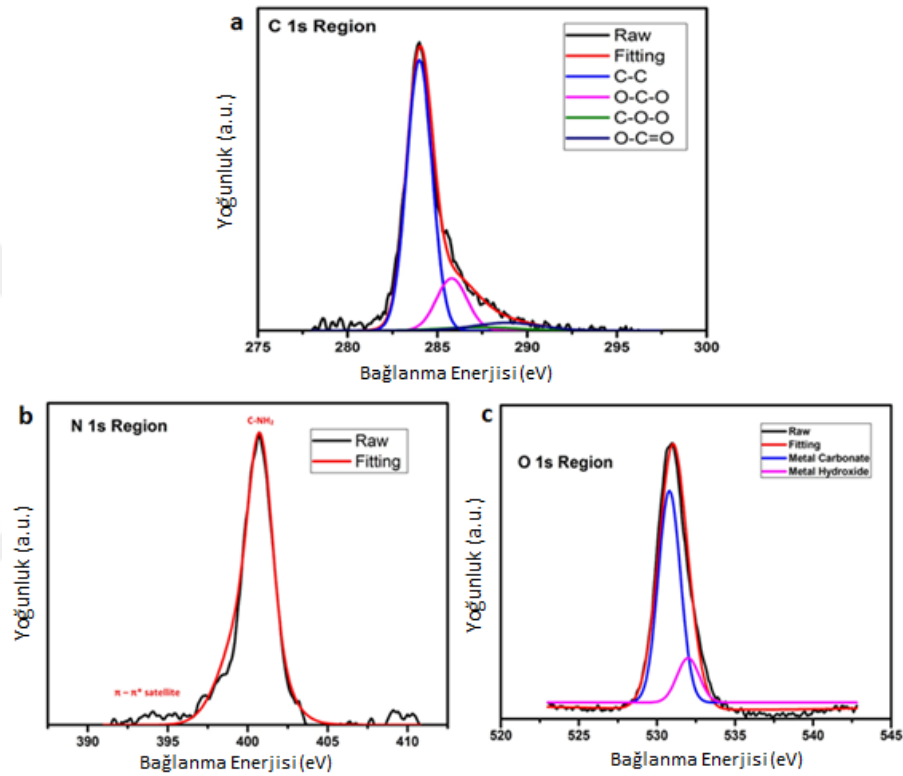
Sentezlenen kompozit nanopartiküllerin oksidasyon durumu ve yükseltgenme basamaklarını incelemek için X ışını fotospektroskopisi (XPS) kullanıldı. Şekil 3.5 (a), (b) ve (c)' de sırasıyla Pt@rGO, Pt@ PANİ ve Pt@ rGO-PANİ 'nin Pt 4f spektral pikleri verilmiştir.



Şekil 3.5. (a) Pt@rGO, (b) Pt@PANİ ve (c) Pt@rGO-PANİ nanokatalizörlerinde Pt' nin 4f XPS spektral pikleri ve 3D görüntüleri.

XPS'de verilen değerler Pt 4f spektrumu için alınmış olup Gaussian-Lorentzian yöntemi ile pik alanları hesaplanmıştır. Şekil 3.5' de bulunan Pt 4f spektral pikleri iki tepe noktası (dublet) oluşturmaktadır. İlk tepe noktasının piki hazırlanan katalizörler için yaklaşık 71.0 ve 74.0 eV aralığında Pt (0)'ı göstermekte olup ikinci tepe noktası incelendiğinde ise 72.3 ve 75.7 eV aralığında Pt (II) 'ün türlerini göstermektedir. Üçüncü tepe pikleri sırasıyla 74.2 ve

78.2 eV aralığında Pt (IV) 'ü göstermektedir ki bunlar PtO₂ ve/veya Pt(OH)₄ türevlerinden gelmektedir. Pt(0) 'ın Pt (II) ve Pt(IV) oranı hesaplandığında hibrit nanokompozitimizin daha çok metalik karakterde olduğu bulunmuştur. Bu kompozitin (Pt@rGO-PANİ) diğer hazırlanan katalizörlere göre (Pt@rGO, Pt@PANİ) en yüksek metalik karaktere sahip olduğu metalik bölge piklerinin integrasyonu alınarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.6. Pt@rGO-PANİ nanohibrit katalizörünün a) C 1s b) N 1s ve c) O 1s XPS spektrumları.

Şekil 3.6' da Pt@rGO-PANİ nanohibrit katalizörünün O1s, C1s ve N1s XPS spektrumları verilmiştir. Şekil.1(c) ' deki 531.04 eV piki, karbonil oksijen atomlarına karşılık gelir. Burada esterler, amidler ve anhidritlerdeki karbonil oksijen atomlarını temsil eder. Ayrıca hidroksillerde veya eterlerdeki oksijen atomlarına 532.3 eV 'da görmek mümkündür. Esterler ve anhidritlerde eter oksijen atomlarına 533.3 eV'da denk gelir ve karboksil gruplarındaki oksijen atomlarına 534.3 eV 'u gösterir. Buna ek olarak, 535.9 eV'deki pik tüm su numunelerde bulunur. Pt@rGO-PANİ NPs nanokatalizörleri için C 1s piki 283.97 eV'da kendini göstermektedir.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörlerin Pt 4f_{7/2} çekirdek bağlanma enerjileri, Verilen değerler eV biriminde verilmiştir.

| Catalyst | Pt (0) | Pt (II) | Pt (IV) |
|-------------|--------|---------|---------|
| Pt@rGO | 68.1 | 70.2 | 71.8 |
| Pt@PANİ | 70.6 | 72.2 | 74.1 |
| Pt@rGO-PANİ | 71.8 | 72.3 | 74.4 |

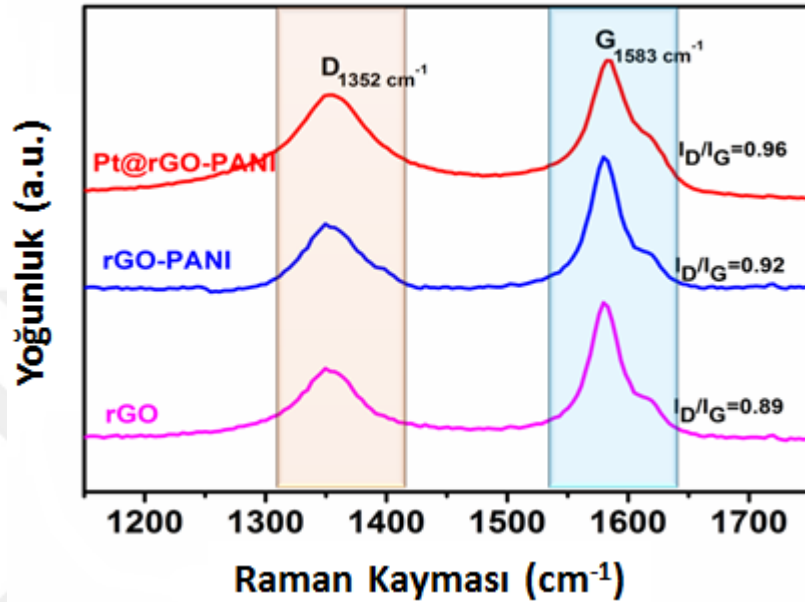
Hazırlanan Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün içinde bulunan Pt (0) 'ın Pt (II+IV)'e oranına baktığımız da bu oran ne kadar büyük ise metalik özelliğin o kadar arttığını söyleyebiliriz. Şekil 3.6 'da gösterildiği gibi elde edilen nanoyapının içindeki C 1s, O 1s ve N 1s 'in XPS spektrumuna bakılmıştır. Şekil.3.6'deki C 1s 'in temel seviyeli spektrumunun en önemli özelliği, nötr karbon türlerinin karakteristiğini göstermekte ve yaklaşık 283.97 eV'de kendini göstermektedir. Bu pik, aynı zamanda indirgenmiş grafen oksitin ve polianilin karbon iskeletine atıfta bulunmaktadır. Yaklaşık 285,6 ve 286,7 eV'da bağlanma enerjisine sahip olan diğer iki bileşen C-N ve C-OH varlığı ile ilişkilidir. Ayrıca ortamdaki diğer türlerin adsorplanması sonucu C-O pikleri de görülmektedir. O 1s 'nin çekirdek seviyesindeki piki 531 eV'de bulunur.

İndirgenmiş grafen oksit üzerinde bulunan uç oksijenler (hidroksil, karboksilik asit (-O)), iç oksijenler (eter (-O-)) ve havadaki nemden geldiği düşünülen oksijenlerin pikleri 531,04 eV civarında O 1s olarak gözükmektedir. N 1s' de 400,97 eV 'deki pikin polianilinden gelen pirolilyum azot (-NH yapısı) ve pozitif yüklü azotun (-NH⁺ (polaron)) karakteristik pikleridir. Ve Genel olarak 399,6 ve 400,5 eV aralığında da gözükmektedir.

3.1.6. Pt@rGO-PANİ nanokatalizörünün raman spektroskopisi (RS) analizi

Raman karakterizasyonunda hazırlanan polimer ve karbon malzemelerin kimyasal bağların kızılötesi bölgede yer alan dönme ve titreşim hareketleri ile bağlanma türü hakkında bilgi almak için kullanıldı (Şekil 3.7). Nanokatalizörün kimyasal bağlardaki titreşim ve dönme hareketleri kızılötesi bölgedeki enerji düzeylerinde yer almaktadır. Bu hareketler ışığın ve fotonun enerjisi hakkında bilgi verir. Katalizör içinde bulunan maddelerin kimyasal bağlarından kaynaklanan titreşim veya dönme hareketleri kendine özgü enerji düzeyleri bulundurmaktadır. Bu düzeyler arası geçişlerden salınan foton da ve o bağa özgüdür. Böylelikle uyarılan

malzemeden geri alınan spektrum malzemedeki kimyasal bağlar hakkında bilgi vermektedir. Sentezlediğimiz Pt@rGO, Pt@PANİ ve Pt@rGO-PANİ polimer destekli nanokompozitlerin kızıl ötesindeki davranışları Şekil 3.7’de gösterildi.



Şekil 3.7. rGO, rGO-PANİ ve Pt @rGO-PANİ nanomalzemelerinin Raman görüntüsü.

Raman Spektroskopiden alınan ID/IG oranlarının değişimine bakıldığında polimerin karbon destek malzemesi ile kompozit bir yapı oluşturduğu görüldü. Çünkü ID/IG oranlarının değişimi doğrudan rGO yapısının yüzey morfolojisinin değiştiğini, herhangi bir grup bağlanması vb gibi durumları göstermektedir ki bu da hazırlanan nanokompozitin oluştuğunu göstermektedir.

3.1.7. Nanokatalizörlerin DV ve KA ölçümleri

Hazırlanan nanokompozitlerin alkollere karşı elektrooksidasyon hassasiyetine bakmak için Döngüsel voltametri (DV) kullanıldı. Zamana bağlı kararlılığını belirlemek için de Kronoamperometri (KA) tekniği kullanıldı. DV ölçümlerin de üçlü elektrot sisteminden yararlanıldı ve referans elektrot olarak Ag/AgCl, çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (3 mm çapında) ve karşıt elektrot olarak da Pt levha (1 cm X 1 cm) kullanıldı. Elektrokimyasal solüsyon için 0,5 M H₂SO₄ hazırlandı, tüm ölçümler bu solüsyon içerisinde -0,2 ile 0,8 V aralığında ve oda sıcaklığında 50 mVs⁻¹ hızında alındı. Pt metalinin hidrojene karşı vermiş olduğu absorpsiyon ve desorpsiyon etkisini belirlemek için -0,1 ile 0,2 V potansiyel aralığından yardım alındı. Ayrıca aynı aralık elektrokimyasal aktif yüzey alanını (EKYA) belirlemek için de

kullanıldı. Elektrokimyasal aktif yüzey alan hesabını belirlemek için aşağıdaki eşitlikten yararlanıldı.

$$EKYA = \frac{Q \text{ (mC)}}{\text{Pt yük miktarı elektrottaki X } 0.21 \text{ mC/cm}^2}$$

Q, hidrojen desorpsiyonunun elektrik yükünü, 0,21 mCcm⁻² değeri platin üzerinde hidrojenin tek tabaka oksitlenmesi için gerekli olan yükü ifade etmektedir. Ayrıca kimyasal yüzey alanı (KYA, Chemical Surface Area) aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplandı.

$$KYA = \frac{6 \times 10^3}{\rho \times d}$$

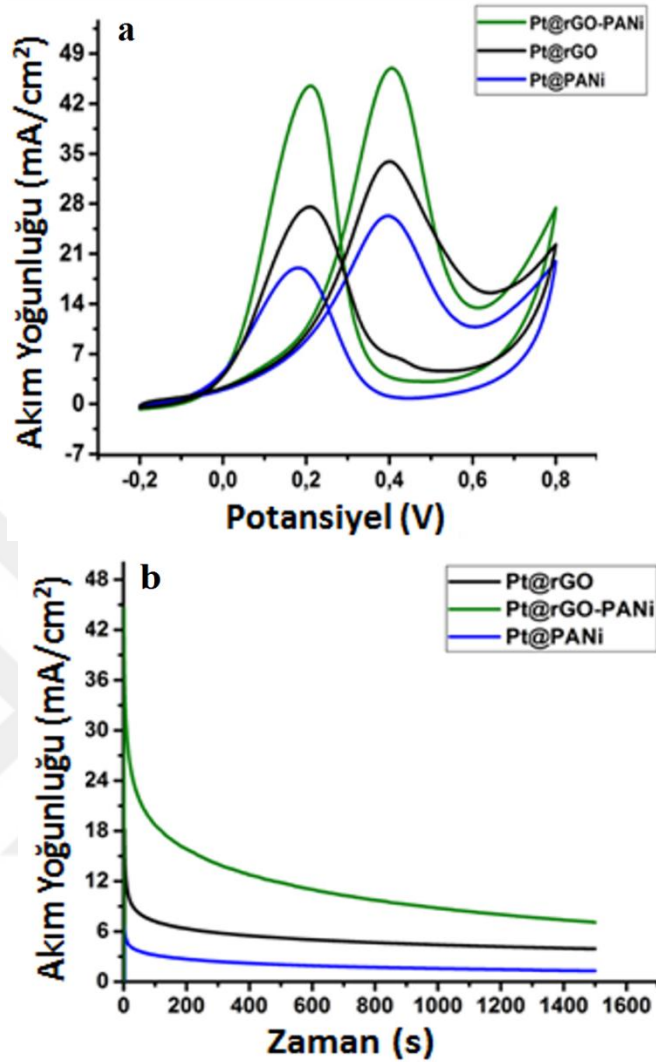
Denklemdede d= XRD sonuçlarındaki Pt'nin Å cinsinden ortalama kristal boyutunu, ρ Pt metalinin (21,4 g cm⁻²) yoğunluğunu ifade etmektedir. % Pt kullanım verimliliği ise EKYA ile KYA değerinin birbirine oranlanması ile hesaplandı.

$$\text{Kullanılabilirlik (\%)} = \frac{EKYA}{KYA} \times 100$$

Tablo 3.1'de naokatalizörünün EKYA, KYA, Rf ve % Pt kullanılabilirlik verimliliği hesaplanarak gösterilmiş olup en yüksek değerlere Pt@rGO-PANİ'nin sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca metanole karşı elektrokatalitik aktivitesinin Pt@rGO ve Pt@PANİ nanokatalizörlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Pt@rGO-PANİ ve diğer nanokatalizörlerin metalone karşı aktivitesi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan Pt@rGO-PANİ ve diğer katalizörlerin parçacık boyutu, CSA, ECSA ve % kullanılabilirlik değerlerinin kıyaslanması artırmaktadır.

| | Parçacık Boyutu | EKYA (m ² /g) | Rf (m ² g ⁻¹ /Pt cm ⁻) | KYA (m ² /g) | Kullanılabilirlik (%) |
|--------------------|-----------------|--------------------------|--|-------------------------|-----------------------|
| Pt@rGO | ~3.53 | 51.66 | 182.80 | 79.42 | 65.04 |
| Pt@PANİ | ~3.87 | 42.16 | 149.19 | 72.44 | 58.20 |
| Pt@rGO-PANİ | ~3.96 | 60.61 | 214.47 | 70.80 | 85.61 |

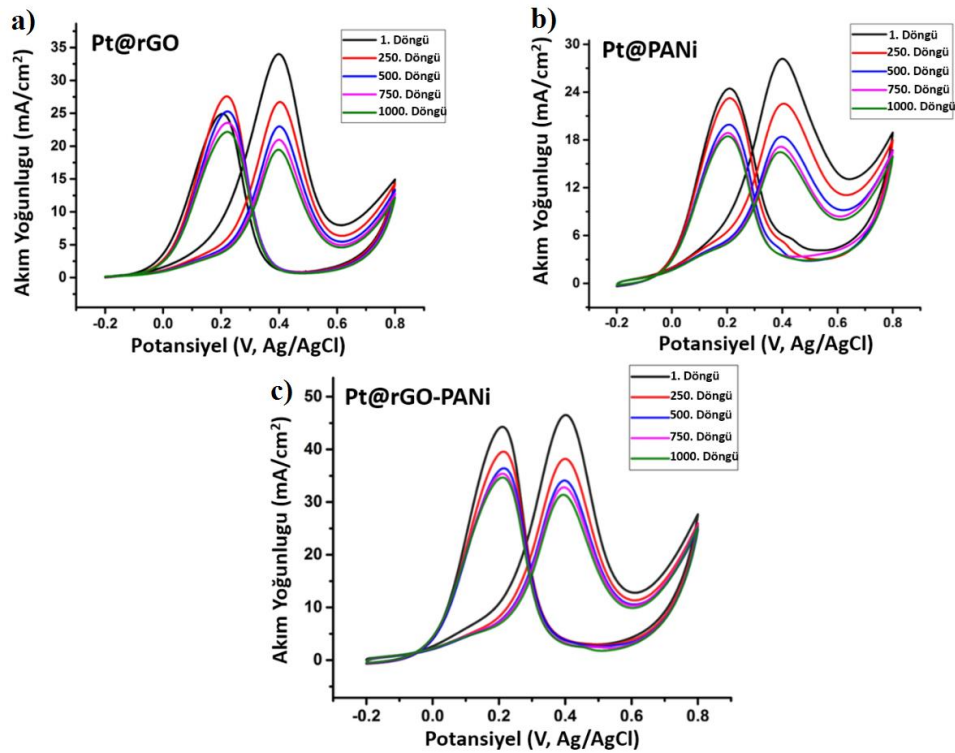


Şekil 3.8. (a) Pt@rGO, Pt@PANI ve Pt@rGO-PANI'nin 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M CH₃OH içerisinde alınan döngüsel voltametri görüntüsü ve (b) 0,5 V potansiyelinde 50 mV/s hızında alınan kronoamperometri görüntüsü.

Elde ettiğimiz sonuçlar doğrultusunda iletken polimerlerin karbon türevleri ile birleştiğinde alkollere karşı aktivitelerinin büyük etkinliğe sahip oldukları görüldü. Bu şekilde hibrit yapıların (rGO-PANI) aktiviteyi ve kararlılığı nasıl değiştirdiği incelendi. rGO-PANI hibrit desteğiyle aktif yüzey alanının artması sağlanarak metanol molekülünün adsorpsiyon oranı da artırılmış oldu. Pt nanopartikülünün iletken polimer ve karbon hibriti ile desteklenmesi sonucunda metanol oksidasyon reaksiyonlarda meydana gelen elektrokatalitik azalma engellendi ve bu sayede katalitik etkinliği tek başına olan metal-polimer veya metal-karbon katalizörlere göre çok daha yüksek olduğu görüldü. En yüksek anodik pik potansiyeli elde

edildikten sonra katalizörün kararlılık testi için kromoamperometri tekniği kullanıldı ve Şekil 3.8 'de gösterildi. Ayrıca Şekil 3.9 'da gösterildiği gibi 1000 çevrim testlerinde de benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

Kromoamperometrinin, akım-zaman (I-t) grafiğindeki değişimi ile hazırlanan katalizörlerin metanole karşı aktivelerinin uzun sürelerde bile sıfıra inmediği ve aktivitesinin halen devam ettiğini gösterdi. Ayrıca, Pt@rGO-PANİ hibrit nanokatalizörünün diğer katalizörlere oranla uzun dönem kararlılığının daha yüksek olduğu görülmüş oldu ki bu durum DV'de elde edilen sonuçları da doğrulamaktadır. Bu sonuçlar bize Pt@rGO-PANİ hibrit nanokatalizörünün polimer ve karbon ile kompozit oluşturulduğu zaman metanol oksidasyonuna karşı elektrokimyasal aktivitesinin çok daha iyi olduğunu göstermiş olup araştırmacılar için daha kararlı ve daha etkin yeni nanokompozitlerin sentezlenmesi açısından önem arz etmektedir. Bu şekilde üstün özelliklere sahip olan Pt@rGO-PANİ gibi nanokatalizörler; yakıt pilleri ve kapasitörler için yakın gelecekte umut vaat edici gözükmemektedir.



Şekil 3.9. (a) Pt@rGO, (b) Pt@PANİ ve (c) Pt@rGO-PANİ nanohibritlerinin 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 elektrolitinde 0.5 mol L^{-1} CH_3OH karşı 1-1000 dögüsel voltrametri ölçümleri. Ölçümler 50 mV s^{-1} 'de ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de alınmıştır.

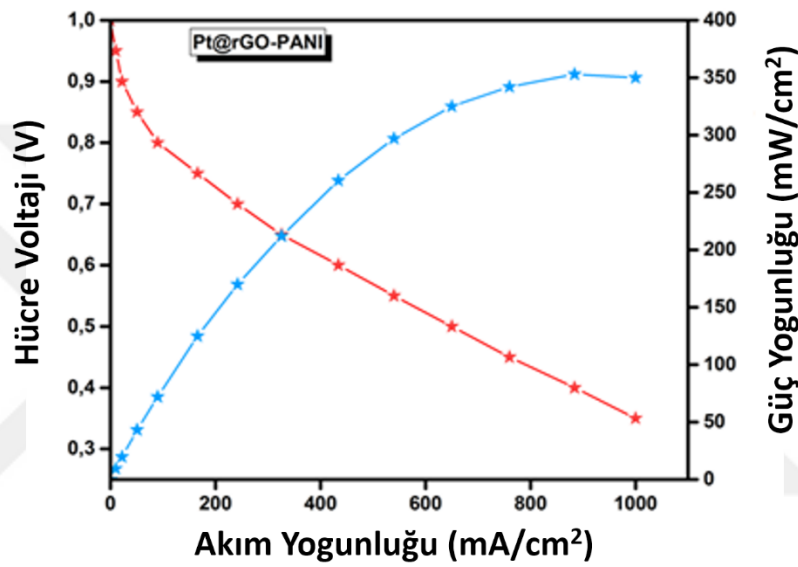
Ayrıca elde edilen nanokompozitin literatür de var olan bazı karbon veya polimer nanokatalizörlerle kıyaslaması yapıldı. Bu sonuçlar doğrultusunda sentezlediğimiz nanokompozitin EKYA 'nın diğer nanokatalizörlere göre yüksek olması literatüre yeni karbon-polimer hibrit yapının katılacağını gösterdi ve Çizelge 3.3'de gösterildi.

Çizelge 3.3. Literatürde bulunan bazı karbon veya polimer nanokatalizörler ile nanokompozitin kıyaslanması.

| | ECDSA (m ² /g) | If/Ib Oranı | Referans |
|-------------------------------------|---------------------------|-------------|-------------------|
| Pt-Ru-ERGO-CCE | 10.28 | 1.38 | 1 |
| PbPt/grafen | 49.7 | 1.16 | 2 |
| Pt-7% CeO₂-grafen | 56.4 | 1.48 | 3 |
| Pt/Vulkan Karbon | 44.6 | 0.97 | 4 |
| Pt/Grafen | 30.1 | 0.99 | 4 |
| Pt/MWCNT | 33.43 | 0.72 | 5 |
| Pt@PPy | 43.29 | 1.28 | 6 |
| Pt NPs/TPrA@VC | 54.78 | 0.32 | 7 |
| Pt@rGO | 51,66 | 1,21 | Bu Çalışma |
| Pt@PANİ | 42,16 | 1,42 | Bu Çalışma |
| Pt@rGO-PANİ | 60,61 | 1,06 | Bu Çalışma |

3.1.8. Pt@rGO-PANİ, nanokatalizörünün tek hücre güç testi

En yüksek katalitik aktivite gösteren hibrit Pt@rGO-PANİ, nanokatalizörünün anot katalizörü olarak kullanılması ile doğrudan alkol yakıt hücresindeki performansı kıyaslanmıştır. Bu katalizörün doğrudan alkol yakıt hücresindeki performansına karşılık gelen polarizasyon eğrisi Şekil 3.10 'da gösterilmiştir. Verilen polarizasyon eğrisi katot katalizörü olarak Pt levha (ızgara) kullanılarak kaydedildi.



Şekil 3.10. (a) Pt@rGO-PANİ nanokompozitinin akım- güç yoğunluk grafikleri.

Anot katalizörü olarak Pt@rGO-PANİ kullanıldığında 0,6V'ye karşılık gelen akım değeri 450 mA/cm² olarak ölçülmüş aynı noktadaki güç yoğunluğu ise 265 mW/cm² olarak bulunmuştur. Pt metalinin O₂ ve CO tutma özelliğinden dolayı elde edilen akım ve güç yoğunlukları DYAP'lar da düşük çıkmaktadır ancak sentezlediğimiz yeni karbon - polimer hibrit nanokatalizörlerle bu sorun giderilmiş oldu ve Pt metalinin maliyeti minimum seviyeye indirildi. Ayrıca Pt metalinin karbon-polimer hibriti ile birleştirilmesiyle elektrokimyasal aktif yüzey alanı artırıldı. Böylelikle katalizörlerin metanole karşı aktivitesi arttı ve Pt'nin korozyona uğraması engellenmiş oldu. Elde edilen yeni hibrit katalizörler sayesinde günlük hayatta kullanılan birçok taşınabilir cihaz (telefonlar, GPRS'ler, laptoplar ve batarya çalışan diğer cihazlar...) için alternatif enerji kaynağı potansiyeli geliştirilebilir.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasını da doğrudan metanol yakıt pillerinde metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için nanokatalizörlerin üretilmesi ve üretilen katalizörlerin tek aşamada elde edilebilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen nanokatalizörlerin karakterize edilmesi ve nnaokatalizörlerin yapısı hakkında bilgi alınmıştır. Geliştirilen katalizörlerin metanole karşı aktiviteleri de test edilerek literatürde bulunan karbon ve/veya polimer destekli katalizörler ile kıyaslanmasını yapmak ve ticari olarak satılan katalizörlere karşı aktivitelerinin kıyaslanması asıl amaçtır. Platin metali asidik elektrolitte metanol molekülünü bağlama ve hidrojen bağlarını koparma yeteneğine sahiptir ama tek başına kullanıldığında metal adsorplanırken COad gibi diğer türlerle de bağ yapar ve bu durum potansiyel ile akımın düşmesine neden olur. Bundan kurtulmak için platin karbon-polimer destek ile birleştirildi ve bu şekilde katalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Karbon-polimer birleşimi COads 'nin oksidasyonunu kolaylaştırmakta ve platin metalinin zehirlenmesini önlemektedir. Tez çalışmamın ilk kısmında yakıt pillerinin özellikleri, avantajları ve dezavantajları anlatıldı daha sonra katalizörün öneminden bahsedildi ve metanol yakıt pilinde ki katalizör ihtiyacı vurgulandı. İkinci bölümde yeni polimer-karbon nanohibritin tek kademe de nasıl sentezleneceğinden bahsedildi. Tek kademedeki sentezlenmeyen katalizörlerde safsızlığın arttığı bilinmektedir. Ayrıca bu çalışmada diğer kısımlara da değinildi;

- Elektrokimyasal ölçümlerde platin/karbon veya platin/polimer birleştirildiğinde elde edilen sonuç ile platin – karbon/polimer ile birleşiminden düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuç ile karbon-polimer hibritlerinin karbon monoksit zehirlenmesine karşı kararlı bir yapı sergiledikleri görülmüştür.
- Metanol elektrooksidasyonun da CO'in oksidasyon pikleri incelendiğinde Pt@rGO ve Pt@PANİ katalizörünün Pt@rGO-PANİ katalizörüne göre düşük pik verdiği görüldü.
- Metanoldeki bağların kopması ve ortamdaki diğer yapılar ile oluşan CO'in elektrot yüzeyinde kapladığı alan katalizörün içerdiği alana bağlıdır. Pt@rGO ve Pt@PANİ katalizörleri karşılaştırıldığında, metanol bozulmasından çıkan CO miktarı Pt@rGO-PANİ katalizörün de düşük miktardır. Sonuç olarak Pt katalizörler üzerinde metanol oksidasyonunu artırmak için karbon yapıların yanında iletken polimer yapılarda kullanılabilmektedir. Bu durum metanol yakıt pili reaksiyonunda, CO miktarının artması zehirleyici bir etki yapmakta ve karbon-polimer yapıları bunu engellemektedir.
- Sadece polimer veya karbon ile oluşturulan katalizörlerde CO'e karşı toleransları kıyaslandığında, polimer-karbon ile oluşturulan katalizörde CO daha düşük potansiyellerde okside olmaktadır. CO adsorpsiyonuna karşılık gelen yük polimer-

karbon bileşimde ki katalizörde sade polimer veya karbon bileşimli katalizörden daha azdır. Bunun nedeni polimer-karbon yapısının platin nanoparçacıklarını koruduğu ve oksite maruz bırakmadığıdır.

- Katalizörün hepsinde metanole karşı yüksek aktivite gözlenmiştir ama yüzeyindeki fazla OH iyonu varlığı iki polimer veya karbona nispeten karbon-polimer bileşimli katalizörde daha azdır.
- Sonuç olarak karbon ve/veya polimer yapıların metanol elektrooksidasyonunda katalitik bir etki için önemli bir rol oynadığı ispat edilmiştir.
- Elde edilen katalizörlerin çoklu döngüsel voltametreleri çekilmiş en en yüksek aktiviteye polimer-karbon (rGO-PANİ) katalizörü bozulmadan tepki vermiştir.
- Kronoamperometri testlerinde de en uzun ömre polimer-karbon bileşimli katalizörün verdiği test edilmiştir.
- Elde edilen yüzeysel ve morfolojik karakterizasyonlar da (XRD, XPS, AFM ve TEM) en yüksek alana ve en küçük parçacık boyutuna sahip yapının polimer-karbon bileşimli (Pt@rGO-PANİ) nanokatalizöre ait olduğu bulunmuştur.

Özetle bu tez çalışmasında metanolün katalitik aktivitesi sırasında literatürde yeni olan Pt@rGO-PANİ katalizörü ara ürünlerin oluşmasını engelleyecek ve aktiviteyi arttıracaktır. Dolayısı ile yakıt pilinin enerji verimi artacak ve sadece platin metalinin tek başına kullanılmasından oluşan maliyet düşecektir. Ayrıca bu şekilde yeni nano boyutta katalizörler geliştirilmiş olacaktır. Maliyetin daha düşürülmesi ve aktif yüzey alanının artması için literatürde yeni olan polimer-karbon (rGO-PANİ) nanohibriti hazırlanmış ve platin nanoparçacığı ile birleştirilmiştir. Daha sonra metanol yakıt pilinde denenmiştir. Elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Allen, G.C., Tucker, P.M., Capon, A., ve Parsons, R., (1974), X-ray photoelectron spectroscopy of adsorbed oxygen and carbonaceous species on platinum electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 50(3), 335-343.

Antolini, E., Colmati, F., ve Gonzalez, E. R., (2007), Effect of Ru addition on the structural characteristics and the electrochemical activity for ethanol oxidation of carbon supported Pt–Sn alloy catalysts, *Electrochemistry Communications*, 9(3), 398-404.

Apanel, G., ve Johnson, E., (2004), Direct methanol fuel cells—ready to go commercial, *Fuel Cells Bulletin*, 2004 (11), 12-17.

Arikan, T., Kannan, A.M., ve Kadirgan, F., (2013), Binary Pt–Pd and ternary Pt–Pd–Ru nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(6), 2900-2907.

Bacon, F.T., ve Young, G.J., (1960), Fuel Cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.

Bagotsky, V.S., (2009), Fuel Cells: Problems and Solutions, John Wiley ve Sons, New Jersey.

Bagotzky, V.S., Vassiliev, Y.B., ve Khazova, O.A., (1977), Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 81(2), 229-238.

Bagotzky, V.S., ve Vassilyev, Y.B., (1967), Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode, *Electrochimica Acta*, 12(9), 1323-1343.

Banwell, C.N., (1994), Fundamentals of Molecular Spectroscopy (4. Baskı), McGraw-Hill, 112.

Bard, A.J., Faulkner, L.R., Leddy, J., ve Zoski, C.G., (1980), Electrochemical methods: fundamentals and applications (Cilt. 2), Wiley, New York.

Batista, E.A., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., ve Iwasita, T., (2004), New mechanistic aspects of methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571(2), 273-282.

Bazzaoui, E.A., Aeiyaich, S., ve Lacaze, P.C., (1994), Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 364(1-2), 63-69.

Biegler, T., (1973), Search for surface structural effects in electrocatalysis. I. Smooth platinum electrodes, *Australian Journal of Chemistry*, 26(12), 2571-2585.

Biegler, T., ve Koch, D.F.A., (1967), Adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 114(9), 904-909.

Bockris, J.O.M., Conway, B.E., Yeager, E., ve White, R.R., (1981), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 3, *Electrochemical Energy Conversion and Storage*, Plenum Press, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Bockris, J.O.M., ve Srinivasan, S., (1969), Fuel Cells – Their Electrochemistry, McGraw Hill, New York.

Brankovic, S.R., Marinkovic, N.S., Wang, J.X., ve Adžić, R.R., (2002), Carbon monoxide oxidation on bare and Pt-modified Ru (1010) and Ru (0001) single crystal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532(1), 57-66.

Cao, D., Sun, Y., ve Wang, G., (2007), Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments, *Journal of Power Sources*, 167(2), 250-257.

Carter, C.B., Williams, D.B., (2009), Transmission Electron Microscopy A text Book for Materials Science, Springer, 113.

Cathro, K.J., ve Weeks, C.H., (1971), Acid fuel cell batteries using soluble fuels—II. Methanol-air system, *Energy Conversion*, 11(4), 143-148.

Coutanceau, C., Brimaud, S., Lamy, C., Léger, J. M., Dubau, L., Rousseau, S., ve Vigier, F., (2008), Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds, *Electrochimica Acta*, 53(23), 6865-6880.

Çelik, Ç., (2005), Carbon supported and surfactant stabilized metal nanoparticle catalysts for direct methanol fuel cells (doctoral dissertation, middle east technical university).

Çelik, B., Başkaya, G., Sert, H., Karatepe, Ö., Erken, E., ve Şen, F., (2016), Monodisperse Pt (0)/DPA@ GO nanoparticles as highly active catalysts for alcohol oxidation and dehydrogenation of DMAB, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(13), 5661-5669.

Çetinkaya M., ve Karaosmanoğlu, F., (2006), Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, İTÜ Matbaası, 110-125, İstanbul.

Çetinkaya, M., ve Karaosmanoğlu, F., (2002), Yakıt Pillerinde Hidrojen Kullanımı, Electrotech Bileşim Yayıncılık AŞ, 100, 90-94.

Dinh H. N., Ren X., Garzon F. H., ve Zelenay P., (2000), Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491, 222-233.

Erisman, J.W., Bleeker, A., Galloway, J., ve Sutton, M.S., (2007), Reduced nitrogen in ecology and the environment, *Environmental Pollution*, 150(1), 140-149.

Gasteiger, H.A., Marković, N., Ross, P.N., ve Cairns, E.J., (1994), Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized Pt-Ru alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 141(7), 1795-1803.

Gökçağaç, G., Leger, J.M., ve Hahn, F., (2003), Behaviour of bimetallic Pt-Pd carbon-supported catalysts in methanol electrooxidation, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 58(5), 423-432.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Gökağaç, G., ve Kennedy, B.J., (2002), Carbon supported Pt + Os catalysts for methanol oxidation, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 57(2), 193-201.

Grove, W.R., (1838), On a new voltaic combination: To the editors of the *Philosophical Magazine and Journal*. *Philosophical Magazine Series*, 13(84), 430-431.

Han, J., ve Liu, H., (2007), Real time measurements of methanol crossover in a DMFC, *Journal of Power Sources*, 164(1), 166-173.

Hoogers, G., (2003), Fuel Cell Technology Handbook, CRS Press LLC, Florida.

Iwasita, T., Vielstich, W., ve Santos, E., (1987), Identification of the adsorbate during methanol oxidation, *Journal Of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 229(1-2), 367-376.

Kadirgan, F., Beyhan, S., ve 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.

Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D. G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., Zhang, D.J., (1996), Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.* 100, s.12142-12153.

Klug, H., Alexander L., (1962), X-ray Diffraction Procedures; Wiley: New York.

Kordesch, K., ve Simader, G., (1996), Fuel Cells and their Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Kossmehl, G., Fechler, D., ve Plieth, W., (1992), Morphology of poly (2, 5-thiophenediyl) prepared by electropolymerization of 2, 2'; 5', 2''-terthienyl, *Acta Polymerica*, 43(2), 65-67.

Kunimura S., Nakoyama S., (1990), JPN Kokai Tokyo Koho, JP 02209497,5 s63.

Kutz, M., (2007), Environmentaly Consious Alternative Energy Production, John Wiley ve Sons, Inc, New Jersey.

Liebavskky, H.A., ve Cairns, E.J., (1968), Fuel Cells and Fuel Batteries, Wiley, New York.

MacDiarmid, A.G., ve Epstein, A.J. (1992), *Polyaniline: Synthesis, chemistry and processing*, Pennsylvania Univ Philadelphia Dept Of Chemistry.

Marwan, J., Addou, T., ve Bélanger, D., (2005), Functionalization of glassy carbon electrodes with metal-based species, *Chemistry of Materials*, 17(9), 2395-2403.

McNicol, B.D., (1979), *Electrocatalysis*. *ChemInform*, 10(32).

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

McNicol, B.D., ve Short, R.T., (1977), The influence of activation conditions on the performance of platinum/ruthenium methanol electro-oxidation catalysts surface enrichment phenomena, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 81(2), 249-260.

McNicol, B.D., (1981), *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118, 71.

Mond, L. ve Langer, C., (1889), *Proceedings of the Royal Society of London, Monogr*, 121, 279.

Motoo, S.M., ve Shibata, M., (1982), Electrocatalysis by ad-atoms: Part IX. A fast parallel path for formaldehyde oxidation on a platinum electrode by oxygen adsorbing ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 139(1), 119-130.

Nuzzo, R.G., Dubois, L.H., ve Allara, D.L., (1990), Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces, Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers, *Journal of the American Chemical Society*, 112(2), 558-569.

Orozco G., ve Gutierrez C., (2000), Adsorption and electro-oxidation of carbon monoxide, methanol, ethanol and formic acid on osmium electrodeposited on glassy carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484, 64-72.

Özgen, C., (2011), Carbon Supported Platinum-Palladium Catalysts for Methanol and Ethanol Oxidation Reactions.

Parsons, R., ve VanderNoot, T., (1988), The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. *Journal Of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 257(1-2), 9-45.

Qingfeng L., Hjuler H. A., ve Bjerrum N.J., (2000), Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 45, 4219-4226.

Rasch B., Novak P., ve Vielstich W., (1991), *Synth Met.*, *Journal of Power Sources*, 167, 250-257.

Rauhe, B.R., McLarnon, F.R., ve Cairns, E.J., (1995), Direct anodic oxidation of methanol on supported platinum/ruthenium catalyst in aqueous cesium carbonate, *Journal of The Electrochemical Society*, 142(4), 1073-1084.

Schlatter, M.J., ve Young G.J., (1963), *Fuel Cells*, Reinhold Publishing Corporation, New York.

Schmidt, T.J., Noeske, M., Gasteiger, H.A., Behm, R.J., Britz, P., ve Bönnemann, H., (1998), PtRu alloy colloids as precursors for fuel cell catalysts a combined XPS, AFM, HRTEM, and RDE study, *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), 925-931.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Şen, F., Şen, S., ve Gökağaç, G., (2011), Efficiency enhancement of methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared using a new surfactant, 1, 1-dimethyl heptanethiol, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(4), 1676-1684.

Şen, F., ve Gökağaç, G., (2007), Activity of carbon-supported platinum nanoparticles toward methanol oxidation reaction: role of metal precursor and a new surfactant, tert-octanethiol, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1467-1473.

Şen, F., ve Gökağaç, G., (2007), Activity of carbon-supported platinum nanoparticles toward methanol oxidation reaction: role of metal precursor and a new surfactant, tert-octanethiol, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(3), 1467-1473.

Şen, F., ve Gökağaç, G., (2007), Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: an XPS study on these methanol oxidation catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(15), 5715-5720.

Şen, F., ve Gökağaç, G., (2008), Improving catalytic efficiency in the methanol oxidation reaction by inserting Ru in face-centered cubic Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, tert-octanethiol, *Energy ve Fuels*, 22(3), 1858-1864.

Shi, G.Q., Jin, S., Xue, G., ve Li, C., (1995), A conducting polymer film stronger than aluminum, *Science*, 267(5200), 994-996.

Stoekert, D., Kessel, R., ve Schultze, J.W., (1991), Absorption, photocurrent and photoelectron spectra of heterocyclic polymers, *Synthetic Metals*, 41(3), 1295-1300.

Teng, C., He, J., Zhu, L., Ren, L., Chen, J., Hong, M., ve Wang, Y., (2015), Fabrication and characterization of monodisperse magnetic porous nickel microspheres as novel catalysts, *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 384.

Uchida, H., Ozuka, H., ve Watanabe, M., (2002), Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes, *Electrochimica Acta*, 47(22), 3629-3636.

Urban, P.M., Funke, A., Müller, J.T., Himmen, M., ve Docter, A., (2001), Catalytic processes in solid polymer electrolyte fuel cell systems, *Applied Catalysis A: General*, 221(1), 459-470.

Vielstich, W., (1970), *Fuel Cells: Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy*, Wiley Interscience.

Viyayan M., Pitchumani S., ve Krishnan V.S., (1990), 166853, IN 14s, Indian.

Warren, B.E., (1990), *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York.

Wasmus, S., Wang, J.T., ve Savinell, R.F., (1995), Real-time mass spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell, *Journal of the Electrochemical Society*, 142(11), 3825-3833.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

Waszczuk P., Lu G.Q., Wieckowski A., Lu C., Rice C., ve Masel R.I., (2002), UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, 47, 3637-3652.

Watanabe, M.A., ve 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 and Interfacial Electrochemistry*, 60(3), 267-273.

Watanabe, M., Igarashi, H., ve Fujino, T., (1999), Design of CO tolerant anode catalysts for polymer electrolyte fuel cell (E), *Electrochemistry-Tokyo*, 67(12), 1194-1196.

Watanabe, M., Uchida, M., ve Motoo, S., (1987), Preparation of highly dispersed Pt+ Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, *Journal Of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 229(1-2), 395-406.

Watts, J.F., Wolstenholme, J., (2003), *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley and Sons, Ltd., Chichester.

William H., Valbuena L., Paganin A. V., ve Gonzales E., (2002), Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts, *Electrochimica Acta*, 47, 3715-3721.

Williams, K.R., (1966), *An Introduction to Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam.

Xia, X.H., Iwasita, T., Ge, F., ve Vielstich, W., (1996), Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum, *Electrochimica Acta*, 41(5), 711-718.

Yano, H., Kataoka, M., Yamashita, H., Uchida, H., ve Watanabe, M., (2007), Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M= V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method, *Langmuir*, 23(11), 6438-6445.

Zhao, S.Y., Chen, S.H., Wang, S.Y., Li, D.G., ve Ma, H.Y., (2002), Preparation, phase transfer, and self-assembled monolayers of cubic Pt nanoparticles, *Langmuir*, 18(8), 3315-3318.

Zhao, T., Kreuer, K.D., ve Van Nguyen, T., (2007), *Advances in fuel cells (Cilt. 1)*. Elsevier.

Zhou, W.J., Zhou, B., Li, W.Z., Zhou, Z.H., Song, S.Q., ve Sun, G.Q., (2004), Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts, *Journal of Power Sources*, 126, 16-22.