

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU MODİFİYE KATALİZÖRLER ÜZERİNDE
ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU**

DOKTORA TEZİ

Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

NİSAN 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU MODİFİYE KATALİZÖRLER ÜZERİNDE
ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ
(509092217)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İpek BECERİK

NİSAN 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509092217 numaralı Doktora Öğrencisi Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “NANO BOYUTLU MODİFİYE KATALİZÖRLER ÜZERİNDE ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İpek BECERİK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Birsen DEMİRATA ÖZTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esra ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hayati FİLİK
İstanbul Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Selim YILDIRIM
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **01 Şubat 2019**
Savunma Tarihi : **04 Nisan 2019**





Anneme, babama ve sevgili eşime,



ÖNSÖZ

Enerjiye olan ihtiyacımız dünya üzerindeki varlığımızı sürdürdüğümüz sürece devam edecektir. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynakları arayışı, temiz ve verimli enerji dönüşüm yöntemleri geliştirme süreçleri, son yılların önemli çalışma konularındandır.

Bu çalışma yakıt pili uygulamalarında kullanılmak üzere alkollerin elektrokoksasyonu için kompozit elektrot malzemesi üretilmesi amacıyla, uygulanması kolay ve yüksek potansiyelli bir yaklaşım sunmaktadır.

Akademik çalışmalarında ve doktora eğitimim süresince bilgisi ve deneyimleriyle yoluma ışık tutan; aynı zamanda hayatımdaki en büyük dönüm noktalarında desteğini ve sevgisini hissettirerek yoluma devam etmemi sağlayan danışmanım Sayın Prof. Dr. İpek BECERİK'e;

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için fon sağlayan İTÜ BAP birimine, TEM analizlerinde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Servet TURAN'a, XRD analizlerinde yardımcı olan Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne;

En başta benim ben olmamı sağlayan, hayatımın her noktasında maddi, manevi desteklerini esirgemeyen, her an beni sevgi ve güvenle sarıp sarmalayan, sonsuza kadar yanımda olacaklarını bildiğim sevgili annem Reyhan CİVELEKOĞLU ve sevgili babam Nihai CİVELEKOĞLU'na;

İniş çıkışlarla dolu bu hayat yolunda; benim yol arkadaşım, hayat arkadaşım ve can yoldaşım olan, her zorluğu benimle göğüsleyen ve dimdik yanımda duran, beni anlayan ve beni olduğum gibi kabul eden sevgili eşim Mustafa Kerem ODABAŞ'a;

ve canım Kahraman'cığma, hayat serüvenimde yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Şubat 2019

Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ
Kimya Yüksek Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxxi
SUMMARY	xxxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ALKOLLERİN YAKIT OLARAK KULLANILMASI	5
2.1 Alkollerin Elektrooksidasyonu.....	5
2.1.1 Metanolün yapısı ve elektrooksidasyonu	7
2.1.2 Etanolün yapısı ve elektrooksidasyonu	9
2.2 Yakıt Pilleri	10
2.2.1 Doğrudan metanol yakıt pilleri.....	12
2.2.1.1 Doğrudan metanol yakıt pillerinin elektrokimyası ve termodinamiği	13
2.2.2 Doğrudan etanol yakıt pilleri.....	16
3. ELEKTROKATALİZÖR DESTEK MALZEMELERİ	19
3.1 İletken Polimerler	19
3.1.1 Elektrokimyasal polimerizasyon	21
3.1.2 PANI'nin yapısı ve elektropolimerizasyonu	22
3.2 Karbon Malzemeler.....	25
3.2.1 Karbonnanotüpler	27
3.2.1.1 Karbonnanotüp ve polianilin etkileşimleri	28
3.2.1.2 Fonksiyonlanmış CNT(<i>f</i> CNT) ve PANI etkileşimleri.....	29
3.3 Nano Boyutta Elektrokatalizör Hazırlama Yöntemleri.....	29
4. ELEKTROKATALİZ VE ELEKTROKATALİZDE YARARLANILAN YÖNTEMLER	31
4.1 Elektrokimyasal Tepkimeler	31
4.1.1 Elektrokimyasal katalizörler.....	32
4.1.1.1 Alkollerin elektrooksidasyonunda kullanılan katalizörler.....	34
4.2 Voltammetrik Yöntemler	35
4.2.1 Döngüsel voltammetri	35
4.2.1.1 Reaksiyonlarda Tersinirlik ve Tersinmezlik.....	36
4.2.1.2 Reaksiyon mekanizmaları.....	38
4.2.1.3 Adsorbsiyonun CV ile incelenmesi	39
4.2.2 Kronoamperometri ve Kronokulometri	39
4.3 Yüzey Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler	40
4.3.1 Spektroskopik yöntemler.....	40
4.3.1.1 RAMAN spektroskopisi	40

4.3.1.2 X-Işını Kırınım Metodu (XRD)	41
4.3.2 Mikroskopik yöntemler	41
4.3.2.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	41
4.3.2.2 Enerji Saçılımlı X-Işını analizi (EDX).....	41
4.3.2.3 Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM).....	42
5. ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU ÜZERİNE GÜNÜMÜZE	
KADAR YAPILAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	43
6. ÇALIŞMA DÜZENİĞİ VE KOŞULLAR.....	51
6.1 Elektrokimyasal Hücre	51
6.1.1 Çalışma elektrodu	52
6.1.2 Yardımcı elektrot	53
6.1.3 Referans elektrot	53
6.2 Çalışma Koşulları	53
6.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	54
6.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	54
6.5 Yüzey Analizleri İçin Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	55
7. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME.....	57
7.1 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	57
7.2 PANI Film Elektrotlar	57
7.3 PANI Film Üzerine Metal Nanoparçacıkların Depolanması.....	59
7.4 PANI-CNT Film Elektrotlar	66
7.5 PANI-fCNT Film Elektrotlar	71
7.6 Panı Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi	75
7.6.1 Pt Nano Parçacık Depolanması ile Elde Edilen Yüzey Üzerindeki Kinetik Çalışmalar.....	75
7.6.1.1 Sıcaklık etkisi (T).....	75
7.6.1.2 Hıza(v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	76
7.6.1.3 Metanol konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	79
7.6.1.4 Perklorik asit konsantrasyonuna (C_{HClO_4}) bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi.....	80
7.6.1.5 Potansiyel üst tarama sınırı etkisine bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi	82
7.6.1.6 Potansiyel alt tarama sınırı etkisine bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi	83
7.6.2 PANI üzerine Pt-Ru doplaması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmaları.....	84
7.6.2.1 Sıcaklık etkisi (T).....	84
7.6.2.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	85
7.6.2.3 Metanol konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	88
7.6.3 PANI üzerine Pt-Ru-Pd depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	89
7.6.3.1 Sıcaklığa (T) bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi.....	89
7.6.3.2 Hıza(v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	91
7.7 PANI-CNT Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi	94
7.7.1 Pt nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar	94

7.7.1.1 Sıcaklık etkisi (T).....	94
7.7.1.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	95
7.7.1.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	98
7.7.2 Pt-Ru nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	99
7.7.2.1 Sıcaklık etkisi (T).....	99
7.7.2.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	101
7.7.2.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	104
7.7.3 Pt-Ru-Pd nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	105
7.7.3.1 Sıcaklık etkisi (T).....	105
7.7.3.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	106
7.7.3.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	109
7.7.4 Pt-Ru-Mo nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	110
7.7.4.1 Sıcaklık etkisi (T).....	110
7.7.4.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	111
7.7.4.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	114
7.7.5 Pt-Ru-V nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	115
7.7.5.1 Sıcaklık etkisi (T).....	115
7.7.5.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	116
7.7.5.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	119
7.8 PANI-fCNT Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi	120
7.8.1 Pt nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	120
7.8.1.1 Sıcaklık etkisi (T).....	120
7.8.1.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	122
7.8.1.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	125
7.8.2 Pt-Ru nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	126
7.8.2.1 Sıcaklık etkisi (T).....	126
7.8.2.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	127
7.8.2.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	130
7.8.3 Pt-Ru-Pd nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	131
7.8.3.1 Sıcaklık etkisi (T).....	131
7.8.3.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	133
7.8.3.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi	136
7.8.4 Pt-Ru-Mo nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	137
7.8.4.1 Sıcaklık etkisi (T).....	137

7.8.4.2 H ₁ za (v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	138
7.8.4.3 MeOH konsantrasyonuna (C _{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi	141
7.8.5 Pt-Ru-V nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	142
7.8.5.1 Sıcaklık etkisi (T).....	142
7.8.5.2 H ₁ za (v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	143
7.8.5.3 MeOH konsantrasyonuna (C _{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi	146
7.8.6 Pt-Ru-W nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar.....	147
7.8.6.1 Sıcaklık etkisi (T).....	147
7.8.6.2 H ₁ za (v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi.....	148
7.8.6.3 MeOH konsantrasyonuna (C _{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi	151
7.9 Etanol Çalışmaları	152
7.10 RAMAN Analizleri	154
7.11 SEM Analizleri	155
7.12 EDX Analizleri	157
7.13 TEM analizleri.....	158
7.14 XRD Analizleri.....	159
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	161
ÖZGEÇMİŞ.....	181

KISALTMALAR

CNT	: Karbon Nanotüp
fCNT	: Fonksiyonalize Karbon Nanotüp
DMYP	: Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri
EDX	: Enerji Yayımlımlı X-ışını Analizi
EtOH	: Etanol
MeOH	: Metanol
PANI	: Polianilin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışını Difraksiyonu



SEMBOLLER

A	: Elektrot aktif çalışma alanı (cm^2)
C	: Derişim (mol/cm^3)
C⁰	: Santigrat (celcius)
C_p	: Sabit basınçtaki özgül ısı ($\text{J}/\text{mol.K}$)
D	: difüzyon katsayısı (cm^2/s)
E	: Potansiyel (V)
E⁰	: Standart elektrot potansiyeli
e⁻	: Elektron, C
F	: Faraday sabiti coulomb/mol
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi
$\Delta \Phi$	: Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerji
i;	: Akım yoğunluğu, (mA/cm^2)
j;	: Reaktantların akısı, $\text{mol}/(\text{s.cm}^2)$
L	: Kalınlık (cm)
Mo	: Molibden
n;	: Redoks tepkimesinde transfer olan e ⁻ sayısı,
N	: Transfer edilen e ⁻ sayısı
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
R	: Gaz sabiti
Sn	: Kalay
ΔS	: Entropi
T	: Sıcaklık (K)
Q	: Devreden geçen akım (C)
q	: Yük (C)
ρ	: Yoğunluk(g/cm^3)

v	: Tarama hızı(V/s^2)
V	: Vanadyum
W	: Tungusten
W_{elek}	: Elektriksel iş (J)
w	: Monomerin mol kütlesi (g/mol)
Z	: Hesaplamaya girecek olan elektron sayısı anilin için
A	: Anodik
Ads	: Adsorbe olan tür
Elek	: Elektriksel
K	: Katodik
R	: Tepkime
P	: Pik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: MeOH'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
Çizelge 2.2: Etanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	9
Çizelge 2.3: Çok kullanılan yakıt pilleri ve temel özellikleri.	12
Çizelge 2.4: Çeşitli moleküller için soğuk yanma reaksiyonlarının fizikokimyasal değerleri	16
Çizelge 3.1: Farklı ajanlar ile doplanmış PANI yapıları ve iç direnç değerleri	22
Çizelge 3.2: Çeşitli karbon yapıların katalizör destek yapısı olarak kullanılabilirliği	26
Çizelge 4.1: Kimyasal katalizör ve elektrokatalizörlerin karşılaştırılması.	33
Çizelge 7.1: Farklı yüzey kaplamalarının 25 ⁰ C'de, 50mV/s tarama hızında -200 +1200 mV tarama aralığında 0,5M MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.....	66
Çizelge 7.2: Farklı yüzey kaplamalarının 25 ⁰ C'de, 50mV/s tarama hızında -200 +1200 mV tarama aralığında 0,5M MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.....	71
Çizelge 7.3: Farklı yüzey kaplamalarının 25 ⁰ C'de, 50mV/s tarama hızında -200 +1200 mV tarama aralığında 0,5M MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.....	74
Çizelge 7.4: Tablo haline getirilmiş akım yoğunluğu değerleri.	153



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: MeOH'ün Pt katalizör üzerinde elektrooksidasyonu ve reaksiyon adımları	8
Şekil 2.2: Etanolün elektrooksidasyonu	10
Şekil 2.3: Klasik bir yakıt pilinin kesiti	11
Şekil 2.4: Klasik bir DMYP'nin Kesiti.	13
Şekil 3.1: Farklı oksidasyon basamaklarındaki PANI formları.....	23
Şekil 3.2: Anilinin Oksidasyonu ile Oligomer oluşumu.....	24
Şekil 3.3: Radikallerin bir araya gelip nükleasyon oluşturmaları.....	24
Şekil 3.4: PANI zincir uzunluğu artışı.....	25
Şekil 3.5: Polimerizasyon ile PANI/Karbonnanotüp matriks yapı oluşumu	28
Şekil 4.1: Elektrot ve çözelti arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar.....	32
Şekil 4.2: Volkan eğrisi (referansdan uyarlanmıştır).....	34
Şekil 4.3: Farklı tersinirlik özelliklerine sahip sistemlerin $i-v^{1/2}$ grafiğindeki gösterimleri.....	37
Şekil 6.1: Radiometer Analytical marka VoltaLab 10 serisi Potensiyostat cihazı. ...	51
Şekil 6.2: Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve deney düzeneği.	52
Şekil 6.3: 0,5 M HClO ₄ , $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de alınmış olan Pt'in standart voltamogramı.....	53
Şekil 6.4: Sitrat metodu ile nano metal katalizör hazırlığı sentez aşaması.....	55
Şekil 7.1: 0,5M anilin+0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde 10 döngü ile hazırlanan elektroda ait voltammogram.	57
Şekil 7.2: 0,5M anilin ve 0,5M H ₂ SO ₄ asit çözeltisi içerisinde alınan döngü sayısına karşın elde edilen kaplama kalınlığı.	58
Şekil 7.3: -250mV/DKE, $T=25^{\circ}\text{C}$ Pt elektrot yüzeyine yapılan Pt nanoparçacık doplamasına ait kronokulometrik eğri.	59
Şekil 7.4: $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5\text{M}$ (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI elektrod (b) PANI üzerine Pt depolanmış elektrod..	60
Şekil 7.5: $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5\text{M}$, (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt (b) Saf Pt ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken (c) PANI/Pt ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken.....	60
Şekil 7.6: $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5\text{M}$, (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt-Ru (b) PANI/Pt ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken (c) PANI/Pt-Ru ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken.....	63
Şekil 7.7: $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5\text{M}$, (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt-Ru-Pd (b) PANI/Pt ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken (c) PANI/Pt-Ru-Pd ortamda $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ varken.....	65
Şekil 7.8: $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5\text{M}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5\text{M}$ (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) Saf Pt (b) PANI/Pt (c) PANI/Pt-Ru (d) PANI/Pt-Ru-Pd yüzeylerinde alınan voltammogramlar.	66

- Şekil 7.9:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-CNT/Pt (b) PANI/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken (c) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken..... **67**
- Şekil 7.10:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-CNT/Pt-Ru (b) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken (c) PANI-CNT/Pt-Ru ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken.... **68**
- Şekil 7.11:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $C_{MeOH} =0,5M$ $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI/Pt (b) PANI-CNT/Pt (c) PANI-CNT/Pt-Ru (d) PANI-CNT/Pt-Ru-Pd (e) PANI-CNT/Pt-Ru-Mo (f) PANI-CNT/Pt-Ru-V yüzeylerinde alınan voltammogramlar. **69**
- Şekil 7.12:** Metal Atomlarına ait hesaplanmış su bağlama enerjileri[179]..... **70**
- Şekil 7.13:** OH bağı kırılmasına ait aktivasyon enerjileri[179]. **70**
- Şekil 7.14:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt (b) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken (c) PANI-fCNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken..... **72**
- Şekil 7.15:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt-Ru (b) PANI-fCNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken (c) PANI-fCNT/Pt-Ru ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken... **73**
- Şekil 7.16:** $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $C_{MeOH} =0,5M$ $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt (b) PANI-fCNT/Pt-Ru (c) PANI-fCNT/Pt-Ru-Pd (d) PANI-fCNT/Pt-Ru-Mo (e) PANI-fCNT/Pt-Ru-V (f) PANI-fCNT/Pt-Ru-W yüzeylerinde alınan voltammogramlar..... **74**
- Şekil 7.17:** Farklı T^0C değerleri için $v= 50mV/s$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10^0C (b) 15^0C (c) 25^0C (d) 35^0C (e) 45^0C (f) 55^0C (g) 65^0C (h) 75^0C voltammogramları. **75**
- Şekil 7.18:** $1/T*10^3$ değerleri için $v= 50mV/s$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik. **75**
- Şekil 7.19:** $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $10mV/s$ (b) $20mV/s$ (c) $30mV/s$ (d) $50mV/s$ (e) $75mV/s$ (f) $100mV/s$ (g) $250mV/s$ (h) $500mV/s$ voltammogramları..... **76**
- Şekil 7.20:** $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **76**
- Şekil 7.21:** $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafikler a) tüm hızlar için b) $10mV/s-50mV/s$ hızlar için c) $75mV/s-500mV/s$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **77**
- Şekil 7.22:** $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızların bir arada bulunduğu b) $10mV/s-50mV/s$ hızlar için c) $75mV/s-500mV/s$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)... **78**
- Şekil 7.23:** $T=25^0C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{MeOH} =0,01M$ b) $C_{MeOH} =0,05M$ (c) $C_{MeOH} =0,5M$ (d) $C_{MeOH} =0,3M$ (e) $C_{MeOH} =0,5M$ (f) $C_{MeOH} =0,75M$ (g) $C_{MeOH} =1M$ (h) $C_{MeOH} =2M$ voltammogramları. **79**

- Şekil 7.24:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **79**
- Şekil 7.25:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{HClO}_4}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{HClO}_4}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{HClO}_4}=0,1\text{M}$ (d) $C_{\text{HClO}_4}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{HClO}_4}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{HClO}_4}=1\text{M}$ voltammogramları. **80**
- Şekil 7.26:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{HClO_4} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **80**
- Şekil 7.27:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{HClO_4} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **81**
- Şekil 7.28:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$ alt tarama sınırı (-200) mV üst tarama sınırı (a) 900mV (b)1000mV (c)1100mV (d)1200mV (e)1300mV (f) 1400mV (g)1500mV voltammogramları. **82**
- Şekil 7.29:** Farklı üst tarama sınırı değerleri için $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, alt tarama sınırı (-200) 'de ölçülmüş akım yoğunlukları ve pik potansiyel değerleri. **82**
- Şekil 7.30:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$ üst tarama sınırı (1200) mV alt tarama sınırı (a) -500mV (b)-400mV (c)-300mV (d)-200mV (e)-100mV (f) 0mV (g)100mV (h) 200mV voltammogramları. **83**
- Şekil 7.31:** Farklı alt tarama sınırı değerleri için $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, üst tarama sınırı (1200)'de ölçülmüş akım yoğunlukları ve pik potansiyel değerleri. **83**
- Şekil 7.32:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)+(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **84**
- Şekil 7.33:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)+(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **84**
- Şekil 7.34:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **85**
- Şekil 7.35:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **86**
- Şekil 7.36:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **86**
- Şekil 7.37:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-

- 50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....87
- Şekil 7.38:** T=25°C, v=50mV/s C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında (a) C_{MeOH} =0,01M b C_{MeOH} =0,05M (c) C_{MeOH} =0,5M (d) C_{MeOH} =0,3M (e) C_{MeOH} =0,5M (f) C_{MeOH} =0,75M (g) C_{MeOH} =1M (h) C_{MeOH} =2M voltammogramları.88
- Şekil 7.39:** T=25°C, v=50mV/s C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....88
- Şekil 7.40:** Farklı T°C değerleri için v= 50mV/s, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)(+1200) mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d)35°C (e)45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.89
- Şekil 7.41:** 1/T*10³ değerleri için v= 50mV/s , C_{MeOH}=0,5M , C_{HClO4} =0,5M, (-200)(+1200) mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....90
- Şekil 7.42:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M , C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.91
- Şekil 7.43:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M C_{HClO4}=0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).91
- Şekil 7.44:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....92
- Şekil 7.45:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M , C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....93
- Şekil 7.46:** Farklı T°C değerleri için v= 50mV/s, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)(+1200) mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d)35°C (e)45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.94
- Şekil 7.47:** 1/T*10³ değerleri için v= 50mV/s, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)(+1200) mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).....94
- Şekil 7.48:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.95
- Şekil 7.49:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M C_{HClO4}=0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).96
- Şekil 7.50:** T=25°C, C_{MeOH}=0,5M, C_{HClO4} =0,5M, (-200)-(+1200) mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım

- yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 96
- Şekil 7.51:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 97
- Şekil 7.52:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 98
- Şekil 7.53:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 98
- Şekil 7.54:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. 99
- Şekil 7.55:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 100
- Şekil 7.56:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s. (b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s iç (h) 500mV/s voltammogramları. 101
- Şekil 7.57:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 101
- Şekil 7.58:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-100mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 102
- Şekil 7.59:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 103
- Şekil 7.60:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 104
- Şekil 7.61:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 104

- Şekil 7.62:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **105**
- Şekil 7.63:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **105**
- Şekil 7.64:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s . (b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **106**
- Şekil 7.65:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **107**
- Şekil 7.66:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **107**
- Şekil 7.67:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **108**
- Şekil 7.68:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. **109**
- Şekil 7.69:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **109**
- Şekil 7.70:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **110**
- Şekil 7.71:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **110**
- Şekil 7.72:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s . (b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **111**
- Şekil 7.73:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **112**
- Şekil 7.74:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s

- hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 112
- Şekil 7.75:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 113
- Şekil 7.76:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 114
- Şekil 7.77:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 114
- Şekil 7.78:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. 115
- Şekil 7.79:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 115
- Şekil 7.80:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları..... 116
- Şekil 7.81:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 116
- Şekil 7.82:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... 117
- Şekil 7.83:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 118
- Şekil 7.84:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 119
- Şekil 7.85:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 119
- Şekil 7.86:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. 120

- Şekil 7.87:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **121**
- Şekil 7.88:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) 10 mV/s (b) 20 mV/s (c) 30 mV/s (d) 50 mV/s (e) 75 mV/s (f) 100 mV/s (g) 250 mV/s (h) 500 mV/s voltammogramları..... **122**
- Şekil 7.89:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **122**
- Şekil 7.90:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) $10 \text{ mV/s} - 50 \text{ mV/s}$ hızlar için c) $75 \text{ mV/s} - 500 \text{ mV/s}$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **123**
- Şekil 7.91:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) $10 \text{ mV/s} - 50 \text{ mV/s}$ hızlar için c) $75 \text{ mV/s} - 500 \text{ mV/s}$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **124**
- Şekil 7.92:** $T = 25^\circ \text{C}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}} = 0,01 \text{ M}$ b) $C_{\text{MeOH}} = 0,05 \text{ M}$ (c) $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$ (d) $C_{\text{MeOH}} = 0,3 \text{ M}$ (e) $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$ (f) $C_{\text{MeOH}} = 0,75 \text{ M}$ (g) $C_{\text{MeOH}} = 1 \text{ M}$ (h) $C_{\text{MeOH}} = 2 \text{ M}$ voltammogramları. **125**
- Şekil 7.93:** $T = 25^\circ \text{C}$, $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **125**
- Şekil 7.94:** Farklı $T^\circ \text{C}$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **126**
- Şekil 7.95:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **126**
- Şekil 7.96:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) 10 mV/s (b) 20 mV/s (c) 30 mV/s (d) 50 mV/s (e) 75 mV/s (f) 100 mV/s (g) 250 mV/s (h) 500 mV/s voltammogramları..... **127**
- Şekil 7.97:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **128**
- Şekil 7.98:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) $10 \text{ mV/s} - 50 \text{ mV/s}$ hızlar için c) $75 \text{ mV/s} - 500 \text{ mV/s}$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)..... **128**
- Şekil 7.99:** $T = 25^\circ \text{C}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik

- akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 129
- Şekil 7.100:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $\text{C}_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $\text{C}_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 130
- Şekil 7.101:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 130
- Şekil 7.102:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. 131
- Şekil 7.103:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 132
- Şekil 7.104:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. 133
- Şekil 7.105:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 133
- Şekil 7.106:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 134
- Şekil 7.107:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 135
- Şekil 7.108:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $\text{C}_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $\text{C}_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. 136
- Şekil 7.109:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 136
- Şekil 7.110:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. 137
- Şekil 7.111:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $\text{C}_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $\text{C}_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). 137

- Şekil 7.112:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **138**
- Şekil 7.113:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **139**
- Şekil 7.114:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **139**
- Şekil 7.115:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **140**
- Şekil 7.116:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. **141**
- Şekil 7.117:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **141**
- Şekil 7.118:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **142**
- Şekil 7.119:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **142**
- Şekil 7.120:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **143**
- Şekil 7.121:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **144**
- Şekil 7.122:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **144**
- Şekil 7.123:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b)10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **145**

- Şekil 7.124:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **146**
- Şekil 7.125:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **146**
- Şekil 7.126:** Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları. **147**
- Şekil 7.127:** $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **147**
- Şekil 7.128:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s . (b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları. **148**
- Şekil 7.129:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **149**
- Şekil 7.130:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **149**
- Şekil 7.131:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **150**
- Şekil 7.132:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b) $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları. **151**
- Şekil 7.133:** $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir). **151**
- Şekil 7.134:** $T^{\circ}\text{C}=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $C_{\text{EtOH}}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt (b) PANI-fCNT/Pt-Sn (c) PANI-fCNT/Pt-Sn-Pd. **153**
- Şekil 7.135:** PANI ve CNT Raman spektrumları. **154**
- Şekil 7.136:** 5%, 10%, 20% ve 40% (kütle/kütle) PANI/CNT kompozitlerine ait Raman spektrumları. **154**
- Şekil 7.137:** a) $2\mu\text{m}$ 'de PANI, b) $2\mu\text{m}$ 'de PANI-fCNT, c) $5\mu\text{m}$ 'de and d) $2\mu\text{m}$ 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd; e) $5\mu\text{m}$ 'de ve f) $2\mu\text{m}$ 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri. **156**

Şekil 7.138: a) 5µm'de ve b) 2µm'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-V and c) 5µm'de ve d) 2µm'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-W kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri.	156
Şekil 7.139: a) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd ve b) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış EDX görüntüleri.	157
Şekil 7.140: a) PANI-fCNTs/Pt-Ru-V ve b) PANI-fCNTs/Pt-Ru-W, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış EDX görüntüleri.	157
Şekil 7.141: a) 0,2µm ve b) 20nm için PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd; c) 0, 5µm ve d) 10nm için PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.	158
Şekil 7.142: a) PANI-fCNTs/Pt-Ru-V ve b) PANI-fCNTs/Pt-Ru-W, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri. (5nm için)	159
Şekil 7.143: a) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd ve b) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış XRD analizleri.	160



NANO BOYUTLU MODİFİYE KATALİZÖRLER ÜZERİNDE ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU

ÖZET

İnsanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı, teknolojik gelişmeler, sanayi alanındaki sürekli büyüme ve nüfus artışıyla paralel olan, ihtiyaçlarla artmaktadır. Tüm gereksinimler ve koşullar göz önüne alındığında ideal bir yakıttan beklenen; kolay ve güvenilir şekilde depolanarak taşınabilmesi, farklı sistemlere adapte edilebilmesi , yüksek verimlik, yanma ürünleri açısından çevreye duyarlılık, harcanan birim yakıt kütlesi başına elde edilen kalori, güvenlik ve enerjiye dönüşmesi karmaşık işlemler gerektirmeyen ekonomik maddeler olmalarıdır. Alkoller kimyasal yolla üretilebildikleri gibi biyolojik kaynaklardan da üretilebilen ve doğrudan alkol yakıt pili uygulamalarında içerdikleri su oranının azaltılması için ek işlemlerden geçirilmelerine gerek kalmayan dolayısıyla kullanım potansiyeli yüksek yakıtlardır.

Temiz ve verimli bir enerji dönüşüm yöntemi olan doğrudan metanol yakıt hücreleri bilim ve mühendislik alanında popüler bir konudur. En basit tanımlamayla yakıt pilleri yakıtın içerisinde potansiyel halde bulunan kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrimini sağlayan cihazlardır. Omik kayıplar, aktivasyon kayıpları, katalizör yüzeyi zehirlenmeleri gibi tersinmezliklerden kaynaklı yaşanan verim kayıplarına rağmen, yakıt pillerinin klasik güç üretim sistemlerine oranla pek çok üstünlükleri vardır. Çevreye duyarlı, kirlilik oranlarının düşük ve enerji üretim verimleri oldukça yüksektir. Farklı yakıtlarla çalışabilirler ve egzoz ısısı denilen atık ısı bu sistemlerde yeniden kazanılabilir. Katı atık ve gürültü gibi problemler çıkarmamalarının yanı sıra modüler yapıda olmalarından dolayı farklı sistemlerin içerisinde kullanımları yaygınlaşmaktadır. Montaj sürelerinin kısa olması ve işletim özellikleri uygulama sırasında kolaylık sağlamaktadır. Sistemin soğutulması açısından yüksek miktarda soğutma suyu kullanımı gerektirmez. Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelleri oldukça yüksektir.

Yakıt hücresi araştırmaları alanındaki son gelişmelere ilaveten modern nanobilim, nanoteknoloji ve nano ölçekli malzeme uygulamaları tüm bilim alanlarında oldukça yeni ve dünya genelinde önde gelen çalışma konularındandır. Özellikle son on yılda, elektriksel iletken hibrit nanokompozitlere artan bir ilgi olduğu görülmektedir. Yakıt pili katalizörleri Platin katalizör yüzeyinin zehirlenmesine sebep olan ve dolayısıyla alkollerin elektrooksidasyonunun daha ileri basamaklara gitmesine mani olan kuvvetli bir CO adsorbsiyonundan önemli ölçüde etkilenirler. Bunun yanı sıra, değerli metal katalizörlerin fiyatları büyük ölçekli uygulamalar için çok pahalıdır. Katalizör zehirlenmesini azaltma ve ekonomik nedenlerden dolayı gerekli olan değerli metal miktarını düşürme açısından yüzey geliştirme çok önemlidir. Özellikle, karbon siyahı, karbon nanotüpler ve iletken polimerler elektrokimyasal reaksiyonlar için yüksek elektrokatalitik aktivite ve aktif yüzey alanında artış elde etmek için hibrit matriks bileşenleri olarak kullanılabilirler. Kompozit yapının yardımı ile kullanılan platin miktarı önemli ölçüde azaltılır. Bu tür yüzey modifikasyonları için sadece

destek bileşen kullanımı değil, bunun yanı sıra katalizör yüzey alanını küçültmek, aktif yüzey alanının büyütülmesi de önemlidir. Nano boyutlu metal katalizörün sentezlenmesi ile bu durum gerçekleştirilirken, maliyet de azaltılmış olur. Şimdiye kadar, doğrudan metanol yakıt hücreleri için en etkili anot malzemesi iletken polimer, karbon bazlı destek malzemeleri veya her ikisinden oluşan iletken matris desteğe depolanmış bimetalik olarak kullanılan Platin-Rutenyum katalizör sistemidir.

Bu çalışmada temel olarak alkol bazlı yakıt pillerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin hazırlanması ele alınmıştır. Çalışmanın hedefi, alkollerin özellikle MeOH'un elektrooksidasyonu için kullanılabilecek yüksek akım yoğunluğu veren, kararlı, tekrarlanabilir ve olabildiğince düşük maliyetli katalizör yapılarını sentezlemektir. Yüzey tasarımında aktivitenin artırılıp, maliyetin azaltılması istenildiğinden dolayı, elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan soy metallerin çeşitli taşıyıcılar üzerine değişik teknikler kullanılarak yerleştirilmiş nanoboyutlu parçacıkları ve bunların alaşımları üzerine denemeler yapılmıştır. Katalizör boyutunun nanoya inmesi ile aynı miktarda katalizörden elde edilen akım yoğunluklarında göze çarpan bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde çeşitli destek materyallerinin kullanılıp sabit elektrot yüzey alanında üç boyutlu bir yapı oluşturulması ile aktif yüzey alanının artışından kaynaklı olarak akım yoğunluklarında artış meydana gelmiştir.

Bu çalışmada kullanılan yüzey üzerinde üç boyutlu bir kompozit oluşturabilmek için kullanılan destek malzemelerden ilki iletken polimerlerdir. Kendi örgüsü içinde bulunan elektronlarla yeterli iletkenliğe sahip polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilirler. Yapılarında bulunan konjuge çift bağlar polimere elektronik iletkenlik özelliği kazandırır. Aynı zamanda yüzeyde 3 boyutlu süngerimsi bir yapı oluşturarak yüzeye depolanabilecek nanoparçacıklar için uygun bir destek malzeme görevini görmektedir.

Yüzey modifikasyonunda kullanılan diğer bir destek malzeme ise karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler elektron açısından zengin yapılarından dolayı benzer yapılarla π - π bağları oluştururlarken, iletken polimerler gibi CH-donörü moleküllerle CH- π etkileşimleri oluştururlar. Yüksek yüzey alanı/hacim oranları, mükemmel yakın elektronik iletkenlik ve yüksek kimyasal stabilitelerinden dolayı bilimsel çalışmalarda tercih edilen malzemelerdendirler. Polimer yapıların karbon nanotüpler için uygun ve işlenebilir bir ortam olduğu düşünülerek, iletken polimer karbon nanotüp kompozit yapıları oluşturularak farklı katalizör kombinasyonları ile modifiye edilen yüzeyler üzerinde denemeler yapılmıştır. Yüksek reaktivitesinden dolayı fonksiyonlanmış karbon nanotüpler de çalışmaya katılmış ve bu yüzeylerden yüksek akım yoğunlukları elde edilmiştir. Nanotüpler kompozit yüzey boyunca mekik rolü oynayarak akım yoğunluğunun artışında rol oynamışlardır.

Çalışmada, doğrudan metanol yakıt pilleri ve proton değişim membranı yakıt pilleri uygulamaları açısından polianilin Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, polianilin-çok-duvarlı karbon nanotüpler Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-V ve polianilin- fonksiyonla çok duvarlı karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-V ve Pt-Ru-W metal nanoparçacıklarının hazırlanmasını ele alınmaktadır. Etanol oksidasyonu içinse polianilin- fonksiyonla çok duvarlı karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd katalizör sistemleri ile çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmalarda, kompozit yüzeylerin tümü başarılı bir şekilde elektrokimyasal metodolojiler kullanılarak hazırlanmış, metanol ve etanol elektro-oksidasyonundaki aktiviteleri döngüsel voltammetri kullanılarak araştırılmıştır. Metal nanoparçacıkların hazırlanmasında sitrat yöntemi kullanılmıştır. Araştırmanın her aşamasında karşılaştırmalı çalışmalar yapılmıştır ve hazırlanan yüzeylerde gerçekleşen reaksiyonların kinetikleri incelenerek elde edilen parametreler reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında kullanılmışlardır.

Modifiye edilen yüzeyler, SEM, EDX, XRD, Raman ve TEM ile karakterize edilmiştir. Mikroskopik ölçümlere göre, sentezlenen tüm partiküller nano ölçekli olarak tespit edilmiştir.

Kompozit yüzeylerde desteklenen ikili ve üçlü katalizör sistemleri, tekli veya ikimetalli sistemlere kıyasla daha yüksek etkinlik ve verime sahiptir. Hazırlanan elektrotlar, asidik ortamdaki doğrudan metanol yakıt hücresi uygulamalarına karşı karşılaştırılabilir katalitik aktivite, uzun vadeli stabilite ve verimlilik göstermişlerdir. Bu durum, kompozit malzemenin daha iyi CO toleransı ile ilişkilendirilebilir. Doğal olarak bu çalışmalarda az bulunur ve pahalı metal kullanımını olabildiğince düşürmek ana amaçtır. Nanoboyutta kullanıldığında miktar öncemli ölçüde azaltılmış olmakla birlikte esas gaye değerli metalin yerine kullanılacak doğada daha bol ve ucuz metal veya onun yerine geçebilecek bir kompozitin geliştirilmesidir. Mevcut araştırma, yakıt pili uygulamalarında kullanılmak üzere metanol ve etanol gibi basit alkollerin elektrooksidasyonu için kompozit elektrot malzemesi üretmek açısından yüksek potansiyelli olan oldukça uygun bir yaklaşım sunmaktadır.



ELECTROOXIDATION OF ALCOHOLS ON NANOSIZED MODIFIED CATALYSTS

SUMMARY

Humankind's need for energy is parallel with increase of the population , the industry in order to meet the technological developments and the continuously increasing basic needs. Considering all needs and conditions, an ideal fuel should be stored and transported easily; must be reliable, safe and able to adapted for different systems without any complications. It should have high calorific value and high efficiency; namely, should has a high power density per mass unit. Furthermore, should be environmental friendly, no complex procedures required for process and must be economic materials. After takes into consideration all cases mentioned above, alcohols have high potential as fuels. They can be obtained chemically but most importantly, they can also be produced from biological sources; also, for fuel cell applications there is no need additional operations for reducing the water amount they have.

Fuel cells have attracted increasing attention in recent decades for various applications, as a clean and efficient technology. They are expected to provide a practical form of power generation. The simplest definition for them is that fuel cells are the devices which convert the potential chemical energy in the fuel directly into the electrical energy. Among others ,direct methanol fuel cells are promising power source due to the their abilities as power generation for stationary, mobile and portable applications. Despite the loss of efficiency due to irreversibilities such as ohmic losses, activation losses and catalyst surface poisonings, fuel cells have many advantages over conventional power generation systems.They are clean and efficient energy conversion method with many applications is a very popular subject in science and engineering. The main features of the direct methanol fuel cells are high power density, low operational temperature, environmental friendly operation and all –solid conctruction and less corrosion.Their pollution rates are low and energy outcome efficiency is quite high. Problems like solid waste generation and high operational noise are not issues for fuel cells. Their modular structure makes possible to apply in different systems also they are adjustable to work with different fuels, this situations creates more possibilities for further applications. Their installation time is low and their operating characteristics make them easier to implement, with the help of this characteristics their utilization area expanding day by day. Fuel cell operations does not require high amount of cooling water consumption. The potential of development for the future applications and commercialization is quite high.

In addition to recent developments in fuel cell research area, also modern nanoscience , nanotechnology and nanoscale materials application in the all science fields are quite new and trend topic around the world. Especially, last decade has seen a growing interest in hybrid electrical conducting nanocomposites. Fuel cell

catalysts suffer from strong adsorption of CO on platinum, which causes the surface poisoning of catalyst and hinders further efficient electro-oxidation of alcohols. Moreover, precious metal catalyst prices are very high for large scale applications.

The improvements are necessary with a motivation of decreasing poisoning of the catalysts and lowering of the amount of precious metal required for economic reasons. Especially, carbon powder, carbon nanotubes and conducting polymer matrix are used as hybrid matrix components for gaining high electrocatalytic activity and extended active surface area for electrochemical reactions. With the help of the matrix structure the platinum loading has been reduced significantly with improved Platin utilization. Not only using supporting components but also downsizing catalyst surface area is one of the method. By synthesizing nano sized metal catalyst is an applicable modification for increasing active surface and decrease the related Platin consumption cost. Up to now, the most effective anode electrode materials for direct methanol fuel cells are Platin-Ruthenium, used mainly as bimetallic catalysts dispersed on highly active conductive support, such as conducting polymer, carbon-based catalysts, or a composite matrix composed of both.

This study mainly covers the preparation of modified electrode surfaces for use in alcohol-based fuel cells. The aim is to synthesize the high current density obtainable, stable, reproducible and low-cost catalyst structures which can be used for the electrooxidation of alcohols, especially for methanol. As a design parameters surface are try to be increased and the cost is desired to be reduced.

Experiments have been carried out on nanoparticles of noble metals and their alloys which have been applied on various carriers frequently used as electrode materials by using different techniques. It has been observed that there is a noticeable increment in the current densities obtained from the same amount of catalyst as the catalyst size decreases to the nanosize. Similarly, by using a variety of support materials and forming a three-dimensional structure on the fixed electrode surface area, there has been an increase in the current density due to the increase of the active surface area.

It is clear that, the specific activity of the catalysts is strongly related to their size, distrubution and the support. Conducting polymers have been widely used as porous catalyst supports for electrooxidation of methanol. They allow uniform distribution of catalyst particles, which forms the main criteria of electrocatalytic reactions. Among these, polyaniline has many advantages over other conducting polymers due to its relatively facile processability, high electrical conductivity and environmental stability. Polyaniline is usually used as host matrix to incorporate noble metal catalysts for the electrooxidation of methanol. It serves as a suitable support material for the nanoparticles, which can be deposited on the electrode surface by forming a 3-dimensional spongy structure.

Carbon nanotubes are electron-rich molecules that form π - π interactions with electron- rich molecules and CH- π interactions with -CH donor molecules including polymers. Their high surface area / volume ratio, near-perfect electronic conductivity and high chemical stability makes them preferable for scientific applications. Polymer structures is a suitable and processable environment for carbon nanotubes so throughout the study conductive polymer carbon nanotube composite structures were synthesized and modified with different catalyt nanoparticle combinations. Due to their high reactivity, functionalized carbon nanotubes played a shuttled like role

among composite structure for conductivity and high current densities were obtained from these surfaces.

Current research addresses the preparation of Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-V and Pt-Ru-W metal nanoparticles modified by polyaniline, polyaniline-multi-wall carbon nanotubes and polianiline- functionalized multi-wall carbon nanotubes composites electrodes in terms of direct methanol fuel cells and proton exchange membran fuel cells. Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd metal nanoparticles modified by polianiline- functionalized multi-wall carbon nanotubes composite electrodes were used for ethanol applications.

All of the composite surfaces were successfully prepared using electrochemical methodologies and their activity in the methanol electro-oxidation was researched by using cyclic voltammetry. Citrate method was used for the preparation of metal nanoparticles by using metal salt precursors. A comparative study was made in each stage of the investigation and reaction kinetics were investigated on obtained surfaces . Reaction mechanism were explained by using kinetic parameters obtained from studies (for temperature, concentration and sweep rate).

The modified surfaces were characterized and analyzed by SEM, EDX, XRD, Raman, and TEM. According to microscopic detections, all particles synthesized were detected as nanoscale.

Binary and ternary catalysts supported on composite surfaces had higher activity and efficiency when compared to mono or dimetallic systems. This results an opportunity to create more effective surfaces by using cheaper and much abundant metal as co-catalyst. Fabricated electrodes showed comparable catalytic activity, long-term stability, and productivity towards direct methanol fuel cell applications in acidic media. This case is attributed to the better CO tolerance of the composite material. Obviously, main goal of this study is to reduce the scarce and expensive metal particle consumption as much as possible. Not only using nanosized metal particles give results to decrease the required amount of the precious metal amount but also composite structure synthesized on the electrodes surface , consist of supporting materials which creates higher surface area for the catalyst particles, increased current density. The current research presents a highly feasible approach to produce composite electrode material for electrooxidation of basic alcohols, such as methanol and ethanol which lead to the high potential application and easy to practice in fuel cell applications.



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde enerji üzerine yapılmış çalışmalar gittikçe değer kazanmış ve bilim dünyasının önemli çalışma konularından biri haline gelmiştir. Kullanımı en yaygın enerji kaynağı olan fosil yakıtlara alternatif kaynakların aranması uzun yıllardır süregelmektedir. İnsanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı; nüfus artışları, teknolojik gelişmeler ve sürekli artan temel ihtiyaçları karşılamaya yönelik olarak gelişen sanayi kollarının artışıyla paralellik göstermektedir. Bunların yanısıra fosil yakıtların kullanımından kaynaklı tehlikeli boyutlara ulaşmış olan küresel ısınma, sera gazı etkisi ve iklimlerdeki değişimler enerji konusunda farklı ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerindeki çalışmaları gündem belirleyici konular haline getirmiştir. Özellikle alternatif yakıtlar ve pek çok sistemde kullanım alanı bulmuş olan alternatif teknolojiler bilim dünyasındaki popüler çalışma başlıklarındandır.

ABD Enerji bakanlığının 2010 yılında yapmış olduğu çalışmaya göre dünya çapında enerji ihtiyacının 2007 yılından 2035 yılına kadar %49 oranında artacağı düşünülmektedir. Bu artışın CO₂ gazı salınımını 29,7 milyar tondan 42,4 milyar tona çıkaracağı yine tartışılan konular arasındadır [1]. Küresel enerji sorunu ile ilgili olarak çeşitli ülkeler farklı girişimlerde bulunarak, dalga, rüzgar ve güneş enerjisiyle ve de elektrikli taşıtlarla ilintili çalışmalarını arttırmışlardır.

Alternatif yakıtlardan olan yenilenebilir bitki kökenli ve karbon emisyon açısından daha zararsız bir tür olan CO₂ açığa çıkaran biyodizel, biyoalkol, biyogaz ve sentez gazı gibi yakıtlar biyo-yakıtlardır. Birçok ülkede biyo atıklardan üretilen biyometanol elde edilmesi işlemi de bunlar arasındadır. Bazı bitki türleri bu tür maddelerin eldesi için dünya üzerinde büyük miktarlarda üretilmektedir. Amerikada soya fasülyesi ve mısır; Brezilyada şeker kamışı; Avrupa'da şeker pancarı, Çin'de amonyak ve süpürge darısı; Güneydoğu Asya'da palm yağı, Hindistan'da ise Jatrofa bu bitkiler arasında yer alır [2].

Alkoller biyolojik kaynaklardan üretilbildikleri ve yakıt pili uygulamalarında içerdikleri su oranının azaltılması için ek işlemlerden geçirilmelerine gerek

kalmadığından dolayı kullanım potansiyeli yüksek yakıtlardır. Çoklu karbonu olan etanol(EtOH), bütanol, propanol gibi alkollerde C-C bağının kırılması daha zor olduğundan dolayı tek karbonlu metanolün (MeOH) yakıt olarak kullanılması daha tercih nedenidir. MeOH suda ve doğada biyolojik olarak çözünebilen berrak ve yakıt olarak kullanılan bir alkoldür. Genel olarak pek çok kimyasal ürünün eldesi sırasında kimyasal yapı taşı olarak kullanılır. Buna ek olarak, hem doğrudan yakıt alternatifi hem de çevre dostu diğer yakıtlar için hammadde olarak birçok temiz enerji uygulamasında kullanım alanı giderek artmaktadır. Biyometanol, MeOH ile kimyasal yapı olarak aynı olan, ancak biyogaz kullanılarak üretilen, ikinci nesil bir biyoyakıttır. Diğer biyoyakıtları üretmek için hem yakıt hem de hammadde olarak kullanılabilecek çok yönlü bir üründür. Biyoetanol ve biyodizel tarım alanlarında büyük miktarda hammadde olarak kullanılacak bitki üretimi gerektirirken, biyometanol birçok tür bitkisel atığın fermantasyon yoluyla gazlaştırılmasından da elde edilebilir. ABD’de yapılan bir araştırmaya göre 5 eyaletten hasat edilebilecek tüm orman atıklarının MeOH’e dönüştürülmesi yılda 36000-71500 milyon litre arasında biyometanol üretimini karşılayabilmektedir. Bu tip kaynaklardan üretilen biyometanol en az %36-%102 arasında, en çok ise %72-%204 arasında petrol türevi yakıtın ikame edilmesine olanak vermektedir [3].

EtOH ise karakteristik kokusu olan berrak, renksiz bir sıvıdır. Birinci nesil biyo-EtOH ilk başlarda tahıl ya da mısır kullanılarak fermantasyon ve damıtma yöntemleri ile üretilmekteydi. Bu üretim şekli gıda ürünlerinin büyük miktarda kullanımını gerektirdiğinden ve ekim alanlarının gıda üretimi değil yakıt üretimi için kullanılmasından dolayı ilk dönemlerde ağır şekilde eleştirilmiştir. Böylece mısır veya saman saplarından üretilen ikinci nesil biyoetanol günümüzde kullanılmaya başlanmıştır.

Yakıt pillerinin tarihi ise 1838 yılında Sir. W.Grove’un yaptığı çalışmalara kadar uzanır. Suyun elektrolizi üzerine yaptığı çalışmalar sırasında bu reaksiyonun tersinir kısmında sabit akım ve gücün üretildiğini fark etmiştir. Bu çalışmaları daha ileri seviyeye taşıyan W.Ostwald 1896 yılında yakıt pili içerisindeki her bir bileşeni detaylı olarak incelemiş ve 1896’da W.Jacques eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atarak çalışmaları bir basamak daha ileri taşımıştır. 1900 yılında Nerst’in başlattığı katı oksit elektrolit yakıt hücresinin başarıya ulaşması, 1937 yılında E.Baur’un yaptığı çalışmalarla sağlanmıştır. 1939 T.Bacon tarafından alkali yakıt

pilleri üzerine yapılan çalışma yakıt pilinin günümüzdeki yerine gelmesini sağlayan en önemli etkidir [4]. Sonrasında NASA'nın uzay çalışmaları yarışına yakıt pilleri projelerini dahil etmesiyle bir kartopu etkisi yaşıyan bu teknoloji günümüzde temiz enerji teknolojileri arasında kabul edilmektedir. Çeşitli amaçlar için kullanılan dronelerden, binek otolarımıza kadar enerji kaynağı olarak kullanılan bu teknoloji büyük bir potansiyele sahiptir.

Klasik enerji üretim sistemlerinde elektrik enerjisi eldesi 3 aşamadan gerçekleşir. Birinci aşama yakıtın yanması sonucu ısı enerjisi eldesi, ikinci aşama üretilen ısı enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürülmesi ve son aşama elde edilen mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi döngüsüdür. Süreç sırasında her bir basamakta enerji kayıpları yaşanmakta ve verim düşmektedir. En gelişmiş modern sistemlerde bile bu kayıplar en az %40'tır [5]. Yakıt pilleri bu konvansiyonel sistemlerden farklı olarak enerji dönüşüm aşamalarına gerek duymadan yakıttaki kimyasal enerjiyi %80lere varan yüksek bir verim eldesiyle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme kapasitesine sahiptir [5]. Yakıt hücrelerinin, klasik güç üretim sistemlerine göre pek çok üstünlükleri vardır.

Yakıt pillerinde diğer yakıt türlerinin yanı sıra alkoller doğrudan yakıt olarak kullanılabilmekte aynı zamanda doğaya zarar vermeyen su gibi, çevre dostu yan ürünler açığa çıkarmaktadırlar [6]. İdeal bir yakıtta ait tüm özelliklere sahip olan MeOH, temiz bir enerji kaynağı olmasından dolayı Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMYP) ile ilgili çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir. Çevre konusunda hassasiyetin artması, sürdürülebilirliğin sağlanması ve zararlı atık üretmeyen yakıt sistemlerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması fikri bilim dünyası üzerinde yakıt pillerinin geliştirilmesi açısından büyük bir itici kuvvet oluşturmaktadır. Bu gelişme hızı ile taşınabilir yakıt pilleri piyasası 2008 yılına 80,1 milyon dolarken 2025'de 24,8 milyar dolar olması beklenmektedir [7].

Yakıt pillerinde alkollerin elektrokoksasyonu üzerine yapılan çalışmalarda, özellikle son dönemlerde nanoboyutlu modifiye katalizörlerin çok fazla ilgi çektiği görülmüştür. Katalizör tasarımında aktivitenin artırılıp, maliyetin azaltılması istenildiğinden dolayı, başlıca elektrot malzemesi olarak kullanılan soy metallerin çeşitli taşıyıcılar üzerine değişik teknikler kullanılarak yerleştirilmiş nanoboyutlu parçacıkları ve bunların alaşımları üzerine denemeler yapılmaktadır. Bu çalışmayı yapmaktaki hedefimiz, alkollerin özellikle MeOH'ün elektrokoksasyonu için

kullanılabilecek yüksek akım yoğunluğu veren, kararlı, tekrarlanabilir ve olabildiğince düşük maliyetli katalizör yapılarını sentezlemektir. Çalışma süresince literatürde yapılmış olan çalışmalar temel alınarak yüzeye depolanan aktif katalizör boyutu nanoya indirilmiş ve miktarı azaltılmıştır. Yakıt pillerinde katalizör olarak en yaygın olarak kullanılan Pt'in diğer metallerle ikili veya üçlü kombinasyonlarının denenmesi, bu katalizör sistemleri için farklı destek malzemelerinden yararlanılarak optimum reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi çalışmamızın amaçları arasındadır. Bu çalışmada literatürdeki sistemlerin incelenmesi sonucu en etkili ikili ve üçlü metal katalizör sistemleri seçilmiştir. MeOH oksidasyonu EtOH oksidasyonundan daha geniş kapsamlı incelenmiştir. MeOH oksidasyonu için ilk olarak Pt tekli sistemi üzerinde detaylı incelemeler yapılmıştır. Sonraki basamaklarda ise Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-V ve Pt-Ru-W gibi ikili ve üçlü kombinasyonlar kullanılmıştır. Metal katalizör yapılarının yanısıra bu katalizörlerin üzerine yerleşeceği destek malzeme olarak da 3 farklı yapı incelenmiştir. Bunlar SO_4^{2-} doplanmış polianilin (PANI), PANI-Çok Duvarlı Karbonnanotüp (CNT) ve PANI-Fonksiyonlanmış Çok Duvarlı Karbonnanotüp (fCNT) sistemleridir. Bu tez kapsamında ağırlıklı olarak MeOH'ün elektrooksidasyonu üzerinde durulmuş olmasına karşın EtOH üzerine de yapılmış bir seri deneme mevcuttur. EtOH oksidasyonu içinse Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd katalizör sistemleri ile çalışmalar yapılmıştır. Destek malzeme olarak, MeOH oksidasyonu sırasında en yüksek performansın elde edildiği PANI-fCNT kompozit yapısı kullanılmıştır. Her modifikasyon sonrasında, alkol oksidasyonlarındaki aktivite bir önceki sistem ile kıyaslanmıştır. Elektrod yüzeylerinin tamamı döngüsel voltammetri ve kronokulometri gibi elektrokimyasal metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. Ayrıca kinetik parametreler belirlenerek, reaksiyon mekanizmasının açıklanmasında kullanılmışlardır.

2. ALKOLLERİN YAKIT OLARAK KULLANILMASI

Tüm ihtiyaçlar ve koşullar göz önüne alındığında ideal bir yakıttan şu şekilde bahsedebiliriz; kolay ve güvenilir şekilde depolanarak taşınabilen, her türlü sisteme adapte edilebilen, yüksek verimli, yanma ürünleri çevreye duyarlı, harcanan birim yakıt kütlesi başına elde edilen kalori miktarı yüksek, farklı sistemlere adaptasyonu kolay, güvenli ve enerjiye dönüşmesi karmaşık işlemler gerektirmeyen ekonomik maddelerdir.

Alkoller –OH grubu içeren hidrokarbon temelli normal koşullar altında sıvı halde depolanabilen yakıtlardır. Alkol molekülleri arasında yoğun fazda oluşan hidrojen bağı köprüleri normal koşullar altında alkollerin kaynama noktasını aynı sayıda karbon içeren alkanlara oranla yükselterek sıvı olarak saklanabilmelerine olanak verir, bu yüzden yakıt olarak depolanabilmeleri uygundur.

2.1 Alkollerin Elektrooksidasyonu

Alkoller gibi birçok organik bileşiğin elektrooksidasyonu soğuk yanma reaksiyonları olarak bilinir ve bunlar yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar olduğundan önemlidirler. Elektrooksidasyon sırasında elektrot/elektrolit ara yüzeyinde oluşan tepkimeler başlıca dört adımda gerçekleşir [8]. Bunlar:

- 1- Elektrolit içerisindeki iyon ve moleküllerin elektrot yüzeyine doğru difüzyonu,
- 2- Elektroda difüzyonmuş moleküllerin yüzeye adsorbe olması,
- 3- Adsorbe olmuş olan moleküllerin elektrokimyasal reaksiyona uğraması,
- 4- Yüzeyde oluşan ürünlerin desorbe olması ve bu moleküllerin yüzeyden çözelti içine doğru difüzyonu basamaklarıdır.

Sulu ortamlarda çözünürlükleri fazla olduğundan dolayı çalışmalar genellikle su bazlı elektrolitler ile yapılmaktadır. Alkollerin oksidasyonu ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda özellikle iki nokta dikkati çekmektedir. Bunlar alkol molekülündeki karbon zincirinin uzunluğu ve fonksiyonel grubun bu zincir üzerindeki konumudur.

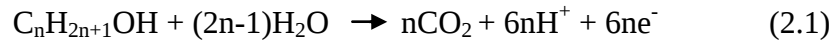
Çalışmalar farklı koşullarda gerçekleştirilmiş ve zamanla pH etkisinin de sistemler üzerinde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir [9].

Özellikle fonksiyonel grubun pozisyonundan alkollerin reaktiviteleri etkilenmektedir. Pt elektrotlar ile yapılan çalışmalarda primer alkoller, sekonderlerden daha aktifken; tersiyer alkoller ise oda koşullarında reaktivite göstermemektedirler. Bu duruma rağmen; yüksek sıcaklıklarda tersiyer alkoller oksijen adsorbsiyon bölgesinde bir miktar reaktivite gösterir. Bu aktivite düşük olmasına olmasına rağmen beklenmedik olduğundan dolayı ilgi çekicidir.

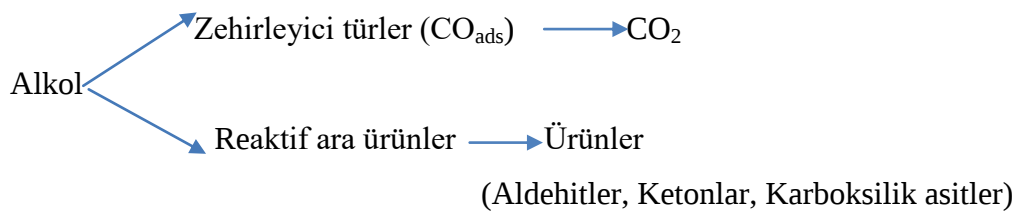
Primer ve sekonder alkollerde adsorbsiyonun birinci basamağı α pozisyonundaki H^+ 'nin ayrılmasıyla gerçekleşir. Tersiyer alkoller α pozisyonunda H^+ bulundurmamışlarından dolayı elektrooksidasyon mekanizmalarının tamamen farklı olduğu düşünülmektedir.

Altın elektrotlar ise özellikle alkali ortamlarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için kullanılmaktadırlar. Bu yüzeyde primer alkollerin reaktivitesi sekonder alkollere göre daha düşüktür. Yapıdaki karbon sayısı arttıkça (altı karbona kadar) reaktivite artar. Dört karbona kadar olan yapılarda adsorbsiyon aktivasyon enerjileri birbirlerine yakındır [10].

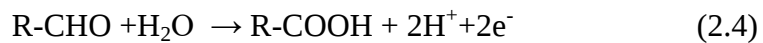
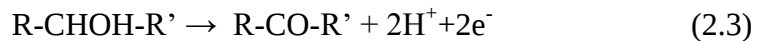
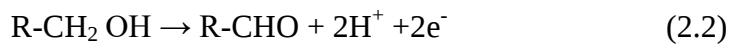
Bir alkolün soğuk yanma reaksiyonu sırasında oluşan reaksiyon şu şekildedir:



Platin (Pt) elektrod ile yapılan çalışmalarda alkollerin elektrooksidasyonu molekülün düşük potansiyellerde çift tabaka bölgesinde oluşan dissosiyasyonu ile başlar. Bu dissosiyasyon Pt elektrotta net bir şekilde gözlemlenirken altın elektrotta gözlemlenmez [11-13]. Alifatik alkollerin Pt yüzeyindeki genel mekanizması şu şekildedir:



Primer ve sekonder alkollere ait reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



Reaksiyonlar elektroda uygulanan potansiyele, elektrolite, ortamın sıcaklığına ve pH'a bağlı olarak değişiklik göstermektedirler.

2.1.1 Metanolün yapısı ve elektrooksidasyonu

Oda koşullarında renksiz bir sıvı olan MeOH sık kullanılan organik çözücülerdendir. Konvensiyonel olarak MeOH, odun kömür gibi fosil yakıtların ısı altında damıtılmalarıyla ya da doğal gazın distillenmesi ile veya CO ve H₂ nin katalitik olarak sentezlenmesi sonucu elde edilmektedir [5]. Son yıllarda ise özellikle biyomühendislik çalışmalarının gelişmesiyle biyoatıklardan fermentasyon yoluyla MeOH eldesi gerçekleştirilmektedir. MeOH'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : MeOH'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

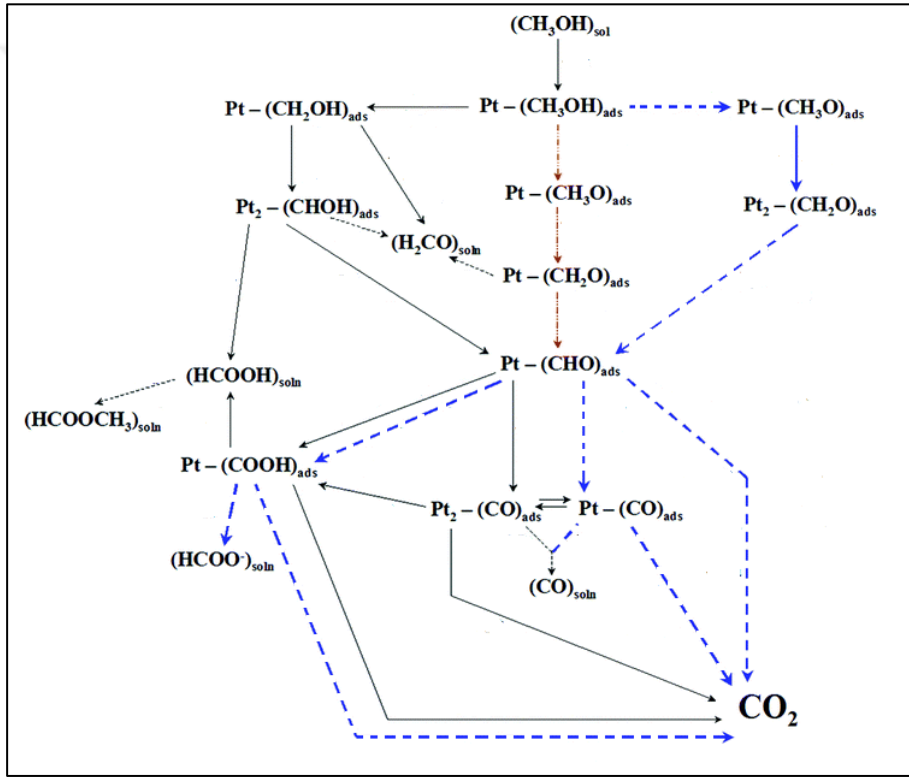
Kimyasal denklemi	CH ₃ OH
C/H oranı	0,25
Moleküler kütle(g)	32,04
Özgül kütle (kg/dm³)	0,79
Isıl değer (Mj/kg)	20,1
Kaynama noktası (°C)	65,1
Donma noktası (°C)	-97,6
Tutuşma sıcaklığı (°C)	464

Küçük organik moleküllerin oksidasyonu için bir prototip olan MeOH'ün oksidasyonu yetmişli yıllardan beri büyük bir ilgiyle incelenmektedir. Bu çalışmalarda doğrudan metanol yakıt pillerinin (DMYP), enerji üretimi için ümit verici sistemlerden birisi olduğu gözlemlenmiştir. MeOH bir yakıt hücresi yakıtı olarak, nispeten yüksek aktiviteye sahiptir, ayrıca sıvı halden enerjiye dönüştürülmesi ve transferinin kolay olması da onu diğer alkollere göre avantajlı hale getirmektedir.

Pt bu tip çalışmalarda önemli bir elektrokatalizör olarak kabul edilmiştir. Ancak, Pt elektrotta, MeOH adsorpsiyonunun potansiyel bölgelerinde adsorplanan, oksijen içeren türlerin yetersizliğinden dolayı, asidik çözeltelerde MeOH oksidasyonu için

aktivite istenilen düzeye ulaşmamıştır. Bununla beraber Pt'e düşük potansiyelerde OH⁻ anyonları ve MeOH'ün dengeli adsorpsiyonu nedeniyle alkali çözeltiler de son dönemlerde çalışılan sistemlerden biridir [13].

Bu sorunları gidermek için Pt'in yanında kullanılabilecek, yavaş adımın aktivasyon enerjisini düşürecek ve bu basamağı hızlandıracak katalizörler araştırılmıştır. Bu etkiye sahip birçok atomun olduğu gözlemlenmiştir. Rutenyum atomu diğerlerinden daha iyi performans göstermesi sebebiyle Pt atomunun yanında DMYP için genel anot katalizör olarak anılmış olsa da hala daha fazla performans elde etmek için araştırmalar devam etmektedir. Şekil 2.1'de MeOH Pt katalizör üzerinde elektooksidasyonu ve alternatif reaksiyon adımları görülmektedir.



Şekil 2.1 : MeOH'ün Pt katalizör üzerinde elektooksidasyonu ve reaksiyon adımları. Siyah oklar asit ortam içerisinde gerçekleşen reaksiyon için, kesikli oklar ise bazik ortam içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar içindir [14].

MeOH'ün Pt yüzeyi üzerinde gerçekleşen elektooksidasyonu kompleks bir yapıya sahiptir. MeOH elektooksidasyonu sırasında ortaya çıkan ara ürünler IR, elektrokimyasal termal desorpsiyon, kütle spektroskopisi ve differansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi incelemelerinden sonra şu şekilde bulunmuştur; C ve O türevleri lineer ya da köprü yapmış CO_{ads} olarak, CHO türleri CHO_{ads} olarak, metoksi CH₃O_{ads}, ana ürün CO₂, formadehit, formik asit, metil formamit, peroksit

türleri olarak. Oluşan bu ara ürünlerden pek çoğu kataliz yüzeyi üzerine adsorblanıp, zehir etkisi göstermekte ve reaksiyonun daha ileri kademelere yürütmesine engel teşkil etmektedir [14-16].

2.1.2 Etanolün yapısı ve elektrooksidasyonu

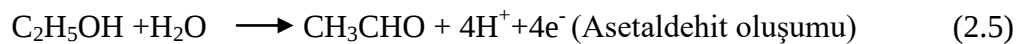
EtOH renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. İki karbonlu bir alkoldür. Yüksek enerji yoğunluğundan, oda koşullarında sıvı halde olmasından ve toksisitesinin düşük olmasından dolayı yakıt olarak büyük bir pazara sahiptir. Dünya genelinde 2015 yılında 26 milyon galon civarında üretilmiş olan EtOH'ün %80'den fazla bir oranı biyoyakıt olarak elde edilmiştir ve bu oran heryıl büyümektedir [17-20].

Çizelge 2.2 : Etanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Kimyasal denklemi	CH ₃ H ₂ OH
C/H oranı	0,17
Moleküler kütle(g)	46,07
Özgül kütle (kg/dm³)	0,79
Isıl değer (Mj/kg)	26,7
Kaynama noktası (°C)	78,4
Donma noktası (°C)	-114,5
Tutuşma sıcaklığı (°C)	423

EtOH'ün elektrooksidasyonunda oluşan ara ve yan ürünler reaksiyonun gerçekleştiği destek elektrolit ortamının asidik ya da bazik olmasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Genel olarak toplam reaksiyona bakıldığında ürünler ortamın asidik ya da bazik olmasına göre değişmezken oluşan ara ve yan ürünler reaksiyonun gerçekleştiği katalizör yüzeyini zehirleyerek reaksiyonun verimini düşürmektedir [21-22].

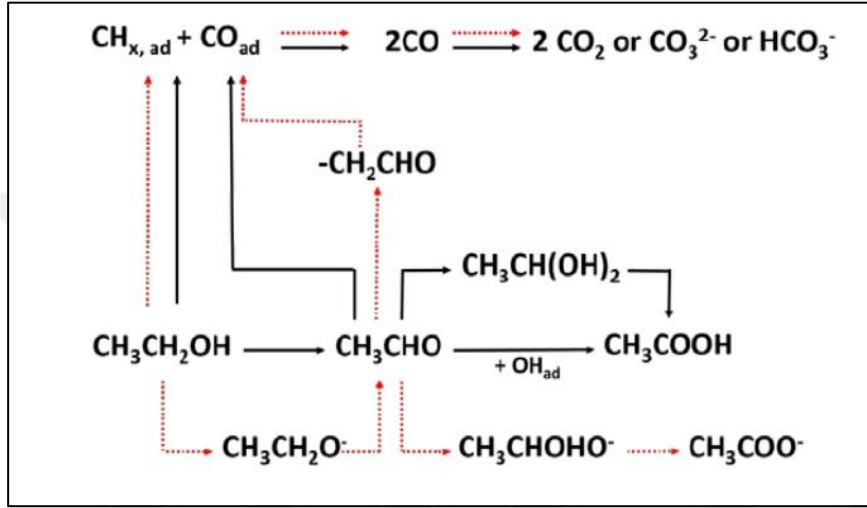
EtOH'ün yapısında birbirine bağlı 2 adet karbon bulunduğundan dolayı aralarındaki C-C bağını kırmak zordur. Bu bağ ancak 250⁰C 'nin üzerinde gerçekleşen sıcaklıklarda kırılmaktadır, bu noktada ise elde edilebilen maksimum verim %90 civarındadır [23].





Asetaldehit ve asetik asit gibi ara ve yan ürünlerin oluşumu enerji üretiminde azalmaya sebep olmaktadır. Özellikle asetik asit oluşumu reaksiyon için çıkmaz bir yola girmek gibidir, o noktadan sonra reaksiyon daha fazla ilerlemez [24].

Şekil 2.2’de EtOH’ün elektrokimyasal oksidasyonuna ait farklı ortamlarda ilerleyen reaksiyon adımları görülmektedir.



Şekil 2.2 : Etanolün elektrooksidasyonu (kesikli çizgiler bazik ortamdaki reaksiyon mekanizmasını, düz çizgiler ise asidik ortamdaki reaksiyon mekanizmasını göstermektedir) [25].

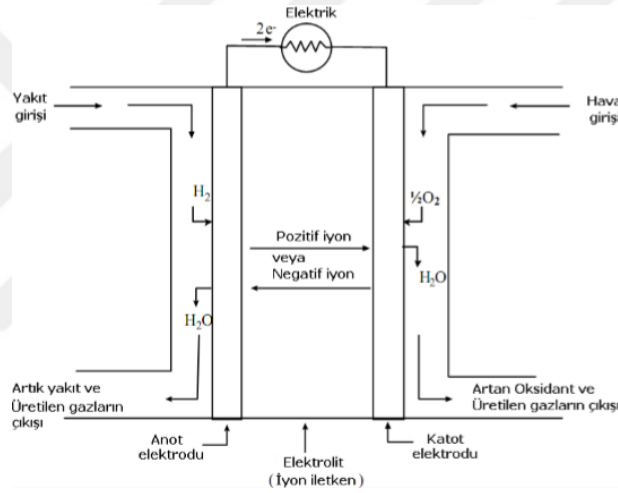
2.2 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri yakıtın içerisinde potansiyel halde bulunan kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrimini sağlayan cihazlardır. Omik kayıplar, aktivasyon kayıpları, katalizör yüzeyi zehirlenmeleri gibi tersinmezliklerden kaynaklı yaşanan verim kayıplarına rağmen, yakıt pillerinin klasik güç üretim sistemlerine oranla pek çok üstünlükleri vardır. Çevreye duyarlı, kirlilik oranlarının düşük ve enerji üretim verimleri oldukça yüksektir. Farklı yakıtlarla çalışabilirler (H₂, Doğal gaz, LPG, MeOH, Etanol) ve egzoz ısısı denilen atık ısı yeniden kazanılabilir. Katı atık ve gürültü gibi problemler çıkarmazlar. Modüler yapıda olmalarından kaynaklı farklı sistemlerin içerisinde kullanımları yaygınlaşmaktadır. Montaj süreleri kısa ve işletim özellikleri uygulamada kolaylıklar sağlamaktadır. Sistemin soğutulması açısından yüksek miktarda soğutma suyu (deniz suyu gibi) kullanımı gerektirmez. Güvenilir

sistemlerdir. Tüm bu başlıklar göz önünde bulundurulduğunda geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyelleri oldukça yüksektir.

Yapılarında anot, elektrolit, katot, membran ve ilgili bileşenleri içerirler [26]. Anot ve katot genel olarak taşıyıcı gözenekli grafit tabakalardan ve üzerine yerleştirilmiş elektrokatalitik aktiviteden sorumlu soy metallerden (katalizör) oluşur. Bu yüzeylerin faz difüzyon ve elektron iletkenliğinin yüksek olması gerekmektedir. Sistemde bulunan elektrolit elektron geçişlerini sağlayan, hücreden elektrik akımının geçmesinden sorumlu olan ve destek elektrolit adı verilen iyonları ve çözücüyü içerir.

Yakıt pilleri elektriksel olarak paralel yada seri şekilde bağlanabilir. Bir yakıt pilinin kesiti şekil 2.3’de görülmektedir [26].



Şekil 2.3 : Klasik bir yakıt pilinin kesiti [26].

Yakıt anot tarafından; oksidan, (genellikle oksijen) katot tarafından hücreye gider. Elektronlar katot kısmında serbest kalır ve sistemin dış kısmındaki devreden geçerek elektrik üretir. İyonlar elektrolit içerisinde hareket ederek, devreyi tamamlarlar. Pek çok çeşit ve yapıda yakıt pili mevcuttur. Bu piller; sıcaklık, yakıt tipi, oksidan tipi, yük taşıyıcı tiplerine göre sınıflandırılırlar. En çok kullanılan yakıt pilleri çeşitleri ve genel bilgileri Çizelge 2.3’de görülmektedir [26].

Çizelge 2.3 : Çok kullanılan yakıt pilleri ve temel özellikleri [5].

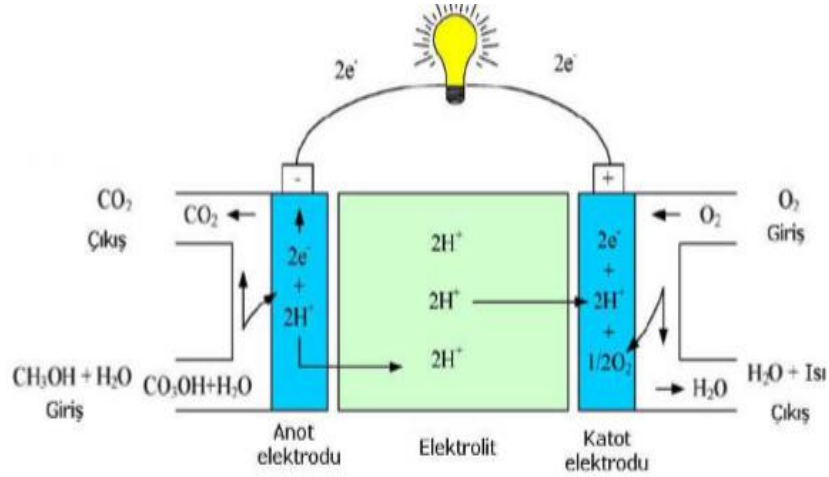
Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitleyici
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	Oda sıcaklığı-250 °C	% 60–70	H ₂ /O ₂
PEM	Proton iletkin elektrolit membran	Oda sıcaklığı-80 °C	% 40	60 % H ₂ /O ₂ , hava
Direkt Metanol	Polimer iletkin membran	Oda sıcaklığı-130 °C	% 20–30	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160–220 °C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar	620–660 °C	% 65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş alkali metal karışımı	800–1000 °C	% 60–65	Doğalgaz, biyogaz, kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

2.2.1 Doğrudan metanol yakıt pilleri

DMYP bir reformlayıcıya ihtiyaç duyulmadan, MeOH'ün doğrudan kullanımına imkân tanır DMYP'nin bileşenleri sırası ile anot hücre duvarı, anot akım dağıtıcı, membran ve elektrot yapısı, katot akım dağıtıcı ve katot hücre duvarından oluşmaktadır. Membran ve elektrot grubu DMYP 'nin kalbidir. Membran ve elektrot grubunda sırasıyla sızdırmaz conta, anot katalizör tabakası, proton değişimli membran, katot katalizör tabakası ve sızdırmazlık sağlayan contadan oluşmaktadır.

DMYP'nin çalışma prensibi katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen MeOH-su karışımının anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyona uğraması ve ürün olarak MeOH'ün parçalanması sonucu protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmesidir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit membrandan geçerek katota göç etmekte ve katot üzerinde, beslenen havadan sağlanan oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda meydana gelen termodinamik potansiyeller, iletkin tel ile oluşturulan dış devrede gerilimin oluşmasına ve elektrik üretilmesine neden olmaktadır.

DMYP için çalışma sıcaklığı 50–120 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı ve MeOH'ün depolanabilirliğinin kolaylığı DMYP'i uygulamada avantajlı hale getirmektedir [27].



Şekil 2.4 : Klasik bir DMYP'nin Kesiti.

MeOH'ün yüksek enerji yoğunluğu, hızlı ilk çalışma ve dolum kolaylığı ek olarak MeOH'ün sulu çözeltisi sisteme beslendiği için membran nemlenme problemi yaşanmaması DMYP'lerinin diğerlerine göre avantajları olarak sıralanabilir.

DMYP yüksek enerji yoğunluğu sunmalarına rağmen iki önemli dezavantaja sahiptirler. Bunlar MeOH'ün anottan katoda çapraz geçişi ve anotta metanol'ün elektrokimyasal oksidasyon kinetiğinin yavaş olmasıdır [21].

2.2.1.1 Doğrudan metanol yakıt pillerinin elektrokimyası ve termodinamiği

Yakıt hücresinde reaksiyonlar anot-katot kısmında eş zamanlı olarak, iletken difüzör tabakası ile polimer elektrolit membran arasındaki katalizör tabakasında gerçekleşir ve reaksiyon hızı aktivasyon enerjisi bariyerine bağlıdır.

Elektrokimyasal reaksiyonun hızı birim zamanda reaksiyon sonucu oluşan elektronun miktarına bağlıdır. Faraday kanununa göre

$$i = n \cdot F \cdot j \quad (2.8)$$

i ; akım yoğunluğu, mA/cm²

n ; redoks tepkimesinde transfer olan e⁻ sayısı,

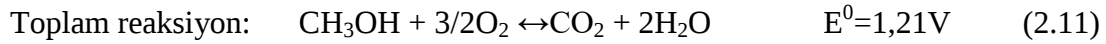
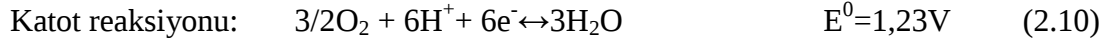
F ; Faraday sabiti, coulomb/mol

j ; reaktantların akısı, mol/(s.cm²)

Böylece elektrokimyasal hız hücreye bağlanan bir akımölçer cihazı sayesinde kolaylıkla belirlenebilir ve harcanan reaktantlara karşılık ne kadar akım elde edilebileceği hesaplanabilir. DMYP hücresi elektrokimyasını anlamak için katalizör yüzeyinde meydana gelen reaksiyonları hem anot hem katot kısmı için aynı anda

değerlendirmek ve kinetik ifadeleri beraber çözmek gerekir. Katotta oksijenin Pt aktif bölgelerine adsorblanması ve kimyasal olarak indirgenmesi tek basamaklı gerçekleşen bir reaksiyondur.

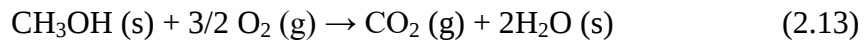
DMYP'nin anot ve katot yüzeyinde eş zamanlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [27];



Teorik olarak yakıt hücresinde MeOH'ün kimyasal enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştürülebileceği düşünülebilir fakat her kimyasal reaksiyonda entropi de oluşmaktadır. Gibbs serbest enerjisini hesaplayarak reaksiyon entalpisinin ne kadarının çevrilebileceği belirtilmiştir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.12)$$

Gibbs serbest enerjisi ifadesine göre DMYP'nde gerçekleşen reaksiyonda $T\Delta S$ kadarlık bir enerji ısıya dönüştürülecektir ve bu enerji geri kazanılamaz olacaktır. 25⁰C sıcaklık için DMYP anot reaksiyonunun ΔG 'sini hesaplayacak olursak [28-34];



$$\Delta H = 2 \cdot (h_f)_{\text{H}_2\text{O}} + (h_f)_{\text{CO}_2} - (h_f)_{\text{CH}_3\text{OH}} - \frac{3}{2} x (h_f)_{\text{O}_2} \quad (2.14)$$

$$\Delta H = -725,98 \text{ kJ/mol} \quad (2.15a)$$

$$\Delta S = 2 \cdot (s_f)_{\text{H}_2\text{O}} + (s_f)_{\text{CO}_2} - (s_f)_{\text{CH}_3\text{OH}} - \frac{3}{2} \cdot (s_f)_{\text{O}_2} \quad (2.16)$$

$$\Delta S = -80,61 \text{ J/mol} \quad (2.16a)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -725,98 - 298,15 \cdot (-0,08061) \quad (2.17)$$

$$\Delta G = 700,31 \text{ kJ/mol} \quad (2.17a)$$

Bu hesaplamalara göre MeOH ile çalışan bir yakıt pili reaksiyonunda elde edilebilecek maksimum kullanılabilir enerji 700,31 kJ/mol'dür.

Teorik hücre gerilimini hesaplamak için ise önce elektriksel işin tanımlanması gerekmektedir.

$$W_{elek} = q \cdot E \quad (2.18)$$

q:Coulomb,C

E:potansiyel ,V

Bir yakıt hücresinde transfer edilen toplam yük ise,

$$q = n \cdot F \quad (2.19)$$

F: Faraday sabiti

n: transfer edilen e⁻ sayısı

Olarak ifade edilir. İlgili terimler yerine konursa, bir yakıt hücresinde yapılan elektriksel iş;

$$W_{elek} = n \cdot F \cdot E \quad (2.20)$$

Şeklinde olur. Yukarıda belirtildiği gibi bir reaksiyondan elde edilebilecek maksimum enerji Gibbs Serbest Enerjisi kadardır. Yani,

$$W_{elektrik} = -\Delta G \quad (2.21)$$

Buna göre bir hücrenin teorik potansiyeli aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.22)$$

Herhangi bir enerji dönüştüren cihazın verimi enerji girişi ile kullanılabilir enerji çıkışı olarak tanımlanır. Yakıt hücrelerinde enerji çıkışı üretilen elektrik enerjisidir, enerji girişi ise MeOH ve suyun entalpisidir. Tüm Gibbs serbest enerjisi elektrik enerjisine çevrilirse bir DMYP ulaşılabilecek maksimum verim şöyle hesaplanır:

$$\eta = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{-700,31}{-725,98} = 0,96464 \quad (2.23)$$

DMYP tersinir koşullarda çalıştırıldığında, tersinir hücre gerilimi ise aşağıdaki gibi olur;

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{-(-700,31)}{6,96485} = 1,21V \quad (2.24)$$

Çizelge 2.4’de alkollerin oksidasyonu sırasında oluşan reaksiyonlarda bulunan çeşitli moleküller için fizikokimyasal parametrelerine ait değerler verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Çeşitli moleküller için soğuk yanma reaksiyonlarının fizikokimyasal değerleri [32].

	ΔG^0 kcal.mol ⁻¹	ΔH^0 kcal.mol ⁻¹	ΔS^0 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	C_p^0 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
CH ₃ OH(suda)	-41,90	-58,79	31,63	-
H ₂ O(s)	-56,69	-68,32	16,72	17,99
CO ₂ (suda)	-92,31	-98,69	29,00	-
H ₂ (g)	-	-	31,21	6,89
CO ₃ ⁻² (suda)	-126,22	-161,63	-12,7	-
OH ⁻ (suda)	-37,60	-54,96	-2,52	-32,00

2.2.2 Doğrudan etanol yakıt pilleri

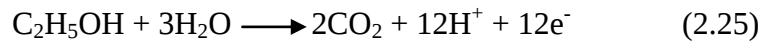
Doğrudan etanol yakıt pillerinde (DEYP) ürün olarak açığa CO₂ ve H₂O çıkar. 2 tip DEYP mevcuttur. Bunlar proton değiştirmeli yakıt pili (PEM) ve anyon değiştirmeli yakıt pili (AEM).

PEM yakıt pillerindeki temel problem EtOH'un anot üzerinde yavaş gerçekleşen elektrooksidasyon kinetiğidir. Pt katalizör ve asidik ortam kullanımı bile bu problemin üstesinden gelememektedir [36-37].

AEM yakıt pilleri hem EtOH'un oksidasyonunda hem de oksijen redüksiyon reaksiyonunda (ORR) daha hızlı bir kinetik ortaya koyarlar, dolayısıyla daha yüksek verimlidirler [36-37].

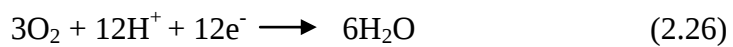
PEM temelli yakıt pillerinde EtOH anot bölgesinden seyreltilmiş bir şekilde sisteme beslenir. Sistemde gerçekleşen reaksiyonlar şu şekildedir:

Anot bölgesinde gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir:

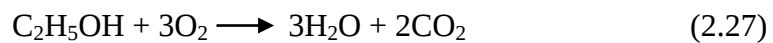


Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan 12 elektron bu sistemi cazip kılmaktadır. standart potansiyel E^0 , ortaya çıkan elektron sayısı ile değişmektedir. 2.32 eşitliğine göre bu hesaplama şu şekildedir:

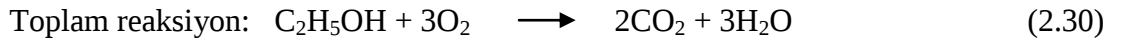
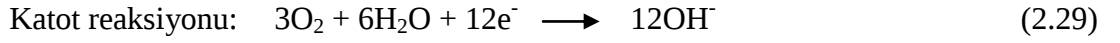
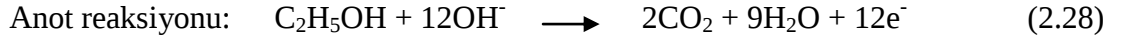
Katot bölgesinde gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu şu şekildedir:



Toplam reaksiyon ise şu şekildedir:



AEM temelli yakıt pillerinde ise alkali ortam kullanılmakta ve bu durum düşük polarizasyona sebep olmaktadır. Bu durum sistemde Pt içermeyen daha ucuz metal katalizör kullanılmasına olanak tanır. EtOH geçişleri iyonik akımın yönünün değiştirilmesiyle azaltılabilmektedir. Toplam reaksiyon PEM temelli yakıt pilleriyle aynıdır. Aradaki en temel fark ise başta da söylenildiği gibi EtOH sisteme suyla değil alkali çözeltiyle seyreltilerek beslenir [36-37].





3. ELEKTROKATALİZÖR DESTEK MALZEMELERİ

Başlıca elektrokatalitik aktiviteden sorumlu nanometal partiküllerin desteklenebilmesi ve elektrot olarak kullanılabilmesi için iletken polimerler, camı karbon elektrotlar ve iletken metaller destek yapılar olarak kullanılırlar. Elektrokimyasal aktif yüzeyin artırılabilmesi için katalizörler yüksek reaksiyon yüzeyine sahip materyallere tutturulurlar [38]. Daha önceki bölümlerde bahsi geçen faktörlerin yanı sıra morfoloji ve destek maddenin de yapısı partiküllerin ve sistemin aktivitesi açısından önemlidir. Bir destek materyal üzerine sabitlenmiş metal katalizör elde edebilmek için nanoboyut olsun veya olmasın metal partiküller yüzeyde biriktirilmelidir. Genelde bu tip reaksiyonların yavaş kinetiğinden dolayı, reaksiyonu hızlandırmak ve yüksek akım yoğunluğu elde etmek açısından nano katalizör olmayan sistemlerde yüzeye fazla yüklemesi yapılmalıdır [39,40]. Bu durum maliyeti arttırmaktadır.

3.1 İletken Polimerler

Uzun yıllardır bilimsel araştırmalarda ve uygulamalarda kullanılan, iletken yapıda olan ve yüksek reaksiyon yüzeyine sahip malzemelerden bahsedildiğinde akla ilk olarak gelenlerden biri iletken polimerlerdir.

1970’li yıllarda, kısmen oksitlenmiş yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türünün keşfiyle çalışmalar tamamen başka bir noktaya gelmiş bulunmaktadır. Kendi örgüsü içinde bulunan elektronlarla yeterli iletkenliğe sahip polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilirler. Polimer örgüsünde bulunan ve elektronların bir zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar polimere elektronik iletkenlik özelliği kazandırır. Polimer matriksi içerisinde yük taşınımı üzerine yapılan araştırmalar, bu tip sistemlerde elektronların taşınımını redoks polimerleri üzerinde yer alan birbirine komşu bölgeler arasında elektron alışverişi şeklinde gerçekleştiğini ortaya çıkartmıştır. Bu olay özellikle polipirrol ve polianilin gibi yapılarıdaki konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile

sağlanır. İletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınma ve yük transfer mekanizmaları, enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensorlar, mikro sistem teknolojileri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi çok önemli özellikleri vardır. Bu yeni materyallerin kontrollü sentezleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları halen elektrokimyada en çok çalışılan konulardandır [41-45].

Bununla birlikte yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyon tek başına yeterli olmayabilir. Böyle bir durumda doplama işleminden yararlanılır. Doplama işlemi (HCl, H₂SO₄, HClO₄, HBr, HNO₃ gibi asitlere muamele etme işlemi) ile polimerin yapısına iletkenliği sağlayacak elektronlar verilerek veya alınarak polimerde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletkenlik bu boşluklar yardımıyla sağlanır. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemlerin art arda bir zincir boyunca veya zincirler arasında devam etmesi ile elektrik iletilir. Metaller gibi iletkenlik özelliğine sahip olan polimerlerin, iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi metallerden farklılık gösterir. Sıcaklığın yükseltilmesiyle metallerin iletkenliği azalırken, iletken polimerlerin iletkenliğinde artma görülür [46].

İletken polimerler diğer destek malzemelerden daha fazla avantaj sunmaktadırlar, elektroaktif türlere karşı geçirgen ve farklı tekniklerle kolayca modifiye edilebilirler. Ayrıca farklı yapılar üzerine kaplama yapılabilirler. Polimerler poröz yapılardır ve yüksek elektronik iletkenliğe sahiptirler. Bu da katalizörün yüksek yüzey alanında dağılım göstermesini sağlar. Polianilin ve polipirol çoğunlukla katalizörler için bir matriks yapısı olarak görev alırlar ve elektrooksidasyon reaksiyonlarında kullanılırlar. İletken polimerler organik metaller olarak da adlandırılır [45].

Bu noktada polimer elektrotun sahip olması gereken özelliklerden bahsedebilir [47]. Bunlar:

- Yüksek iyonik kondüktiviteye sahip olmalıdır. ($5 \times 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- MeOH için düşük geçirgenliğe sahip olmalıdır.
- Kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olmalıdır.

Genellikle elektrokimyasal çalışmalarda iletken polimerler elektrot yüzeyine kaplanarak üç boyutlu bir matris yapı elde edilir. Alkollerin elektroksidasyonu için bu tip polimer modifiye elektrotların yüzeyine katalizör metal partikülleri doplanarak reaksiyonlar gerçekleştirilir. Perflorosülfonik polimer elektrot membranları yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal stabiliterinden dolayı tercih edilseler de bu membranlar MeOH çapraz geçişinden dolayı dezavantaja sahiptir. Elektrot materyali olarak test edilen pek çok polimerik film arasından polipirrol ve polianilin kimyasal ve elektrokimyasal metodlar ile hızlı ve kolayca hazırlanabilmeleri, hava oksidasyonuna karşı dayanıklı olmaları, sulu çözelti ortamlarında elde edilebilmeleri açısından kullanışlı bulunmuşlardır. Bu iletken polimerlerin karbon nanotüplerle oluşturdukları kompozit yapılar ise elektrokataliz araştırmalarında bir çığır açmıştır [27].

3.1.1 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal olarak polimerleşme yöntemi, başlama ve sonlanma basamaklarının iyi kontrol edilebilmesi ve sahip olduğu elektrokimyasal stokiyometri ile iletken polimerlerin gelişmesini sağladığı için tercih edilen bir yöntemdir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda film oluşumu için ilk basamak bir katyon radikalinin oluşumudur. Yüksek reaktiviteye sahip olan bu radikallerin davranışları, deney koşullarına, sıcaklığa, potansiyel değişim hızına akım yoğunluğuna, elektrotun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Radikal oluşumundan sonra dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi için, ya radikal iyonlarının birleşmesi ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden zincir oluşması ile gerçekleşir. Çözeltideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonunda rol oynarlar. Potansiyel tarama genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkindir; monomer protonlanmış anilin molekülü gibi net bir yüke sahip bile olsa yine bu yöntem tercih edilir. Şiddetli karıştırma yapmak polimer üretimi verimini düşürür çünkü elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yoğun olması gerekir. Pt üzerinde anilinin oksidasyonu otokatalitik bir prosestir bu yüzden elektrot yüzeyinin özellikleri elektropolimerizasyon üzerinde etkilidir. Spesifik etkileşimler, çekirdekleşmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyon için ikinci basamak ise polimerin açık yapısına neden olan; sürekli bir dallanma ile tek boyutlu bir zincir gelişimidir. Film kalınlığı arttıkça film

yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken, gözeneklenme meydana gelmeye başlar. Oluşan filmin morfolojisi çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin etkisi ile doğrudan ilişkilidir [47-50].

3.1.2 PANI'nin yapısı ve elektropolimerizasyonu

Bilindiği gibi PANI iletken polimerler arasında hazırlanması kolay, çevresel faktörlere bağlı stabilitesi yüksek, düşük maliyetli ve benzer malzemeler ile karşılaştırıldığında doplanma durumuna bağlı olarak iletkenliği yüksek bir polimerdir. Elektrokimyasal metotlar ile kolaylıkla polimerize olan PANI'nin iletken yapısı konjuge çift bağlarından dolayı ortaya çıkmaktadır [51-54].

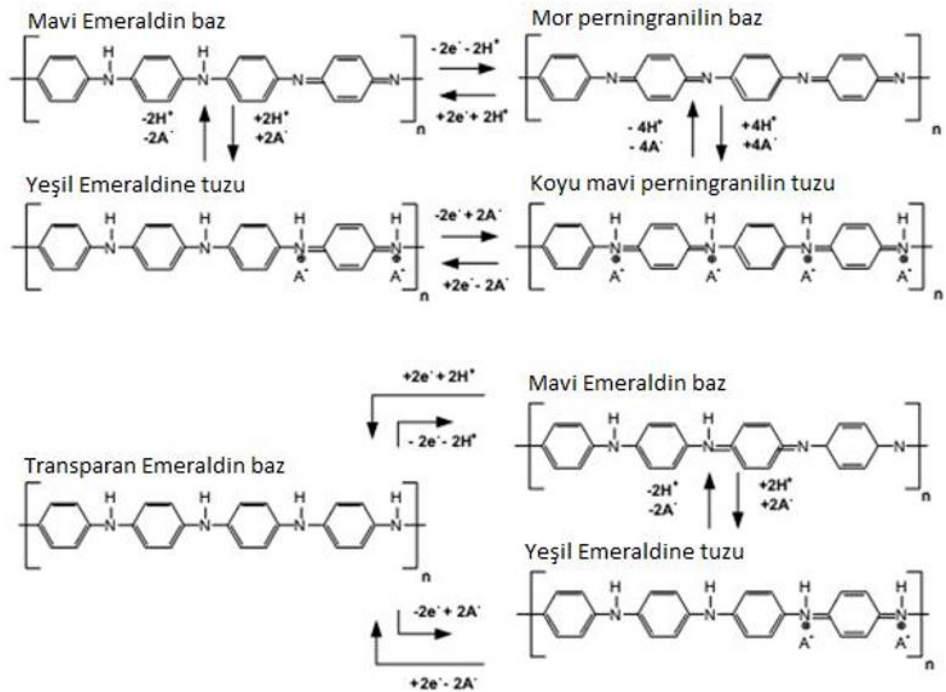
Bir iletken polimer olarak polianilinin iletkenlik derecesi doplayıcı anyona göre değişmektedir. PANI'nin protonlanması polimer omurgada yük nötralliğinin korunmasını sağlar [55]. Literatürdeki çalışmalarda özellikle 3 doplama ajanı üzerinde durulmaktadır, bunlar H_2SO_4 , HCl ve $HClO_4$ 'dür. Bu ajanlar arasında en önemlisi H_2SO_4 'tür. Diğer yapılar polianiline yarı iletkenlik sağlarken SO_4^{2-} ile doplanmış PANI yapısı yarı iletkeniden daha çok, bir metal gibi davranır. Doplanmadaki mekanizma her 2 fenil halkası için bir adet anyonun süstitüe olduğunu göstermektedir [56]. Çizelge 3.1 de farklı ajanlar ile doplanmış PANI yapılarına karşılık gelen iç direnç değerleri görülmektedir [15].

Çizelge 3.1 : Farklı ajanlar ile doplanmış PANI yapıları ve iç direnç değerleri [15].

PANI yapıları	Davranış	İç direnç aralığı (ohm.cm)
HCl ile hazırlanmış	Yarı-iletken	$(2,71-13.00) \times 10^4$
$HClO_4$ ile hazırlanmış	Yarı-iletken	$(1,66-9.16) \times 10^3$
H_2SO_4 ile hazırlanmış	Yarı iletken	276,75
	Metalik	118,17

Diğer bilinen iletken polimerlerin aksine PANI oksidasyon derecesine göre çeşitli formlarda bulunabilir; bu formlar Leusomaraldin, Emaraldin ve Perringranilin'dir. Leusoemeraldin tam redüksiyon halindeki form, emeraldin yarı okside haldeki form

ve Perningranilin tam okside olmuş formlardır [51,54,57]. Oksidasyon seviyelerindeki bu değişim elektrodun iletkenliğinde değişikliklere sebebiyet verdiği gibi aynı zamanda elektrot yüzeyindeki renk değişiklikleri ile de ayırt edilebilir. Yapılar arasındaki tek iletken forma sahip olan, protonlanmış Emeraldinin zümrüt rengi olan Emeraldin tuzudur [58]. Asidik elektrolit ortamda bu form kolayca tam okside olmuş koyu mavi Perningranilin tuzu formuna dönüştürülebilir. Emeraldin tuzu ayrıca transparan bir yapı olan Leucoemeraldin ya da mavi renkte iletken olmayan Mavi-Emeraldin formuna dönüştürülebilir. Şekil 3.1’ de Emeraldin tuzunun Leusoemeraldin ve Perningranilin formuna dönüşme basamakları verilmiştir [59].

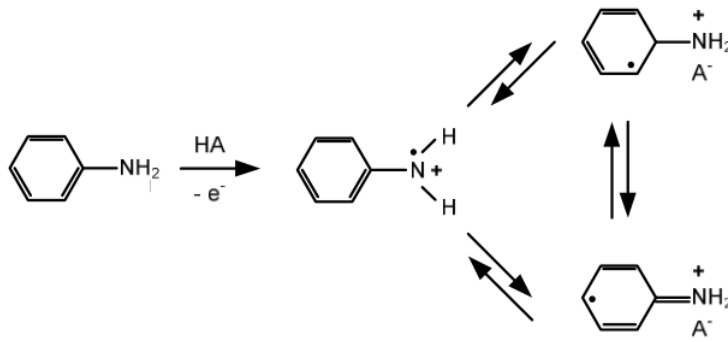


Şekil 3.1 : Farklı oksidasyon basamaklarındaki PANI formları [59].

Üzerine polianilin film kaplanmak istenilen elektrot hücreye daldırılır. İşlemden önce yüzey gümüşü metalik renkte ve parlaktır. Polianilin kaplanması sırasında hücre içerisinde elektrot yüzeyinde renk değişimi gözlenir. Yüzey ilk başta kararmaya ve matlaşmaya başlar daha sonrasında yeşilimsi ve parlak bir renk ortaya çıkar.

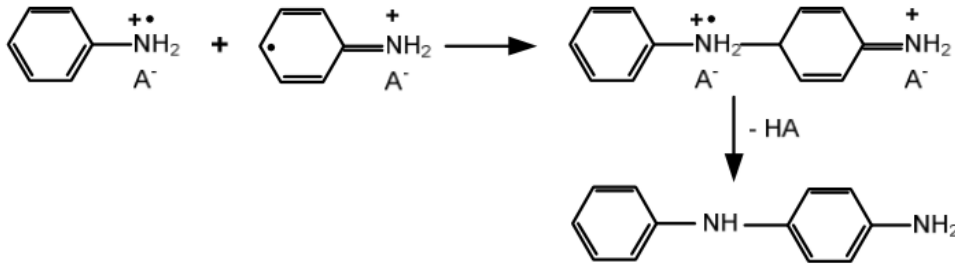
Polianilinin (PANI) elektrokimyasal polimerizasyonu elektrot yüzeyine depolanma şeklinde gerçekleşir. Bu olay elektrohidrodinamik yollarla oluşan spesifik fonksiyonlu PANI kolloidlerinin oluşmasıyla ilişkilidir [52]. Genellikle kuvvetli asidik çözeltilerin kullanıldığı elektropolimerizasyon sırasında meydana geldiği öne sürülen mekanizma şu şekildedir: anilin elektrod üzerindeki oksidasyonu sonucu

anilinyum radikal katyonu olarak reaksiyon gerçekleşir. Elektropolimerizasyon üzerinde elektrot malzemesi, elektrolit kompozisyonu, doplayıcı moleküller ve pH gibi parametrelerin önemli etkisi bulunmaktadır [52,58]. PANI'nin iletkenliği radikal katyonunun oluşumunda etkili olan azot atomundan kaynaklıdır. Diğer iletken polimerlerde ise bu basamak karbon atomu üzerinden gerçekleşir. Yapıdaki azot atomundan kaynaklı olarak PANI'nin iletkenliği meydana çıkmaktadır. Anilinin elektropolimerizasyonu 3 basamakta incelenmektedir. İlk basamakta monomerin anot yüzeyindeki oksidasyonu ile difüzyon katmanında çözünebilir oligomerler oluşur. Şekil 3.2' de bu basamak görülmektedir [59].



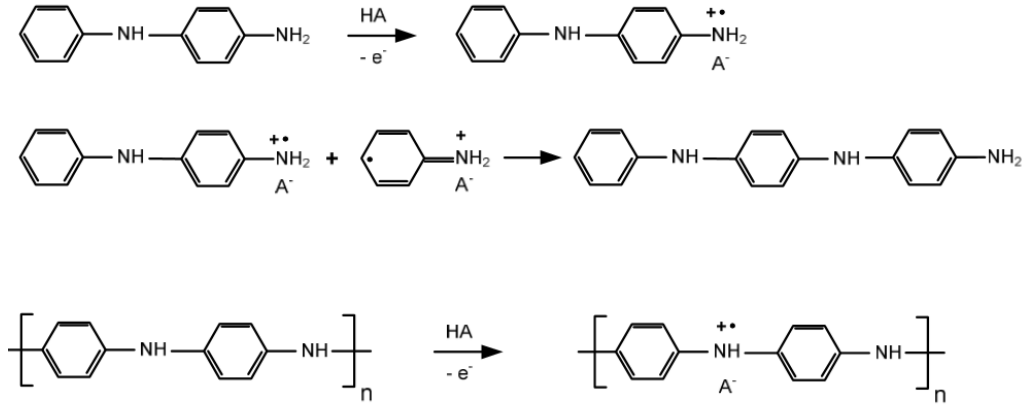
Şekil 3.2 : Anilinin Oksidasyonu ile Oligomer oluşumu (HA:Asit).

İkinci basamakta ise nükleasyon oluşumu ve büyüme sayesinde oligomerlerin depozisyonu gerçekleşir. Şekil 3.3' de bu basamak görülmektedir [52,60].



Şekil 3.3 : Radikallerin bir araya gelip nükleasyon oluşturmaları (HA:Asit).

Son basamakta ise katı faz polimerizasyonu ile polimer zincir uzaması gerçekleşir (Şekil 3.4) [59].



Şekil 3.4 : PANI zincir uzunluğu artışı (HA:Asit).

3.2 Karbon Malzemeler

Genellikle düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde karbon türevleri katalizör destek yapıları olarak kullanılır [39]. Yapılan çalışmalar kullanılan karbon materyalinin fiziksel özelliklerinin yakıt pili katalizörlerinin etkinliğini oldukça fazla etkilediğini göstermiştir [61]. Katalitik aktivite reaksiyon için kullanılan yüzey alanı arttıkça artar. Bu yüzden katalizör partikülü küçüldükçe aktif yüzeyin artışından dolayı aktivite artar [37]. Böylece katalizörün aktif yüzey alanı büyürken fiziksel boyutları küçülür ve onu destekleyecek sağlam bir materyale ihtiyaç duyar. Karbon materyalleri son yıllarda yapılan çalışmaların katkısıyla bir çok farklı tipte üretilmektedirler. Bunlardan birkaçı aşağıda tanıtılmıştır.

Çizelge 3.2 : Çeşitli karbon yapıların katalizör destek yapısı olarak kullanılabilirliği [21].

Karbon yapısının Türü	Spesifik yüzey alanı (m²g⁻¹)	porozite	Elektronik kondüktivite (Scm⁻¹)	Desteklenen katalizörün durumu
Vulcan XC-72R	254	Mikro	4,0	*İyi metal dispersiyonu *D düşük gaz akışı
<i>Mezogözenekli karbonlar</i>	400-1800	Mezo	0,3.10 ⁻² - 1,4	*Yüksek metal dispersiyonu *Yüksek gaz akışı *Düşük metal yüzeyine ulaşım
<i>Karbon Jeller</i>	400-900	Mezo	>1	*Yüksek metal dispersiyonu *Yüksek gaz akışı *Yüksek metal yüzeyine ulaşım
<i>Karbon nanotüpler</i> SWCNT MWCNT	400-900 400-900	Mikro Mikro	10-10 ⁴ 0,3-3 (fCNT)	*İyi metal dispersiyonu ve yüksek gaz akışı * Düşük metal yüzeyine ulaşım ve yüksek metal stabilitesi
<i>Karbon nano borular ve nano teller</i>	150	Mikro/ Mezo	3-200	*Yüksek metal dispersiyonu *Yüksek gaz akışı
<i>Aktive edilmiş Karbon fiberler</i>	>1000	Mikro	13	*İyi metal dispersiyonu *Düşük gaz akışı *Yüksek metal stabilitesi
<i>Karbon nano fiberler</i>	10-300	Mezo	10 ² – 10 ⁴	*Yüksek metal dispersiyonu ve stabilitesi *Yüksek gaz akışı
<i>Boron Doplanmış Elmas</i>	2	-	1,5	*Düşük metal dispersiyonu *Düşük gaz akışı *BDD/Nafyon kompozitinde yüksek metal stabilitesi

Karbon siyahlar ve grafit malzemeler: Petrolden üretilen doğal gaz ve hidrokarbonların pirolizi ile elde edilirler iyi bir metal dağılımı sağlarlar fakat gaz geçişleri zayıftır. Kullanılmadan önce aktive edilmeleri gerekir. Aktivasyon işlemi fiziksel yani termal yolla yada kimyasal yani oksidatif yolla yapılabilir. Yüzey alanlar $100-300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasındadır. En önemli örneği Vulcan XC-72'dir [38,61-63].

Mezogözenekli karbonlar: Mezogözenekli silika yapılardan üretilirler. Gözenek büyüklükleri işlem sırasında kontrollü olarak ayarlanabilir. Yüksek yüzey alanları ve geniş gözenekleri olduğundan dolayı önem kazanan destek yapılarıdır. Yakıt pili operasyonlarında reaktifler ve ürünlerin kütle transferini artırırlar. $1800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanına çıkabilirler. OMC'ler en önemli örneklerdir [61,64-66].

Karbon jeller: Organik jellerin sol-gel polikondenzasyonu ile elde edilmiş organik jellerin karbonizasyonu ile elde edilirler. Yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek-parçacık büyüklüğü oranları istenilen şekilde ayarlanabilir. Yüzey alanlar $400-900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasındadır [61,67-69].

Karbon nano borular ve nano teller: Bunlar da karbon nano tüplerin benzer bir türüdürler.yakıt pillerine uygulanabilir yapıları vardır ama hala araştırmaları devam etmektedir [61].

Aktive edilmiş Karbon fiberler ve Karbon nano fiberler: Yüzey alanları $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'nin üzerine çıkabilir [61].

3.2.1 Karbonnanotüpler

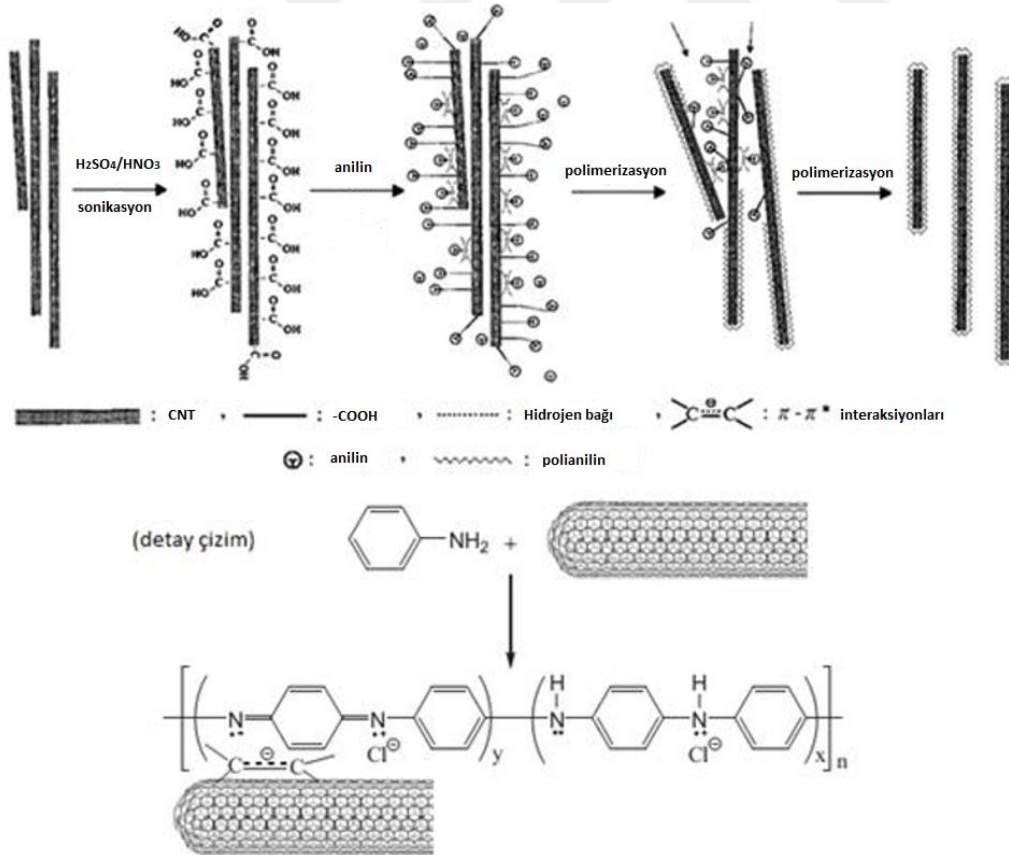
İsminden de anlaşıldığı gibi tübüler yapıda olan bu malzeme diğer karbon yapıları arasında özel bir yere sahiptir. Yakıt pilleri katalizörleri gibi heterojen sistemlerde kullanılabilir olmaları, yüksek yüzey alanı ve mükemmel yakın elektronik iletkenlikleri ve yüksek kimyasal stabilitelerinden dolayı son yıllardaki çalışmalarda sıkça tercih edilir olmuşlardır.

Öte yandan CNT'lerin dünya üzerinde en iyi bilinen 4 karbon yapısından biri olduğu gözlemlenmiştir. Grafen bir tabakanın yuvarlanması ile meydana getirilen silindirik yapı iç kısımda oluşan sp^2 bağlarından dolayı kusursuz bir şekilde kaynaşarak tek duvarlı karbonnanotüpü oluşturur. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise bir ağaç gövdesindeki halkalar gibi içiçe kendi etrafında sarılmış grafen tabakalardan oluşmaktadırlar. Yüzey alanları $200-400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ arasındadır [21,45]. Kimyasal

stabiliteleri ve yüksek yüzey / hacim oranları sıklıkla tercih edilme sebepleridir. Karbon nanotüplerde ister yapının iç duvarında, isterse tüplerin içinde yapılan çalışmalarda iyi sonuçlar elde edilmiştir [56,70-75].

3.2.1.1 Karbonnanotüp ve polianilin etkileşimleri

Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler iyi elektriksel ve termal iletkenliklerinin yanı sıra kimyasal olarak inert yapıdadırlar, ayrıca yüksek mekanik dayanımlar ve lineer olmayan optik özellik gösterirler. Polimer yapıların karbon nanotüpler için uygun ve işlenebilir bir ortam olduğu görüldüğünden beri İletken Polimer/CNT kompozisyonları ile ilgili çalışmalar literatür araştırmalarında sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Literatürde yapılan pek çok çalışmada CNT ve fonksiyonelize Karbonnanotüpün (fCNT) akım yoğunluğu ve pik potansiyeli üzerinde gösterdiği pozitif etkilerden bahsedilmiştir [76,77]. Sülfonlanmış PANI, CNT ile kovalent bağ oluşturduğundan dolayı daha çok tercih edilmektedirler [15]. Kompozit yapının Şekil 3.5’ deki gibi olduğu öne sürülmektedir [45,79-88].



Şekil 3.5 : Polimerizasyon ile PANI/Karbonnanotüp matris yapı oluşumu [45].

Literatürde PANI-CNT kombinasyonları için farklı ön hazırlığa sahip polimerizasyon metodları kullanılmıştır.

3.2.1.2 Fonksiyonlanmış CNT(fCNT) ve PANI etkileşimleri

CNT, grafen yapılardan daha reaktif yapıda olmalarına rağmen bazen sp^2 hibrit karbon atomlarının π -orbitalleri yanlış yapılanmalarından dolayı elektriksel yapısını etkileyen π konjugasyonlarında kopmalar görülür. Bu sebeple reaktiviteyi arttırmak için CNT'lerin fonksiyonlanması tercih edilmektedir. Genel olarak CNT'lerin fonksiyonlandırılmasında $-NH_2^-$ ve $-COOH^-$ gibi yapıların eklenmesi tercih edilir [18,89,90].

3.3 Nano Boyutta Elektrokatalizör Hazırlama Yöntemleri

Nanopartiküllerin elektrokatalitik aktivitesi çeşitli faktörler tarafından belirlenir. Bu faktörler arasında nanoparçacıkların boyutları, dispersiyonları, hazırlık metodları ve üzerine sabitlendikleri destek malzemeler ile onların yüzey kompozisyonları en önemlileri olarak sayılabilir [91].

Nanoparçacık hazırlama yöntemleri açısından literatürde çok çeşitli metodlar kullanılmaktadır [41,92,93]. Bunlar Kimyasal Redüksiyon, Sonikasyon, X-ray radyoliz, UV, Termal dekompozisyon, Buharlı doplama, Elektrokimyasal sentez, Mikrodalga yardımcı yöntemler, Poliol sentez modeli, Kolloit/Sitrat metodu, Emdirme/doyurma metodu, Sprey piroliz, Elektro depozisyon, Buhar depozisyonu, Mikroemülsiyon, İyonik çözelti metodu, Katı faz redüksiyonu, Hidrotermal metodu ve Sol-jel metodu olarak sayılabilir. Bu sayılan uygulamalar arasından uygulaması kolay ve maliyeti düşük olan birkaç tanesinden kısaca bahsedersek:

Poliol sentez yöntemi: Soy metal nanokristalleri sentezlenmesinde en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Polioller pek çok metal tuzunu (soy metaller için prekürsörler) çözebilme yeteneğine sahiptir. Ayrıca sıcaklığa bağlı indirgeme kuvvetleri vardır. Bu methodun temel basamağı bir metal tuzunun polyol tarafından yüksek sıcaklıkta ve bir polimerik stabilizatörün varlığında (polivinilpirrolidon gibi) redüksiyona uğramasıdır. Genellikle bu tip çalışmalarda etilen glikolün kullanımı sıklıkla tercih edilmektedir [93-96].

Emdirme/doyurma metodunda: Elektrot destek materyali uygun bir metal öncüsü ile doyurulur, disperse olmuş metal iyonları NaBH_4 , $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CH}_2\text{OH}$, HCHO , HCOOH , N_2H_4 , tannik asit, çinko, polietilen glikol, Na_2SiO_3 , $\text{Na}_4\text{Si}_2\text{O}_5$, gibi indirgeyici ajanlar ile redüksiyona uğrarlar. Metal öncüleri olarak genellikle metal klorür tuzları (H_2PtCl_6 , RuCl_3 , NiCl_2) kullanılır ve destek materyal üzerine nanopartikül halinde disperse olurlar [93].

Kolloit/Sitrat metodu: İlk olarak Bonemann tarafından kullanılmıştır. Kolloit başlatıcıları inert atmosfer altında susuz metal tuzlarının uygun bir yüzey aktif madde ile organik bir çözücü yardımıyla sentezlenmesi metodudur. Emdirme/doyurma metodundan daha iyi ve polimetallik sistemlerde uygun bir kompozisyon elde etmek açısından daha uygun bir metoddur [93,97,99-101].

Mikroemülsiyon Metodunda: Mikroemülsiyon uygun yüzey aktif madde ve eş aktif maddelerin birbiri içerisinde çözülmeyen mikron boyutta damlacıklarının karışmasından oluşmuş sisli görünüme sahip bir emülsiyondur. Karışım hızlı bir karıştırma ve sonikasyon işleminden sonra bu yapıyı kazanır. Termodinamik açıdan stabil bir durumdadır. Nanoparçacıklar spontane olarak oluşur ve yüzey aktif madde ısıtma ile uzaklaştırılabilir [99-101].

Sol-jel metodunda: Özellikle Pt ve Ru tuzlarının karışımlarına uygulanan bir metoddur Pt/Ru tuzları tetrametil amonyum hidroksit çözeltinin içerisinde asetilaseton tuzlarının hidrolizi ile hazırlanır. Çözelti buharlaştırılarak kserojel yapısı elde edilir ve kontrollü bir atmosferde ısıtma maruz bırakılır [96,102-104].

4. ELEKTROKATALİZ VE ELEKTROKATALİZDE YARARLANILAN YÖNTEMLER

4.1 Elektrokimyasal Tepkimeler

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen katalitik tepkimelerdir. Elektrokataliz bir kimyasal tepkimede elektrot yüzeyindeki heterojen kataliz olarak tanımlanır. Elektrokimyasal hücre içerisinde anotta gerçekleşen tepkimeye elektrooksidasyon, katotta gerçekleşen tepkimeye ise elektroredüksiyon adı verilir. Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için çözelti-metal ara yüzeyindeki iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve sonrasında elektrokimyasal tepkimeye girmeleri gereklidir. Metal/elektrolit ara yüzeyinin özellikleri elektrokimyasal tepkimenin hızını belirleyen bir faktördür, çünkü kimyasal oksidasyon hızı kullanılan elektrodun katalitik etkinliğine bağlıdır [8].

Elektrokimyasal bir reaksiyon, kimyasal bir reaksiyona oranla daha kompleks bir yapıya sahiptir. Birçok kısmi reaksiyonun ard arda oluşmasından meydana gelir. Ard arda oluşan reaksiyonların sırası ve özellikleri reaksiyon mekanizmasını oluşturur [105].

Elektrokimyasal bir tepkimede gerçekleşen başlıca adımlar şunlardır:

- 1) Kütle iletimi adımı: çözelti içerisindeki elektroaktif A taneciğinin elektrot yüzeyindeki elektronlar ile reaksiyon vermek üzere elektroda yaklaşması



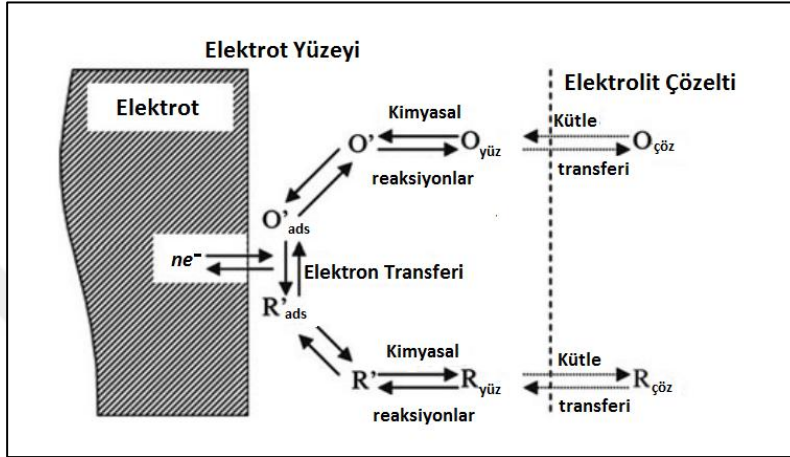
- 2) Elektron iletimi adımı (Yük transferi): elektrot yüzeyi üzerinde bulunan A taneciği elektrottaki elektronlar ile reaksiyon vererek B'yi oluşturur. Bu olay elektrot-çözelti arayüzeyinde oluşur. Bu olayın gerçekleşebilmesi için önce taneciğin elektrot yüzeyine adsorbe olması gerekir.



- 3) Kütle iletimi adımı: Elektron transferi sonucu oluşan B_{el} taneciği çözelti içerisine geri döner. Kütle iletimi difüzyon, konveksiyon ve/veya migrasyon ile gerçekleşir.



Böylece elektrot yüzeyi yeni bir tepkimeyi gerçekleştirmek için hazır hale geçer. Şekil 4.1’de bu süreçler gösterilmiştir.



Şekil 4.1 : Elektrot ve çözelti arayüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar [105].

4.1.1 Elektrokimyasal katalizörler

Kimyasal bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızının artmasını sağlayan ve tepkime sonunda değişmeden reaksiyondan çıkan maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel yapısı değişikliğe uğrasa bile kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmez. Elektrokimyasal tepkimelerde katalizör elektrot yüzeyindedir. Bu tip yük transfer katalizörleri sisteme uygun seçilmelidir, ayrıca çözünmeye uğramamaları, üzerlerinde akümülyasyon olmaması veya korozyona uğramamaları gerekir. Bir elektrokatalizör ve kimyasal katalizör arasındaki tipik farklar Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çizelge 4.1 : Kimyasal katalizör ve elektrokatalizörlerin karşılaştırılması [8].

	Kimyasal Kataliz	Elektrokataliz
Hız Bağlılığı	$e^{-\Delta G^*/RT}$	$e^{-\Delta G^*/RT} e^{-\alpha F \Delta \Phi / RT}$
Elektriksel Potansiyel Bağlılığı	Yok	$\text{Var}(\Delta \Phi)^*$
Sıcaklık Bağlılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklığı Aralığı	$150^\circ\text{C} >$	$150^\circ\text{C} <$
Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	10-100	5-35

$\Delta \Phi^*$: Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerji, kJ

ΔG^* : Gibbs serbest enerjisi, kJ/mol

F^* :Faraday sabiti, C/mol

T^* :Sıcaklık, K

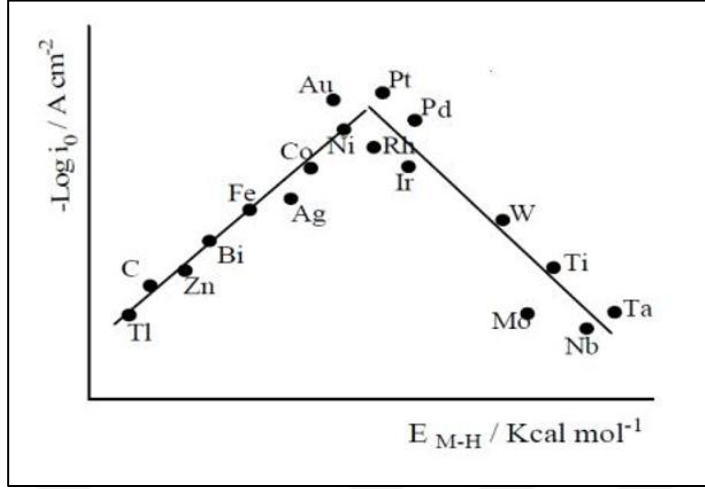
R^* :Gaz sabiti, J/mol.K

Elektrokatalizörlerde en önemli olan parametre katalizör yüzeyi olduğundan bir elektro katalizörün etkinliğini arttırmanın en etkin yolu, aktif yüzey alanını arttırarak düşük aşırı gerilimlerde reaksiyon hızını yükseltmektir. Bu noktada akım yoğunluğu, elektro katalitik etkinliği anlamak açısından önemli bir parametredir.

Elektrodu oluşturacak olan katalizör sistemi için katalizör görevine uygun metalin seçimi bu tip reaksiyonlar da çok önemlidir. Metallerin elektrokatalitik özellikleri ‘fermi dinamiği’ ile belirlenebilmektedir. Fermi enerjisi, metallerdeki hareketli elektronların enerjisidir yani bu durumda metalden, çözeltideki iyonlara transfer olan elektronların enerjisidir [107].

Katalizör olarak kullanılan metallerin elektrokatalitik özellikleri reaksiyonlar sırasında yük değişimlerinden kaynaklı açığa çıkan akım yoğunluğu değerleri ile belirlenir. Akım yoğunluğu yüksek olan metal elektrokatalitik olarak daha fazla aktivite gösterir. Metallerin yüzeyinde gerçekleşen $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ yük değişimi kaynaklı ortaya çıkan akım yoğunlukları değerlerinin Metal-H bağ enerjisine karşı çizilmesiyle elde edilen eğriye “Volkan eğrisi” adı verilir. Metal-H bağ enerjisi arttıkça, akım yoğunluğu önce artmakta sonra azalmaktadır. Reaksiyon tipi ve

ortamına göre değişim göstermekle birlikte eğri üzerinde en yüksek akım yoğunluğu gösteren metaller, Pt, Au, Pd, Ni, Rh'dur [8,108].



Şekil 4.2 : Volkan eğrisi (referansdan uyarlanmıştır) [8 ve 108].

4.1.1.1 Alkollerin elektrooksidasyonunda kullanılan katalizörler

Literatürde Pt grubu metalleri (PGM) olarak isimlendirilen volkan eğrisinde yer almış birçok geçiş metali çeşitli kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonları için iyi katalizörler olarak bilinirler. Partikül boyutu ve yüzey alanı gibi parametrelerin PGM'in katalizör özellikleri üzerindeki etkisi çok fazladır. Genellikle reaksiyon ortamında metal tuzları halinde bulunan PGM'in metalik seviyeye indirgenmeleriyle yüzeylerinde aktif merkezler oluşturulur [109]. Pt grup metalleri Ru, Rh, Pd, Os, Ir ve Pt'dir. Standart elektromotor kuvvet değerlerinden dolayı bu metalleri metalik seviyeye indirmek ve bu seviyede stabilize etmek göreceli olarak daha kolaydır. Pd ve Pt bu grubun en aktif üyeleridir. Bu grubun inert olması ve korozyona karşı direnç göstermeleri onların elektrokimyasal tepkimelerde kullanılmalarının en önemli sebeplerindendir [99,109].

Elektrokatalitik oksidasyon reaktivitesinin artırılması için, temel olarak Pt elektrodun kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalara örnek olarak farklı teknikler ve değişik taşıyıcılar kullanılarak; Ru, Pd, Au, Co, W, V, Mo, Mn, Cr, Cu ve Sn gibi metallerin Pt ile olan ikili veya çoklu kombinasyonları verilebilir [8,110,111].

Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri, elektrot modifikasyonunda kullanılan metalin ve metodun cinsine, elektrotların

yüzey kompozisyonuna, sıcaklığa, ortamın pH'ına, elektroaktif maddenin ve elektrolitin konsantrasyonuna bağlıdır.

4.2 Voltammetrik Yöntemler

Elektroanalitik metotların tümünde elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler.

Voltametri farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen akımın ölçülmesi işlemidir. İki elektrod kullanılarak yapılan diğer potansiyometrik çalışmalardan farklı olarak voltametri çalışmaları 3 elektrot ile yapılır. Bu 3 elektrodun kullanımı (çalışma, yardımcı ve referans elektrodlar) potansiyel fonksiyonunun daha doğru olarak potansiyostat tarafından uygulanmasını sağlar, ölçüm sonuçları da bu şekilde daha doğru olarak elde edilir [112].

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun tam derişim polarizasyon olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup yöntemdir. Akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir [113].

Voltammetrik yöntemler birçok farklı amaç için kullanılmaktadır; farklı ortamlardaki oksidasyon ve redüksiyon işlemleri, yüzey adsorbsiyon çalışmaları, elektron transferi ve reaksiyon mekanizmaları, elektron transferi gerçekleşen reaksiyonların kinetiklerinin incelenmesi, kimyasal transport işlemleri, tanımlama ve çözülmüş halde bulunan maddelerin termodinamik özelliklerinin incelenmesi bu amaçlar arasında sayılabilir [112].

4.2.1 Döngüsel voltammetri

Döngüsel voltametri (CV) tekniği elektrokimyasal teknikler içinde nitel bilgi elde etmek açısından en yaygın kullanılan tekniktir. Genel olarak bir sistemin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak için kullanılmaktadır. Teorisi ilk olarak 1938 yılında Randles tarafından tanımlanmıştır. Zaman içerisinde elektrokimyasal

reaksiyonların niceliksel bilgilerini elde etmede en çok kullan metod haline gelmiştir. Bu analiz metodunun gücü hızlı ve güvenilir bir şekilde bilgi üretilebilmesinden kaynaklanır. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızı olarak adlandırılır. Döngüsel voltammogramların detaylı incelenmesi reaksiyonların tersinirliği, tepkime ürünlerinin kararlılığı, adsorbsiyonun varlığı ve elektrokimyasal tepkimeler üzerinde ortam etkilerinin anlaşılması için en önemli kaynaktır [112-115].

4.2.1.1 Reaksiyonlarda Tersinirlik ve Tersinmezlik

Tersinir reaksiyonlar: 25°C’de tersinir bir sistem için akım Randles-Sevcik eşitliği ile tanımlanmaktadır.

$$i_p = (2,69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

n:aktarılan elektron sayısı

A:elektrodun alanı(cm²)

v:tarama hızı(v/s²)

C: derişim (mol/cm³)

D: difüzyon katsayısı (cm²/s)

Bu koşullar altında akımla derişim doğru orantılı ve tarama hızının kareköküyle artmaktadır. $i_A/i_K=1$ ’dir ve bu oran redoks reaksiyonlarına eşlik eden kimyasal reaksiyonların varlığından oldukça güçlü bir şekilde etkilenir [115]. E_p tarama hızına bağlı değildir.

Bir sistemin tersinir olduğunu belirten kriterler şu şekilde sıralanabilir:

- $i_p-v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır ve orijinden geçmelidir.
- $E_K-E_A=59/n$ mV veya $E_p-E_{p/2}=59/n$ mV olmalıdır.
- E_p tarama hızı ile değişmemelidir.
- i_A/i_K tarama hızından bağımsız ve 1’e eşittir.
- $i_p/v^{1/2}$ tarama hızı ile değişmez.

Bir sistemin tersinir olma durumu yukarıdaki tüm koşulları sağladığında gerçekleşir.

Tersinmez reaksiyonlar: Bu tür sistemlerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından yeterince büyük olmadığı için Nerst eşitliği geçerli değildir. Tersinmez sistemlerin en önemli özelliği katodik pikin gözlenmesidir. Potansiyel tarama hızının çok düşük olduğu durumlarda elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksek olmaktadır ve bu koşullarda sistem tersinir gibi görünebilir. Fakat tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirinden uzaklaşmaya başlar ve sistemin tersinmez olduğu kendini belli eder [116-118]. 25⁰C’de tersinmez sistemler:

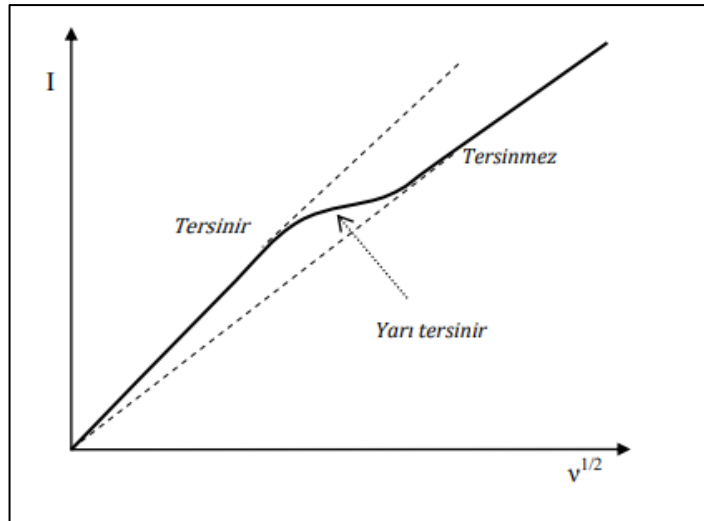
*Ters taramada pik gözlenmez.

* $i_A, v^{1/2}$ ile değişir.

*Hızdaki her 10 kat artış için kayma miktarı $E_K - 30/(\alpha_c n_a)$ mV’dur.

Her durumda katodik pikin gözlenmesi sistemin tersinmez olduğunu ifade etmemektedir. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı bir kimyasal reaksiyon varsa yine aynı durum gözlenir. Oluşan ürün hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüşeceği için ters taramada yükseltgenme piki gözlenmeyebilir.

Yarıtersinir reaksiyonlar: Bu tip reaksiyonlarda akım yoğunluğu, difüzyon hızı ve elektron aktarım hızı ile beraber kontrol edilir. $i-v^{1/2}$ grafiğindeki keskin değişimden sistemin tersinirden tersinmeze dönüşümü görülebilir [116, 119, 120].



Şekil 4.3: Farklı tersinirlik özelliklerine sahip sistemlerin $i-v^{1/2}$ grafiğindeki gösterimleri

* $i_p/v^{1/2}$ ile artar fakat doğrusal değildir.

* $i_A/i_K = 1$ ’dir. (Eğer $\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise)

* $\Delta E_p > 59/n$ mV ve ΔE_p , v ile artar.

* E_K , v 'nin artması ile negatif değerlere kayar.

4.2.1.2 Reaksiyon mekanizmaları

EC Mekanizması

Bu mekanizma türünde elektrokimyasal basamağı bir kimyasal basamak takip eder. Tarama hızındaki artma ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatife kayar[116]. Bu mekanizmanın etkin olduğunu gösteren parametreler şu şekildedir.

* $i_A/i_K < 1$ 'dir. Ancak v arttıkça bu değer 1'e yaklaşır.

* $i/v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa artar.

* E_K tersinir durumdakinden daha pozitif olmalıdır.

* Artan v ile E_K negatif bölgeye kayar. Saf kinetik bölge de v 'deki 10 kat artış $30/n$ mV kaymaya sebep olur.

CE mekanizması

Elektrokimyasal basamaktan önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan kimyasal bir reaksiyonun olduğu mekanizma türüdür.

* Tarama hızındaki artış E 'yi anodik yöne kaydırır.

* Tarama hızındaki artış ile $i_K/v^{1/2}$ oranı azalır

* i_A/i_K oranı her zaman 1'e eşit veya 1'den büyüktür, tarama hızındaki artış ile artar

$i_A/i_K < 1$ değildir

ECE mekanizması

İlk başta bir elektrokimyasal basamak gerçekleşir. Sonrasında bunu kimyasal bir basamak takip eder. Bu kimyasal basamağa ait reaksiyonlar sona erdiğindeyse sistemde tekrar bir elektro kimyasal elektron transferi basamağı gerçekleşir [116]. Bu tip reaksiyonlar için geçerli olan kriterler şunlardır:

* $i_K/v^{1/2}$ değeri tarama hızı ile değişir ama ancak düşük ve yüksek tarama hızlarında limit değere ulaşır

* i_A/i_K oranı artan tarama hızı ile artar, yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.

4.2.1.3 Adsorbsiyonun CV ile incelenmesi

Elektrolit çözelti içerisindeki türler elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde taşınabilirler. Türlerin hangi yolla taşınım gerçekleştirdiği sonrasında gerçekleşecek olan reaksiyonları ve reaksiyon hızını etkilemektedir. Ürün kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa voltammogramda bir öncül pik, reaktant kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa voltammogramda bir ardıl pik görünür. Bu öncül ve ardıl piklerin yükseklikleri tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak artar [121,113]. Bir sistemin adsorbsiyon kontrollü olup olmama durumu şu şekilde belirlenir:

*voltammogramda öncül veya ardıl pikler gözlenmeli.

*logi-logv grafiğinin eğimi 0,5'den büyük olmalı.

*akım tarama hızı ile artmalıdır.

*konsantrasyon artışı ile i_p/C oranı azalmalıdır.

* $i_p/cv-v$ değişimi ise sabit olmalıdır.

4.2.2 Kronoamperometri ve Kronokulometri

Kronoamperometri tekniği çalışma elektrodunun durgun ortamda potansiyelinin ani değişimlerle akım–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır. Başlangıçta O maddesinin olduğu ve $O + ne \rightarrow R$ reaksiyonunun gerçekleştiği durumda, çalışma elektroduna öncelikle redoks reaksiyonunun olmadığı E_1 potansiyeli uygulanır. Sonra elektrodun potansiyeli E_2 'ye değiştirilir. döngüsel voltammetri tekniğiyle alınan voltammogramlardaki pik potansiyelinin ötesinde bir potansiyelde E_2 potansiyeli seçilir. Potansiyel E_2 de sabit tutulur. Bu potansiyelde oluşan akımın zamanla değişimine bakılır [122].

Kronokulometrik metod ise potansiyelin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda yük–zaman ilişkisinin gözlenmesine dayanır. Kronoamperometrideki akım – zaman ilişkisi yerine yük–zaman ilişkisi incelenir. Deneylerde oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilmesi ile ve matematiksel metotla integrali alınırsa toplam yük ile zaman arasındaki ilişki deneylerde oluşan akımın zamana karşı grafiğe geçirilir ile ve matematiksel metotla integrali alınır. Bu çalışmada nano katalizör parçacıkları elektrot yüzeyindeki polimer matriks yapıya bu metod kullanılarak depolanmıştır [122].

4.3 Yüzey Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

Katalizörler elde edildikten sonra yüzey araştırmalarının yapılması ve sistemlerin performanslarının yanı sıra katalizör yapılarının partiküllerinin şekillerinin incelenmesi için gereklidir.

4.3.1 Spektroskopik yöntemler

4.3.1.1 RAMAN spektroskopisi

Raman spektroskopisi, monokromatik ışıdan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla bir numunenin ışınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Molekül ve kristal örgülerdeki atomların elektron bulutlarının, gelen enerji ile etkileşerek titreşmesi sonucunda meydana gelen saçılma sürecine dayanmaktadır. Raman spektrumundan organik ve inorganik maddelerin bağları hakkında kalitatif ve kantitatif bilgilerin yanı sıra madde veya malzeme yapısını meydana getiren ilgili fonksiyonel gruplar hakkında da bilgi edinilebilmektedir. Katı, sıvı veya toz şeklindeki organik, inorganik maddelerin ve malzemelerin makroskopik ve mikroskopik karakterizasyonuna imkan vermektedir. Numunelerin mikrometre çözünürlükte titreşimsel spektroskopisini belirlemektedir. Numune hazırlamayı gerektirmez, çok az bir numune ölçüm için yeterlidir. Yöntem, numuneye zarar vermez.

Molekül ve kristal örgülerin yapılarının, karakterizasyonunun (basınç, sıcaklık, konsantrasyon, vb.), dış parametrelerin örnek üzerindeki etkisinin belirlenmesinde, malzeme, kimya, doğa bilimleri, jeoloji, değerli maden bilimi, adli tıp, arkeoloji ve sanat alanlarında etkili bir biçimde kullanılmaktadır. Aynı zamanda kalite değerlendirmesi ve süreç takibi için (örneğin kağıt endüstrisi, polimer ve plastik sektöründe, kimya ve ilaç sektörlerinde vb.) giderek kullanımı artmaktadır. Raman saçılmasının teorisine göre olay, IR absorpsiyonla aynı tip kuvantize titreşim değişikliklerinin sonucudur. Gelen ve saçılan ışın arasındaki dalga boyu "farkı" orta-IR bölgeye düşer. Bir taneciğin Raman saçılması ve IR absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzer. Bu iki teknik birbirinin tamamlayıcısı niteliğindedir, IR aktif bir grup Raman inaktif, veya Raman aktif bir grup IR inaktif olabilir. Bazı sorunların çözümünde IR yöntem, bazıları içinse Raman yöntemi avantajlıdır. Raman spektrinin IR'den avantajı suyun spektrayı engellememesidir; Raman spektra sulu

çözeltilerden elde edilebilir. Ayrıca, cam veya kuvarz hücreler kullanılabilir, infraredde olduğu gibi, sodyum klorür veya diğer atmosfere karşı kararsız pencerelerle çalışma zorunluluğu yoktur [123,124].

4.3.1.2 X-ışını Kırınım Metodu (XRD)

X-Işınları ile madde analizi kırınım desenine dayanır ve bu her madde için kendine özel bir durumdur. Kırınım, maddenin maruz kaldığı elektromanyetik radyasyonun dalga boyuyla uyumlu farklı geometrik varyasyonlar içeren periyodik yapılara çarpması sonucu gözlenen bir etkidir. X-ışını Kırınım metodu (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı seviyedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. X-ışını Kırınımı için 3-8 keV arası foton enerjisine sahip X- ışınlarıyla uyumlu olan moleküler ve kristaldeki atomlar arası mesafe 0,15-0,4 nm civarında olmalıdır. Periyodik cetvelde atom numaraları düşük elementler hariç birçok elementin analizleri yapılabilir. X-ışını Kırınım cihazıyla ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir, ayrıca film ve kaplamalarda, tabaka kalınlığı, stres ölçümleri yapılabilmektedir [125].

4.3.2 Mikroskopik yöntemler

4.3.2.1 Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Bu metod elde edilen maddeleri 100000 kez büyütürken yüzey yapılarını görüntülenmesi ve yüzeyde meydana gelen farklılıkların değerlendirilmesi için kullanılır. Yüzlerin 0,2 nm'lik hassaslıktaki incelenmesinde kullanılır. Odaklama ile çeşitli derinlikte görüntüler elde edilebildiğinden üç boyutlu hissi veren resimler elde etmek mümkün olmaktadır [124].

4.3.2.2 Enerji Saçılımlı X-ışını analizi (EDX)

Bu metod ile yüzeye yerleşmiş olan atomların, iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronlarının fotoelektrik olay sonucu uyarılıp daha üst seviyede gözlenmesini sağlar. Bu da alaşımların birbirlerine göre oranlarının incelenebilmesini sağlar.

4.3.2.3 Transmisyon elektron mikroskopisi (TEM)

Bu metod boyut dağılımı ve agglomerasyon derecesinin öğrenilmesine yardımcı olur. Cihazın kondensör merceğinde toplanan ve objektif merceklerle odaklanan elektrondemeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini (scanning) gerçekleştirir. Biyolojik ve polimerik malzemelerin yüksek kontrastlı görüntüleme ile incelenmelerini sağlar. Yüzeylerden 300.000 defa büyütülmüş bir görüntü elde etmek mümkündür. Geçirimli Elektron Mikroskop; yapı araştırmalarında ve yapı–fonksiyon ilişkilerinin yorumlanmasında, hücre ve organellerin 2 ve 3 boyutlu yapılarının yüksek çözünürlüklü fotoğraflanmasına olanak tanıdığı gibi, modern bilim ve teknoloji için önemli doğal ve sentetik maddelerin, nanopartiküllerin morfolojilerinin araştırılmasında kullanılır [123,126].

5. ALKOLLERİN ELEKTROOKSİDASYONU ÜZERİNE GÜNÜMÜZE KADAR YAPILAN LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen akım yoğunluğu değerleri, elektrot modifikasyonunda kullanılan metalin ve metodun hassasiyetine, elektrotların yüzey bileşimine, sıcaklığa, ortamın pH'ına, destek elektrolit ve yakıt konsantrasyonuna bağlıdır.

Bagotsky ve Vasilev çalışmalarında MeOH'ün Pt katalizör üzerinde elektrooksidasyonu sırasında 3 ayrı işlem gerçekleştiğinden bahsetmişlerdir. Bunlar, MeOH'ün hidrojen kaybetmesiyle katalitik bozunmaya uğraması, elektroda elektron transfer etmesi ve yüzeye adsorplanan diğer moleküllerle etkileşimidir [127].

Bagotsky ve Wieckowski sonraki yıllarda MeOH'ün Pt yüzeyindeki elektrooksidasyonu sırasında oluşan reaksiyonlarının mekanizmalarının oluşan ara ürünlere bağlı olarak farklı şekillerde gerçekleştiğini öne sürmüşlerdir [128].

Biegler ve Koch MeOH'ün elektrooksidasyonu için yüzeye adsorplanan ve deaktive edici molekülleri de içeren bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir [129].

Daha sonraki yıllarda en dikkat çeken çalışmalar Ru ile yapılmış olanlardır. Metal oksitlerin ve metal sülfidler ile yapılan sayısız çalışmadan ortaya çıkan en kesin sonuç Pt-Ru bimetalik katalizörlerinin MeOH elektro oksidasyonunda ki en etkin kombinasyon olduğu ortaya çıkmıştır. Pt MeOH'ün çözülmesi kemisorpsiyonunu gerçekleştirirken Rutanyum oksid-hidroksit bir yüzey oluşturarak karbon türevli adsorbanları CO₂'ye okside eder.

Choi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada Pt/Rh ve Pt/Ru/Rh bimetalik yapılar ile ilgilenmişlerdir. Pt temelli yapılar NaBH₄ ile kuru dondurma metoduyla hazırlanmış ve hiçbir ısıtma yöntemi kullanılmamıştır. Pt/Rh yapıları için (3:1) (2:1) (1:1) atomik kütle oranları kullanılmıştır. Voltamogramlar 0,5 M H₂SO₄ içinde 2M CH₃OH eklenerek alınmıştır. Pt/Rh (2:1) en iyi sonucu vermiştir. Pt/Ru/Rh oranları ise (5:4:1) olarak en iyi sonuç alınmıştır [130].

Tintula ve arkadaşlarının çalışmasında üretilen Pt-Ru nanopartikülleri poly(3,4 – etilendioksi) tiyofen ve polistren sülfonik asit polimer kompozit materyali ile desteklenerek MeOH'ün elektrooksidasyonunda kullanılmıştır [131].

Basri ve ark'ın yaptığı çalışmada ise Pt/Ru sistemlerinde görülen fonksiyonel mekanizma Ru'mun Pt'nin elektronik yapısını etkilediğinden dolayı CO, Pt yüzeyindeki aktif merkezlere daha zayıf bir kuvvetle adsorbe olur. CO bağlanmasında meydana gelen bu yoğunluk düşüşü oksidasyonun aşırı geriliminde düşüşüne sebebiyet vermiştir [132].

Khan ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda dönüşümlü voltametrinin elektron transfer prosesi için kinetik ve mekanizmanın açıklaması açısından önemli bir araç olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmalarında 30% Pt ve 20%Pt + 10%Ru kompozit yapılarını kullanmışlardır. 30% Pt içeren katalizör yapısında adsorpsiyon bölgesinin baskılandığı görülmektedir. Bunun CO zehirlenmesi etkisiyle olduğu öne sürülmüştür. Reaksiyon hızı ise 30%Pt'de ilk başlarda daha hızlıdır. Bunun sebebi ise 20%Pt + 10%Ru katalizöründe Rutenyumun sadece CO zehirlenmesini engellemesi ve Pt'nin sadece reaksiyonda görev almasıdır. Oran 30'dan 20'ye düşüncü MeOH elektrooksidasyonu azalmıştır [133].

Gojkovic ve arkadaşlarının yaptığı karbon destekli Pt-Ru bimetallik katalizör çalışmasında ise Pt- Ru bileşimindeki Ru oranının, uygulanan sıcaklığa, potansiyele ve katalizörün modifiye yüzey karakteristiklerine bağlı olduğunu vurgulamıştır. Hız belirleyen basamağın ise Ru oranının optimizasyonuna bağlı olduğunu vurgulamıştır. Bimetallik yapılarda MeOH oksidasyon mekanizması ise şu şekilde açıklanmıştır. Ru-OH radikallerini Pt'den daha düşük pozitif potansiyellerden adsorblama kapasitesine sahiptir. Pt ise MeOH adsorpsiyonunda Ru'dan daha aktif olduğundan dolayı Pt-Ru elektrokatalizör yapısı bifonksiyonel mekanizma ile açıklanabilir. Bu mekanizmaya göre MeOH tamamen dissosiyasyon olarak Pt bölgelerine CO veya formil benzer -CHO ürünler olarak adsorplanır. Su ise Ru üzerinde dissosiyasyon olarak OH'ın adsorbe olmasını sağlar. Pt ve Ru üzerinde adsorbe olan türler ise birlikte kombine olarak CO₂ oluşumu sağlar. Bu şekilde kataliz yüzeyindeki zehirlenme miktarı azaltılmış olur. Reaksiyon mekanizması incelendiğinde hız belirleyen basamağın adsorbe olmuş CO ve OH partikülleri arasındaki reaksiyona bağlı olduğu gözlenir [91,132].

Bilimsel çalışmalar hızla devam ederken katalizör destek malzemelerinin yüzeylere uygulanması ile yüzeyler ve bilimsel çalışmalar farklı bir boyut kazanmıştır.

Gazotti ve arkadaşları döngüsel voltametri metodunu kullanarak PANI oluşumunun mekanizmasını araştırmış ve yüzeye kaplanma sırasındaki kalınlık artışının kullanılan elektrolit ortamındaki anyonun konsantrasyonuna ve yapısına bağlı olduğunu öne sürmüştür [134].

Zhu ve arkadaşları ile Trivedi çalışmalarında perklorat, p-toluensülfonat ve komfor sülfonat karışıt iyonları kullanılarak elde edilen PANI moleküllerindeki tekrarlayan üniteler arasında oluşan bağ uzunluklarını ölçerek doplanan iyonun yapısının elde edilen PANI'nin yapısını etkilediğini görmüşlerdir [55,135].

Mu, yaptığı çalışmada 4'den yüksek pH'larda elde edilen PANI'nin düşük iletkenlik ve düşük elektrokimyasal aktivite gösterdiğini kanıtlamıştır [136].

PANI'nin elektropolimerizasyonu sırasında kullanılan doplayıcı ajanların iletkenlik üzerinde çok büyük bir etkisi vardır. Nahar ve ark.'larının yaptıkları çalışmada bu daha net olarak açıklanmıştır. Çalışmalarında polimer omurga üzerinde gerçekleşen yük taşınımından kaynaklı iletkenliğin güçlü okside ve redükte olabilen doplama ajanları tarafından belirlendiğini vurgulamışlardır. Bu durumun sebebi iletkenlik bandı ile değerlik elektronlarının bulunduğu bandın üst üste örtüşmesi ve böylece iletkenliğin artmasıdır [56].

Grace ve arka. yapmış olduğu çalışmada polimer matriksin Pt parçacıkları varlığında, CO zehirlenmesini geciktirici bir etkisi olduğu ve hatta tamamen bunu ortadan kaldırdığı öne sürülmüştür [99].

Selveraj ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada katalizör yapıların polimer matrix içerisine alınmasının spesifik yüzey alanını arttırdığı ve böylece katalitik aktivitede de lineer bir artış görüldüğü raporlanmıştır. Aynı zamanda bulk yapıdaki Pt katalizöre oranla CO zehirlenmesi üzerinde etkisi olduğu öne sürülmüştür [137].

Kessler ve ark. yaptıkları çalışmada PANI 'nin güçlü bir şekilde elektrodun yüzeyine yapışması ve bunun yanı sıra güçlü iletkenlik ve dayanıklılığa sahip olmasından ötürü metal katalizörler içim iyi bir destek materyal olduğunu savunmaktadırlar. Özellikle asidik ortamlarda Ru en efektif ko-katalizör olarak görev yapmakta, özellikle Pt'nin aktif bölgelerine adsorplanan zehirleyici karbonil türevlerini önleyici oksijen içeren türleri sisteme sağlayarak Pt'nin d bandında boşlukların oluşmasını ve böylece

COads oluşmasının azalmasını sağlar. Yaptıkları çalışmada 1-1 oranında kullanılan Pt-Ru karışımının en iyi sonuçları verdiğini söylemişlerdir. Metal prekürsörleri olarak H_2Cl_6Pt ve $RuCl_3$ kullanmışlardır. Metaller eş-depozisyon yaparak yüzeye depolanmışlardır [138].

Karbon destekli Pt elektrot hazırlanmasında ise katalizörün partikül boyutu çok önemlidir, katalizör partikül boyutu küçüldükçe katalik aktivitede ve aktif yüzeyde artış görülür.

Katalizör yüzey hazırlanmasında kullanılan yöntemler Frelink ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada karbon destek üzerine ortalama olarak % 3,5 - 5,5 kütlece temel Pt yükleme oranına kadar başarı sağlamaktadır. Geri kalan miktar ise döngüsel voltametri ile sağlanmaktadır. Bu yöntemler şunlardır: İyon-değişim katalizör yöntemi, emdirilmiş katalizör yöntemi, koloidal katalizör, emdirilme ve sinterleme metodu, sonuncu olarak katalizör biriktirme metodudur. Bu çalışmada karbon desteğinin etkisinin sadece mekanik olarak etki gösterdiği gözlenmiştir [24].

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda sıklıkla kullanılan Vulcan XC-72'nin yakıt pili şartları altında korozyona uğradığını ve Pt-Imp (Imp:organosülfür safsızlığı) zehirlenmesine maruz kaldığından bahsetmişlerdir. Bu zehirleyici ürünün XC-72'den kaynaklanan organosülfür impüriteleri olduğunu ve DMYP'nin ömrünü kısaltarak verimini azalmasına sebep olduklarını söylemişlerdir [139].

Hsu ve ark (2010) çalışmalarında anilini yüzey aktif madde ve stabilizatör olarak kullanmışlardır. Farklı oranlarda Pt kullanarak Pt/CNT karışımları oluşturulmuş ve karışımdaki Pt'leri indirgeyebilmek için sodyum sitrat ile muamele ettikten sonra karışımı süzerek $400^{\circ}C$ 'de 4 saat boyunca hidrojen varlığında kurutmuşlardır. İlk olarak 0,05gr CNT 0,1-2,0 gr Anilin ile İPA(izopropil alkol)/su çözeltisi(10ml/10ml oranında karışım) karıştırılmış ve 3 saat sonikasyona bırakılmıştır. Yaptıkları çalışma sonucunda Pt'in CNT yüzeyin depolanabilmesi ve stabil bir şekilde yapılarını koruyabilmeleri için Anilinin iyi bir dispersent olduğu sonucuna varmışlardır [140].

Kasmechonchung ve ark çalışmalarında PANI-CNT karışımını 24 saat birlikte refluks ederek SnO_2 cam plakalar üzerine sabit potansiyel altında kaplanmıştır. Kaplanan film üzerine sonrasında Pt parçacıkları yine sabit potansiyel altında depolanmıştır. Çalışma başarılı olmasına rağmen nanopartikül parçacıkların boyutları ancak ortalama 150-200nm'ye kadar indirgeyebilmiştir [141].

Gan ve arkadaşları çalışmalarında MoOx-Pt nanoparçacıklarının CNT destek üzerinde MeOH elektro oksidasyonunu incelemişlerdir. Bilindiği üzere MeOH elektro oksidasyonu sırasında yüzeye adsorplanan CO ara ürünlerinin oksijen barındıran türler tarafından reaksiyona girmesi ve yüzeyden ayrılması gerekmektedir. CNT ve Pt-MoOX bi metalik katalizörünün yüksek dispersiyon ve katalitik aktivitesinden dolayı iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [142].

Jingjie ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Fe, Co, Ni ve Cu- MPcs'ler , karbon siyahı ve Pt ile modifiye edilmiş elektrotlar kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen veriler Pt/C yüzeyine kıyasla MPcs kombinasyonu ile hazırlanan yüzeylerin akım yoğunluklarında ve elektrotların elektro kimyasal performanslarında artış olduğunu göstermiştir. En yüksek akım yoğunluğu CuPcs varlığında elde edilirken sonrasında ise NiPcs yer alır. Sırasıyla CoPcs , Pt/C ve en düşük olarak da FePcs modifikasyonlu yüzeylerden elde edilmiş sonuçlar takip etmektedir [143].

Sonraki dönemlerde geçiş metallerine olan ilgi artmış ve Pd, W, V içeren 2'li ve 3'lü kombinasyonlar bilimsel çalışmalarda yerlerini almaya başlamışlardır. Paladyum bazlı katalizörler yüksek katalitik aktiviteleri ve doğada Pt'den 50 kat daha fazla bulunabildiklerinden dolayı MOH elektro oksidasyonu son yıllarda sıklıkla araştırmalarda kullanılmaktadır.

Lamy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Pt-Pd alaşım elektrotları üzerinde farklı pH'larda MeOH elektrooksidasyonu gerçekleştirilmiş ve artan Pd miktarı ile doğru orantılı olarak aktif yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Pd oranı arttıkça adsorplanan zehirleyici bileşiklerin adsorbsiyonunda azalma olduğu gözlemlenmiştir [144].

Tseung ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; Pt-WO₃, bifonksiyonel aktif anot katalizörü olarak MeOH, formik asit, alkol glikoz ve karbonmonoksit oksidasyonunda kullanılmıştır. Diğer bimetalik katalizörlerin aksine Pt miktarının azaltılmasının, WO₃ varlığında katalitik aktiviteyi azaltmadığı gözlemlenmiştir [145].

Pokhodenko ve Kyrlove çalışmalarında PANI ve V₂O₅ kompozitlerinde nanoboyutların çok önemli olduğunu vurgulamışlardır, asidik ortamlarda bu tür kompozitlerin yüksek kararlılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir [146].

Rajesh ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Pt-Ru bimetalik katalizörlerinden ayrı olarak Pt-WO₃, Pt-MoO₃ ve Pt-Ru MO_x (M= W,Mo,V) bimetalik ve trimetalik katalizörleri MeOH oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır. Bu geçiş metallerinin kullanılmasının en temel sebebi yüzeyini zehirleyen ara ürünlerin elimine edilmesini sağlamaktır. Bu oksitlerin okzofilik yapıları reaktif bölgelere güçlü şekilde absorbe olan bu zehirleyici türlerin okside olarak uzaklaşmalarını sağlamıştır [147].

Li ve arkadaşları çalışmalarında Mo(VI)/Mo(V) çiftini Pt'in yanında ikincil metal olarak kullanılmış ve aktivitenin H₂SO₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Sülfirik asit konsantrasyonu düşük olduğu zaman indirgenen Mo miktarı azalmakta böylece Pt yüzeyinde ara ürünler yüzünden gerçekleşen zehirlenme etkisi devam etmektedir [148].

Alcaide ve arkadaşları karbon destekli Pd-Pt bimetalik katalizör sistemini CO ve MeOH'ün elektrooksidasyonu için DMYP sistemlerinde denemişlerdir. CO ve metanol elektrooksidasyon reaksiyonları, test reaksiyonları olarak kullanılarak bimetalik nanopartiküllerin elektro katalizör davranışlarının, asidik ve katı polimer elektrolit kullanılarak karşılaştırılmıştır. Heriki ortamda da alınan deneysel sonuçlar tutarlılık göstermiş ve karbon destekli Pd-Pt yapısının kimyasal davranışının Pt:Pd oranına bağlı olduğu görülmüştür. En iyi sonuçlar 25:75 oranında alınmıştır [149].

Lasch ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Pt-Ru , Pt-RuWO_x, Pt-Ru-MoO_x ve Pt-Ru-VO_x kompozisyonlarından en etkin olanının VO_x olduğunu öne sürmüşlerdir. Katalizörlerin hiç birinde korozyon meydana gelmezken 3'lü kombinasyonların yüzeyde oluşan oksit formlarını oluşumlarının yavaşladığını gözlemlemişlerdir. Katalitik aktivitede ise büyük oranda arttığı görülmüştür [150].

Zhang ve arkadaşları çalışmalarında Pd/VO_x nanatüp kompozitlerinin modifiye camsıkarbon elektrot üzerine depolanmasıyla elde edilen yüzeyin MeOH elektro oksidasyonun da etkili bir katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür [151].

Ganesan ve Le Çalışmalarında Pt-VO₃ mikro kürecikleri oluşturarak Pt- Ru bimetalik katalizörü kullanarak daha etkin sonuçlar elde ettiklerini ileri sürmüşlerdir [152].

Raghuveer ve Viswanathan yaptıkları çalışmalarda WO₃-Pt biometalik katalizörünün asitik ortamda sisteme Ti⁺⁴ ekledikleri zaman aktivitesinde artış olduğunu söylemişlerdir [153].

Yine özellikle değerli metal parçacıkların kullanılan miktarının azaltılabilmesi için nano boyutlu parçacık yapımı üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Godoi ve arkadaşları çalışmalarında Pt-Ru nanopartiküllerinin sentezini modifiye poliol metotta yapmıştır. Poliol ajanı olarak dioktil eter kullanmış, koruyucu olarak da 1,2-hexadekandiol, oleik asit ve oleyamin karışımını kullanmışlardır [154].

Grace ve Pandian çalışmalarında sodyum sitrat sulu çözeltisi ve H₂PtCl₆ tuzlarını kullanarak 4 saat boyunca 80⁰C’de geri soğutuculu sistemde sitrat metodu ile reaksiyon gerçekleştirerek nanoparçacıklar elde etmişlerdir [99].

EtOH’ün elektrooksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların ilk dönemlerinde Pt katalizörün etkisi ve reaksiyon koşulları üzerine denemeler yapılmıştır. Bu dönemlerdeki çalışmalardan örnek olarak Snell ve arkadaşlarının yaptığı çalışma verilebilir. Çalışmalarında PH’in ve çözeltideki anyonların Pt yüzeyinde EtOH’ün elektrooksidasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Asidik çözeltilerde gerçekleşen reaksiyonlarda anyonların ve pH’ın etkisinin nötral çözeltilere göre daha fazla etkili olduğu gözlemlenmiştir [155].

Sonraki dönemlerde karbon yapılı destekler ve nanoparçacıklar üzerine çalışmalar yapılmaya başlamıştır. Jusys ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada EtOH’ün elektrooksidasyonu karbon destekli Pt nanoparçacıklar kullanılarak EtOH konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemiştir. Yapılan araştırma sonucunda bu sistemin yüksek sıcaklıklarda daha verimli olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin EtOH’deki C-C bağının kırılması ve zehirleyici etkisi bulunan asetaldehit ara ürününün ortaya çıkışındaki azalma olduğu öne sürülmüştür [156].

Daha sonraki araştırmalarda ikili ve üçlü metal kombinasyonları kullanılmaya başlanmış ve yüzeylerdeki EtOH elektrooksidasyonunun verimi incelenmiştir. Bunlardan birkaç örnek vermemiz gerekirse öncelikle Rousseau ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan bahsedebiliriz. Yaptıkları çalışmada DEFC için Pt temelli anot katalizörleri üzerine denemeler yapmışlardır. Denemelerinde Pt/C, Pt-Sn/C ve Pt-Sn-Ru/C çoklu metal katalizörlerini kullanmışlardır. Katalizör sistemlerine Sn eklemenin 80⁰C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda verimi arttırdığını bildirmişlerdir.

Bunun yanında yine sisteme Ru eklemenin ara ürünlerin veya ürünlerin oluşması açısından bir değişiklik meydana getirmese de DEFC'nin elektriksel performansını arttırdığını belirtmişlerdir [157].

Zhan ve arkadaşları mikrodalga kullanarak koloit redüksiyon metoduyla hazırlanmış Pt_x-WO_3/C katalizörler üzerinde EtOH'ün elektrooksidasyonunu incelemişlerdir. Oluşturdukları yüzeylerde Pt parçacıklarının boyutlarının 5nm'nin altında olduğu ve yüzeyde homojen bir dispersiyon oluşturduğu bildirmişlerdir. Pt/C katalizör sistemlerine göre daha aktif olan yapılar döngüsel voltametri, lineer tarama ve kronoamperometri yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir [158].

Kim ve arkadaşlarının etanol yakıt pilleri üzerine yaptıkları çalışmalarında Pt/C, Pt-Ru/C, Pt_3Sn/C kompozit yapılarını kullanmışlardır. Pt/C sistemine Ru ya da Sn eklenmesinin akım yoğunluğunu arttırdığını raporlamışlar ve bu durumun reaksiyon sırasında ara ürün olarak oluşan asetik asit miktarında artışla paralel geliştiğini gözlemlemişlerdir [159].

Shimada ve grubu EtOH'ün elektrooksidasyonunu Pt/C katalizör yüzeylerinde yüksek sıcaklıklarda incelemiş ve %80'lik bir verim yakalanmışlardır. Bunun sebebinin yüksek sıcaklıklarda C-C bağlarının kırılmasının kolaylaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir [160].

Pierozynski ve arkadaşları 0,5M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde EtOH'ün Pt yüzeyinde gerçekleşen oksidasyonunu, döngüsel voltametri ve ampedans spektroskopisi ile incelemiştir. Katalizör olarak polikristal Pt ve tekli kristal (111) ve (100) Pt yüzeyleri kullanılmış 23-60⁰ C arası değişen sıcaklıklarda çalışılmıştır [161].

Shen ve grubu yaptıkları çalışmada Pd_2Ni_3/C katalizörünü anot olarak kullanarak; sıcaklık, akım yoğunluğu, EtOH konsantrasyonu parametrelerinin anyon değiştirici membran ve yakıt pili üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Pd/C katalizörüne istinaden Pd_2Ni_3/C katalizörünün yakıt pili performansını arttırdığını raporlamışlardır. İnceledikleri parametreler arasında en çok sıcaklığın etkili olduğunu savunmuşlardır [162].

Carbajal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada asidik ortamda Pt-Ru-Sn/C, Pt-Ru/C ve Pt-Sn/C yüzeylerinde EtOH'ün elektrooksidasyonunu incelemişlerdir. Elektrokimyasal çalışmalar sonucunda Pt-Ru-Sn/C kompozitinin, Pt-Ru/C ve Pt-Ru-Sn/C kompozitlerine göre daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir [163].

6. ÇALIŞMA DÜZENİĞİ VE KOŞULLAR

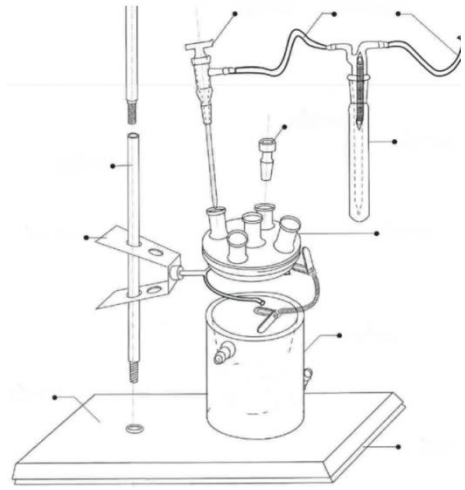
Deneyisel çalışmalardaki elektrokimyasal ölçümler Radiometer Analytical marka VoltaLab 10 serisi (PGZ-100) potansiyostat cihazı ve Voltmaster 4 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyisel yöntem olarak döngüsel voltametri ve krono kulometri yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 6.1’de görüldüğü üzere cihaz, elektrot uçları ile hücre arasında yapılacak olan elektriksel iletişim bağlantı elemanları ile sağlanmaktadır.



Şekil 6.1 : Radiometer Analytical marka VoltaLab 10 serisi Potensiyostat cihazı.

6.1 Elektrokimyasal Hücre

Deneyisel çalışmalar yaklaşık 50 cm³ kapasiteli, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı pyreks bir hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı beş girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrodu girişi, çevresinde ise azot gazı girişi ve çıkışına olanak sağlayan iki açıklık, ayrıca referans ve yardımcı elektrodun yerleştiği yuvalar yer alır (Şekil 6.2).



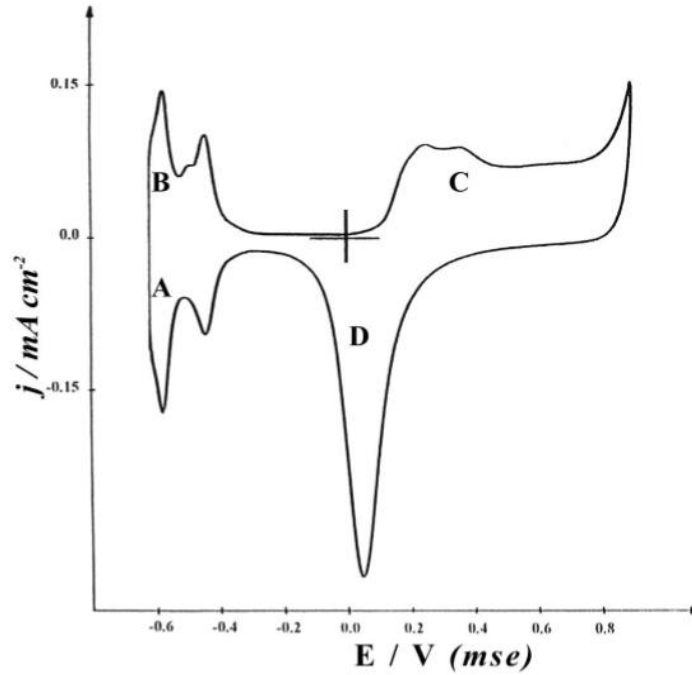
Şekil 6.2 : Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücre ve deney düzeneği.

6.1.1 Çalışma elektrodu

Çalışma elektrodu üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrotları incelenen reaksiyonun türüne göre farklılıklar gösterir; şekilleri küre, disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Elektrot yapımında kullanılan malzemeler ise araştırmanın içeriğine göre GCE(Camsı karbon elektrot), ITO(indiyum kalay oksit) cam ve çeşitli metal plakalardır. Kullanılan elektrodun çözücü veya çözelti bileşenleri ile reaksiyon vermemesi gerekir. Ayrıca el ile montajı yapılan elektrotlarda sızdırmazlık ve bağlantı noktalarında elektriksel kayıp olmaması gerekir. Elektrokimyasal çalışmalar sırasında Pt plaka ve Pt disk elektrot, mikroskopik ve spektroskopik ölçümler sırasında ITO cam plaka yüzeyler kullanılmıştır. Elektrotların yüzey alanı $0,02 \text{ cm}^2$ 'den 1 cm^2 'ye kadar değişmektedir.

Her denemeden önce Pt elektrodun yüzeyi iyice temizlenmiş ve sistemin ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir. Şekil 6.3'de literatürden uyarlanmış Pt çalışma elektrodu ile alınan standart voltamogram görülmektedir. A bölgesinde görülen iki pik hidrojenin güçlü ve zayıf olarak bağlanmış formlarının adsorpsiyonundan kaynaklanır. B bölgesinde görülen iki oksidasyon piki bu adsorplanmış hidrojenlerin desorpsiyonundan kaynaklı olarak ortaya çıkar. Yüksek potansiyellerde, C bölgesinde görülen oksidasyon akımları, Pt elektrot yüzeyinde iki adımda gerçekleşen oksidasyondan kaynaklı ortaya çıkar. Negatif yöndeki katodik taramada D bölgesinde gözlenen pik, Pt oksidin tek adımda gerçekleşen indirgenmesinden dolayıdır. Hidrojen ve oksijen bölgeleri arasındaki bölge çift tabaka bölgesidir ve bu

bölgede hiçbir faradayik proses gerçekleşmez. Bu bölgedeki tek işlem suyun ve anyonun adsorpsiyonudur [164].



Şekil 6.3 : 0,5 M HClO₄, $v=50 \text{ mV.s}^{-1}$, $T=25^{\circ}\text{C}$ 'de alınmış olan Pt'in standart voltamogramı [164].

6.1.2 Yardımcı elektrot

Devreden akımın geçmesini ve çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığımlarının simetrik bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Tel örgü veya spiral sarma şeklindedir. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodundan oldukça büyüktür.

6.1.3 Referans elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelinin kontrol edilmesini sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak hücreye bağlanır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot Hg/Hg₂Cl₂/K₂Cl (kalomel- DKE) elektrottur.

6.2 Çalışma Koşulları

Elektrokimyasal çalışmalarda sistemin kirleticiler tarafından deaktive olmaması çok önemlidir. Kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerine güçlüce adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektrokatalitik aktivite reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirirler. Yine elektrolit çözelti içerisinde bulunan iyonlar reaksiyon sırasında yükseltgenip indirgenebildiklerinden dolayı istenmeyen

sonuçlara sebep olabilirler. Bu sebeple kullanılan özeltelerin hepsinde MILLIPORE SIMPLYCITY 185 sisteminden elde edilmiş, direnç değeri $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ultra saf su kullanılmıştır.

Çalışmaların tümü oda sıcaklığında ($25\pm0,1^\circ\text{C}$) ve çözeltilerde mevcut olan oksijeni uzaklaştırmak ve inert ortam sağlamak amacıyla sürekli azot gazı atmosferinde çalışılmıştır.

6.3 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

H_2PtCl_6 , Anilin, MeOH, MWCNTs, fMWCNTs, sodyum sitrat, WO_2 ve H_2SO_4 kimyasalları Sigma Aldrich. MoCl_5 , PdCl_2 , RuCl_3 , SnCl_4 ve kimyasalları ise Alfa Easer markadır. HClO_4 , V_2O_5 ve HCl ise Merck marka olarak kullanılmaktadır.

6.4 Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

*** Polianilin kaplama çözeltisinin hazırlanması:** Gereken miktarda stok 0,5M H_2SO_4 çözeltisi içerisine 0,1M anilin konsantrasyonu oluşturacak miktarda taze distillenmiş anilin eklenerek hazırlanır ve iyice karıştırılır.

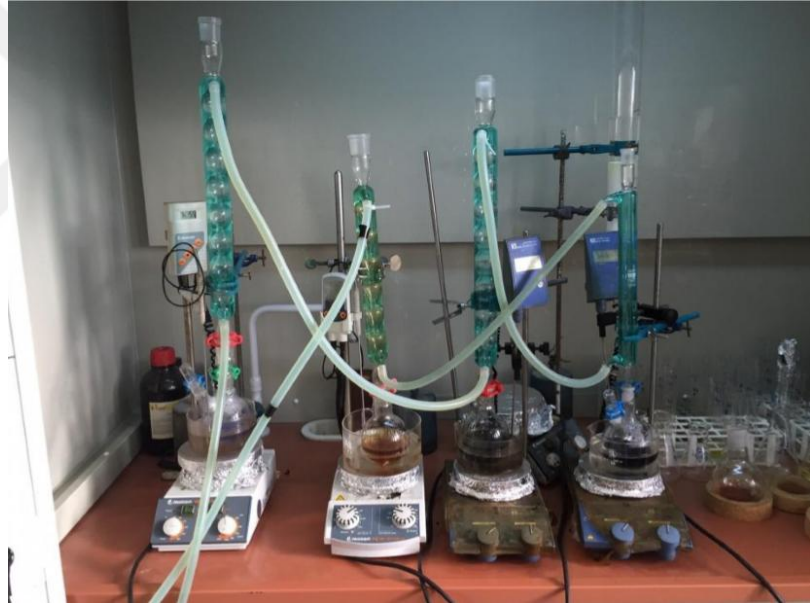
*** %5 lik CNT+0,1M Anilin+ 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin hazırlanması:** 0,05gr CNT tartılarak hazırlanan 25 ml stok 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin içerisine koyulur 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır sonrasında ultrasonik banyoya alınarak 30 dakika boyunca sonikasyon altında karıştırılır. Hazırlanmış olan bu çözelti, eş zamanlı olarak hazırlanan 25 ml 0,1M Anilin+ 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin içerisine eklenir. Elde edilen 50ml'lik çözelti 15 dakika boyunca tekrar karıştırılmaya bırakıldıktan sonra ultrasonik banyoya alınarak 30 dakika boyunca sonikasyon altında tekrar karıştırılır.

*** %2.5 lik fCNT+0,1M Anilin+ 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin hazırlanması:** 0,025gr fCNT tartılarak hazırlanan 25 ml stok 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin içerisine koyulur 15 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır sonrasında ultrasonik banyoya alınarak 30 dakika boyunca sonikasyon altında karıştırılır. Hazırlanmış olan bu çözelti, eş zamanlı olarak hazırlanan 25 ml 0,1M Anilin+ 0,5M H_2SO_4 çözeltisinin içerisine eklenir. Elde edilen 50ml'lik çözelti 15 dakika boyunca tekrar karıştırılmaya bırakıldıktan sonra ultrasonik banyoya alınarak 30 dakika boyunca sonikasyon altında tekrar karıştırılır.

* **Metal nano boyutlu katalizörlerin hazırlanması:** Kullanılan metaller için hazırlanan stok çözeltiler 0,1M HCl içinde bu metallere ait tuzların kullanılmasıyla 0,1M konsantrasyonda hazırlanır.

Nano parçacıklar Kolloit metodu ile hazırlanmışlardır[99]. 100ml nanoparçacık çözeltisi hazırlamak için, hazırlanmış metal tuzu çözeltilerinden 10ml alınır ve 100ml'ye su ile tamamlanır. İçerisine 0,2gr Sodyum sitrat tuzu eklenerek 80°C'de 4 saat boyunca geri soğutma ve karıştırma altında tutulur. Geri soğutma tamamlandıktan sonra tekrar 10 dakika boyunca ultasonik banyo'da tutulan çözelti oda sıcaklığında kullanılmıştır.

Depolama çözeltisi, nano metal stok çözeltileri kullanılarak, çalışılan her metal için konsantrasyon 10^{-2} M olacak şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 6.4 : Sitrat metodu ile nano metal katalizör hazırlığı sentez aşaması.

6.5 Yüzey Analizleri İçin Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

SEM çalışmaları FEI marka Quanta FEG 250 model EDS detektörlü cihazda, Raman çalışmaları DXR marka Thermo model cihazda, TEM çalışmaları Jeol marka JEM2100F model cihazda ve XRD çalışmaları PANalytical Empyrean X-Ray Diffractometry marka Pixcel 1D detektörlü cihazda gerçekleştirilmiştir.



7. TARTIŞMA VE DEĞERLENDİRME

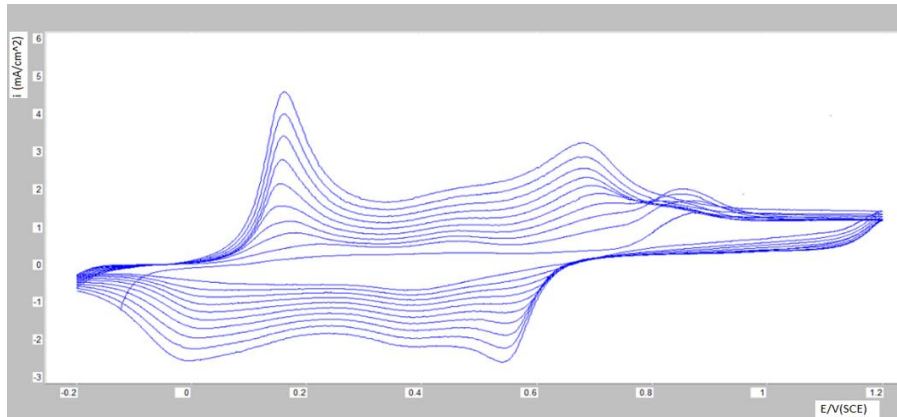
7.1 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Çalışmada kullanılan elektrokimyasal hücre bölüm 6’ da ayrıntılı şekilde belirtildiği gibi 5 girişli standart hücredir. Deneylerde temel çalışma elektrodu olarak Pt plaka elektrotlar kullanılmıştır.

İlk olarak Pt elektrot yüzeylerinin aktive edilmesi üzerine çalışılmıştır. Fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olarak aktivasyon işlemleri yapıldıktan sonra sistemin kalibrasyonunu sağlamak üzere elektrot ve hücrelerin kontrol ölçümleri 0,5M HClO₄ destek elektrolit ortam içerisinde 25⁰C, v=50mV/s’de, -200mV ve +1200mV arasında döngüsel voltametri metodu ile alınmıştır.

7.2 PANI Film Elektrotlar

PANI film sentezi elektrokimyasal olarak döngüsel voltametri metodu ile elde edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında optimize edilmiş değerlere ulaşabilmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda anilin ile -200mV ve +1200mV arasında elektropolimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 0,5M anilin ve 0,5M H₂SO₄ asit çözeltisi içerisinde 10 döngü boyunca -200mV ve +1200mV arasında voltammogramlar alınmıştır (Şekil7.1).



Şekil 7.1 : 0,5M anilin+0,5M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 10 döngü ile hazırlanan elektroda ait voltammogram.

Kaplama kalınlığı anodik tarama sırasında açığa çıkan ilk pikin altında kalan alanın integrasyonu ile hesaplanabildiği gibi [165], aynı zamanda kalınlık hesabına ait matematiksel formül de kullanılabilir [166]. Bu amaçla kullanılan formül:

$$L = \frac{Q \cdot w}{z \cdot F \cdot \rho \cdot A} \quad (7.1)$$

L: kalınlık (cm)

Q: polimer oluşumu sırasında devreden geçen akım (C)

w: monomerin mol kütlesi (g/mol)

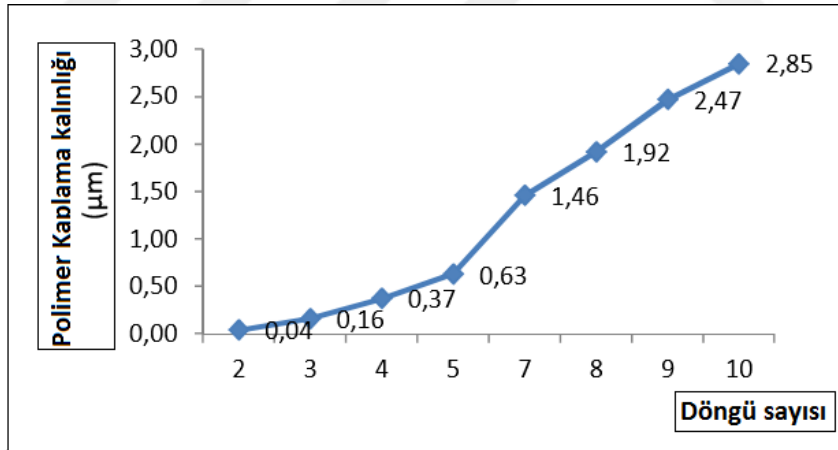
F: Faraday sabiti 96485C

A: Elektrot aktif çalışma alanı (cm²)

Z: elektron sayısı anilin için 2,3

ρ: monomerin yoğunluğu (g/cm³)

Sistemden geçen elektriksel yükün kullanılması ile kalınlık hesaplaması yapıldığında Şekil 7.2’de görülen PANI kaplama sırasında döngü sayısına karşı çizilmiş film kalınlığına ait grafik elde edilmiştir.



Şekil 7.2 : 0,5M anilin ve 0,5M H₂SO₄ asit çözeltisi içerisinde alınan döngü sayısına karşın elde edilen kaplama kalınlığı.

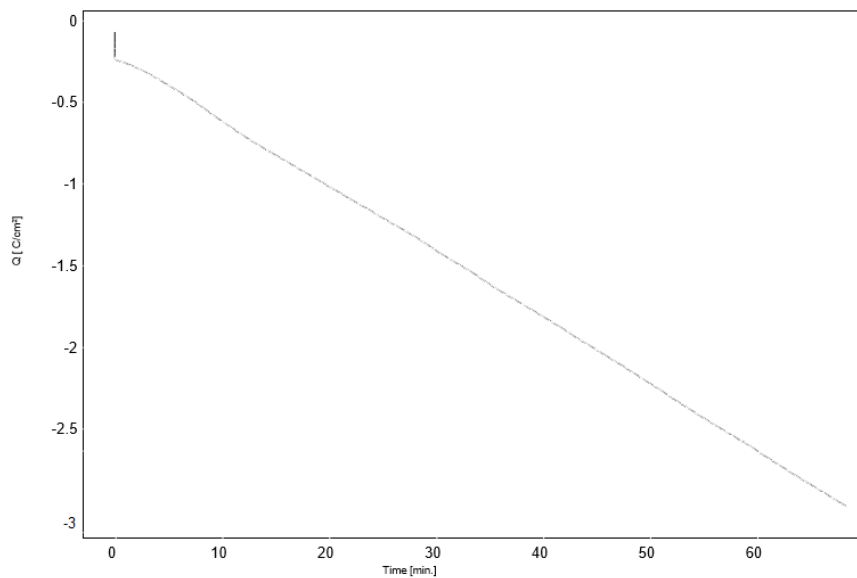
Bu sistem koşullarında elektrot üzerinde elde edilen polimer film kalınlığı 10 döngü için 2,85 µm olarak hesaplanmıştır [109, 167, 168]. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında CNT, polimer matriksin içerisine eklendiğinde film kalınlığı artacak ve iletkenlik, dolayısıyla da akım yoğunluğu olumsuz açıdan etkileneceği bilindiğinden [15,79], kalınlığın azaltılması için farklı anilin konsantrasyonlarının kullanımı ve döngü sayısının azaltılması üzerine denemeler yapılmıştır.

Karbon nanotüp ile beraber elektrot yüzeyinde oluşturulan matriks yapının kalınlığı sadece PANI ile oluşturulan yapının 10 katı kalınlığında olmaktadır [15, 79]. Elde edilen filmlerin aktivitesi açısından bakıldığında yaklaşık 0,1 µm optimum kalınlık olarak seçilmiştir [169].

Yapılan bu çalışmalar sonucunda 0,1M anilin + 0,5M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde 25⁰C sıcaklıkta 5 döngü boyunca -200mV ve +1200mV arasında 50mV/s hız ile azot atmosferi altında gerçekleştirilen işlem sonucunda 0,1µm film kalınlığına ulaşılmıştır ve sonraki çalışmalarda bu parametreler kullanılmıştır.

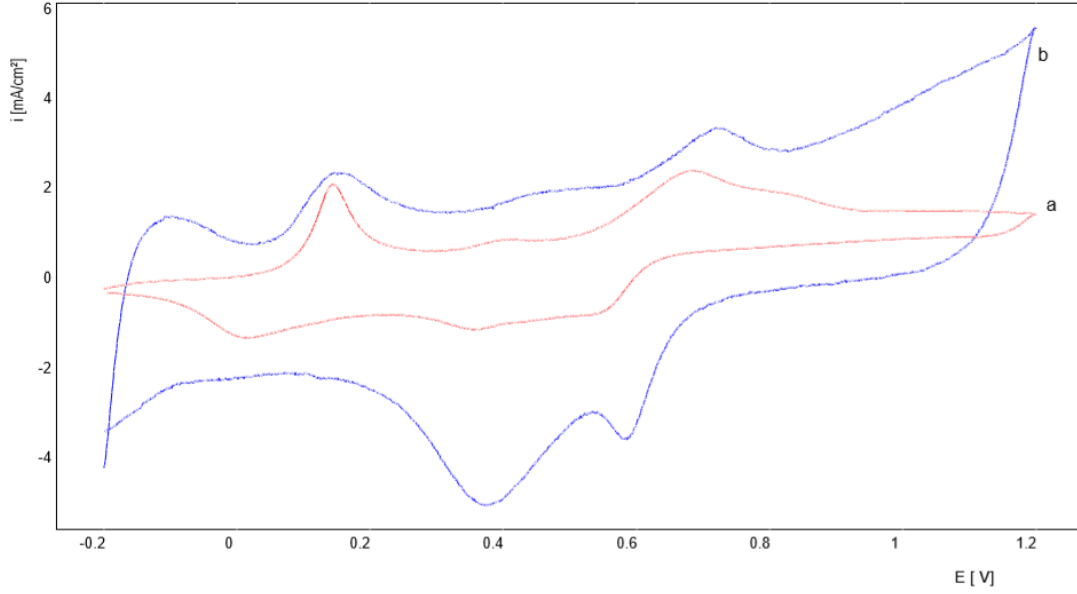
7.3 PANI Film Üzerine Metal Nanoparçacıkların Depolanması

Yapılan çalışmaların ilk adımı Pt plaka mikroeletrod yüzeyinde in-situ polimerizasyon metodu ile anilin kaplamaktır. Sonrasında ise matriks yapı üzerine nano parçacıkların dispersiyonu sabit potansiyel ve belirli bir elektrik yükü altında çalışan krono kulometri yöntemi ile sağlanmıştır. Elektrot yüzeyine depolanan toplam nanoparçacık miktarı 100 µg/cm² olarak alınmıştır [167]. Elektroda yüklenmesi gereken Pt miktarı; elektrodun doymuş DKE'a göre (-250mV)'da yüzey alanı temel alınarak belirlenmiştir. Pt nanoparçacıkların kronokulometrik yöntemle PANI film kaplı elektrod yüzeyine depolanması sırasında elde edilen eğri Şekil 7.3'dedir.



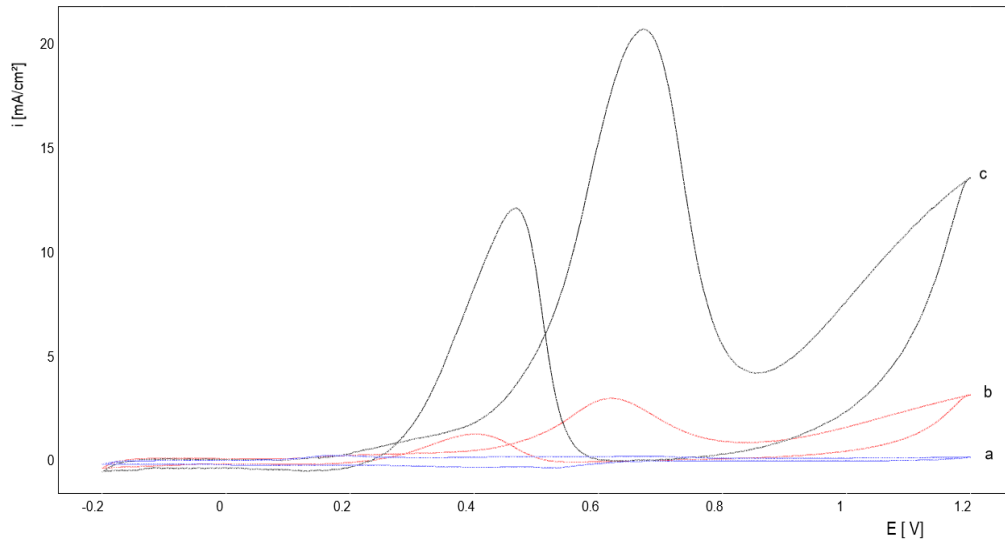
Şekil 7.3 : -250mV/DKE, T=25⁰C Pt elektrot yüzeyine yapılan Pt nanoparçacık doplamasına ait kronokulometrik eğri.

Şekil 7.4’de ise destek elektrolit varlığında, ortamda sadece PANI film ve üzerinde Pt nanoparçacıklar depolanması sonucunda elde edilen voltammogramlar görülmektedir. Yüzeydeki değişim bu voltammogramlardan izlenebilmektedir.



Şekil 7.4 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$ (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI elektrod (b) PANI üzerine Pt depolanmış elektrod.

MeOH varlığında yapılan çalışmalara ilk olarak hiçbir işlem uygulanmamış saf Pt plaka elektrot üzerinde başlanmıştır. Elde edilen voltammogram Şekil 7.5 b’de görülmektedir.

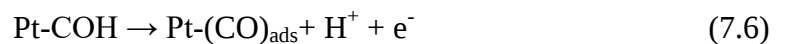
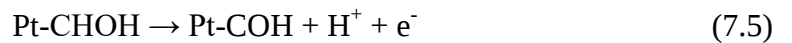
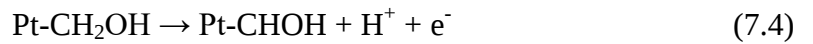
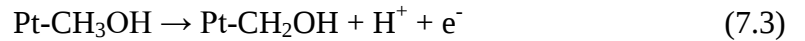


Şekil 7.5 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt (b) Saf Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken (c) PANI/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken.

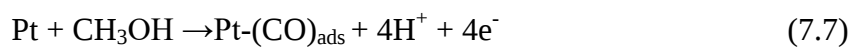
Elektrot yüzeyindeki modifikasyonlar adım adım ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Tasarlanan yüzeyler dikkatlice hazırlanmış ve elektrokimyasal değişimler elde edilen voltammogramlardan takip edilmiştir. PANI kaplaması ve Pt nanoparçacık doplaması sonrasında MeOH varlığında elde edilen voltammogram ise şekil 7.5 c' de görülmektedir. Saf Pt yüzeyden elde edilen voltammogramda anodik akım yoğunluğu değeri 3mA/cm² iken PANI/Pt kaplı yüzeyden 20mA/cm²'lik bir akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Yüzeyin PANI/Pt kombinasyonu ile modifiye edilmesinden sonra akım yoğunluklarındaki gözlenen artış, hem PANI'nin hem de nano boyutlu katalizörün sisteme kattığı özelliklerden kaynaklanmaktadır. PANI yüzeyde 3 boyutlu süngerimsi bir matriks yapı oluşturarak, yüzeye depolanacak olan metal katalizörlere sadece x düzleminde değil; 3 boyutlu uzayın her yönüne doğru yerleşebilecekleri gözenekler ve kraterler oluşturmaktadır. Nanoparçacıkların matriks içerisine dağılarak elektroaktif yüzey alanında büyük oranda bir artışa sebep olduğu görülmektedir. Bu duruma ek olarak, metal katalizörlerin nano parçacık haline getirilmesi katalizörün fiziksel boyutunda küçülmeye sebep olurken elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği aktif yüzey alanında ise artışa sebep olmaktadır. Böylece çok daha az miktarda katalizör ile çok daha geniş aktif yüzey alanına ulaşılabilir. Bu durumun sonucu olarak hazırlanan yüzeyde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonrası elde edilen akım yoğunluklarında artış gözlemlenmiştir.

Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda ilk olarak MeOH Pt yüzeyine adsorplanır ve daha sonra bir proton ve elektron açığa çıkar [129].



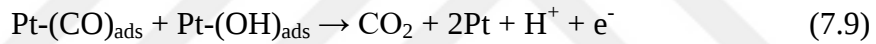
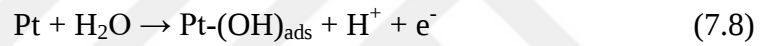
Bu 5 adım çok hızlı olduğundan 4 bağ kopuşu aşağıdaki tek denklemle özetlenebilir.



MeOH'ün elektrooksidasyonu sırasında Pt katalizör yüzeyinde zehirlenme meydana getiren CO başta olmak üzere bazı ara ürünler meydana gelir (bakınız Bölüm 2.1.1.).

Elektrodun aktif yüzeylerine güçlü bir şekilde adsorblanma özelliği olan bu ara ürünler, oksijen içeren türlerin yetersizliğinden dolayı, zehirlenme yani aktif bölgelerde deaktivasyona sebep olarak katalizör aktivitesini düşürür ve sistem verimi istenilen düzeye ulaşamaz. Yüzeye bağlanan CO'nun uzaklaştırılabilmesi için sisteme yüksek potansiyellerin uygulanması gerekmektedir. Bununla beraber düşük potansiyellerde adsorblanan OH⁻ anyonları ve MeOH'ün dengeli adsorpsiyonu nedeniyle alkali çözeltiler kullanılabilecek olmasına karşın alkali ortamda reaksiyon daha hızlı gerçekleşse bile reaksiyon ilerledikçe CO₂ çıkışı ile ortamdaki karbonat miktarı artar, bu istenmeyen bir durumdur.

Bu reaksiyon denkleminde teorik olarak verilmesine karşın pratikte proton açığa çıkmaz, çünkü Pt'den CO bağını koparmak zordur. Böyle bir durumda yüzeyde CO zehirlenmesi oluşmaktadır. Bu zehirlenmeyi aşmak için Pt-H₂O arasındaki aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşan Pt-OH, Pt-CO ile tepkimeye girmelidir. Bu tepkime dolayısıyla ortamda CO₂ üretilmektedir.

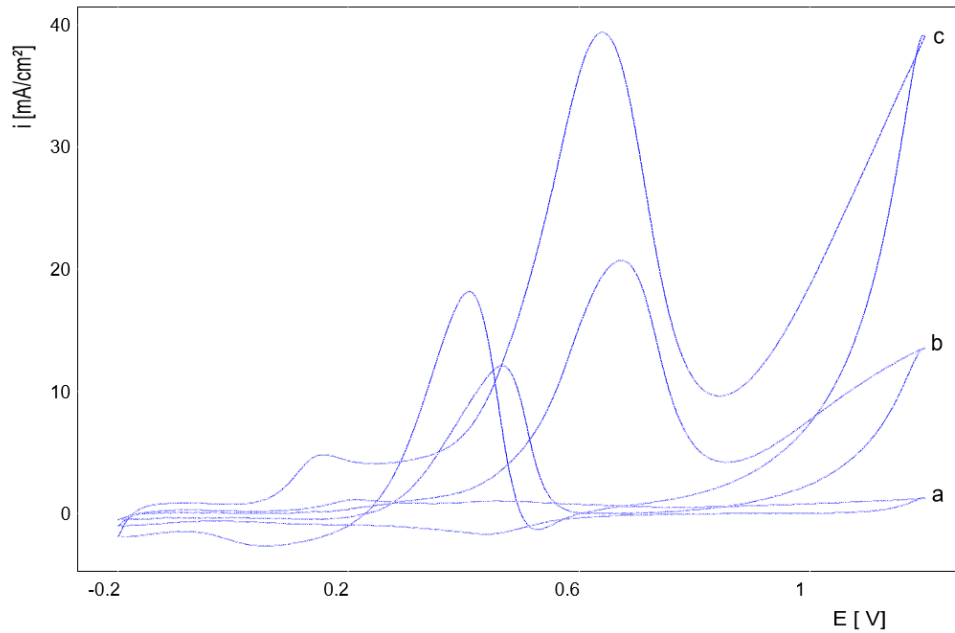


Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için Pt-CO ile Pt-OH'ın komşu bölgelerde olması gereklidir, yoksa bu reaksiyon gerçekleşmez. Bu adım DMYP'nin yavaş gerçekleşen bir başka reaksiyonudur ve DMYP anot reaksiyonunda reaksiyon hızını (7.8) ve (7.9) reaksiyonları belirler. Bu reaksiyonların ikisi de yavaş gerçekleştiğinden reaksiyon hızını hangi reaksiyonun belirlediği net değildir. Açık devre voltajından 0,4 V'a kadar hücre gerilimlerinde (7.8) reaksiyonu baskın iken, 0,4 V altı gerilimlerde (7.9) numaralı reaksiyon baskındır. Bu sorunları gidermek için Pt'in yanına (7.8) numaralı reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürecek ve bu basamağı hızlandıracak eş-katalizörler ile çalışılmaktadır

CO'nun ara ürün olarak meydana geldiği ve yüzeylerine daha az tutunma yaptığı diğer katalizörler (Grup II metalleri) ise MeOH'ün elektrooksidasyonunda yeterince aktive olmamaktadır. Bu yüzden ikili-metalik ya da üçlü-metalik metal katalizör kombinasyonlarından oluşan yüzeyler üzerindeki çalışmalar son dönemde önem kazanmışlardır. Ekmatal atomlarının MeOH adsorpsiyon kapasiteleri düşük olduğundan dolayı Pt/Metal oranı çok önemlidir. Bu oran ise literatürde kesin olarak

belirlenememiş olsa da farklı ikincil metaller için yapılmış olan birçok çalışma mevcuttur [22,24,99,109,132,170].

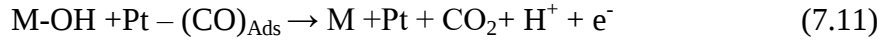
Tasarlanan yüzeyler için eş-katalizör olarak ilk olarak Ru metali seçilmiştir. Şekil 7.6 a ve c’de PANI yüzey üzerine depolanmış Pt-Ru sistemine ait voltammogramlar görülmektedir. Elde edilen akım yoğunluğu artışlarından sisteme Ru eklenmesinin katalitik davranışta pozitif değişimlere sebep olduğu görülmektedir. Bu ikili sistem; elektrokimyasal reaksiyon basamaklarından biri olan CO’nin CO₂’e oksidasyonunun verimini çift fonksiyonel mekanizma sayesinde arttırır. Bu mekanizma şu şekilde açıklanabilir. Ru tarafından gerçekleştirilen reaksiyon ortamına oksijen transferi, Pt’in destekleyebildiğinden daha fazladır. Bunun sebebi Ru’un daha düşük potansiyellerde su moleküllerini absorblama kapasitesidir. Ru’un fazla oksijen içeren türlere karşı olan eğiliminden kaynaklı olarak Pt katalizörün aktif bölgelerine adsorblanmış (OH)_{ads} düşük potansiyellerde CO oksidasyonu oranını arttırır. Bahsi geçen mekanizmaya ait reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Kabul edilen görüşe göre ikili-metallik elektrodlardaki yardımcı metallerin Pt üzerinde CO adsorbsiyonunu önleyebilmeleri için oksijen atomu akışı sağlamaları gerekmektedir [36].



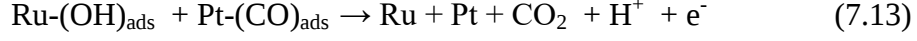
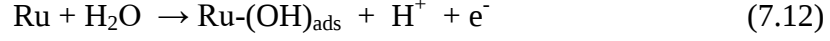
Şekil 7.6 : T⁰C=25⁰C, v= 50mV/s, C_{HClO₄} =0,5M, (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt-Ru (b) PANI/Pt ortamda C_{MeOH} =0,5M varken (c) PANI/Pt-Ru ortamda C_{MeOH} =0,5M varken.

Eş katalizörlü sistemlere ait reaksiyon denklemleri şu şekildedir:

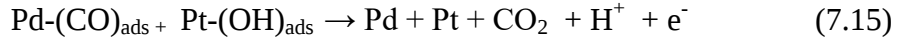
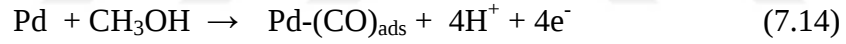
M = İkincil Metal olmak üzere,

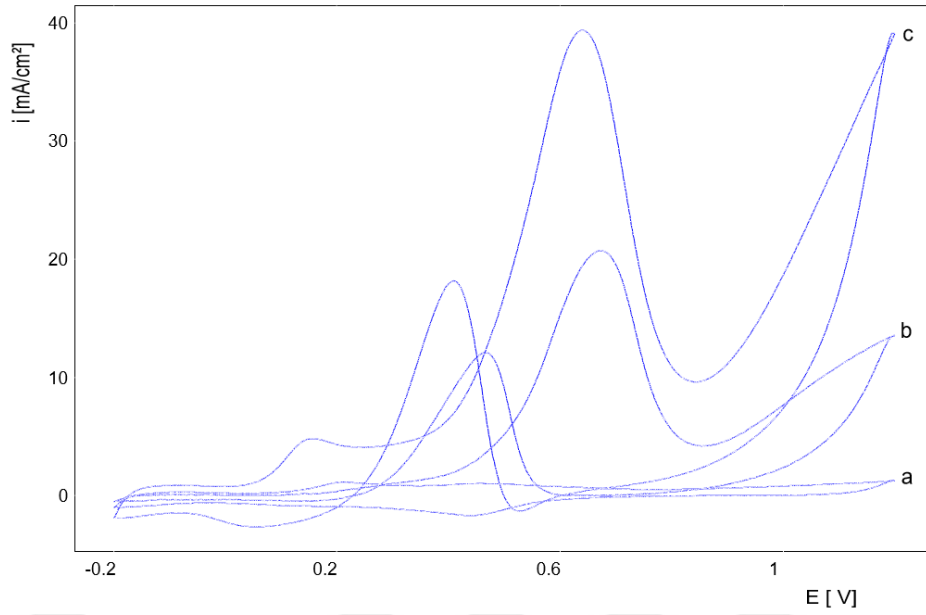


M olarak Ru kullanılırsa;



Üçlü-metalik katalizör PANI/Pt-Ru-Pd sisteminde ise Pd'un sistem üzerindeki pozitif etkisi açık olarak görülmektedir. Pd'un MeOH'ün oksidasyonu sırasında, düşünülenin aksine Pt'in aktif bölgelerine adsorblanmış olan zehirleyici türleri bu bölgelerden temizlemesi görevini değil, CO oluşumunu minimize ederek bölgelerdeki zehirlenme miktarının azaltılması görevini üstlendiği bilinmektedir[171-173]. Şekil 7.7 a ve c'de sisteme ait voltammogramlar görülmektedir. Pd sistemdeki CO türlerini azaltmanın yanısıra, Pt(OH)_{ads} ya da Ru(OH)_{ads} gibi türlerle reaksiyona girerek oksidasyon akım yoğunluğunu artırır. Ru ve Pd ilavesi MeOH oksidasyonuna ait piklerin biraz daha (-) potansiyellere kaymasına neden olmuştur. İlgili mekanizmaya ait denklemler 7.14 ve 7.16 numaralı reaksiyon denklemlerinde verilmiştir:

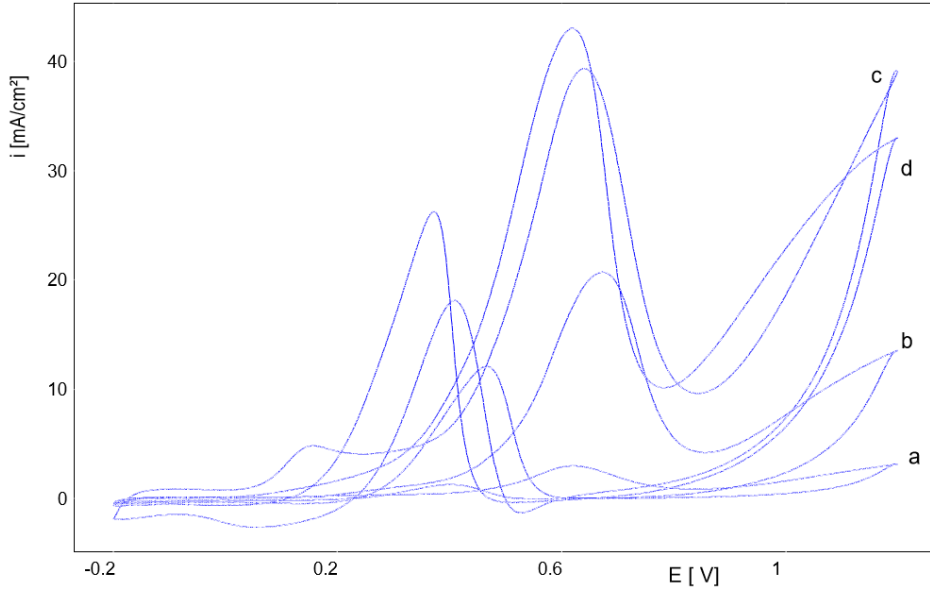




Şekil 7.7 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI/Pt-Ru-Pd (b) PANI/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken (c) PANI/Pt-Ru-Pd ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken.

Pd'un alkali ortamlarda daha stabil bir aktivite göstermesine rağmen, elementler arası metalik bağ ve orbital etkileşimlerinden kaynaklı olarak üçlü katalizör yapısı içerisindeki metal-metal etkileşimlerin sayesinde çalışılan asidik ortamdaki dissosiasyonu önlenmiştir.

Şekil 7.8 ve çizelge 7.1' de bu basamakta yapılan çalışmalara ait voltammogramlar toplu halde verilmiştir. Görüldüğü üzere her modifikasyon sonrası sistemin katalitik yapısında pozitif yönlü artışlar görülmüştür. Tek-metalikten üçlü-metalığe doğru geçişte akım yoğunluğu artarken, pik potansiyellerinde, aşırı gerilimdeki düşüşten kaynaklı olarak daha negatif değerlere kayma gözlenmiştir.



Şekil 7.8 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $C_{MeOH}=0,5M$ $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) Saf Pt (b) PANI/Pt (c) PANI/Pt-Ru (d) PANI/Pt-Ru-Pd yüzeylerinde alınan voltammogramlar.

Çizelge 7.1 : Farklı yüzey kaplamalarının 25^0C 'de, $50mV/s$ tarama hızında $-200 +1200$ mV tarama aralığında $0,5M$ MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.

Sistem	i_A (mA/cm ²)	i_K (mA/cm ²)	E_A	E_K
Saf Pt	3,0	1,3	0,62	0,40
PANI/Pt	20,7	12,1	0,67	0,68
PANI/Pt-Ru	39,3	18,2	0,64	0,44
PANI/Pt-Ru-Pd	43,1	26,4	0,62	0,37

7.4 PANI-CNT Film Elektrotlar

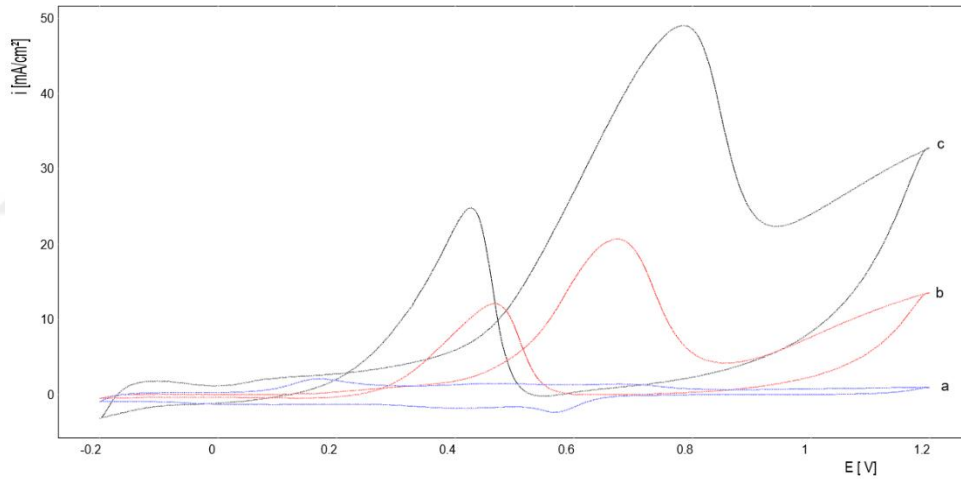
Yüzeyin iletken polimer ile kaplanmasına ve disperse olan nano metal katalizörlere ek olarak tasarlanan yüzeylerde karbon bazlı destek malzemelerinin de kullanıldığı literatürde ifade edilmişti. Bu malzemelerden biri CNT'lerdi. PANI kaplama kalınlığı ve reaksiyon parametreleri optimize edildikten sonra hibrit yapılarda kullanılacak CNT miktarı üzerine çalışmalara başlanılmıştır. $0,1M$ Anilin+farklı miktarlarda CNT + $0,5M$ H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

CNT'ün sulu çözeltiler içerisinde çözünürlüğü düşüktür bu nedenle denemeler sırasında CNT'ün sulu çözeltide koagüle olarak gruplar halinde bulunduğu gözlemlenmiştir. Sabit karıştırma hızına bağlı olarak çözeltide serbest hareket eden

bu gruplar sisteme bir potansiyel uygulandığında elektroda yakın pozisyonda ise yüzeye doğru sürüklenerek oluşan polimer matrisi ile birleşerek kompozit bir yapı oluşturmaktadırlar. Çözelti homojen olmadığından dolayı bu durum her zaman aynı şekilde gerçekleşmemekte ve konsantrasyonun bölgesel olarak sürekli değişiklik gösterdiği gözlemlenmektedir.

Elde edilen katalitik bulgular literatürde bahsi geçen çalışmalarla örtüşmekte ve sisteme CNT eklendiğinde akım yoğunluklarında artış gözlenmektedir. Optimum değer olarak seçilen 0,050g CNT /100ml çözelti konsantrasyonu kullanılarak kinetik çalışmalara başlanmıştır. CNT ile yapılan çalışmalarda ölçüm sonuçları en az 3 tekrar sonrasında kabul edilmiştir.

Şekil 7.9’de öncül çalışma olan PANI/Pt yüzeyi ve PANI-CNT/metal nano katalizör depolanmış yüzeylerde MeOH varlığında ve yokluğunda çizilmiş voltammogramlara bakıldığında akım yoğunluklarında artış görülmektedir .



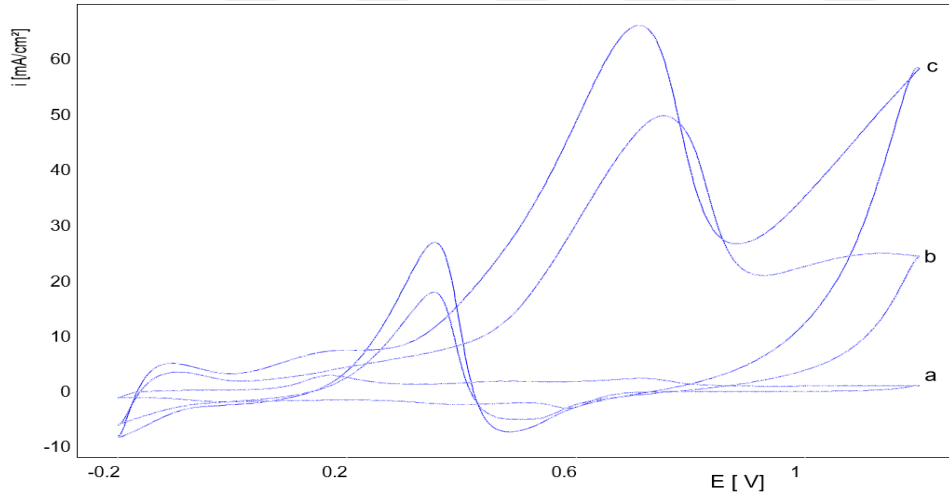
Şekil 7.9 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-CNT/Pt (b) PANI/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken (c) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken.

Anilinin yapısında bulunan benzen halkasındaki aromatik π elektronları, CNT’nin yüzeyinde bulunan konjuge π elektronları ile etkileşime girerek Van Der Waals interaksiyonlarını oluşturur [140]. Genel olarak karbon nanotüp yapılarını kendi aralarında oluşan Van Der Waals kuvvetlerinden dolayı polimerler içerisinde disperse etmek ve düzenlemek zordur. PANI’nin CNT’ler ile etkileşimleri CNT’nün yapısal özelliklerine göre değişiklik göstermektedir.

Fonksiyonlanmamış CNT’ler elektron açısından zengin yapılar olduğundan dolayı diğer elektron açısından zengin olan moleküller ile π - π etkileşimleri, CH- donörü

olan moleküllerle ise CH- π etkileşimlerine girerler. Anilin ve CNT arasında yük transfer kompleksi oluşarak, Anilin'den CNT'e elektron transferi gerçekleşir. Teoride bakıldığında düzlemsel olmayan yapısından dolayı, PANI-CNT yapısı arasında güçlü etkileşimler kurulamaz gibi görünse de elde edilen kompozit yapılardan iyi sonuçlar alınmıştır [45,174].

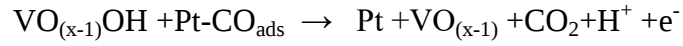
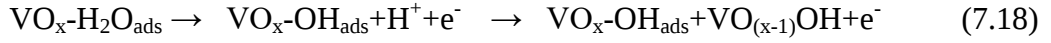
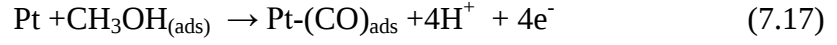
Kompozit yüzeye CNT eklenmesiyle elektrot yüzeyi ve polimer film arasında elektriksel dağılımın arttığı düşünülmektedir. Karbon yapının yüzey ve film arasında bir mekik görevi görmesinin yanı sıra metal nano katalizörler için etkileyici bir destek malzemesi görevi yaptığı ve zehirleyici türlerin adsorpsiyonunu azalttığı düşünülmektedir. Bu durum akım yoğunluklarında artışlara sebep olmaktadır. CNT aynı zamanda Pt yüzeyinde MeOH elektrooksidasyonu sırasında açığa çıkan HCOOH ve HCHO gibi yan ürünlerin yüzey üzerinde okside olmalarına imkan vermektedir. Yine eş katalizörlü yüzeyler bu çalışmaya da uygulanmış, eş katalizör olarak önceki çalışmada olduğu gibi önce Ru kullanılmıştır. Elde edilen voltammogram Şekil 7.10'dadır.



Şekil 7.10 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-CNT/Pt-Ru (b) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken (c) PANI-CNT/Pt-Ru ortamda $C_{MeOH} =0,5M$ varken.

Bu aşamada yeni kullanılan metal nano katalizörlerden ilki V'dur. V'un oksit türlerinin güçlü yükseltgen yapısından dolayı, özellikle V(IV) ve V(III) redoks çifti, yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmalarda kullanılmaktadır. Pt-Ru ikilisinin bifonksiyonel yapısına benzer olarak Pt-V ikili etkileşiminin de akım yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür. Bunun sebebi, V'un oksijen içeren türlere karşı olan afinitesi, yeterli miktarda OH türünü sisteme çekerek düşük potansiyellerde CO

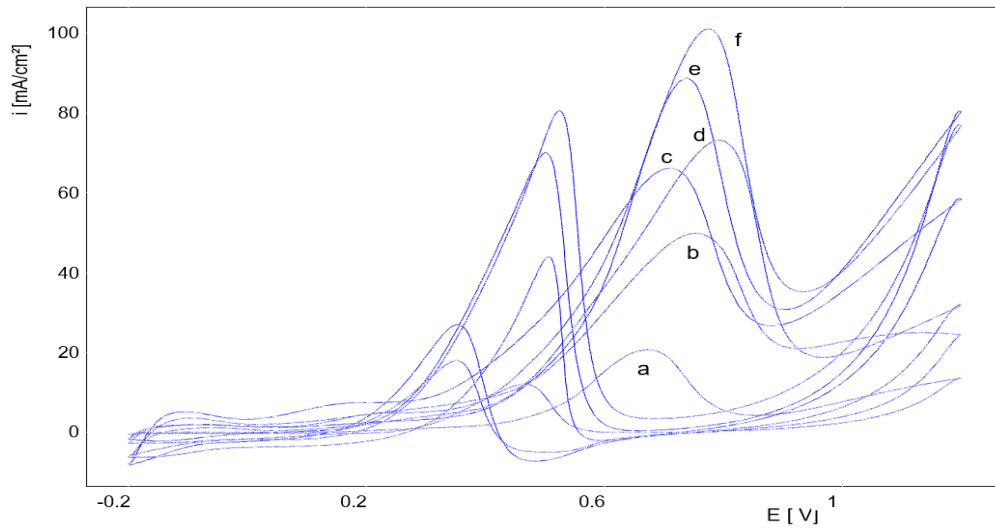
oksidasyonunu arttırmakta böylece OH⁻ türleri Pt aktif bölgelerine adsorblanmış olan zehirleyici CO_{ads} türünü sistemden uzaklaştırmaktadır [146,151,175]. Ön görülen reaksiyon mekanizması şöyle özetlenebilir:



Ve/veya

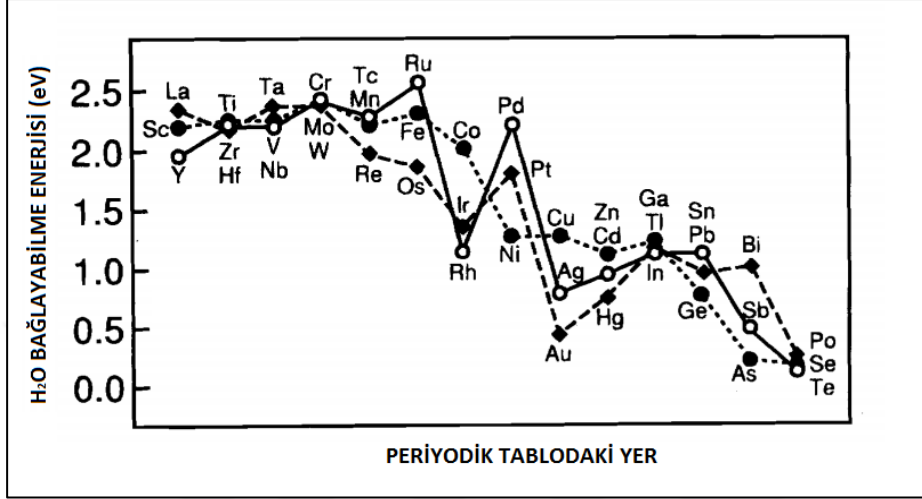
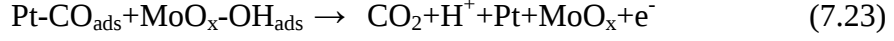
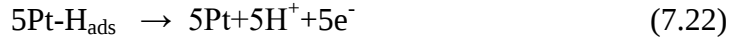
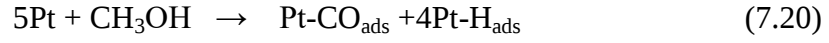


Böylece akım yoğunluğu ve potansiyel değerlerinde öncüllerinden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. V'un sistem üzerinde yaptığı pozitif etki Şekil 7.11(f) ve Çizelge 7.2'den görülmektedir.

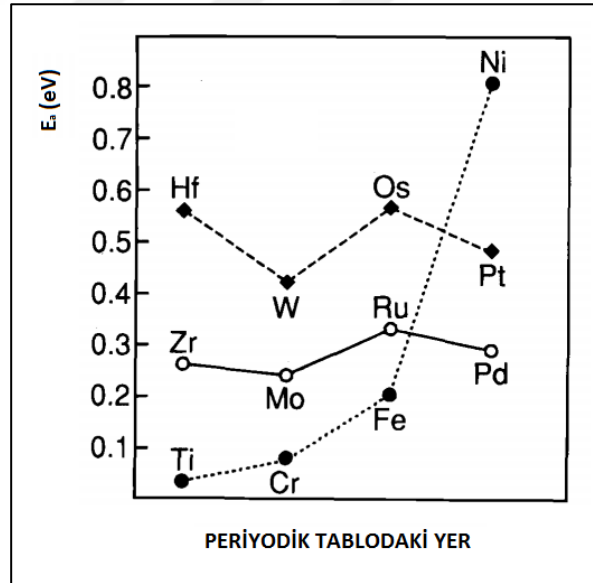


Şekil 7.11 : T⁰C=25⁰C, v= 50mV/s, C_{HClO₄}=0,5M, C_{MeOH}=0,5M (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI/Pt (b) PANI-CNT/Pt (c) PANI-CNT/Pt-Ru (d) PANI-CNT/Pt-Ru-Pd (e) PANI-CNT/Pt-Ru-Mo (f) PANI-CNT/Pt-Ru-V yüzeylerinde alınan voltammogramlar.

Yeni kullanılan metal nano katalizörlerden bir diğeri ise Mo'dir. Mo ile ilgili literatürde fazla yayın bulunmamasına karşın Anderson ve ark. yaptığı teorik kuantum kimyası hesaplamalı çalışmalarında öne sürdükleri üzere Mo'in temel görevinin, su bağlanması ve OH'bağlarının kırılması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek sistem üzerinde pozitif bir etki yarattığı düşünülmektedir [176,179]. Şekil 7.12 ve 7.13'de ilgili enerji değişimlerine ait grafikler görülmektedir. Ön görülen reaksiyon mekanizması ise şöyle özetlenebilir [180]:



Şekil 7.12 : Metal Atomlarına ait hesaplanmış su bağlama enerjileri [179].



Şekil 7.13 : OH bağı kırılmasına ait aktivasyon enerjileri [179].

Pourbaix diyagramları incelendiğinde Mo'nun Mo(III) ve Mo(IV) değerliklerine yükseltgenmesinin olası olduğu görülmektedir. pH değerine bağlı olarak sistemde metal korozyonun gerçekleşebileceği ve Mo'nun yükseltgenmesinden sonra katalizör yapılarının değişebileceği bahsedilmektedir. Bazı çalışmalarda ise bu durumun

katalizörlerin yüzeyinde yüksek porozite oluşumuna sebep olacağı, böylece katalitik reaksiyonda akım yoğunluğunu arttırabileceğinden söz edilmektedir[181-186]. İlgili voltammogramlar ve değerler Şekil 7.11(e) ve Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 : Farklı yüzey kaplamalarının 25⁰C’de, 50mV/s tarama hızında -200 +1200 mV tarama aralığında 0,5M MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.

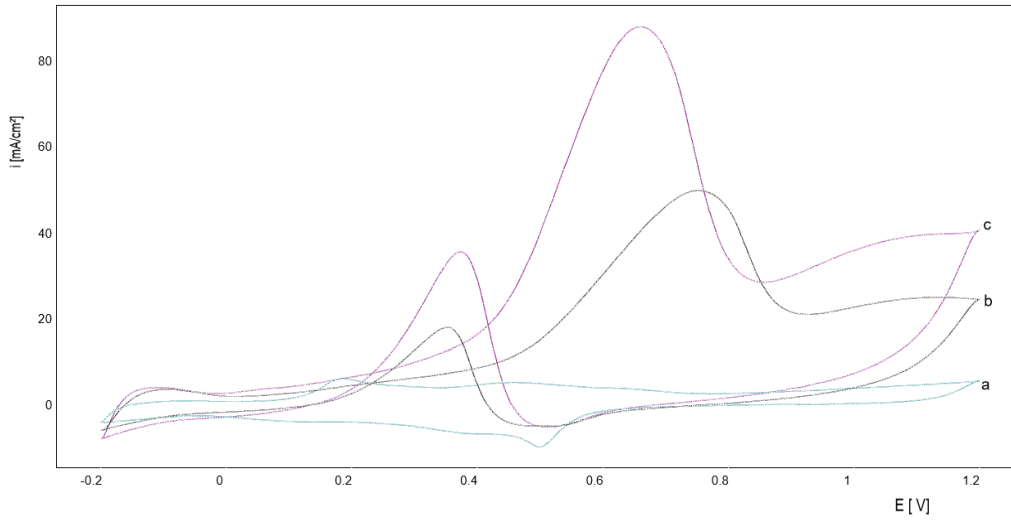
Sistem	i_A (mA/cm ²)	i_K (mA/cm ²)	E_A	E_K
PANI-CNT/Pt	49,8	18,0	0,80	0,43
PANI-CNT/Pt-Ru	66,3	23,1	0,69	0,34
PANI-CNT/Pt-Ru-Pd	73,2	44,0	0,80	0,51
PANI-CNT/Pt-Ru-Mo	88,6	70,1	0,73	0,50
PANI-CNT/Pt-Ru-V	100,9	80,6	0,78	0,52

CNT çalışmaları tamamlandıktan, fCNT kullanımı üzerine olan optimizasyonlara başlanmıştır.

7.5 PANI-fCNT Film Elektrotlar

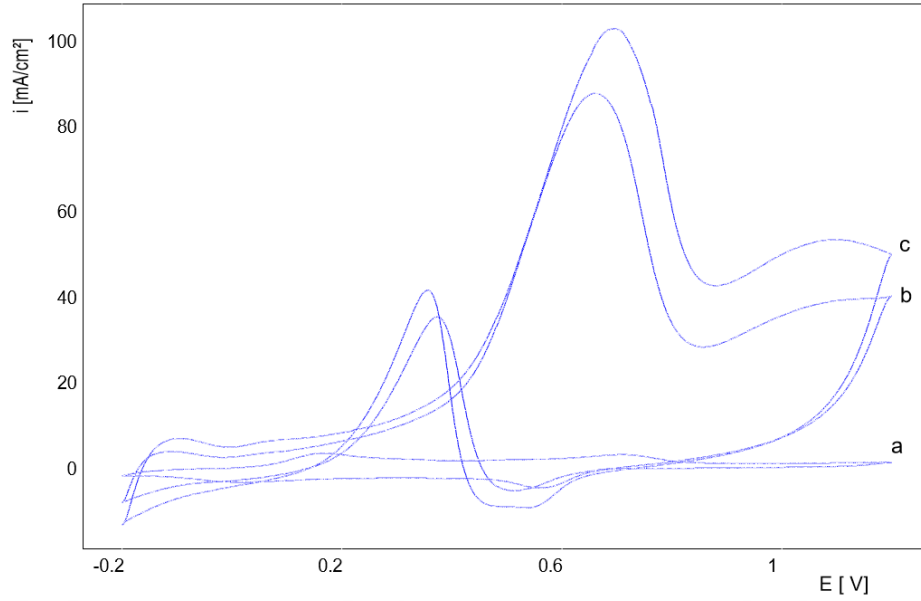
Yine kompozit sistemlerde kullanılan karbon bazlı destek malzemelerinden bir diğeri fCNT’dir. Çalışmaların başlangıcında kaplamada kullanılacak miktar için CNT için belirlenen optimum değerlerler kullanılmış fakat fonksiyonlama işlemi maliyeti arttıracığından ve aynı zamanda fCNT’nin yapısında bulunan –COOH grubunun sudaki çözünürlüğü arttıracığından dolayı kaplama sırasında kullanılacak olan miktarda azaltmaya gidilmiştir. Yapılan analizler sırasında fCNT, CNT miktarının kütlece yarısı kadar kullanıldığı halde akım yoğunluklarında büyük bir artış gösterildiğinden dolayı 0,025 mg olarak kullanılmıştır.

Şekil 7.14’de PANI- fCNT/metal nano katalizör depolanmış yüzeylerin birlikte çizilmiş voltammogramlarına bakıldığında hem akım yoğunluklarında hem de potansiyel değerlerinde değişimler olduğu görülmektedir.



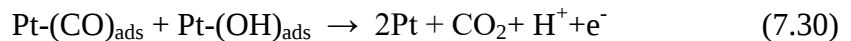
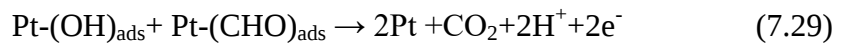
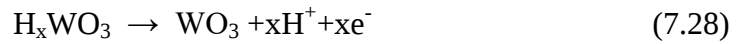
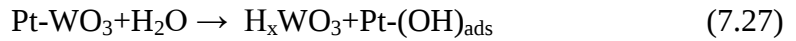
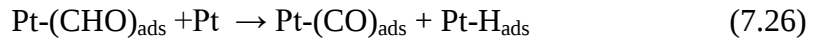
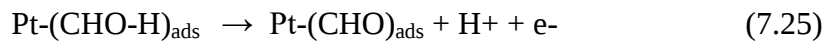
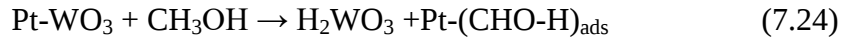
Şekil 7.14 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-*f*CNT/Pt (b) PANI-CNT/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken (c) PANI-*f*CNT/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken.

*f*CNT'lü kompozit yüzeylerden elde edilen akım yoğunlukları, CNT'lü sistemlere oranla daha yüksektir. Bunun sebebi *f*CNT'de fonksiyonel grup olarak $-COOH$ 'in bulunmasıdır. Bu grup PANI çözeltisi içerisinde karbon yapının daha homojen çözünmesini sağlamıştır. Kaplama sırasında da bu homojen yapı yüzeyde oluşan 3 boyutlu matriks içerisinde de devam etmiş ve elektriksel alanı düzenleyerek oksidasyonun verimini arttırmıştır. *f*CNT yapısının nano metal katalizör depolanması sırasında nükleasyon oluşumu üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu görülmüştür. PANI ile bir araya gelen *f*CNT ceket içerisinde fiber benzeri bir yapı oluşturarak yüksek elektronik ve iyonik kondüktivitenin yanı sıra hidrofilik özellikler, yüzey alanı ve porozite gibi özelliklerde de artış sağlamıştır. *f*CNT aynı zamanda PANI yapısı içerisinde bulunan N atomunun Pt ve Ru katalizörü üzerindeki olası şelatlandırıcı etkisini de stabilize eder. Şekil 7.15'de PANI-*f*CNT/Pt-Ru sistemine ait voltammogramlar görülmektedir.



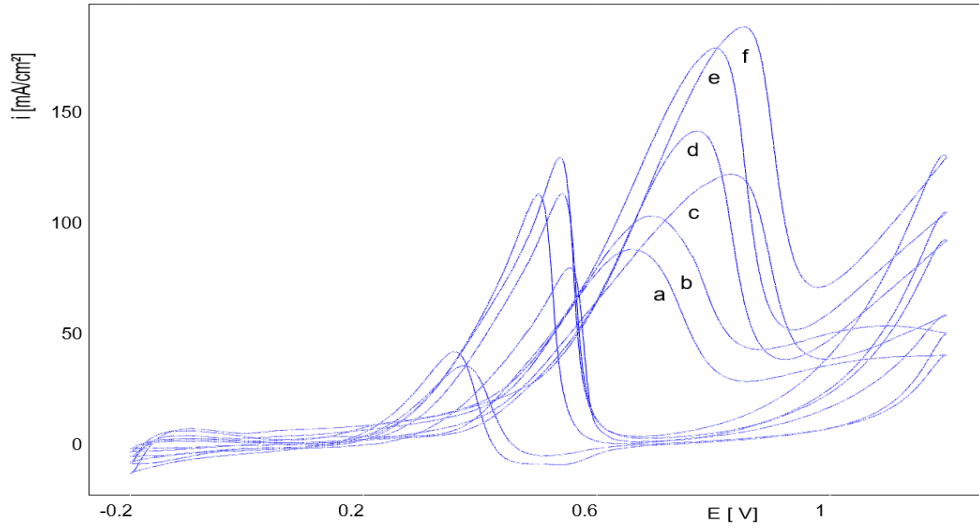
Şekil 7.15 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-*f*CNT/Pt-Ru (b) PANI-*f*CNT/Pt ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken (c) PANI-*f*CNT/Pt-Ru ortamda $C_{MeOH}=0,5M$ varken.

Bu basamakta önceki üçlü metal nano katalizörler kombinasyonlara ek olarak W nano metal katalizörü ile deneyler yapılmıştır. Literatürde bahsedildiği üzere W, MeOH elektrooksidasyonu sırasında açığa çıkan organik yan ürünlerin zehirleyici etkisine karşı sistemin dayanıklılığını arttırmaktadır. W, hidrojenin anodik oksidasyonu için bir aracı görevi görerek reaksiyon sistemi için alternatif bir yol ortaya çıkarmaktadır [187-193]. Ön görülen reaksiyon mekanizması şu şekildedir:



Sisteme W eklenmesi ile ortaya çıkan en büyük fark, Ru'lu sistemlerde CO oksidasyonu yüksek anodik potansiyellerde gerçekleşirken W'li ortamlarda ise SHE'a göre 0mV'da gerçekleşir. Bu durum WO_3 yüzeyine adsorblanmış OH^- türlerinin düşük potansiyellerde bile CO_{ads} ile reaksiyona girebileceğini göstermektedir [187].

Bahsi geçen durumun yanı sıra W'ın sistem üzerinde yarattığı pozitif etkinin katalizörün fiziksel yüzey alanını arttırdığından kaynaklandığı da öne sürülmektedir(Şekil 7.16 (f))[187-193].



Şekil 7.16 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $C_{MeOH}=0,5M$ (-200)(+1200) mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt (b) PANI-fCNT/Pt-Ru (c) PANI-fCNT/Pt-Ru-Pd (d) PANI-fCNT/Pt-Ru-Mo (e) PANI-fCNT/Pt-Ru-V (f) PANI-fCNT/Pt-Ru-W yüzeylerinde alınan voltammogramlar.

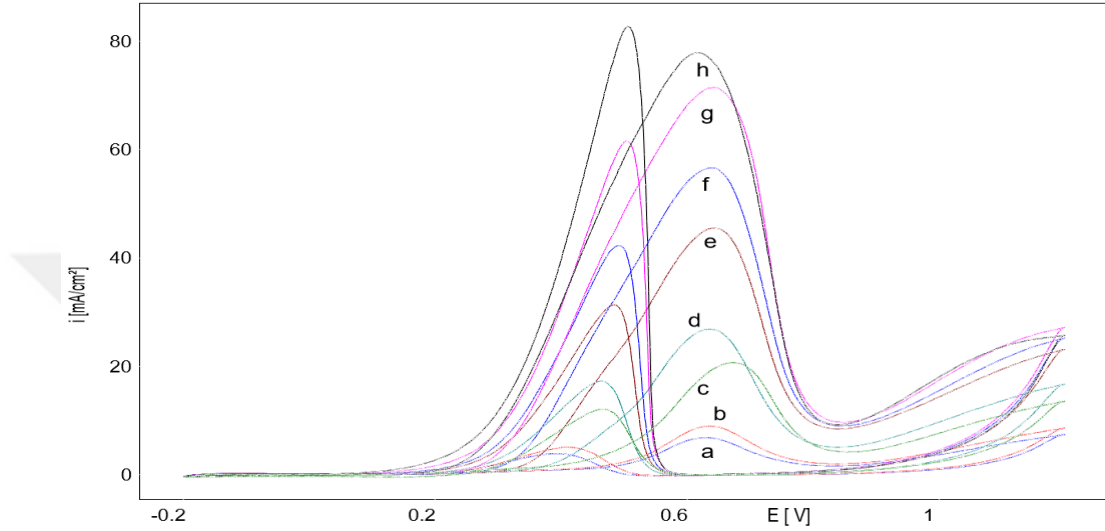
Çizelge 7.3 : Farklı yüzey kaplamalarının 25^0C 'de, $50mV/s$ tarama hızında -200 +1200 mV tarama aralığında 0,5M MeOH konsantrasyonunda ölçülmüş akım yoğunlukları değerleri.

Sistem	i_A (mA/cm ²)	i_K (mA/cm ²)	E_A	E_K
PANI-fCNT/Pt	87,8	35,5	0,66	0,37
PANI-fCNT/Pt-Ru	103,0	42,0	0,69	0,35
PANI-fCNT/Pt-Ru-Pd	121,9	79,9	0,83	0,55
PANI-fCNT/Pt-Ru-Mo	141,2	112,8	0,77	0,54
PANI-fCNT/Pt-Ru-V	178,6	112,9	0,80	0,50
PANI-fCNT/Pt-Ru-W	188,2	129,2	0,85	0,54

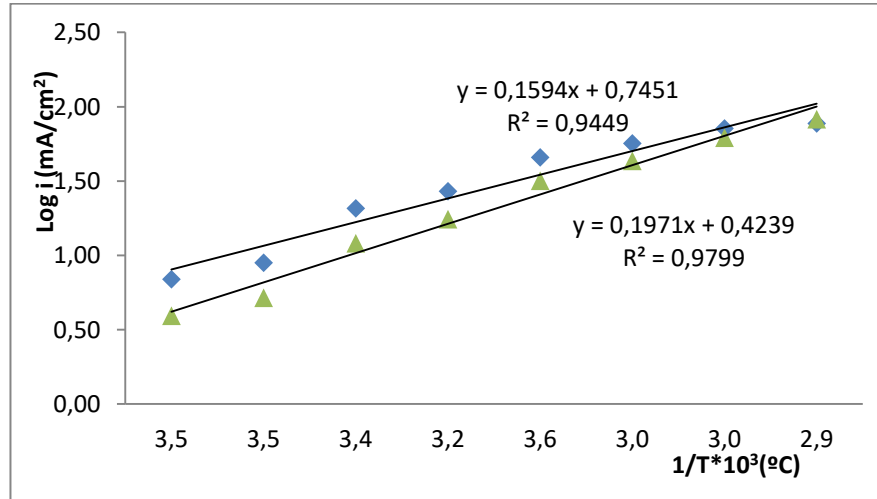
7.6 Pamı Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi

7.6.1 Pt Nano Parçacık Depolanması ile Elde Edilen Yüzey Üzerindeki Kinetik Çalışmalar

7.6.1.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.17 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.18 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş $\text{Log } i$ değerlerine ait grafik.

Şekil 7.18'de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır:

$$\text{Doğrunun eğimi} = \frac{-\Delta H_R}{2.303 \times 8.314} \quad (7.31)$$

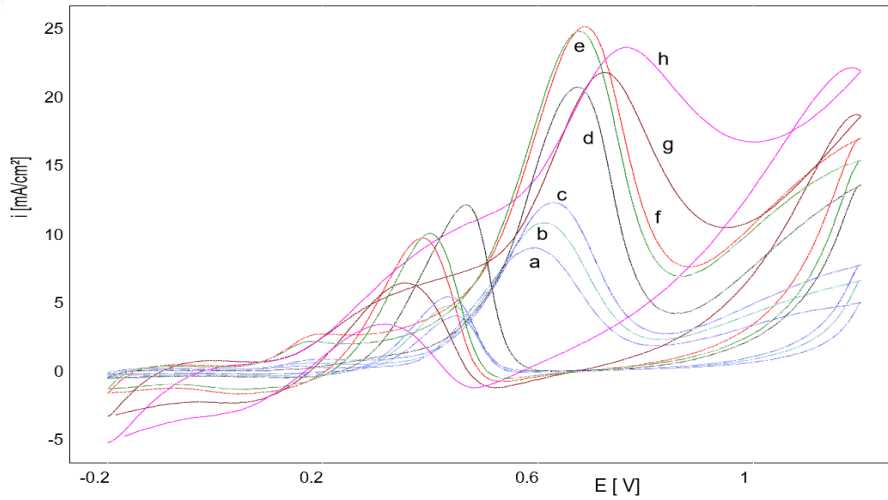
Bu formüldeki değerler yerine koyulup ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{R\text{anodik}} = -3,05 \text{ kcal/mol}$$

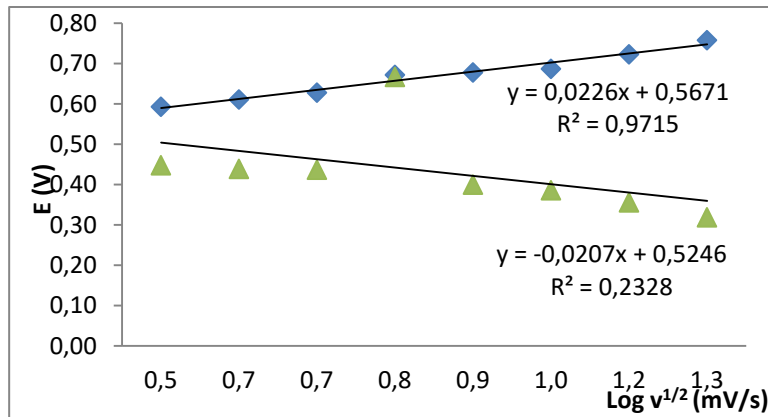
$$\Delta H_{R\text{katodik}} = -3,77 \text{ kcal/mol}$$

Daha düşük akım yoğunluğu veren katodik reaksiyon için daha yüksek bir ısı açığa çıkışı (daha yüksek bir ΔH_R değeri) gözlemlenmiştir bu durum katodik reaksiyonun anodik reaksiyondan daha ekzotermik olduğunu göstermektedir.

7.6.1.2 Hıza(v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi

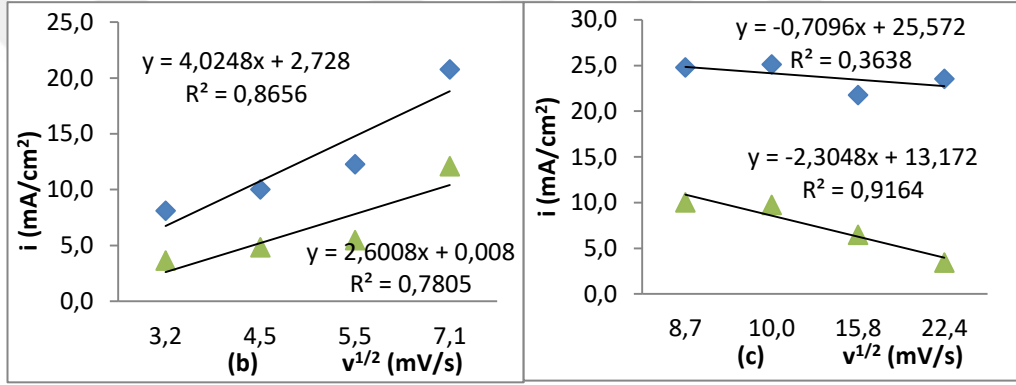
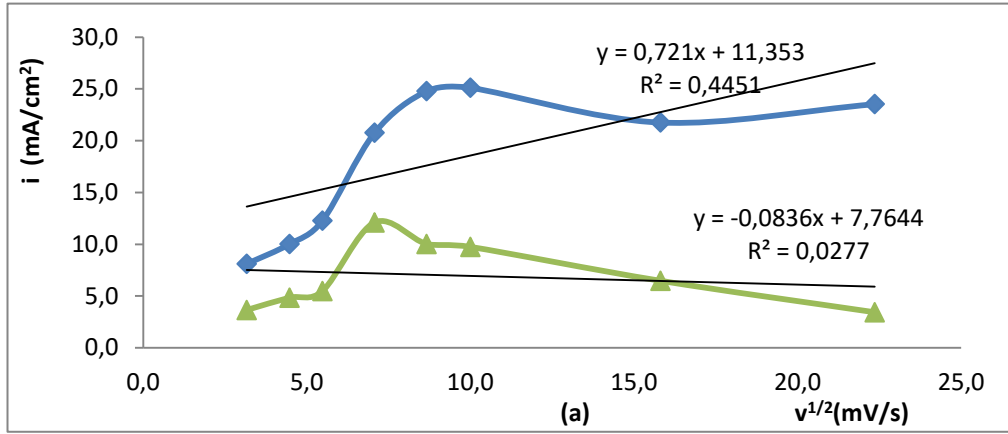


Şekil 7.19 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s (b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.

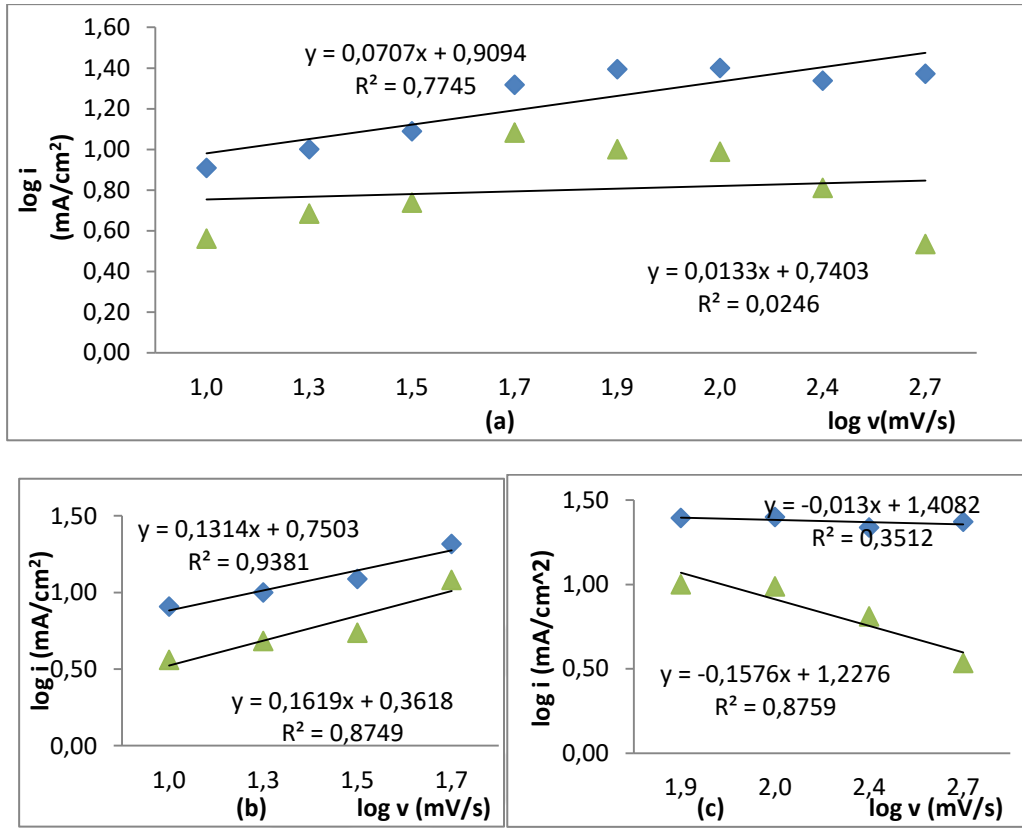


Şekil 7.20 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik

potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



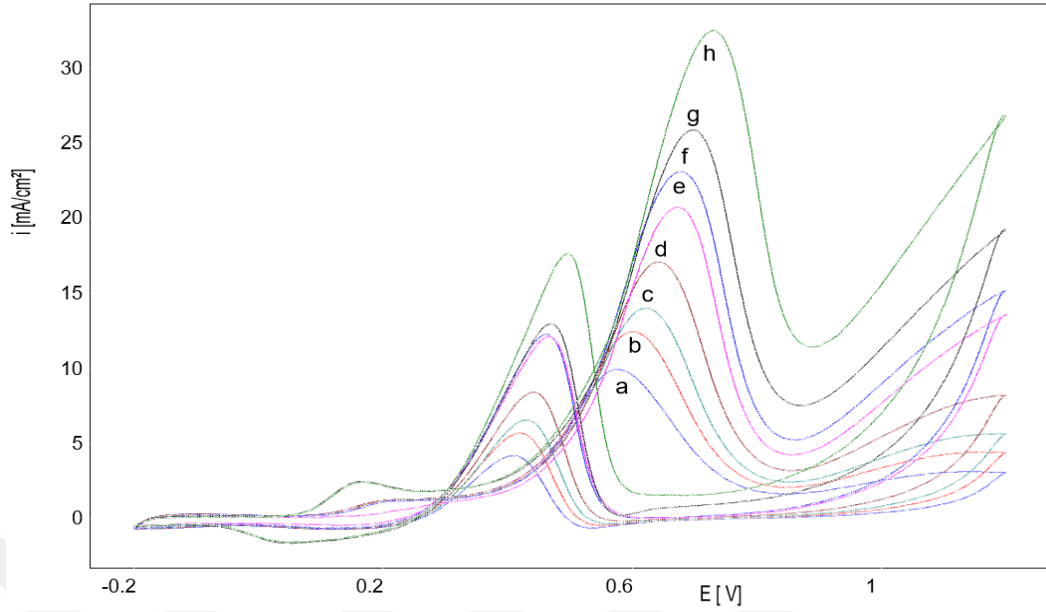
Şekil 7.21 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafikler a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



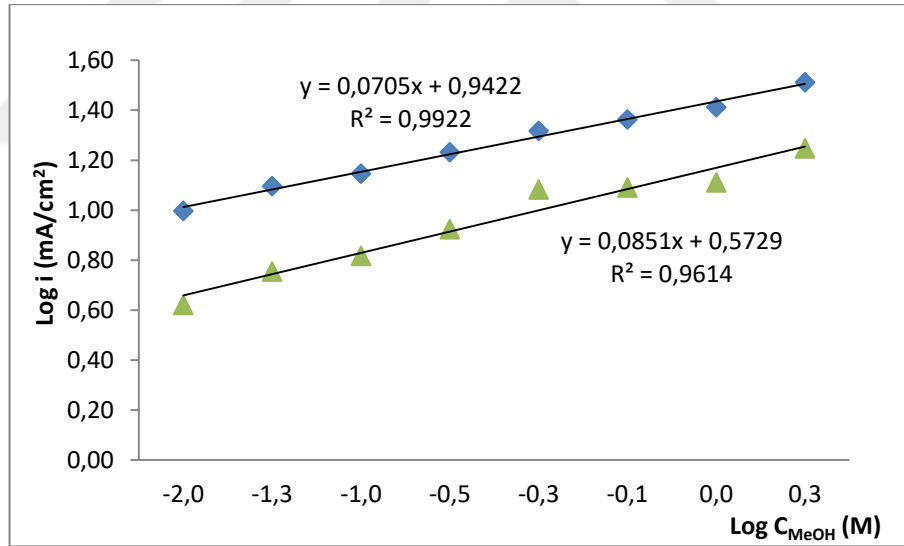
Şekil 7.22 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızların bir arada bulunduğu b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,071 iken katodik tarama için 0,013) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda da eğim değerleri düşük kalmış ve 0,5'in üzerine çıkmamıştır. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında düşük hızlarda hız arttıkça oran artarken, yüksek hızlarda hız arttıkça bu oran azalmaktadır; grafik belirli bir noktada limit değere ulaştıktan sonra azalan trende doğru geçiş yapmıştır. Potansiyel değerlerine bakıldığında ise anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_K/v^{1/2}$ oranı tarama hızı arttıkça azalmaktadır. Tarama hızındaki artışla beraber özellikle anodik piki daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır.

7.6.1.3 Metanol konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



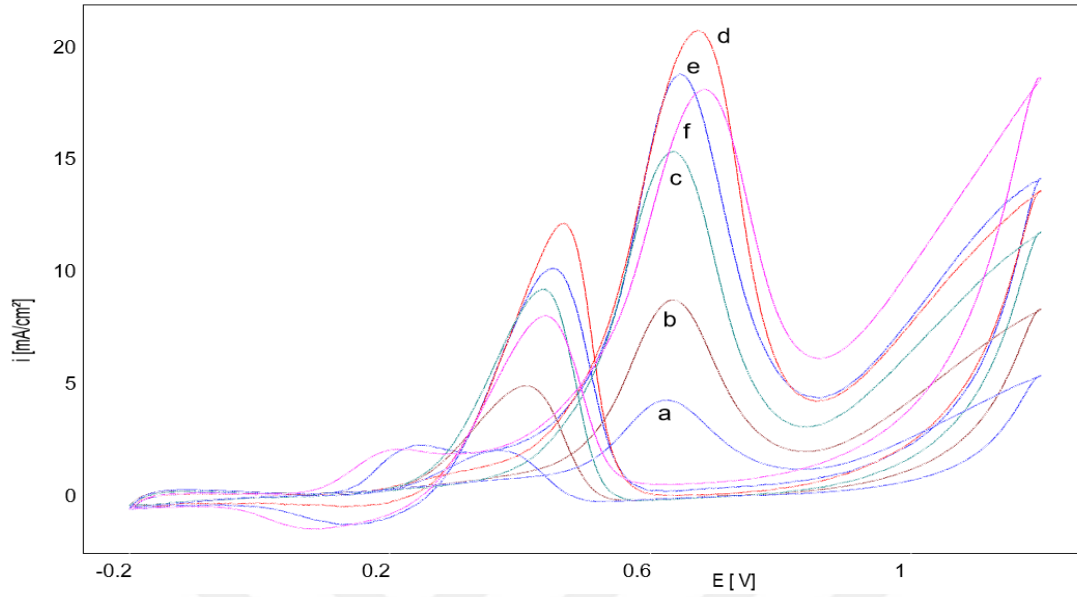
Şekil 7.23 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{MeOH}=0,01M$ b $C_{MeOH}=0,05M$ (c) $C_{MeOH}=0,5M$ (d) $C_{MeOH}=0,3M$ (e) $C_{MeOH}=0,5M$ (f) $C_{MeOH}=0,75M$ (g) $C_{MeOH}=1M$ (h) $C_{MeOH}=2M$ voltammogramları.



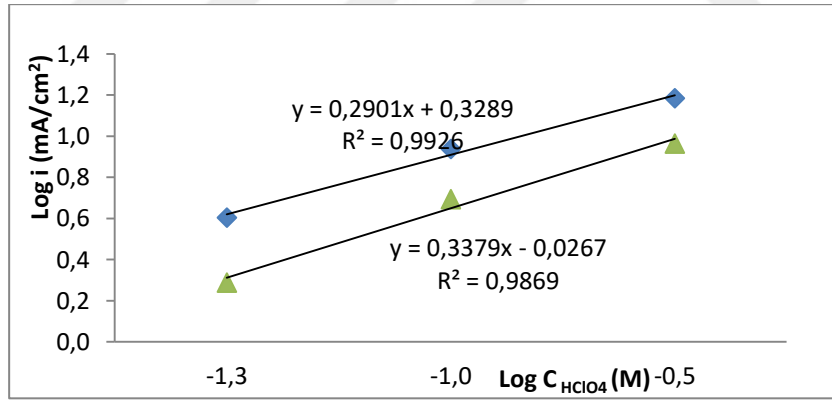
Şekil 7.24 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,07, katodik reaksiyon için 0,09 olarak bulunmuştur.

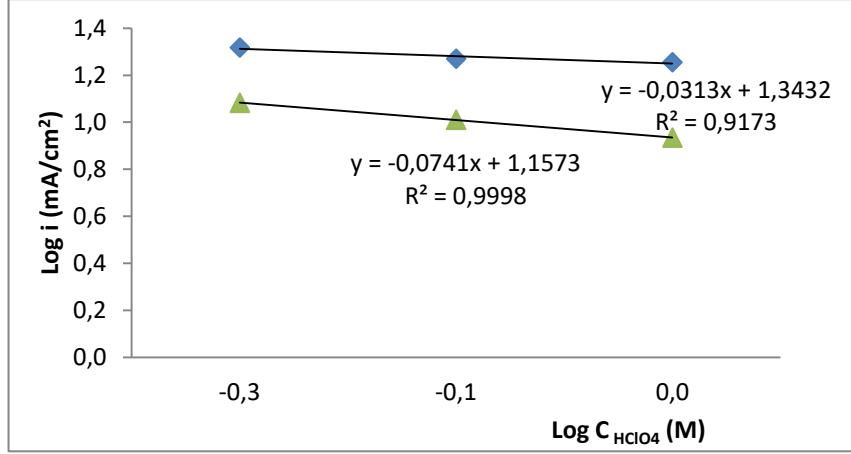
7.6.1.4 Perklorik asit konsantrasyonuna (C_{HClO_4}) bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi



Şekil 7.25 : $T=25^0C$, $v=50mV/s$ $C_{MeOH}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{HClO_4}=0,01M$ b $C_{HClO_4}=0,05M$ (c) $C_{HClO_4}=0,1M$ (d) $C_{HClO_4}=0,3M$ (e) $C_{HClO_4}=0,5M$ (f) $C_{HClO_4}=0,75M$ (g) $C_{HClO_4}=1M$ voltammogramları.



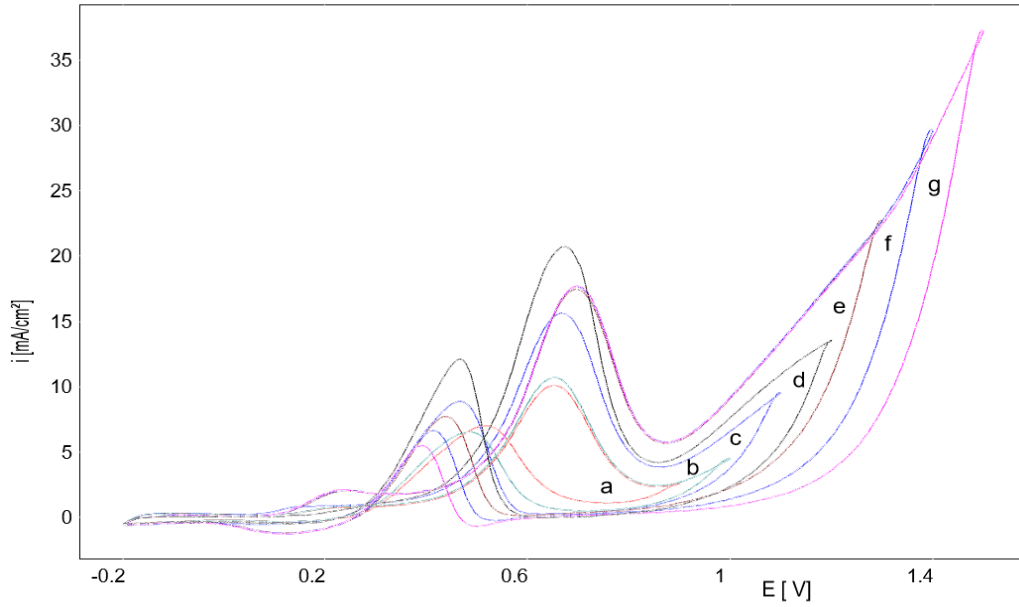
Şekil 7.26 : $T=25^0C$, $v=50mV/s$ $C_{MeOH}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{HClO_4} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



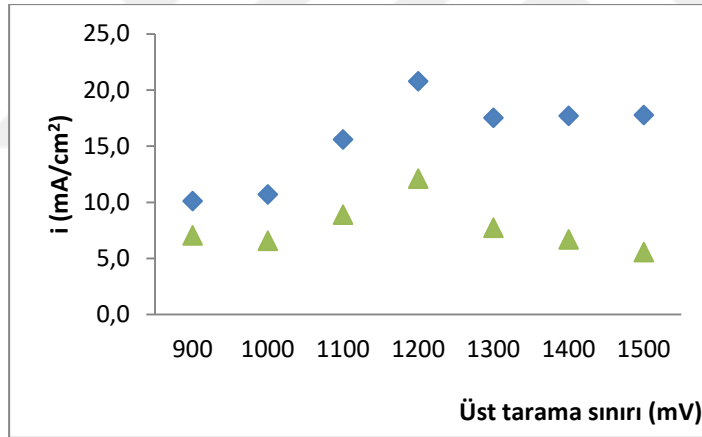
Şekil 7.27 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{HClO_4} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

M_{HClO_4} konsantrasyonunun artması akım yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu durum ortamda mevcut protonların reaksiyon üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğunu gösterir. Protonlar aktif merkezler üzerine adsorbe olup merkezlerin bloke olmasını sağlar. Bir sonraki çalışmada da görüleceği üzere negatif sınır etkisinin artması hidrojen iyonlarının açığa çıkmasına sebep olur. Çözeltide protonun varlığı da yine MeOH oksidasyonunda akım yoğunluğunu azaltmaktadır. Bu durum aynı zamanda bölüm 7.7.1.6 bölümündeki alt tarama sınırı değerleri ile de paralellik göstermektedir.

7.6.1.5 Potansiyel üst tarama sınırı etkisine bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi



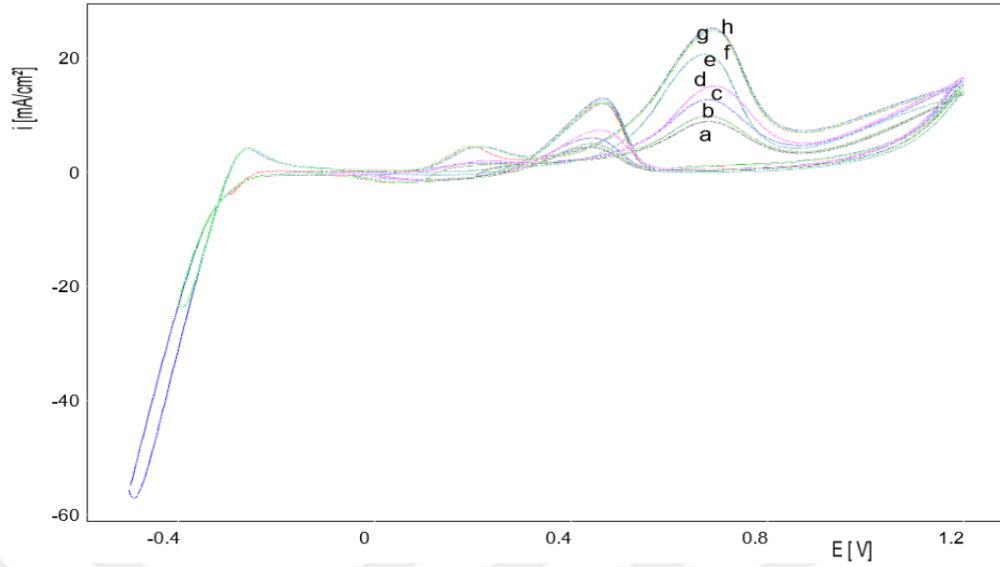
Şekil 7.28 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$ alt tarama sınırı (-200) mV üst tarama sınırı (a) 900mV (b)1000mV (c)1100mV (d)1200mV (e)1300mV (f) 1400mV (g)1500mV voltammogramları.



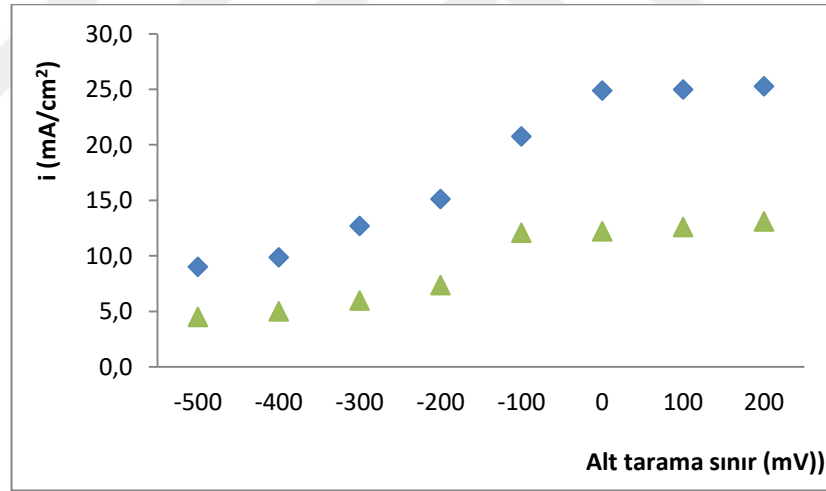
Şekil 7.29 : Farklı üst tarama sınırı değerleri için $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, alt tarama sınırı (-200)'de ölçülmüş akım yoğunlukları ve pik potansiyel değerleri.

Çalışmalar sırasında seçilem değer +1200mV'dan daha pozitif potansiyellere gidildiğinde özellikle anodik akım yoğunluğundaki artış; açığa çıkan oksijenin yüzeye adsorbe olan ara ürünlerden bazılarını oksidasyona uğratarak aktif merkezlerin serbest hale geçmesini şeklinde yorumlanabilir.

7.6.1.6 Potansiyel alt tarama sınırı etkisine bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi



Şekil 7.30 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$ üst tarama sınırı (1200) mV alt tarama sınırı (a) -500mV (b)-400mV (c)-300mV (d)-200mV (e)-100mV (f) 0mV (g)100mV (h) 200mV voltammogramları.

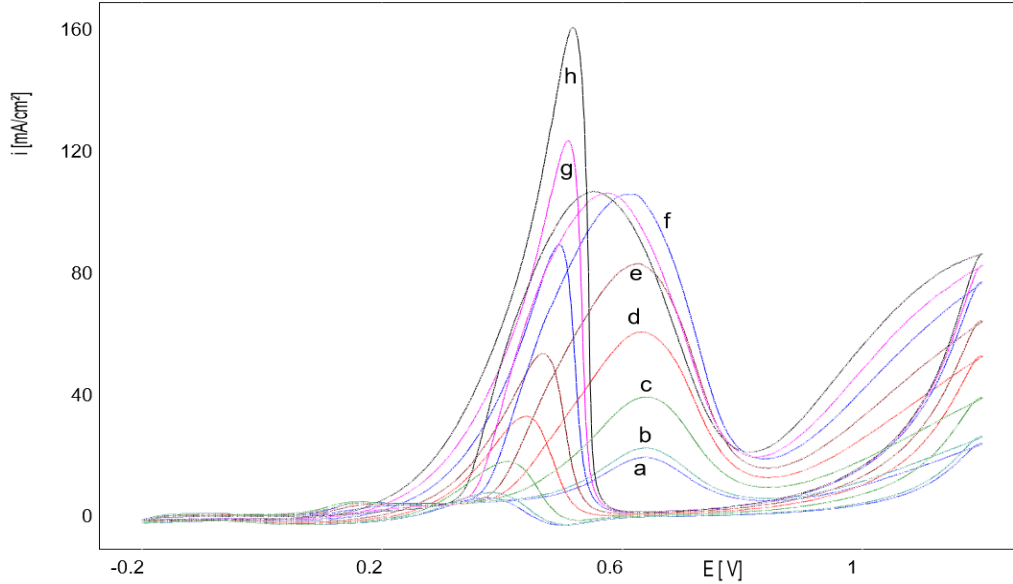


Şekil 7.31 : Farklı alt tarama sınırı değerleri için $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, üst tarama sınırı (1200)'de ölçülmüş akım yoğunlukları ve pik potansiyel değerleri.

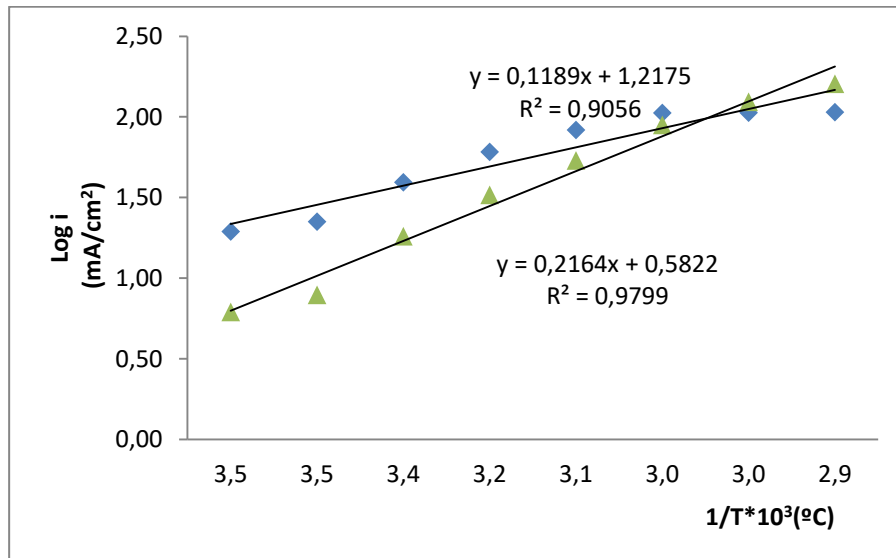
Voltammogramlardan görüleceği üzere bizim çalıştığımız -200mV en uygun negatif sınırdır daha negatife veya daha pozitifte gidildiğinde ortamda bulunan hidrojen iyonları nedeniyle akım yoğunluğunda keskin bir düşüş yaşanmaktadır.

7.6.2 PANI üzerine Pt-Ru doplaması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmaları

7.6.2.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.32 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.33 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Şekil 7.33’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup

hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

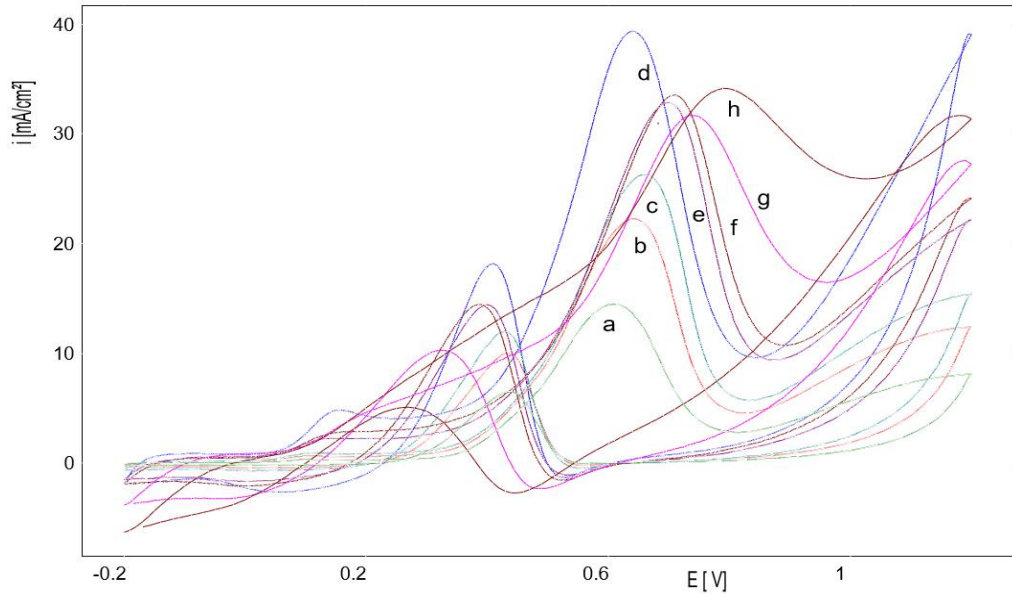
$$\Delta H_{R_{anodik}} = -2,28 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_{katodik}} = -4,14 \text{ kcal/mol}$$

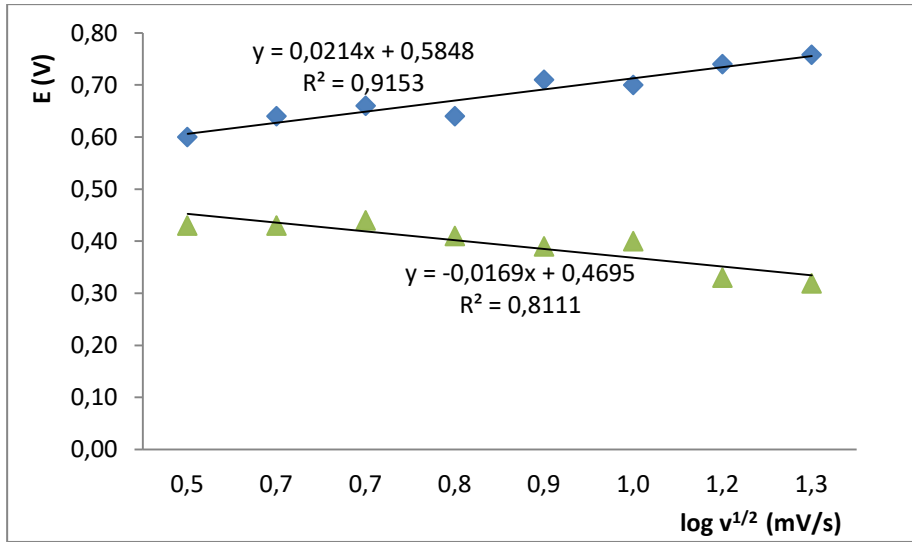
Daha düşük akım yoğunluğu veren katodik reaksiyon için daha yüksek bir ısı açığa çıkışı (daha yüksek bir ΔH_R değeri) gözlemlenmiştir bu durum katodik reaksiyonun anodik reaksiyondan daha ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Yüzeye sadece Pt depolanması yapıldığında -3,05kcal/mol ve -3,77kcal/mol olarak bulunmuştur. Pt/Ru depolanması yapıldığında ise bulunan değerler sırasıyla -2,28kcal/mol ve -4,14kcal/mol'dur. Bu sonuçlardan yola çıkılarak Pt/Ru depolanmış yüzeyde reaksiyon Pt depolanmışa göre anodik reaksiyon daha endotermikken; katodik reaksiyonun ise daha ekzotermik gerçekleştiği görülmektedir.

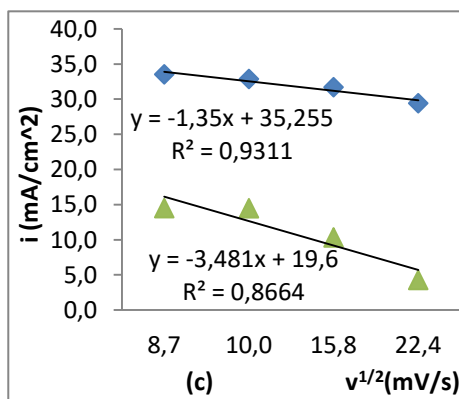
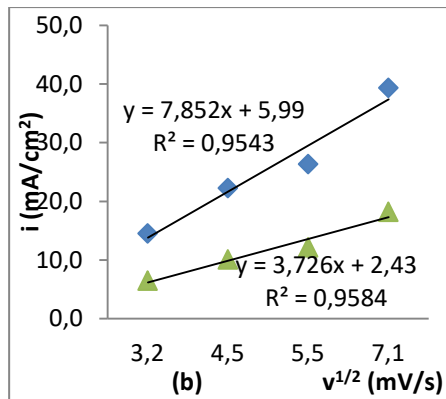
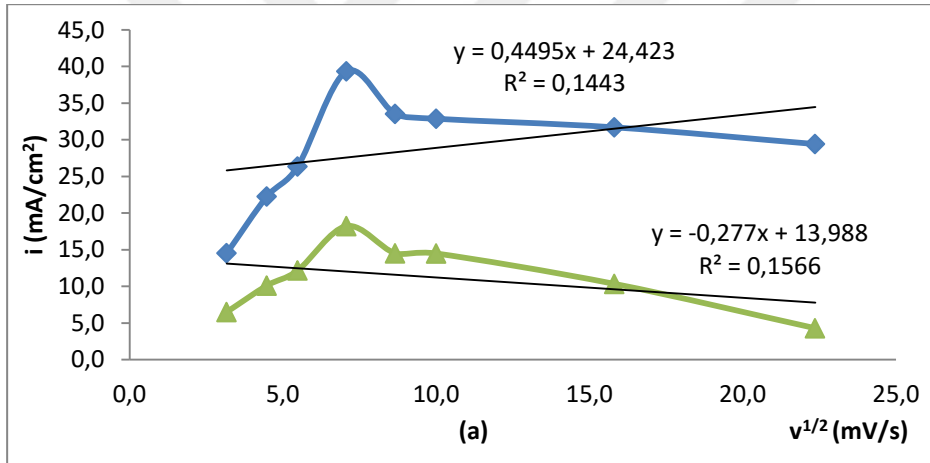
7.6.2.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



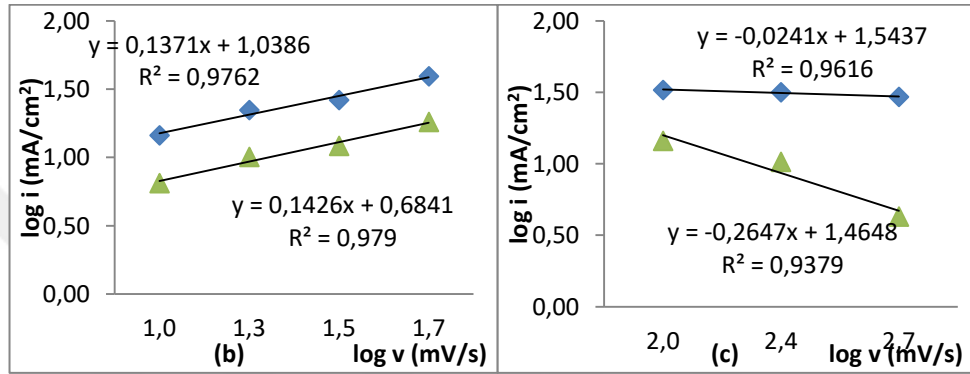
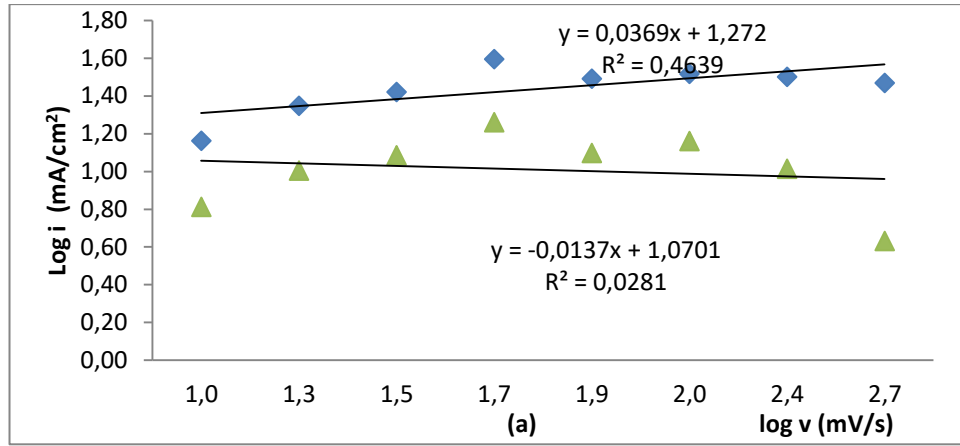
Şekil 7.34 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.35 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



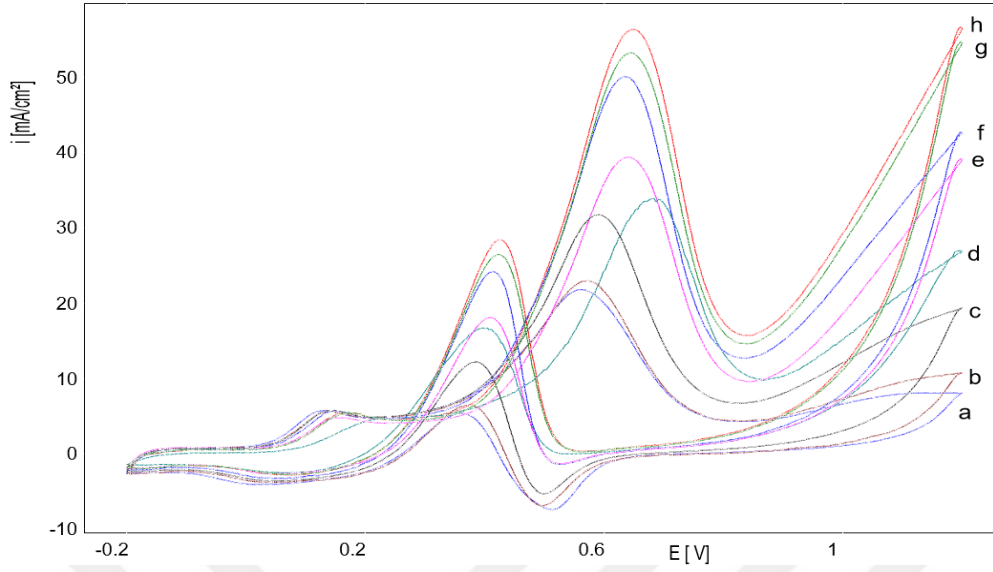
Şekil 7.36 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



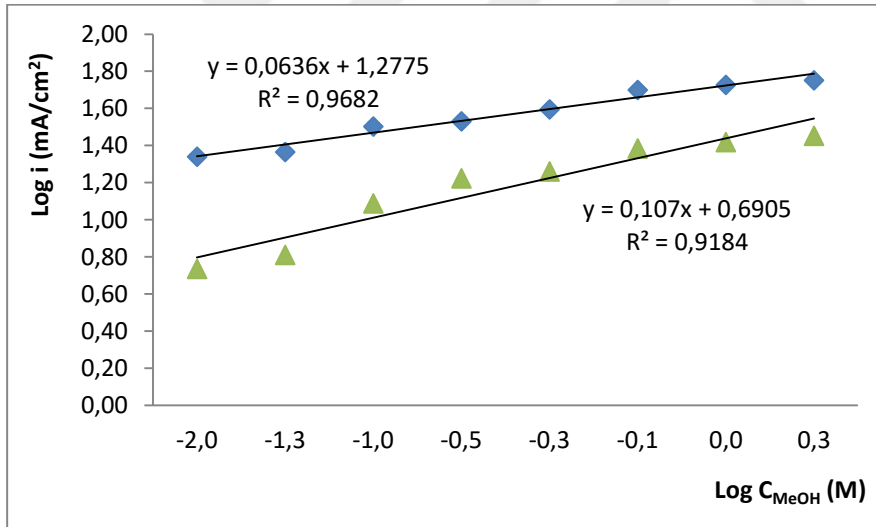
Şekil 7.37 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,037 iken katodik tarama için -0,014) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda da eğim değerleri düşük kalmış ve 0,5'in üzerine çıkmamıştır. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oran azalmıştır. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatife kaymaktadır i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_K/v^{1/2}$ oranından görüldüğü üzere tarama hızı arttıkça bu oran da azalmaktadır. Tarama hızındaki artış özellikle anodik piki daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır.

7.6.2.3 Metanol konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.38 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında
 (a) $C_{MeOH}=0,01M$ b $C_{MeOH}=0,05M$ (c) $C_{MeOH}=0,5M$ (d) $C_{MeOH}=0,3M$
 (e) $C_{MeOH}=0,5M$ (f) $C_{MeOH}=0,75M$ (g) $C_{MeOH}=1M$ (h) $C_{MeOH}=2M$
 voltammogramları.



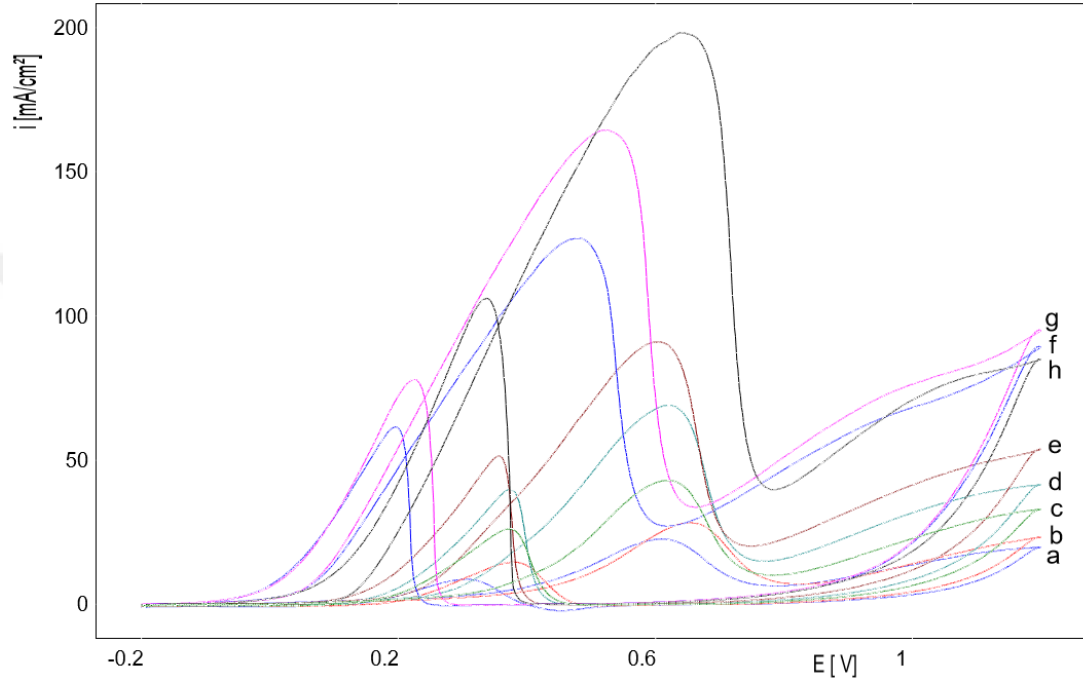
Şekil 7.39 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında
 logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik
 akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik
 değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

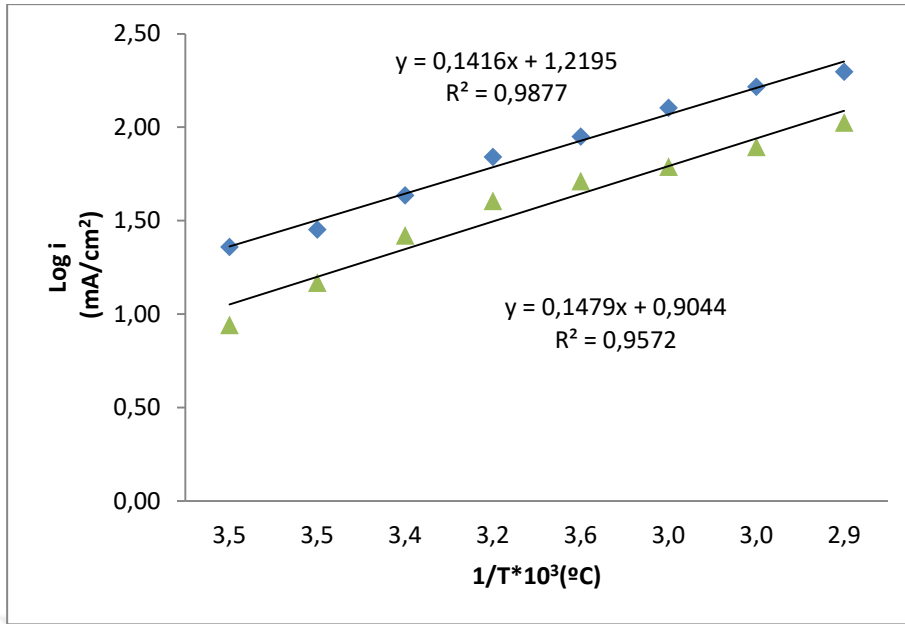
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,06 katodik reaksiyon için 0,11 olarak bulunmuştur.

7.6.3 PANI üzerine Pt-Ru-Pd depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.6.3.1 Sıcaklığa (T) bağlı akım yoğunluğu (i) değişimi



Şekil 7.40 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.41 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Şekil 7.41’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

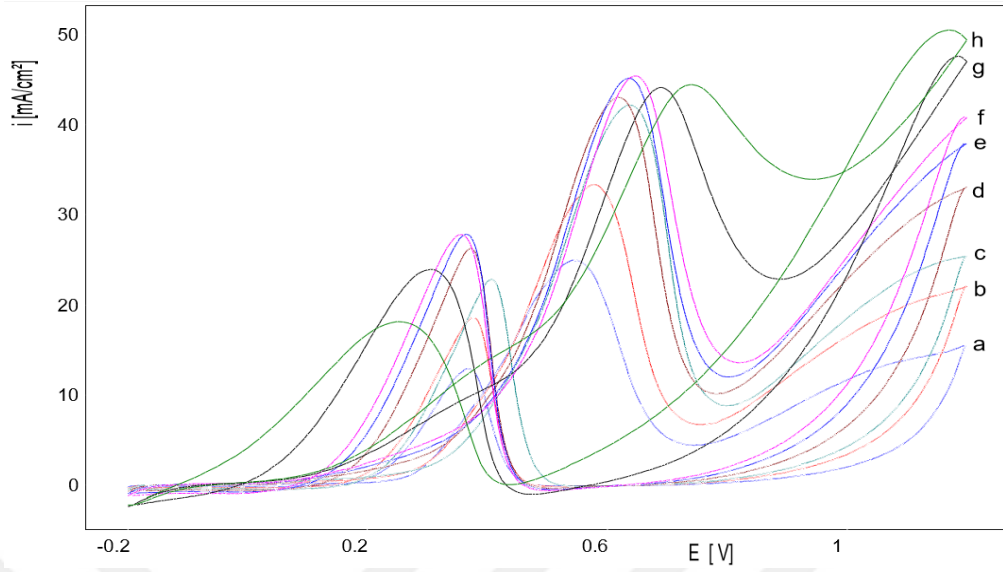
$$\Delta H_{R\text{anodik}} = -2,71 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R\text{katodik}} = -2,83 \text{ kcal/mol}$$

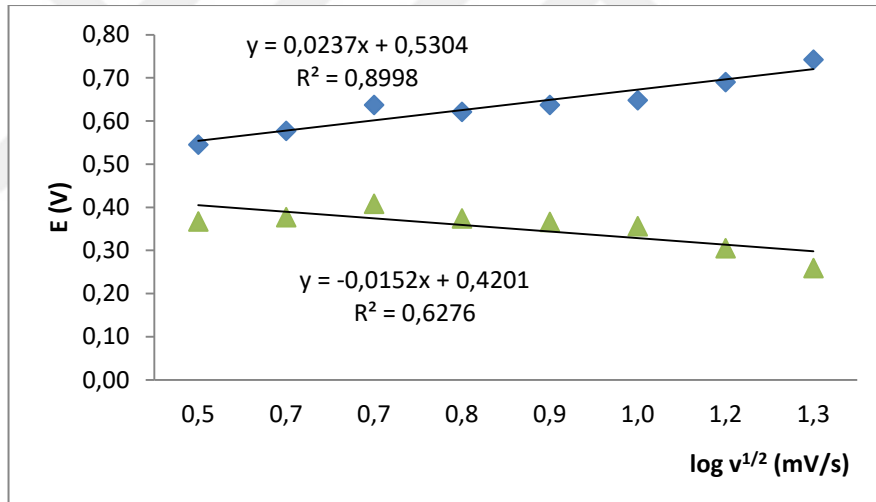
Daha düşük akım yoğunluğu veren katodik reaksiyon için daha yüksek bir ısı açığa çıkışı (daha yüksek bir ΔH_R değeri) gözlemlenmiştir bu durum katodik reaksiyonun anodik reaksiyondan daha ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Yüzeye sadece Pt depolanması yapıldığında $-3,05 \text{ kcal/mol}$ ve $-3,77 \text{ kcal/mol}$ olarak bulunmuştur. Pt/Ru depolanması yapıldığında ise bulunan değerler sırasıyla $-2,28 \text{ kcal/mol}$ ve $-4,14 \text{ kcal/mol}$ ’dur. Pt/Ru/Pd depolanmış yüzeyde sırasıyla $-2,71$ ve $-2,83$ ’tür. Bu sonuçlardan yola çıkılarak Pt/Ru/Pd depolanmış yüzeyde Pd’un etkisiyle hem anodik hem katodik reaksiyonun diğer yüzeylere göre daha endotermik bir karakteristik taşıdığını söyleyebiliriz.

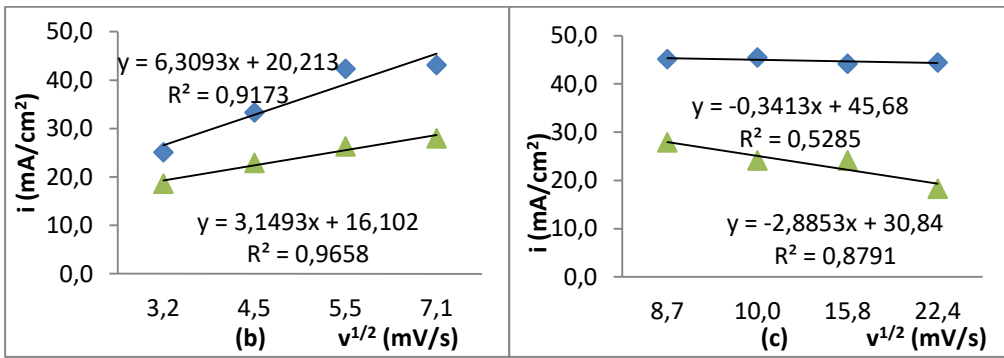
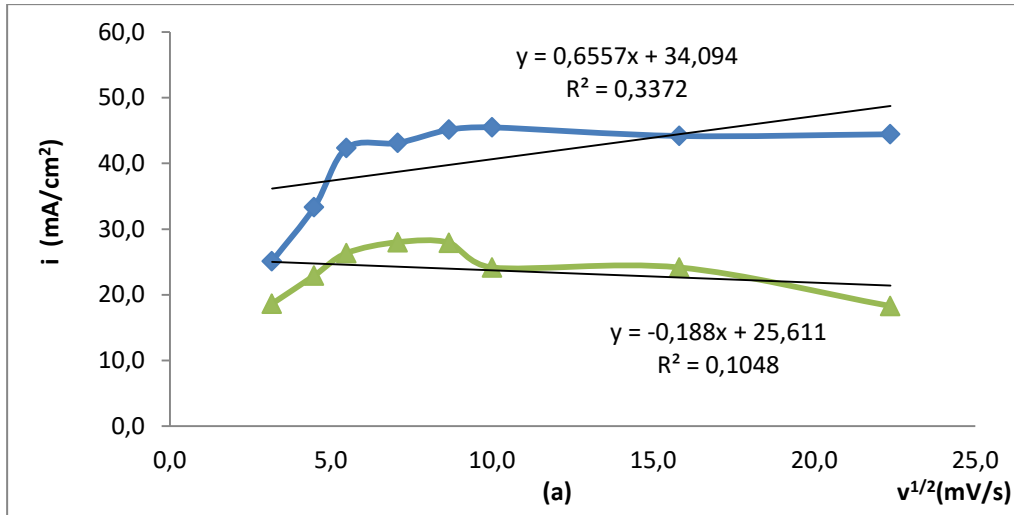
7.6.3.2 Hıza(v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



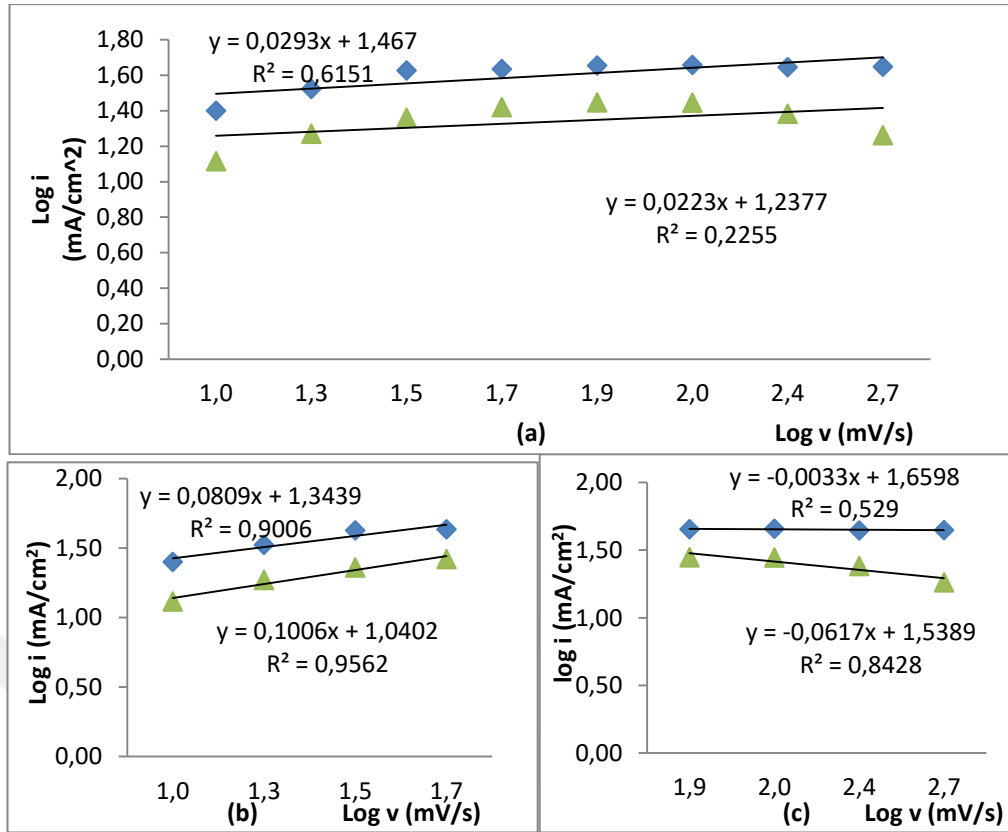
Şekil 7.42 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.43 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



Şekil 7.44 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



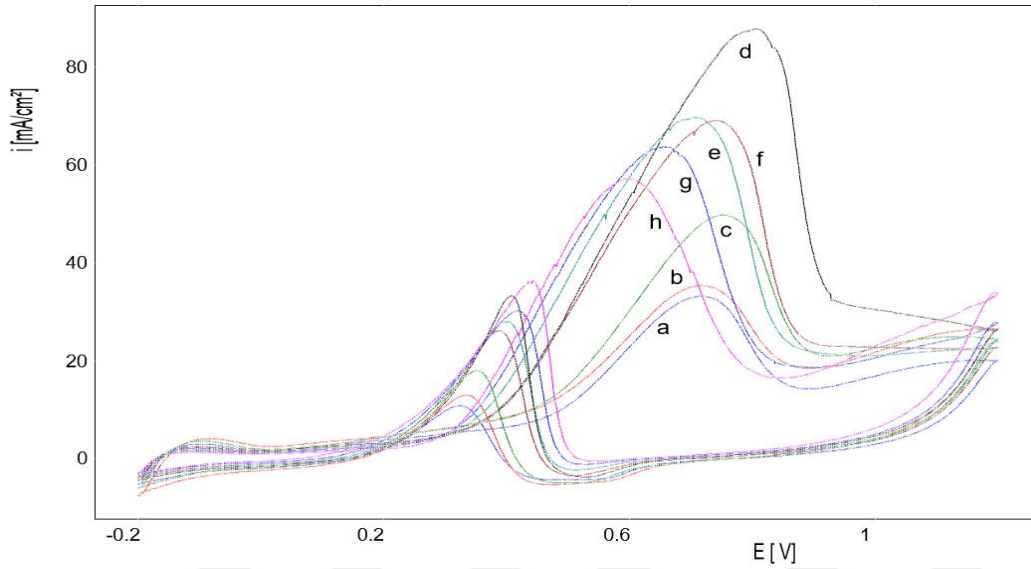
Şekil 7.45 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,029 iken katodik tarama için 0,022) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda da eğim değerleri düşük kalmış ve 0,5'in üzerine çıkmamıştır. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oran azalmıştır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde tarama hızı arttıkça bu oran azalmaktadır. Tarama hızındaki artış özellikle hem anodik piki hem de katodik piki daha pozitif potansiyellere kaydırmıştır.

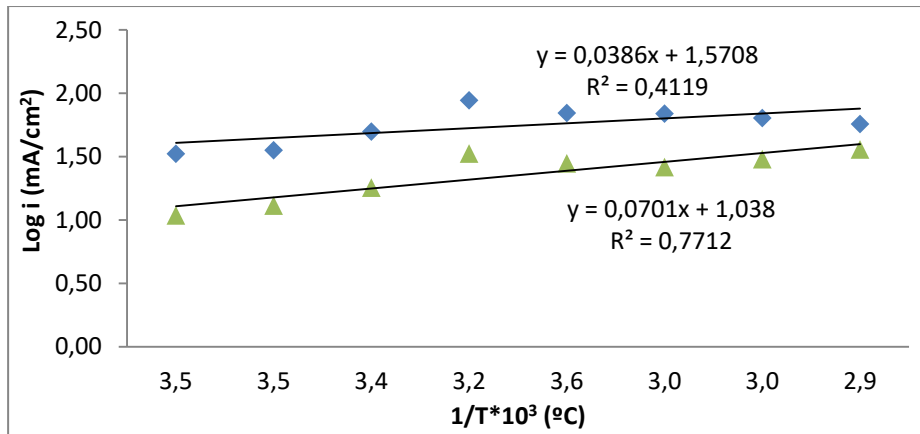
7.7 PANI-CNT Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi

7.7.1 Pt nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.7.1.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.46 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.47 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir)

Şekil 7.47’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup

hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

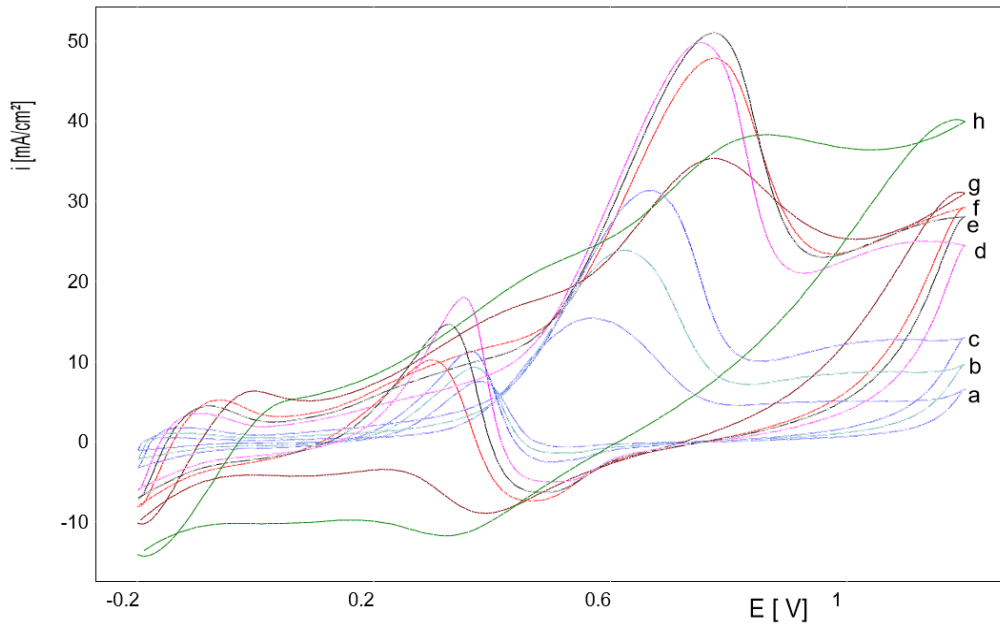
$$\Delta H_{R_{anodik}} = -0,74 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_{katodik}} = -1.34 \text{ kcal/mol}$$

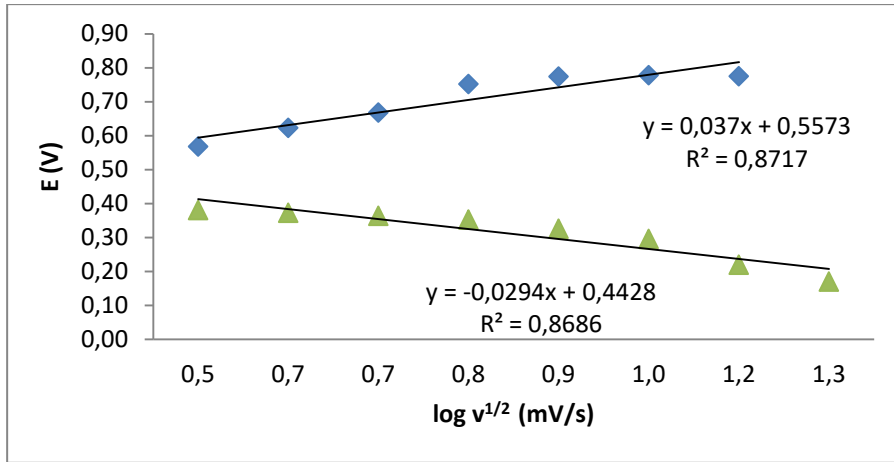
Daha düşük akım yoğunluğu veren katodik reaksiyon için daha yüksek bir ısı açığa çıkışı (daha yüksek bir ΔH_R değeri) gözlemlenmiştir bu durum katodik reaksiyonun anodik reaksiyondan daha ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Yüzeye CNT eklenmesi koşulunda sistem PANI/Pt, PANI/Pt-Ru, PANI/Pt-Ru-Pd daha fazla endotermik bir karakter göstermiştir. Elde edilen entalpi değerleri PANI/Pt içeren sisteme göre yaklaşık %75'lik bir azalma görülmektedir.

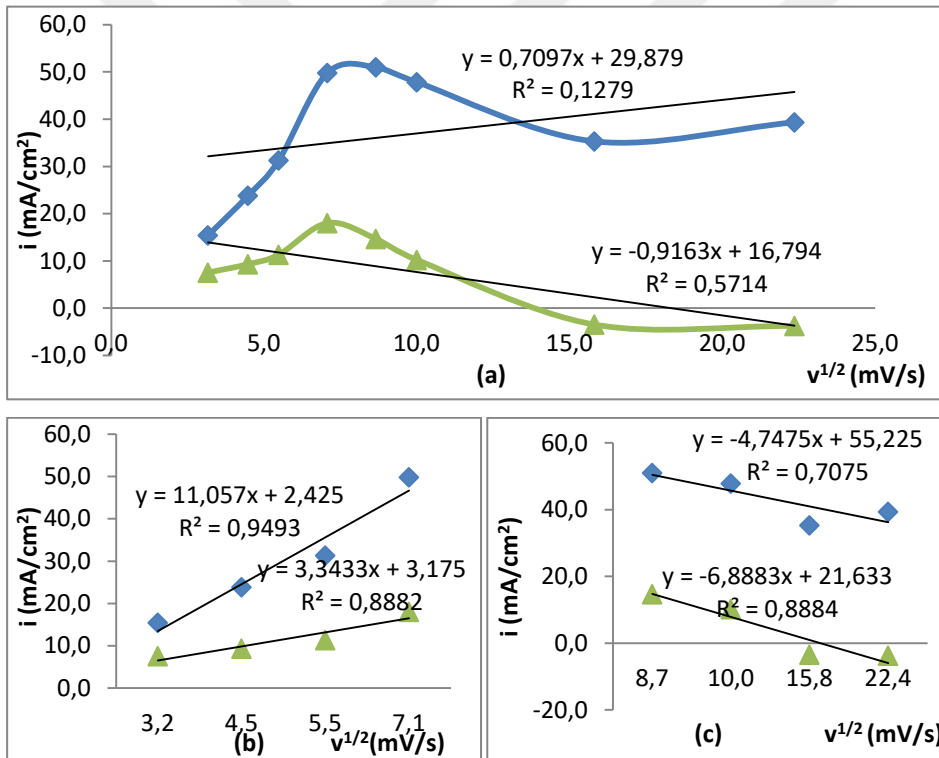
7.7.1.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



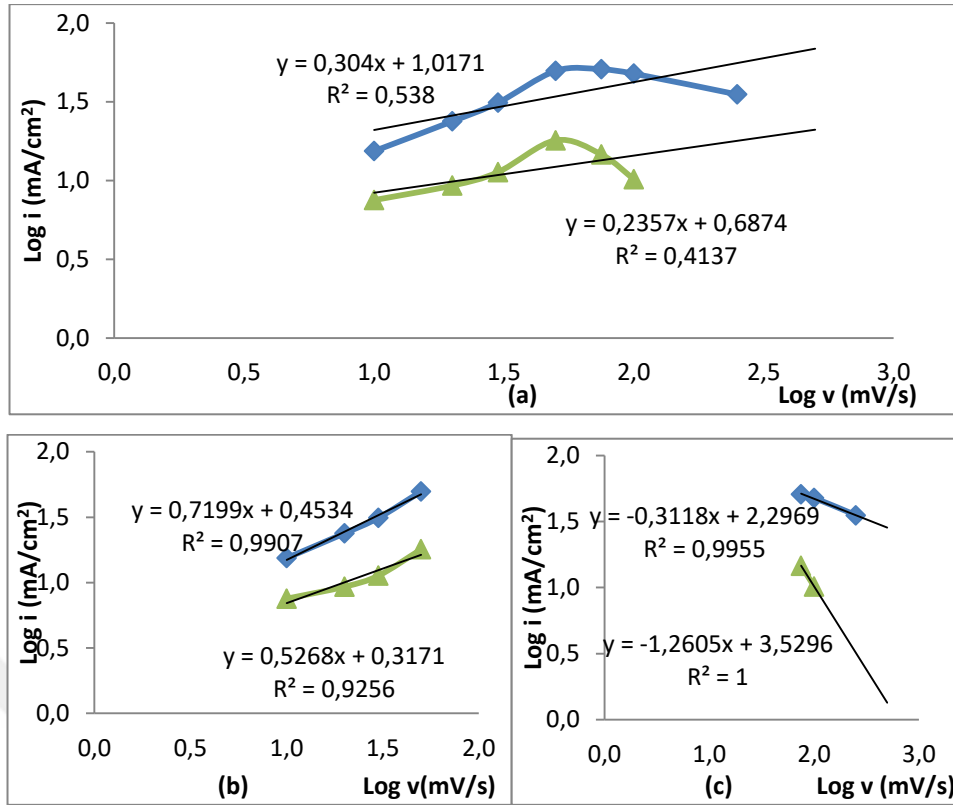
Şekil 7.48 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.49 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



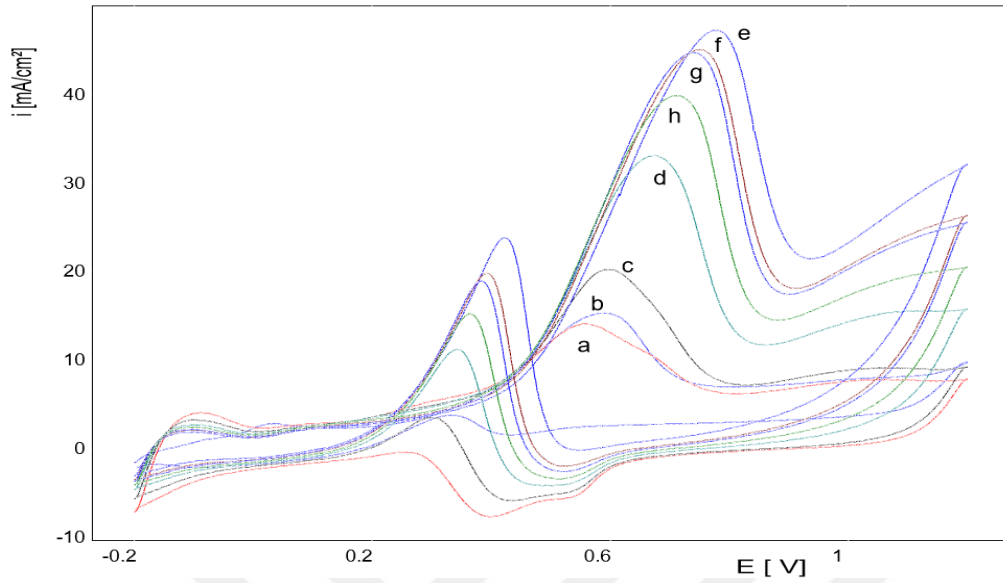
Şekil 7.50 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



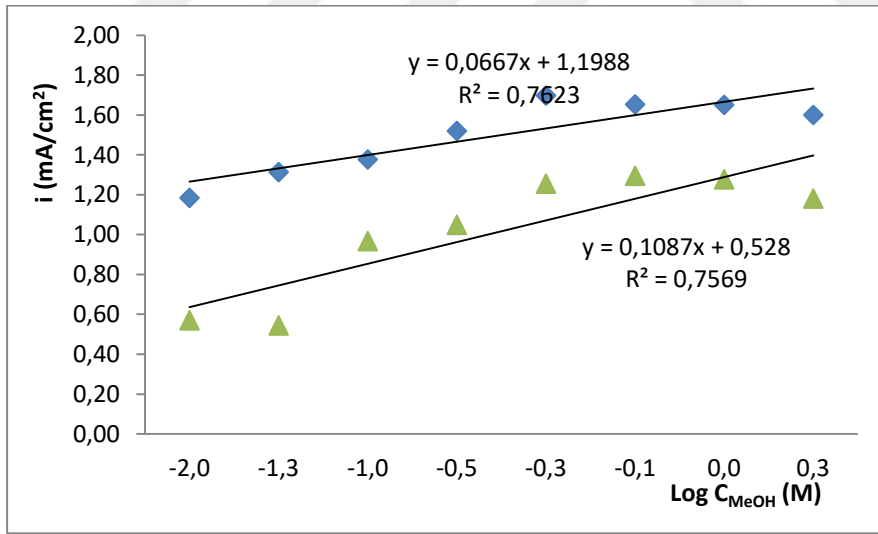
Şekil 7.51 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,304 iken katodik tarama için 0,236) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda düşük hızlar için eğim 0,5'in üzerindeyken (yaklaşık 0,720) yüksek hızlar için (yaklaşık -0,312) 0,5'in altında bulunmuştur. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oranların önce arttığını belirli bir limite ulaştıktan sonra ise azalmaya başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitive kayarken katodik tarama için değerler daha negatife kaymaktadır. i_A/i_K oranı çok yüksek hızlar hariç her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu değerler önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır; katodik tarama için hız artışıyla orantılı olarak azalmıştır.

7.7.1.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.52 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



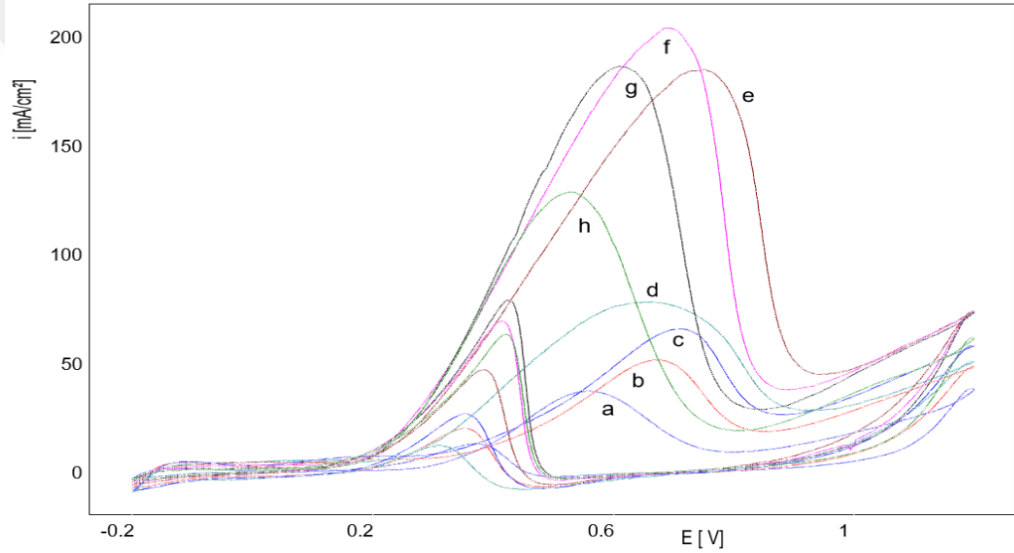
Şekil 7.53 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artış akım yoğunluğu değerlerinde düşük de olsa bir artış meydana getirmektedir. Bu artış belirli bir değere ulaştıktan sonra akım yoğunluklarında düşme gözlenmeye başlanılmıştır böylece oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna belirli bir noktaya kadar

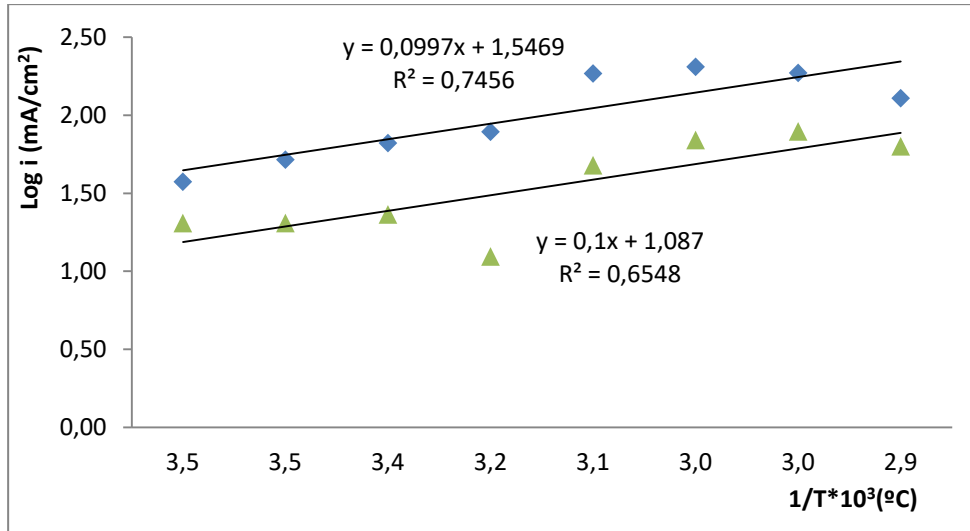
bağımlı sonrasında ise elektrot yüzeyi üzerindeki aktif merkezlerin MeOH'ün oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünler ile kolayca deaktive olmasından kaynaklı olarak bağımsızlaşmasının bir göstergesidir. Ek olarak beraber i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,07, katodik reaksiyon için 0,11 olarak bulunmuştur.

7.7.2 Pt-Ru nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.7.2.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.54 : Farklı $T^{\circ}C$ değerleri için $v= 50mV/s$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) $10^{\circ}C$ (b) $15^{\circ}C$ (c) $25^{\circ}C$ (d) $35^{\circ}C$ (e) $45^{\circ}C$ (f) $55^{\circ}C$ (g) $65^{\circ}C$ (h) $75^{\circ}C$ voltammogramları.



Şekil 7.55 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Şekil 7.55’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

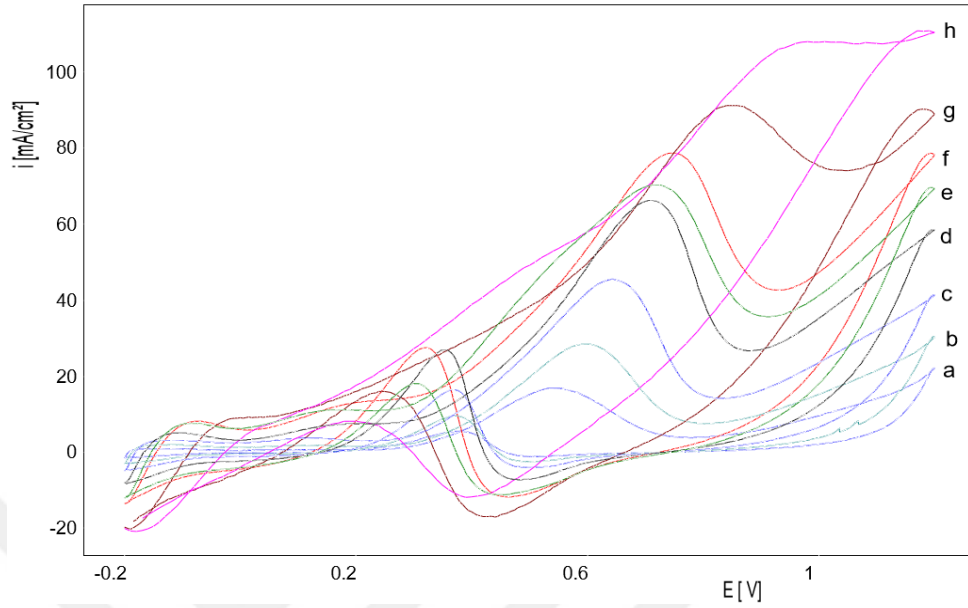
$$\Delta H_{R_{\text{anodik}}} = -1,91 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_{\text{katodik}}} = -1,92 \text{ kcal/mol}$$

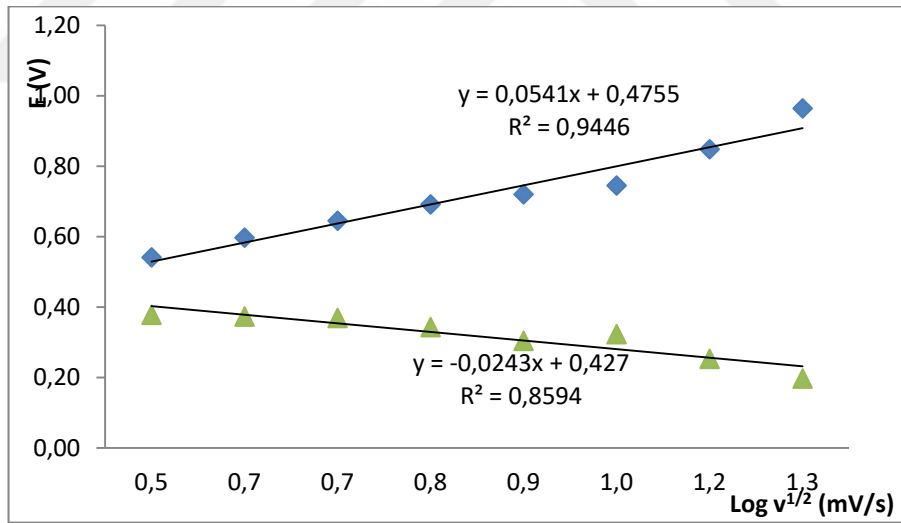
Anodik ve Katodik reaksiyonların ekzotermik karakteristikleri bu sistem için birbirine çok benzemektedir.

PANI-CNT/Pt-Ru kaplı yüzey, PANI/ Pt, PANI/Pt-Ru ve PANI/Pt-Ru-Pd kaplı yüzeylere göre daha endotermik özellik göstermekle beraber PANI-CNT/Pt kaplı yüzeye istinaden daha ekzotermik bir karaktere sahiptir.

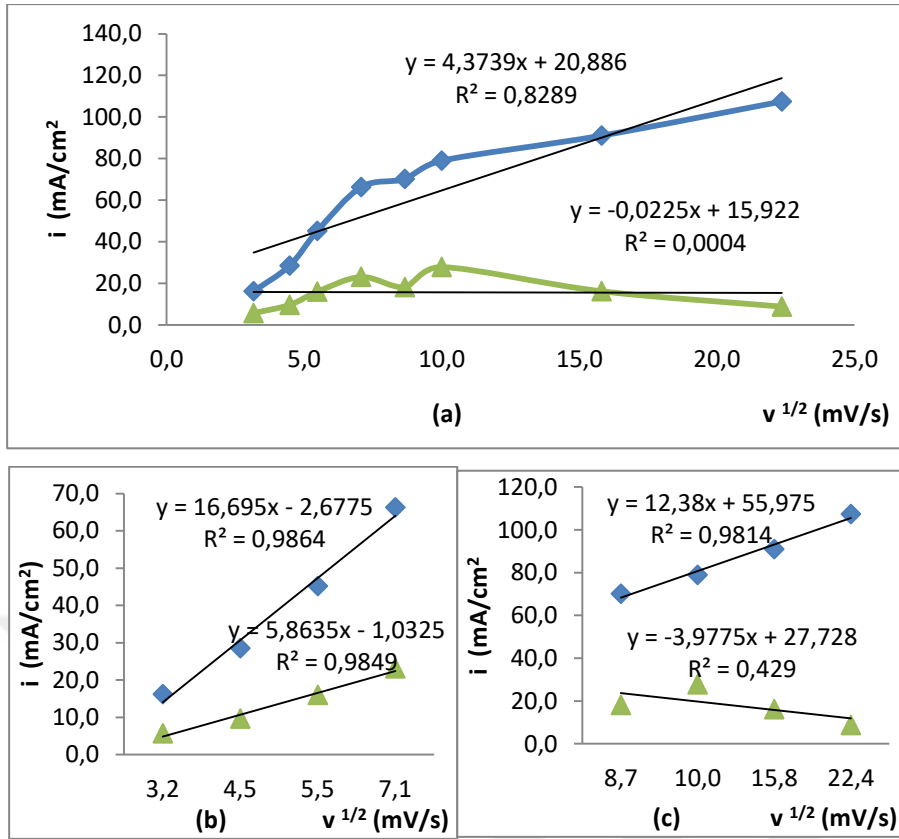
7.7.2.2 Hıza (v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



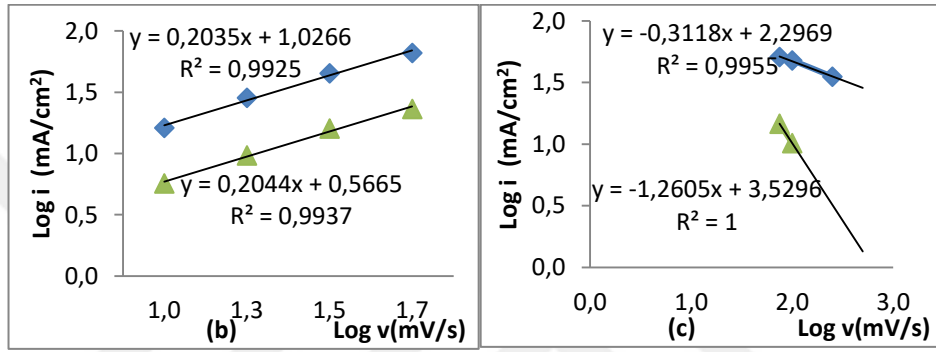
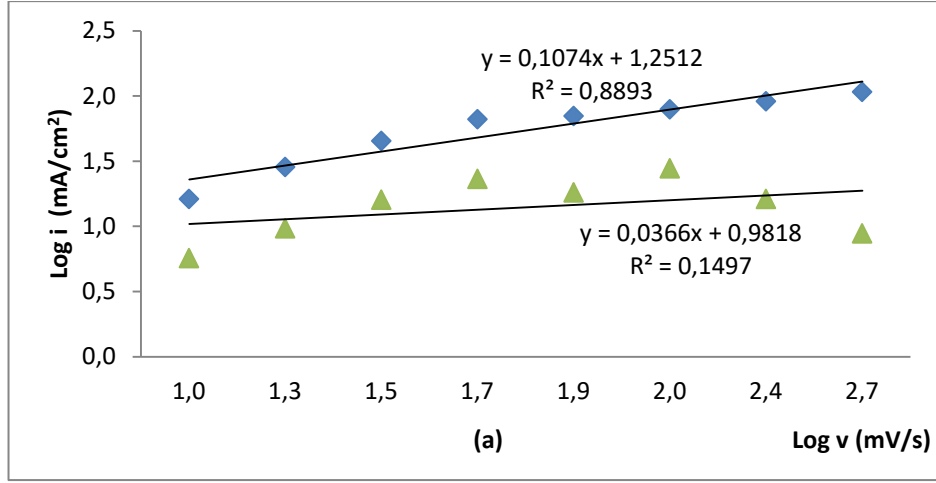
Şekil 7.56 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.57 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



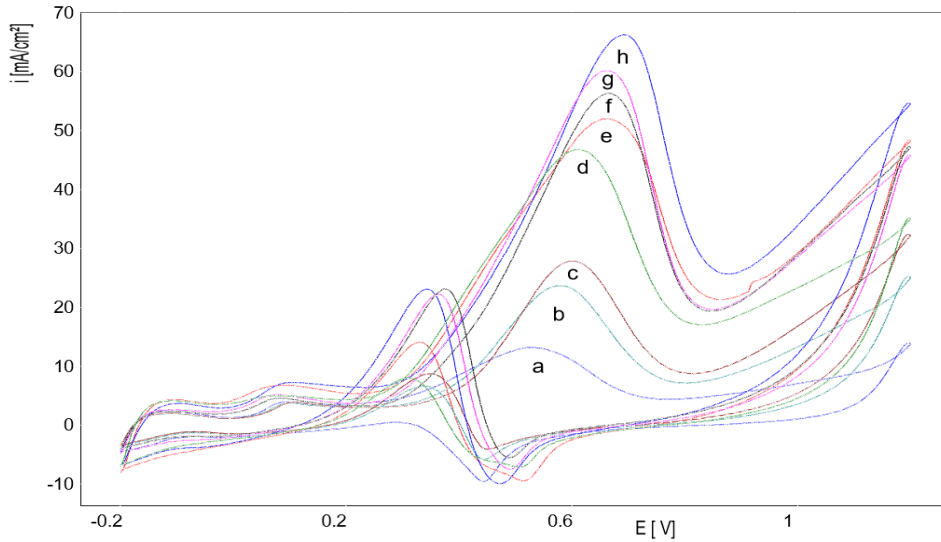
Şekil 7.58 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-100mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



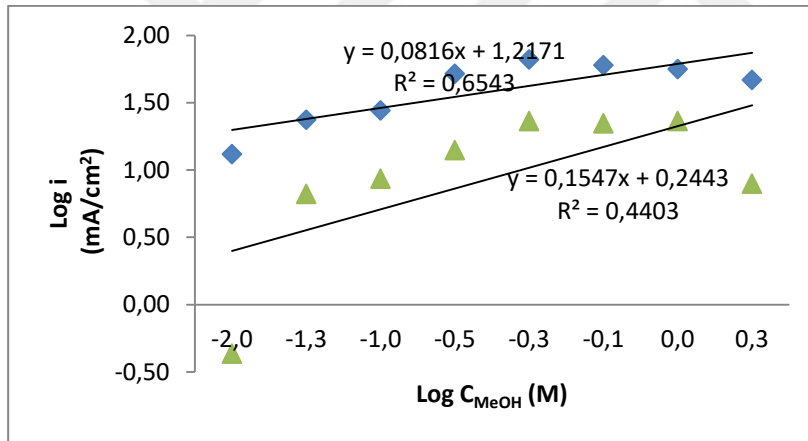
Şekil 7.59 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızları için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

$\text{Log } i$ ve $\text{Log } v$ arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,107 iken katodik tarama için 0,037) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oranların önce arttığını belirli bir limite ulaştıktan sonra ise azalmaya başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu değerler önce artmış sonrasında ise tekrar azalmaya başlamıştır. Katodik tarama için hız artışıyla bu değerler önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.7.2.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.60 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



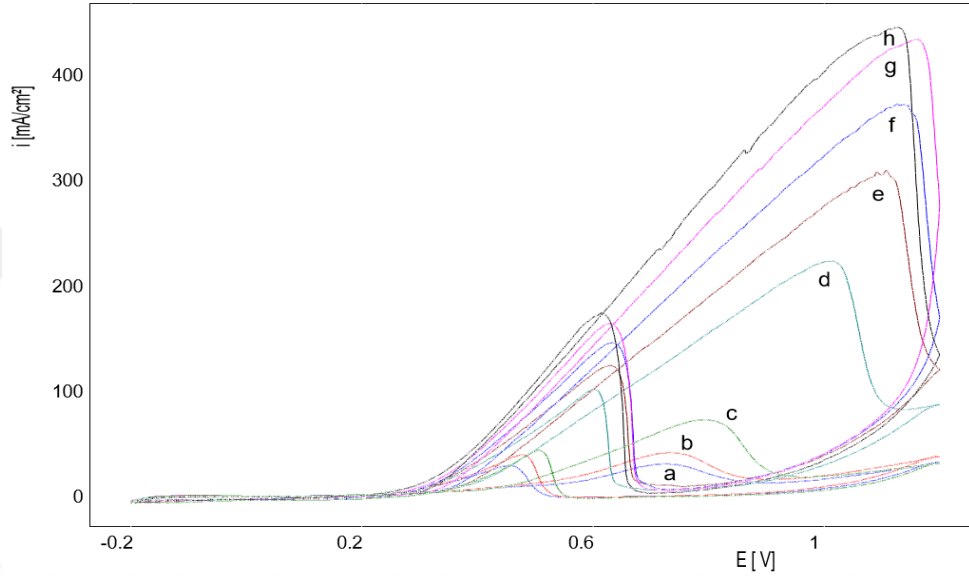
Şekil 7.61 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artış akım yoğunluğu değerlerinde belirli bir değere kadar artışa sebep olmaktadır. Limit değere ulaştıktan sonra akım yoğunluklarında düşme gözlenmeye başlanılmıştır böylece oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna belirli bir noktaya kadar bağımlı sonrasında ise elektrot yüzeyi üzerindeki aktif merkezlerin MeOH'ün oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünler ile kolayca deaktive olmasından kaynaklı olarak bağımsızlaşmasının bir göstergesidir. Ek olarak beraber i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, yüzeyde az miktarda zayıf

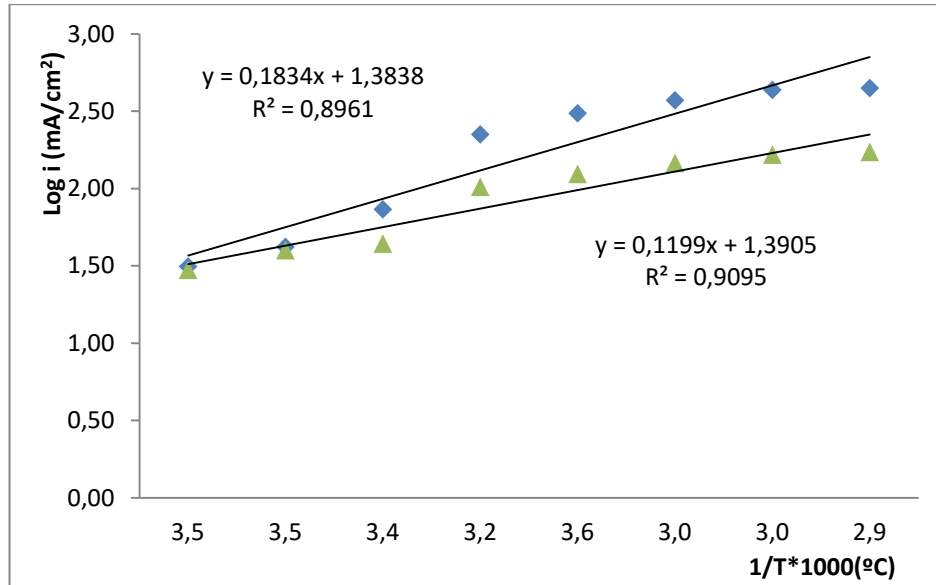
adsorpsiyon kontrollü reaksiyon meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,08, katodik reaksiyon için 0,15 olarak bulunmuştur.

7.7.3 Pt-Ru-Pd nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.7.3.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.62 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.63 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

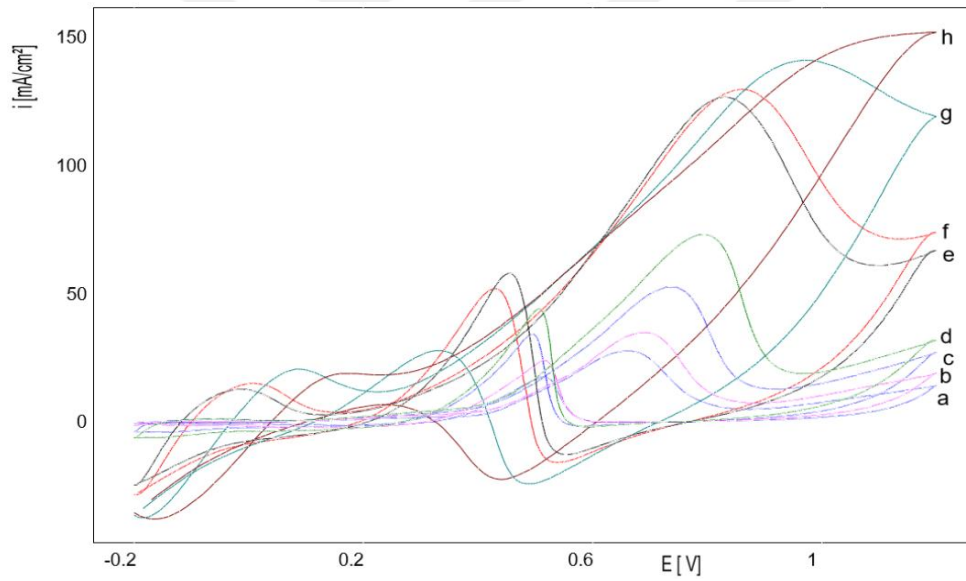
Şekil 7.63’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -3,51 \text{ kcal/mol}$$

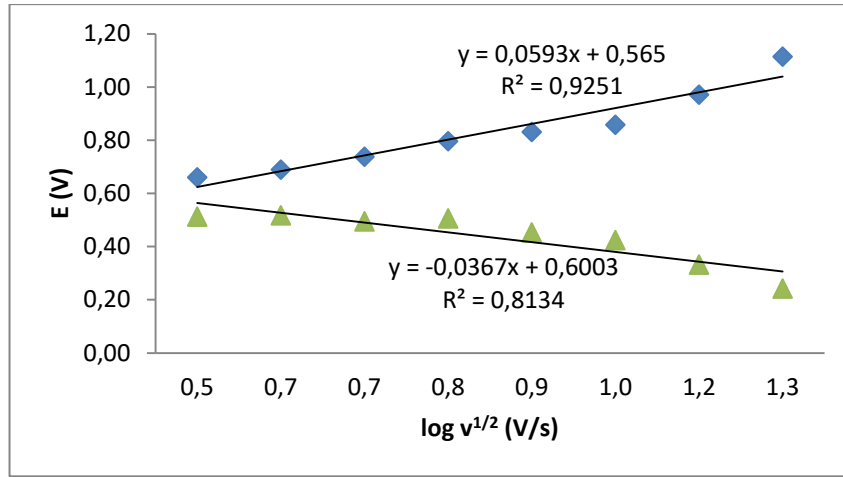
$$\Delta H_{Rkatodik} = -2,30 \text{ kcal/mol}$$

PANI/nanometal, PANI-CNT/Pt ve PANI-CNT/Pt-Ru sistemlerinden farklı olarak PANI-CNT/Pt-Ru-Pd kaplı sistemde anodik reaksiyon katodik reaksiyondan daha ekzotermik bir özellik göstermiştir. Bu sistem aynı zamanda kendi öncülleri olan PANI-CNT/Pt ve PANI-CNT/Pt-Ru kaplı sistemlere göre ekzotermik bir karakteristiğe sahipken, PANI/nanometal kompozitlerine kıyasla daha endotermiktir.

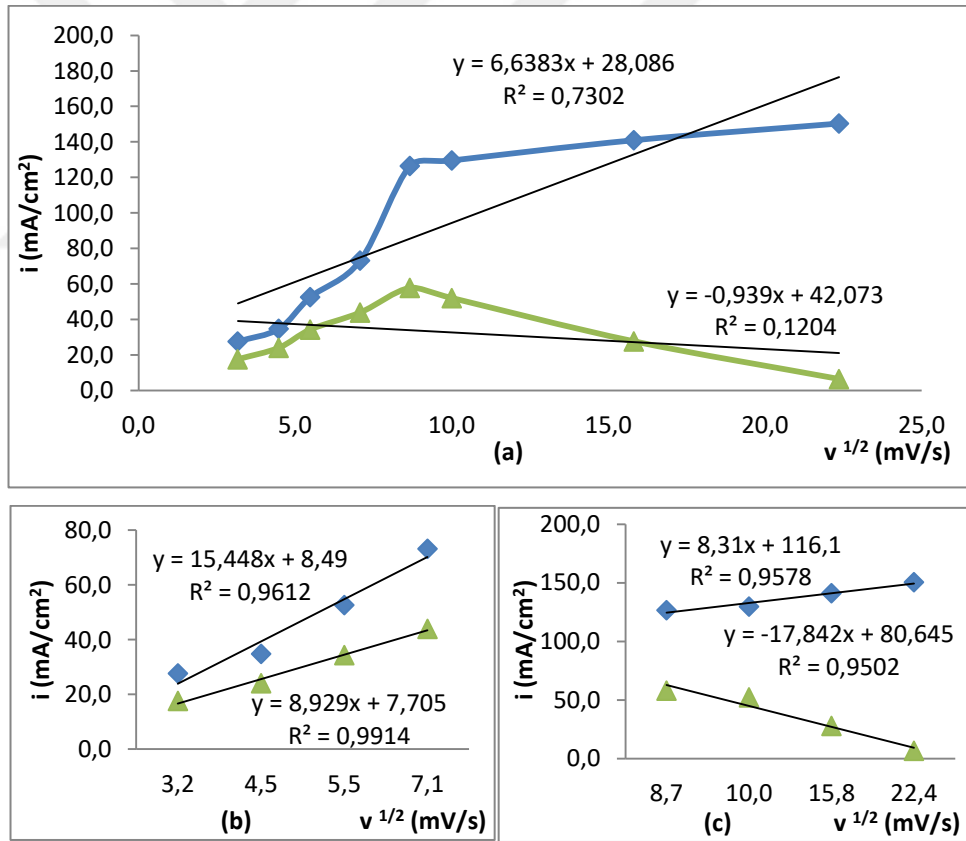
7.7.3.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



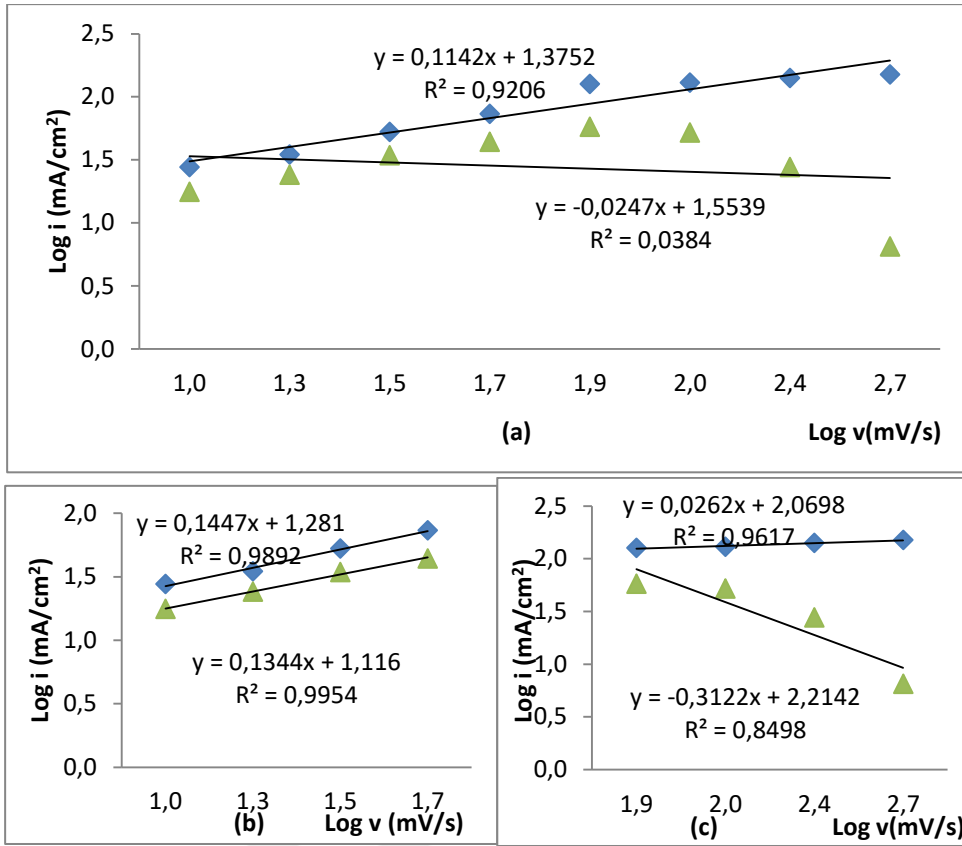
Şekil 7.64 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.65 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



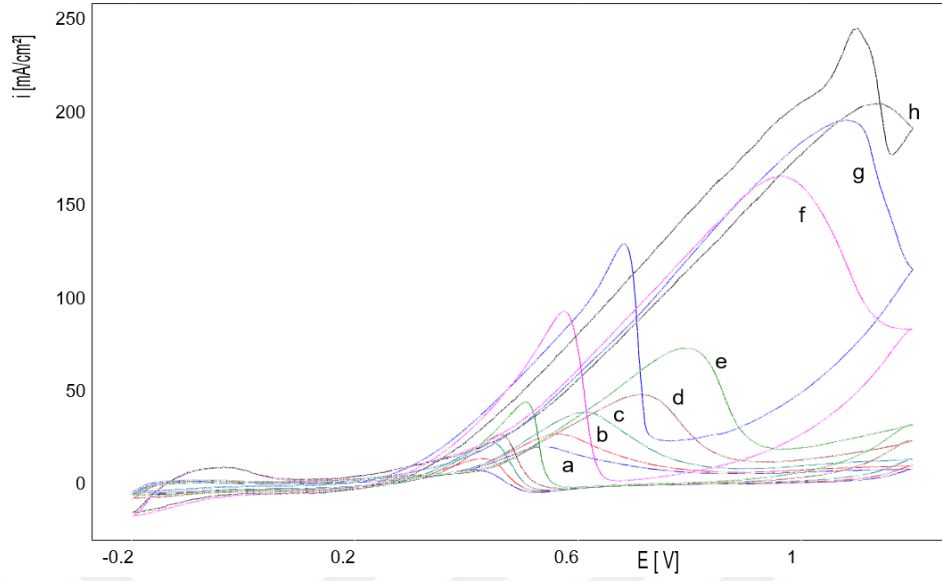
Şekil 7.66 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



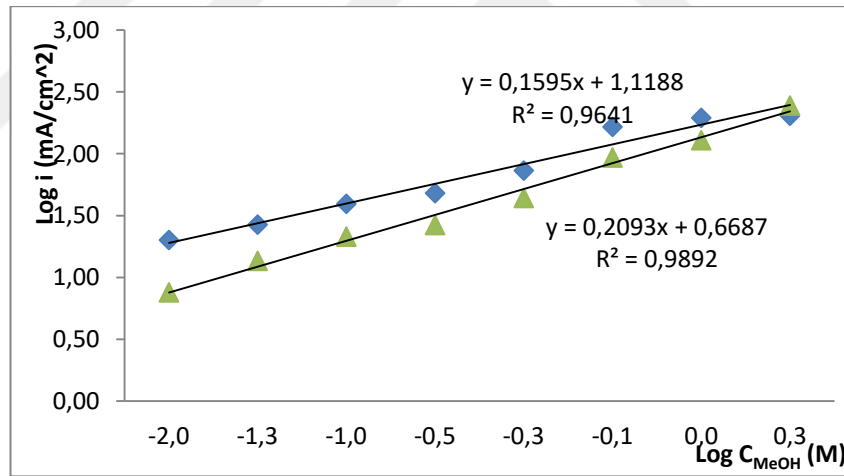
Şekil 7.67 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10 mV/s-50 mV/s hızlar için c) 75 mV/s-500 mV/s hızları için ($\blacklozenge$ şekli anodik değerleri, $\blacktriangle$ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,114 iken katodik tarama için -0,025) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oranların önce arttığını belirli bir limite ulaştıktan sonra ise azalmaya başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için bu değerler önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamış, sonrasında ise tekrar azalmaya başlamıştır.

7.7.3.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.68 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında
 (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$
 (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$
 voltammogramları.



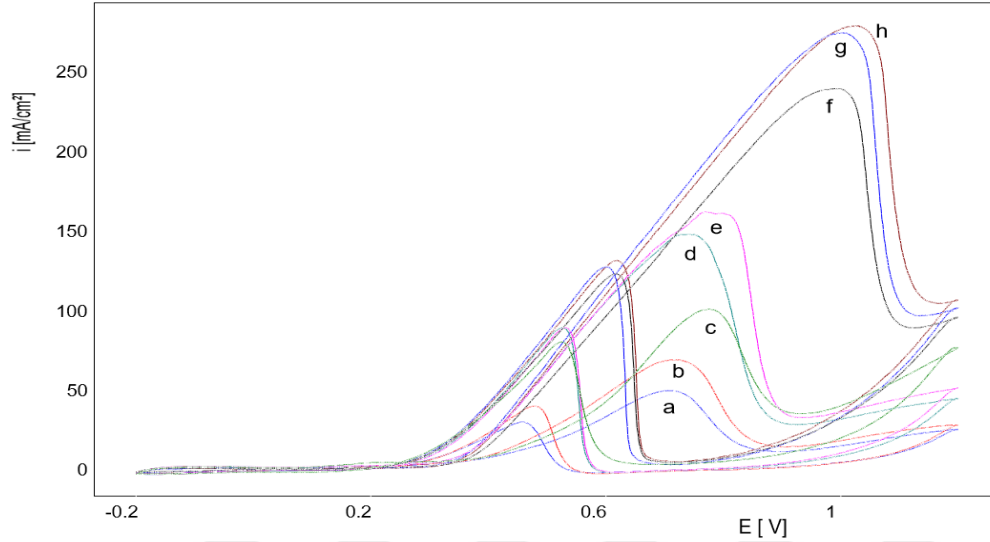
Şekil 7.69 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında
 logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik
 akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik
 değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

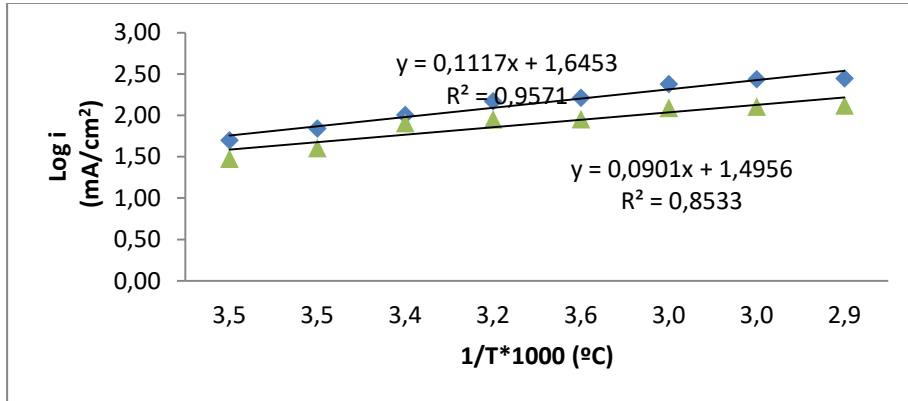
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,16, katodik reaksiyon için 0,21 olarak bulunmuştur.

7.7.4 Pt-Ru-Mo nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.7.4.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.70 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.71 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik ($\blacklozenge$ şekli anodik değerleri, $\blacktriangle$ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

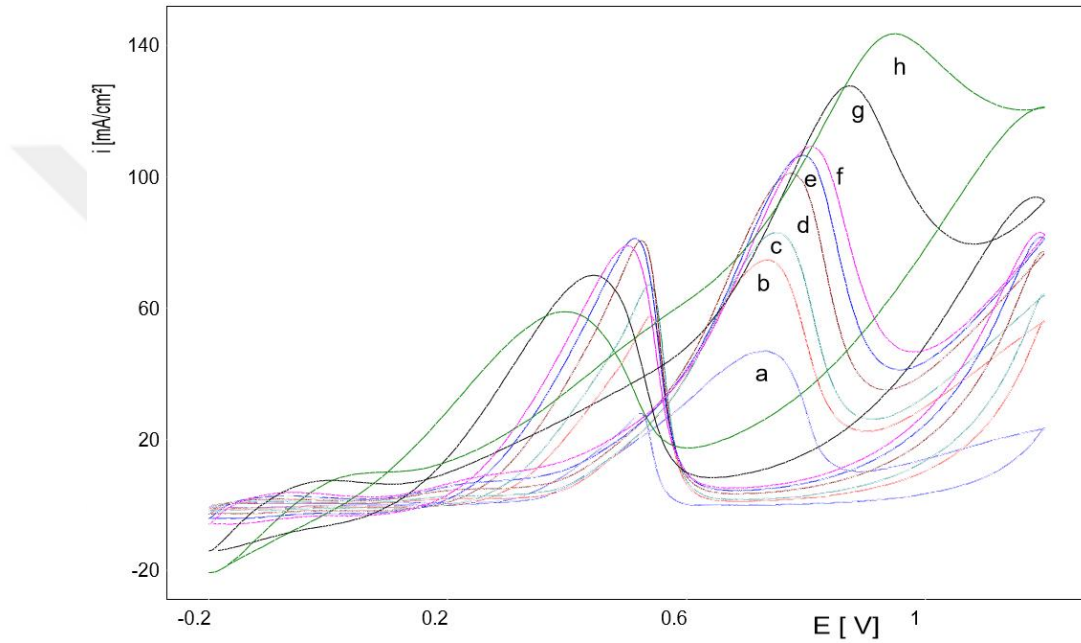
Şekil 7.71’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -2,14 \text{ kcal/mol}$$

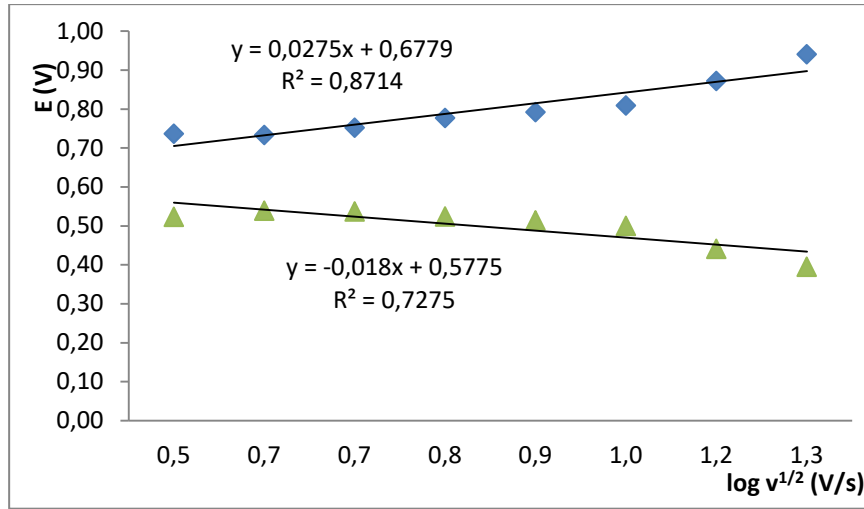
$$\Delta H_{Rkatodik} = -1.73 \text{ kcal/mol}$$

Bu sistemde PANI-CNT/Pt-Ru-Pd kaplı sisteme benzer olarak anodik reaksiyon katodik reaksiyondan daha ekzotermik bir özellik göstermiştir. Kendi öncülleri olan PANI-CNT/Pt ve PANI-CNT/Pt-Ru kaplı sistemlere istinaden daha ekzotermik bir karakteristiğe sahipken, PANI/nanometal kompozitlerine kıyasla daha endotermiktir.

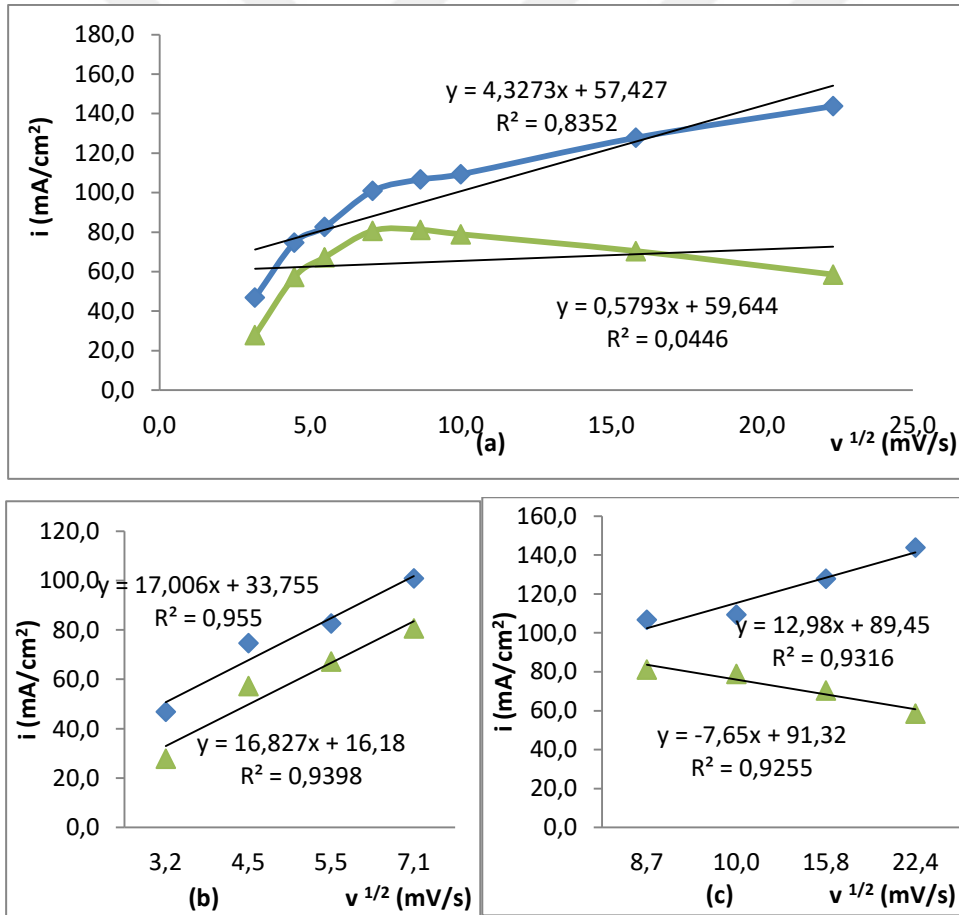
7.7.4.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



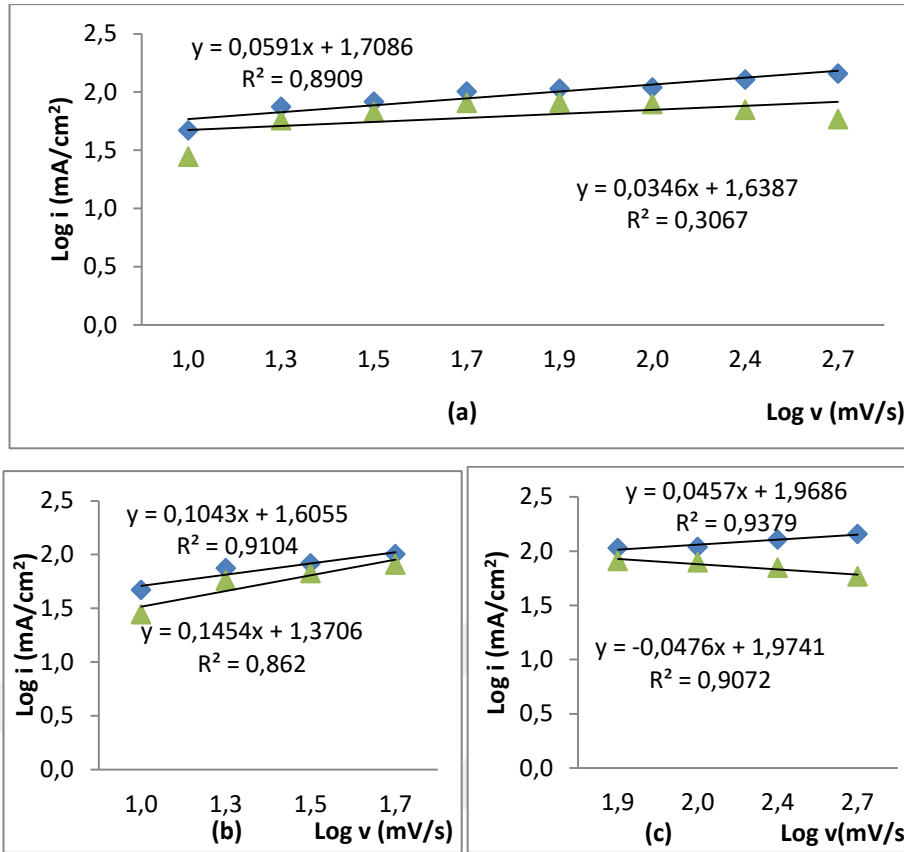
Şekil 7.72 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.73 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



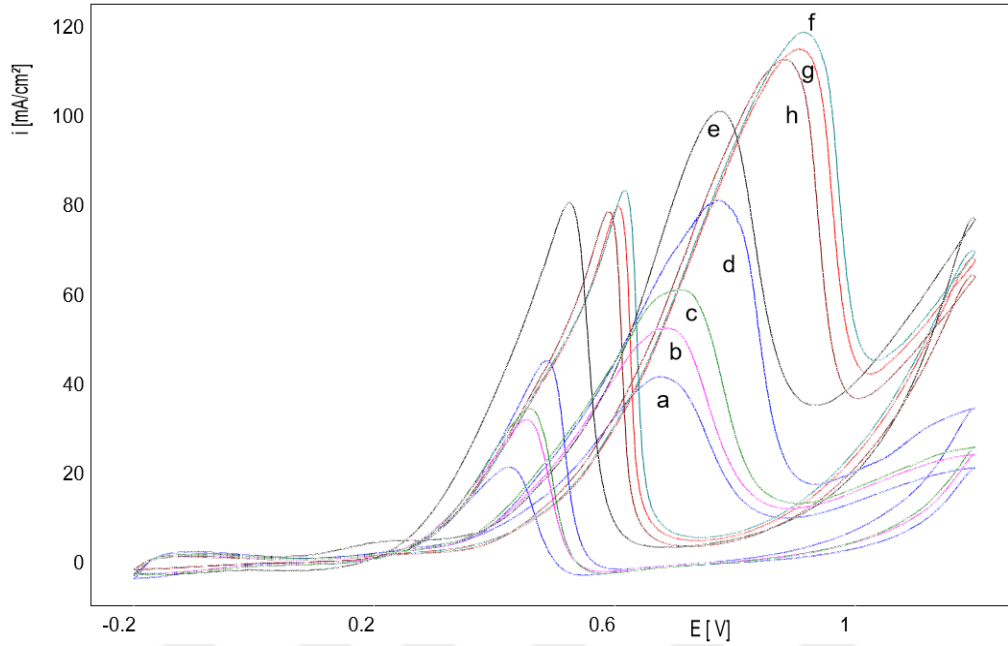
Şekil 7.74 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) $10\text{mV/s}-50\text{mV/s}$ hızları için c) $75\text{mV/s}-500\text{mV/s}$ hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



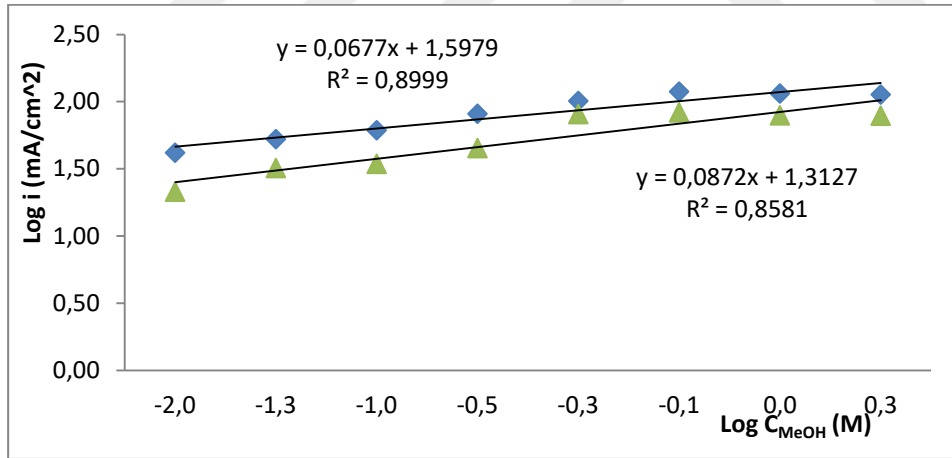
Şekil 7.75 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,059 iken katodik tarama için 0,035) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında hız arttıkça oranların önce arttığını belirli bir limite ulaştıktan sonra ise azalmaya başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitive kayarken katodik tarama için değerler daha negatife kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için bu değerler önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.7.4.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.76 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



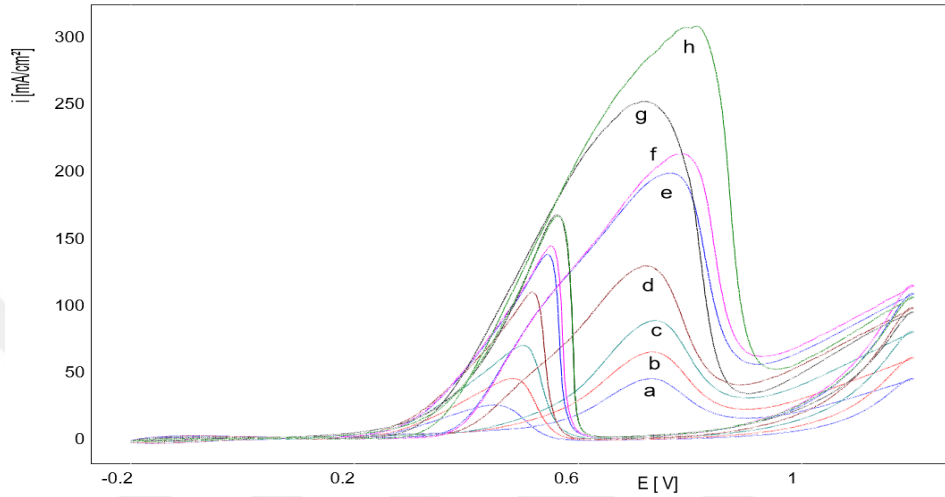
Şekil 7.77 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

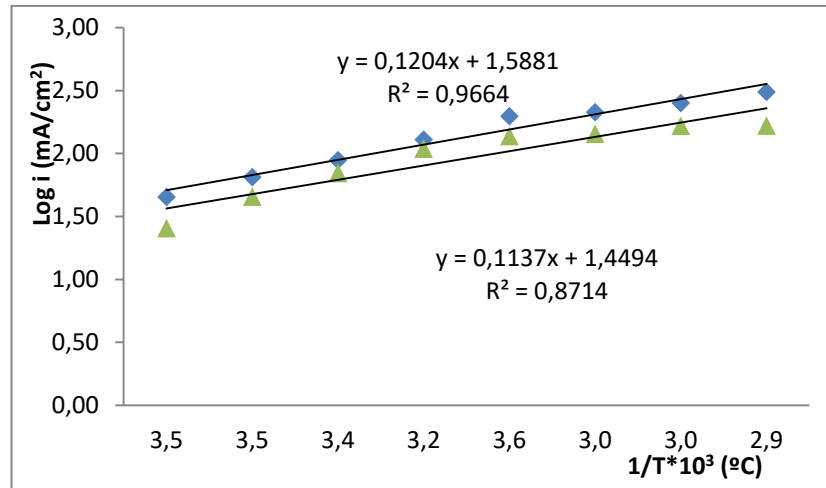
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,07, katodik reaksiyon için 0,09 olarak bulunmuştur.

7.7.5 Pt-Ru-V nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.7.5.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.78 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.79 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

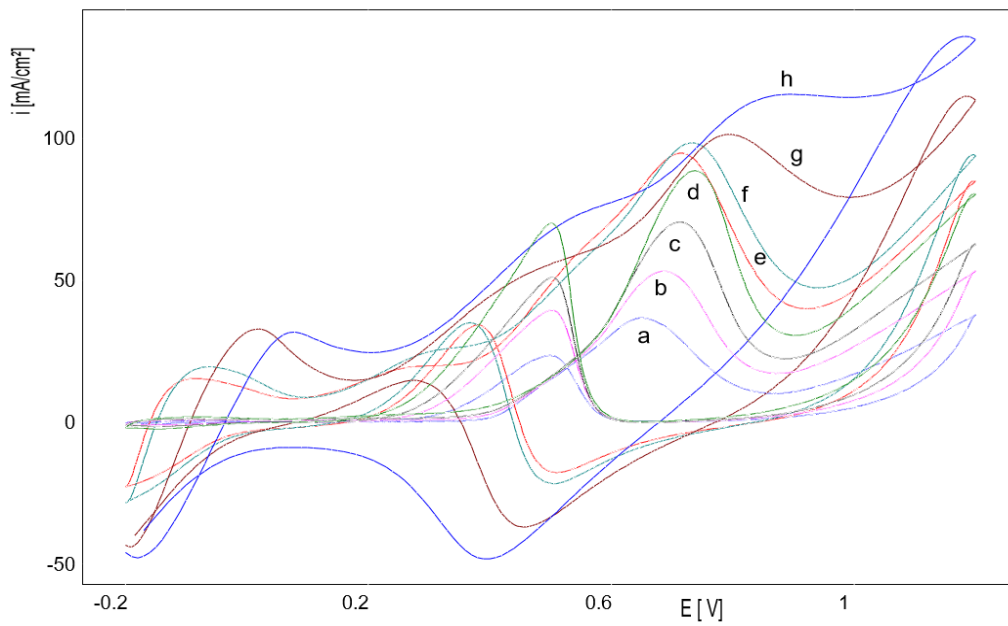
Şekil 7.79’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -2,31 \text{ kcal/mol}$$

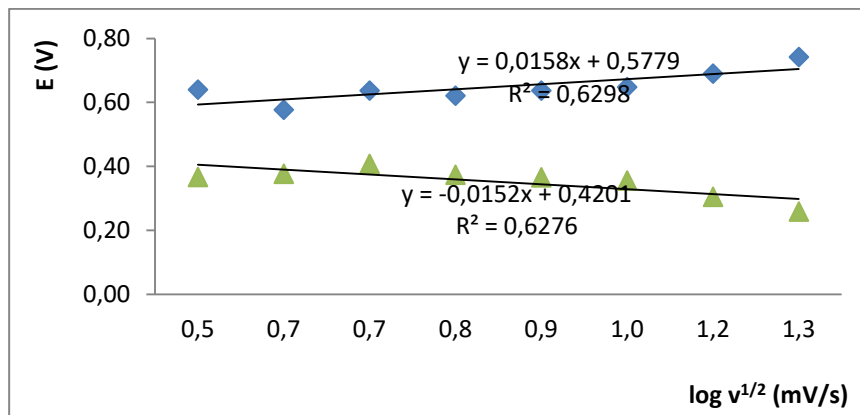
$$\Delta H_{Rkatodik} = -2,18 \text{ kcal/mol}$$

Bu sistemde de PANI-CNT/Pt-Ru-Pd ve PANI-CNT/Pt-Ru-Mo kaplı sisteme benzer olarak anodik reaksiyon katodik reaksiyondan daha ekzotermik bir özellik göstermiştir. Kendi öncülleri olan PANI-CNT/Pt ve PANI-CNT/Pt-Ru kaplı sistemlere istinaden daha ekzotermik bir karakteristiğe sahipken, PANI/nanometal kompozitlerine benzer bir yapı sergilemektedir.

7.7.5.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi

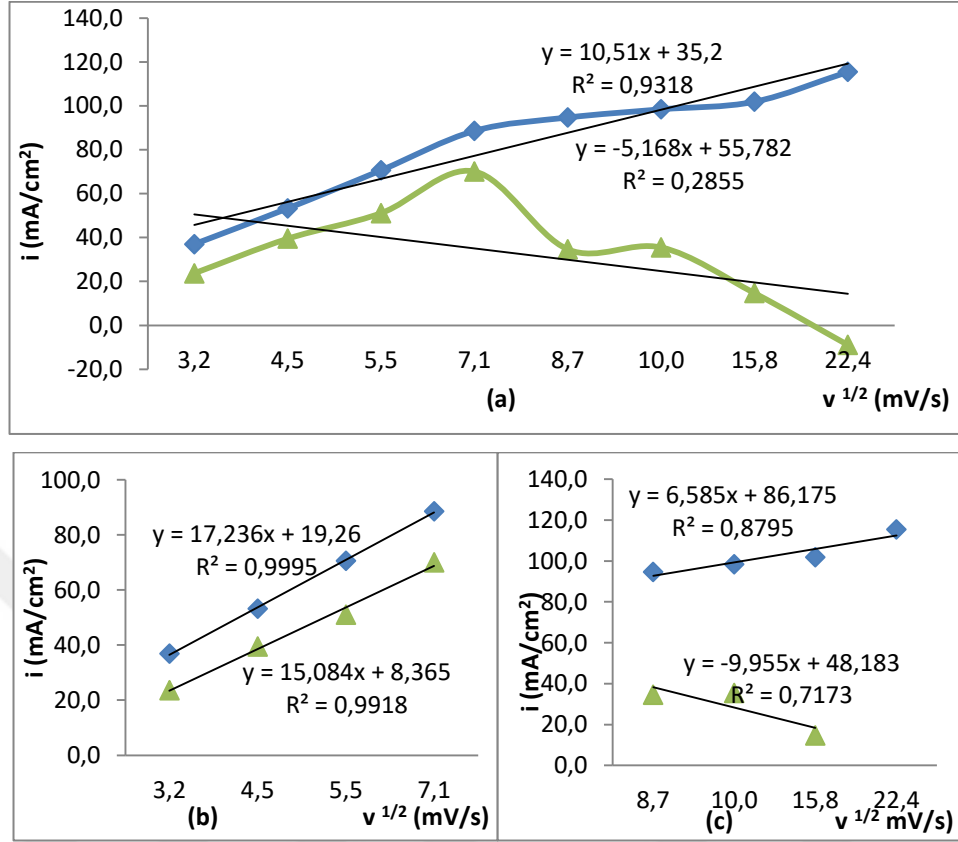


Şekil 7.80 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) 10mV/s .(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.

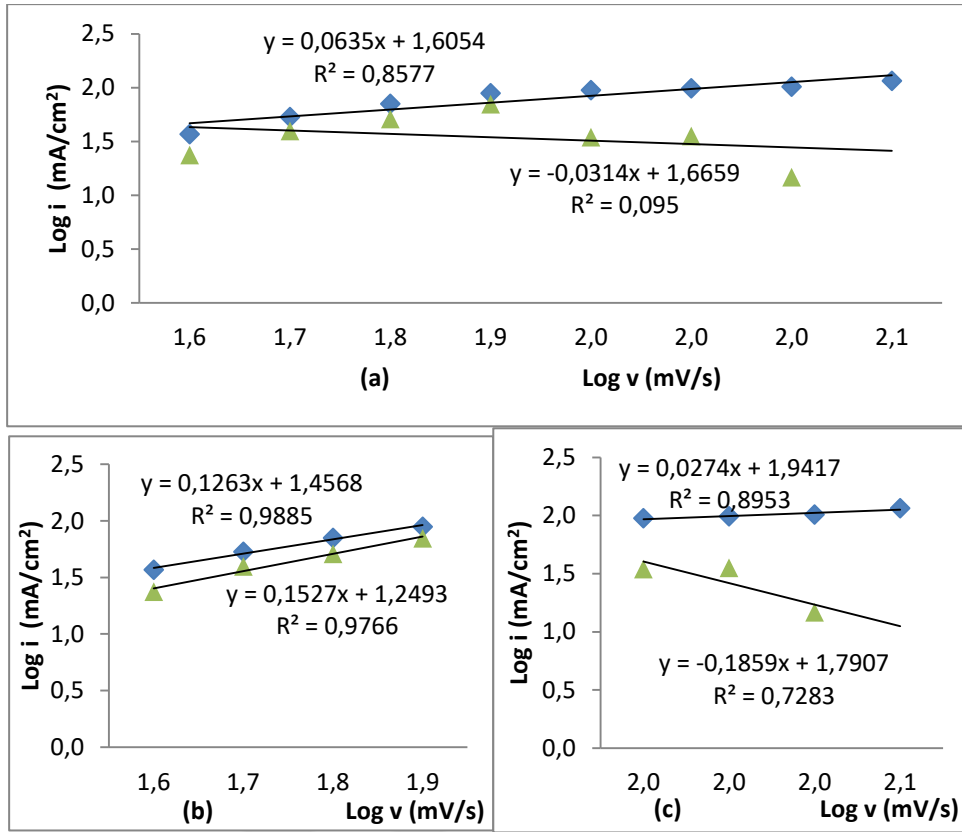


Şekil 7.81 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik

potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



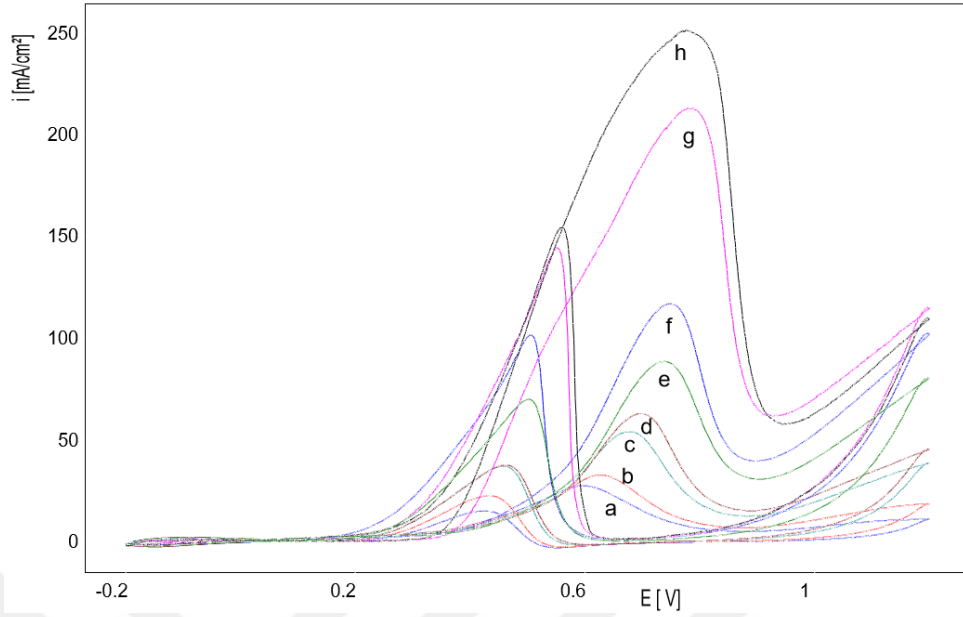
Şekil 7.82 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



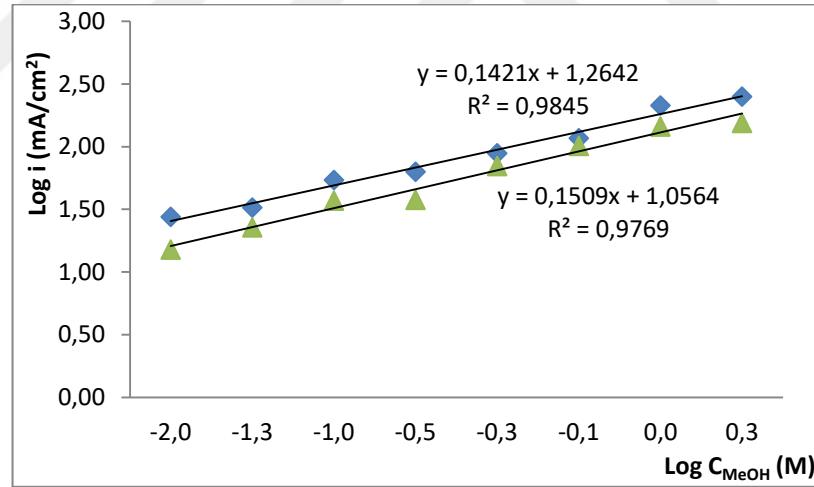
Şekil 7.83 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,064 iken katodik tarama için -0,031) eğim 0,5'ten küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik pik için hız arttıkça oranların arttığı görülürken, katodik pik için düşük hızlarda değerlerde artış görülürken oran bir limite ulaştıktan sonra yüksek hızlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla artarken; katodik tarama için önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.7.5.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.84 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



Şekil 7.85 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

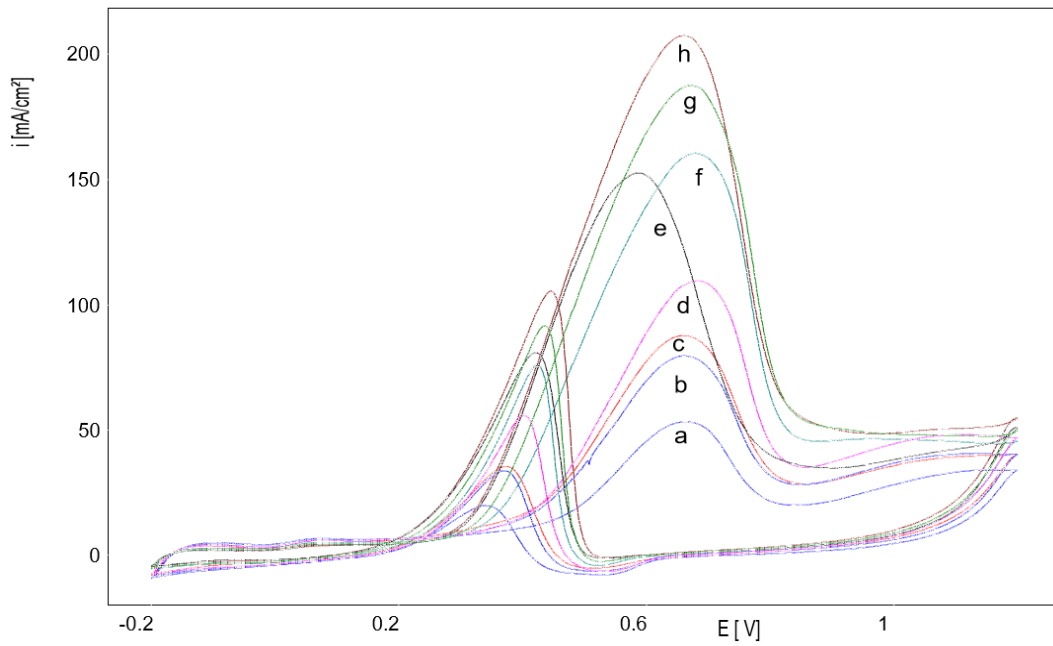
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,14, katodik reaksiyon için 0,15 olarak bulunmuştur.

7.8 PANI-fCNT Kaplanmış Elektrot Yüzeyine Depolanan Nano-Metal

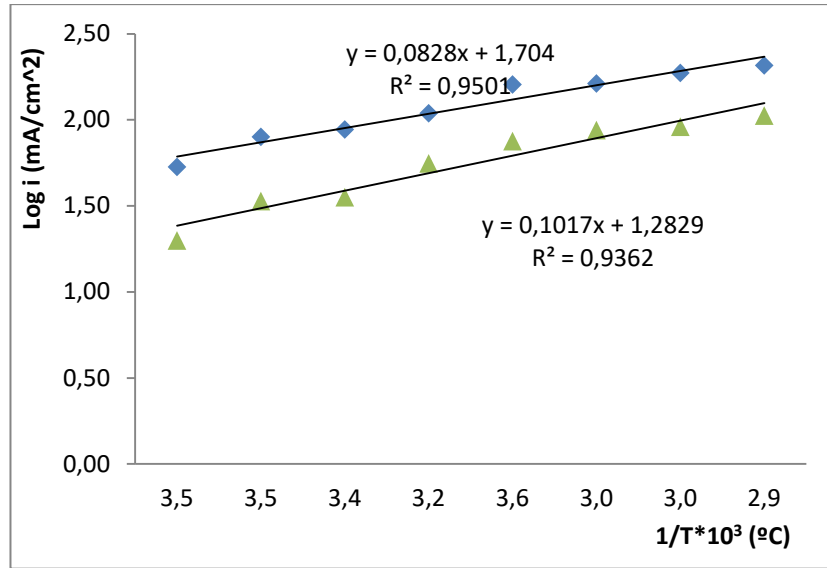
Parçacıklarının Reaksiyon Kinetiklerinin İncelenmesi

7.8.1 Pt nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.1.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.86 : Farklı T°C değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.87 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

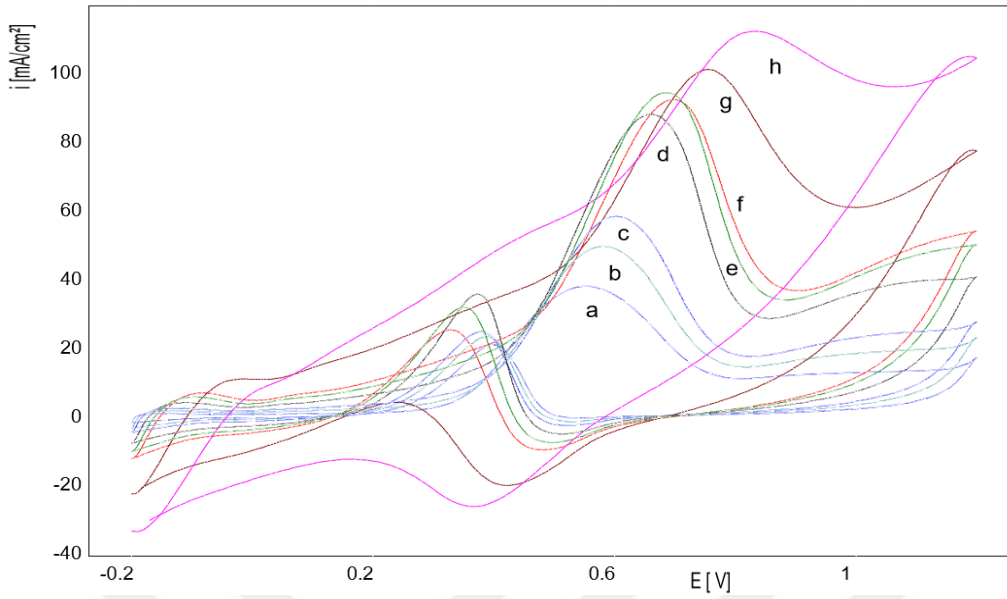
Şekil 7.87’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{R_{\text{anodik}}} = -1,59 \text{ kcal/mol}$$

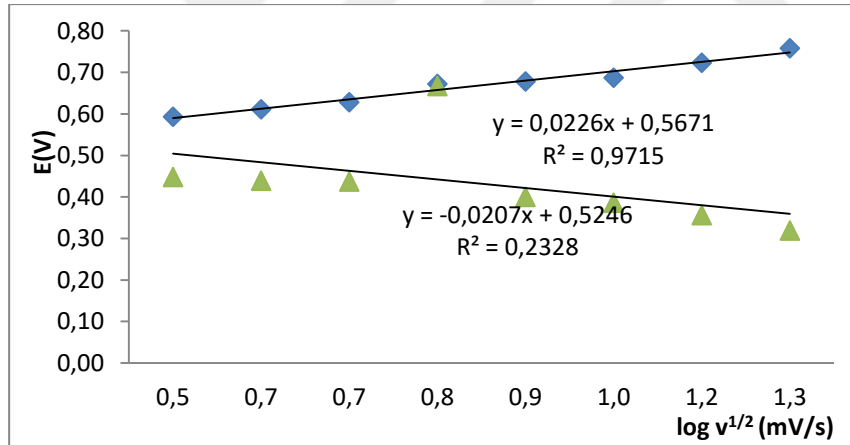
$$\Delta H_{R_{\text{katodik}}} = -1,95 \text{ kcal/mol}$$

Bu sistemde de katodik reaksiyon anodik reaksiyondan daha ekzotermik bir özellik göstermiştir. Kendi öncülleri olan PANI/Pt’den daha endotermik; PANI-CNT/Pt kaplı sisteme göreyse daha ekzotermik bir karakteristiğe sahiptir.

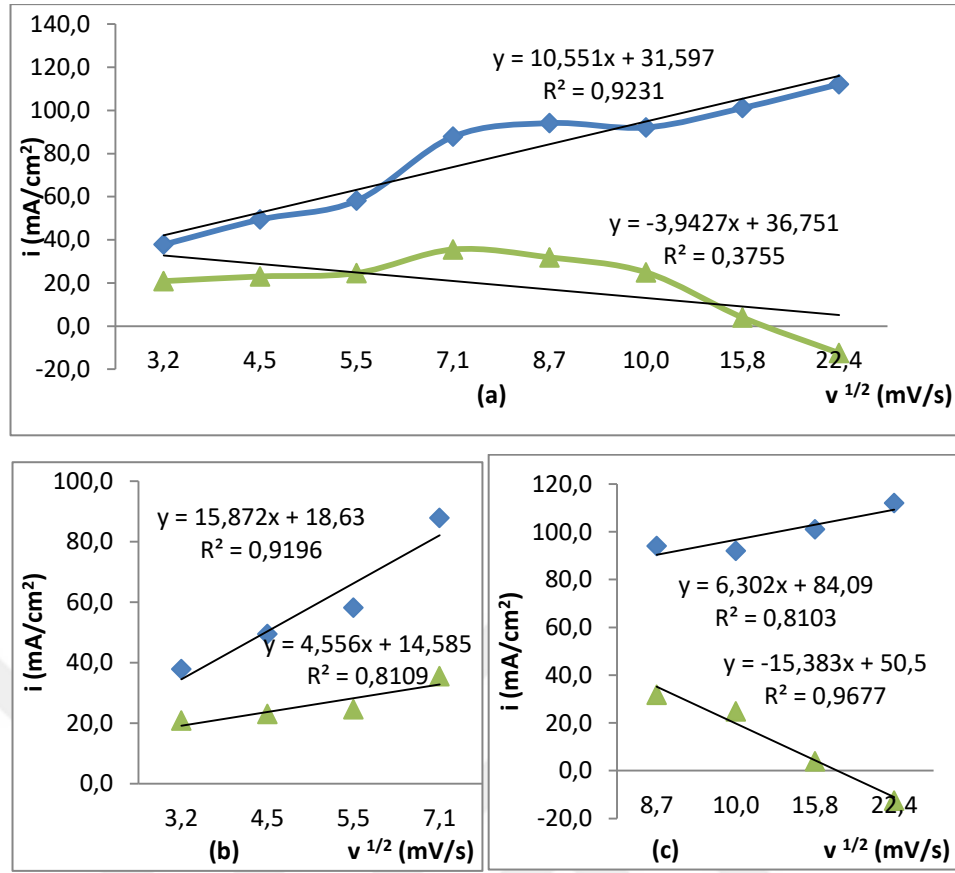
7.8.1.2 Hıza (v) bağılı akım yoğunluğu(i) değişimi



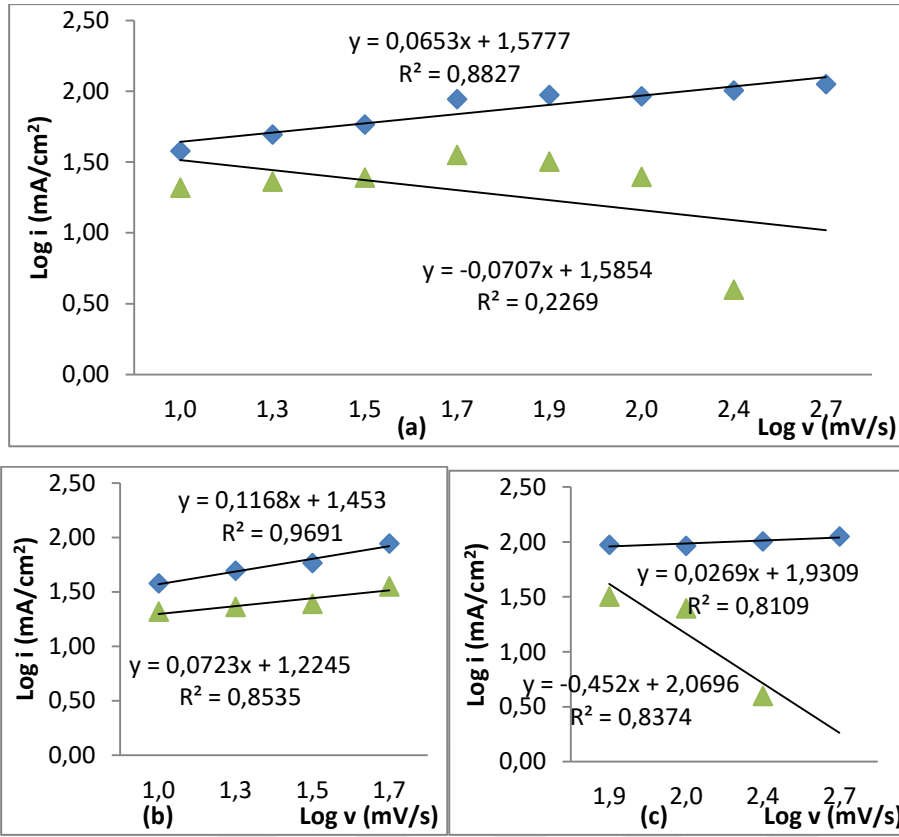
Şekil 7.88 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.89 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



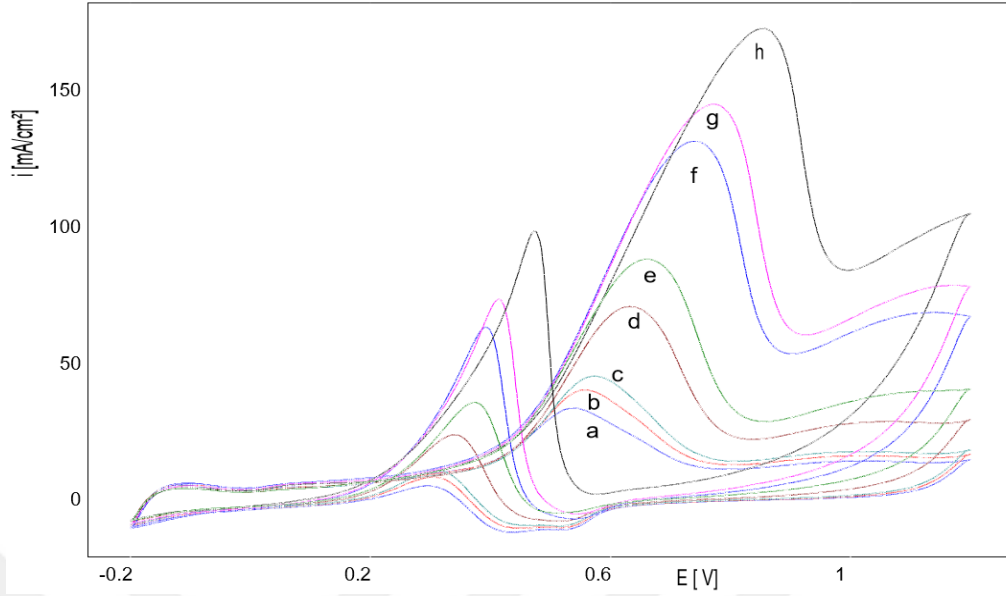
Şekil 7.90 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



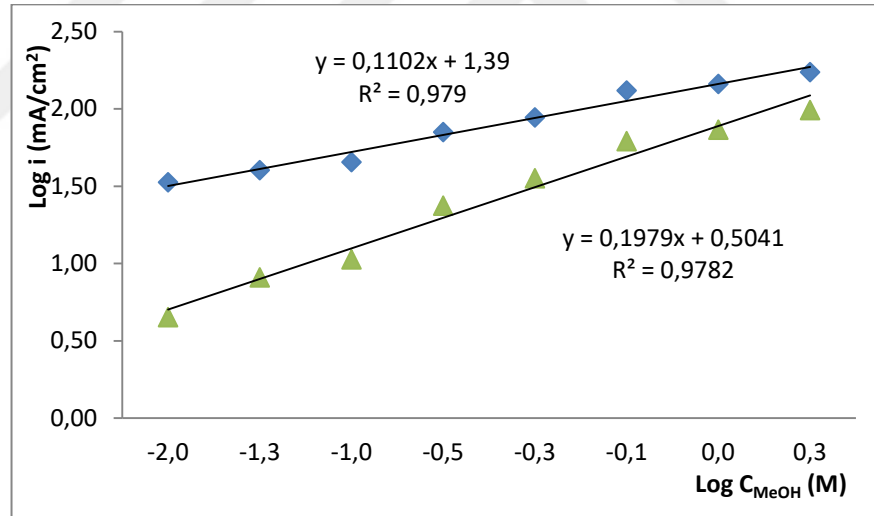
Şekil 7.91 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)\text{--}(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,065 iken katodik tarama için -0,071) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatife kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla artarken; katodik tarama için önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.1.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.92 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



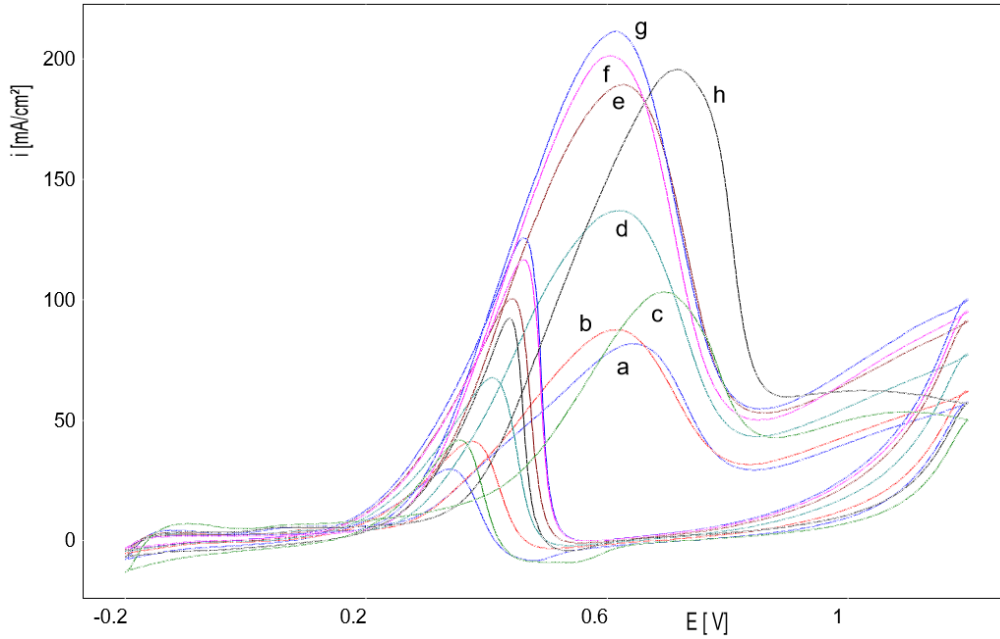
Şekil 7.93 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

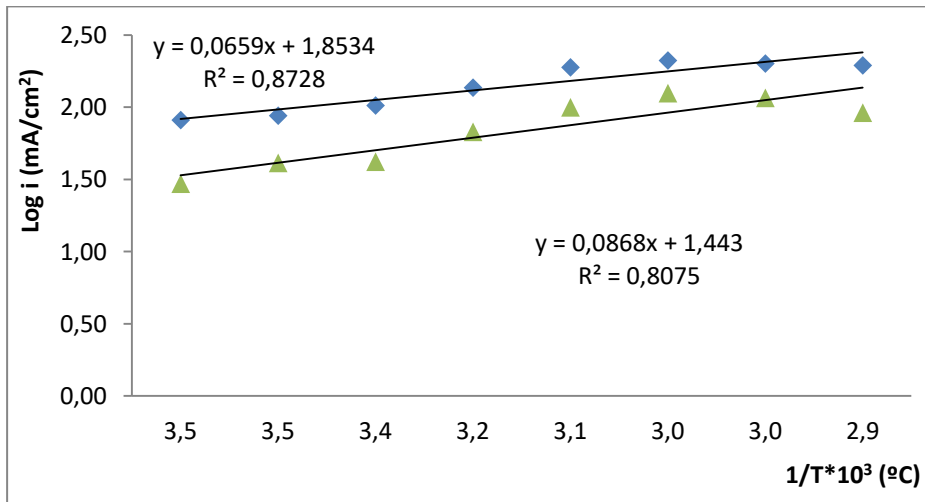
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,11, katodik reaksiyon için 0,20 olarak bulunmuştur.

7.8.2 Pt-Ru nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.2.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.94 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.95 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)\text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş $\text{Log } i$ değerlerine ait grafik ($\blacklozenge$ şekli anodik değerleri, $\blacktriangle$ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

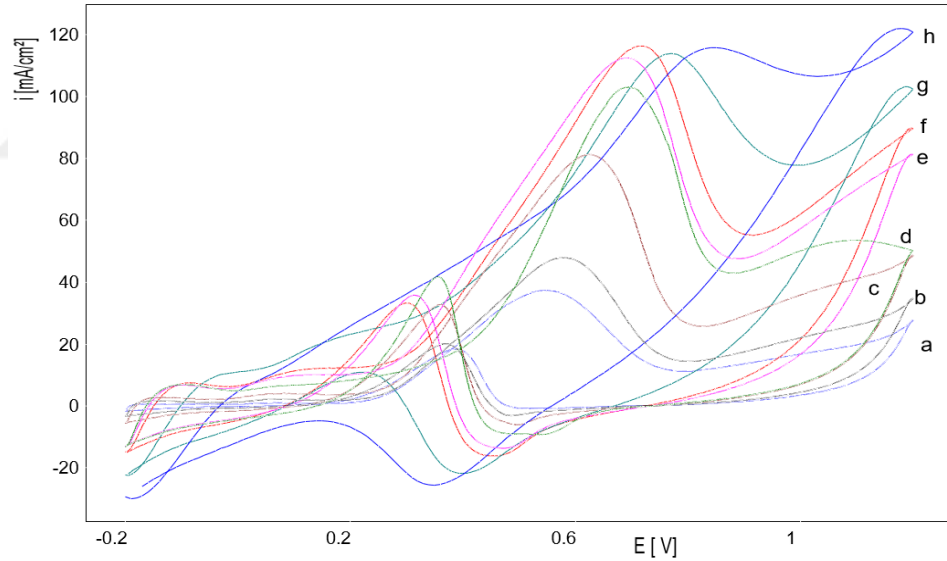
Şekil 7.95’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -1,26 \text{ kcal/mol}$$

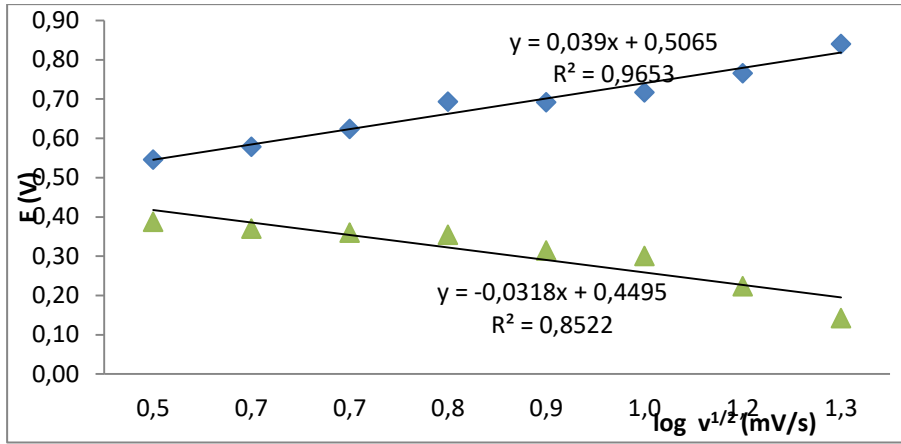
$$\Delta H_{Rkatodik} = -1.66 \text{ kcal/mol}$$

PANI-CNT/Pt sistemine istinaden daha endotermik bir karakter gösteren bu sistem kendi öncülleri olan PANI/nanometalparçaçıkları depolanmış, PANI-CNT/Pt, PANI-CNT/Pt-Ru ve PANI-fCNT/Pt içeren yüzeylere göre daha endotermik bir yapı sergilemektedir. Anodik reaksiyon PANI-metal nanoparçaçıkları, PANI-CNT/Pt, PANI-fCNT/Pt, PANI-fCNT/Pt-Ru sistemine benzer olarak katodik reaksiyondan daha endotermiktir.

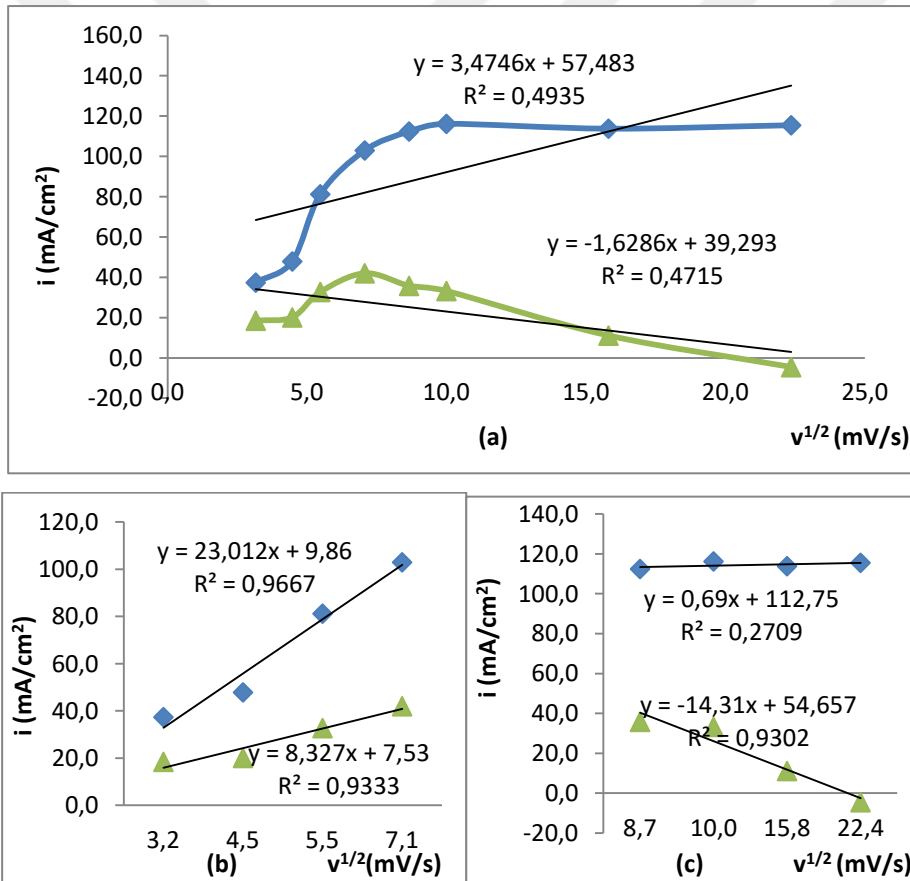
7.8.2.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



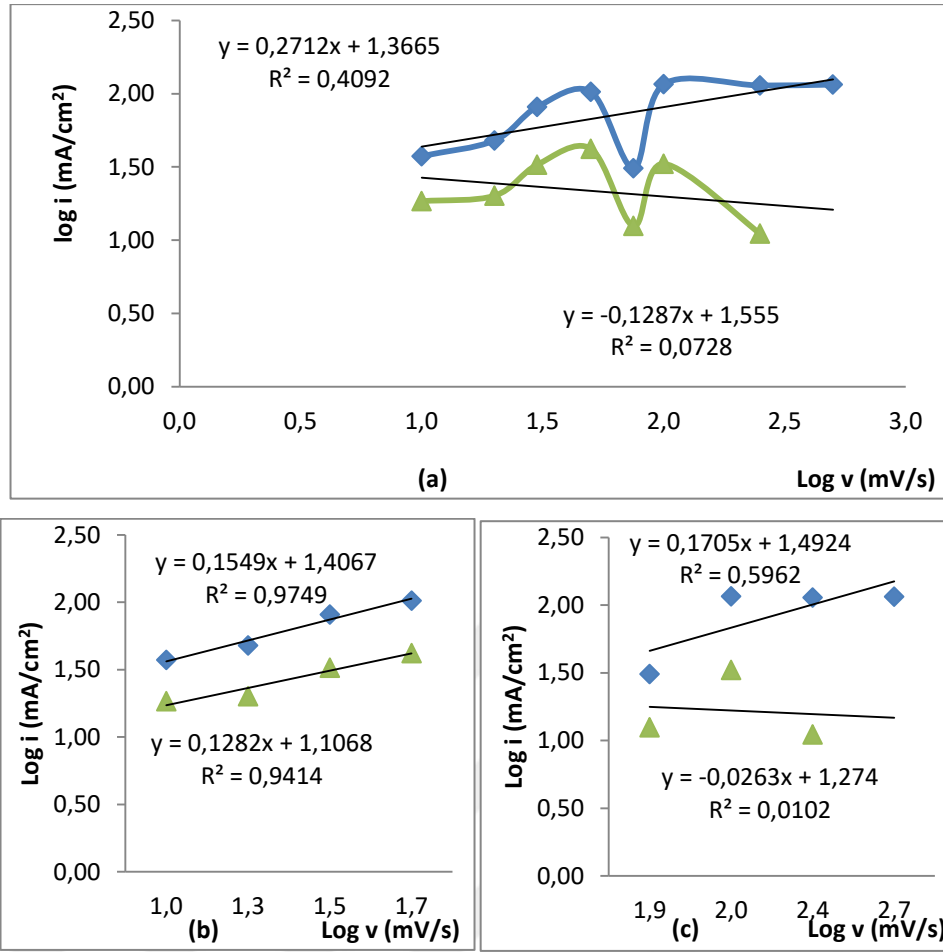
Şekil 7.96 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında (a) 10mV/s .(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d) 50mV/s (e) 75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.97 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



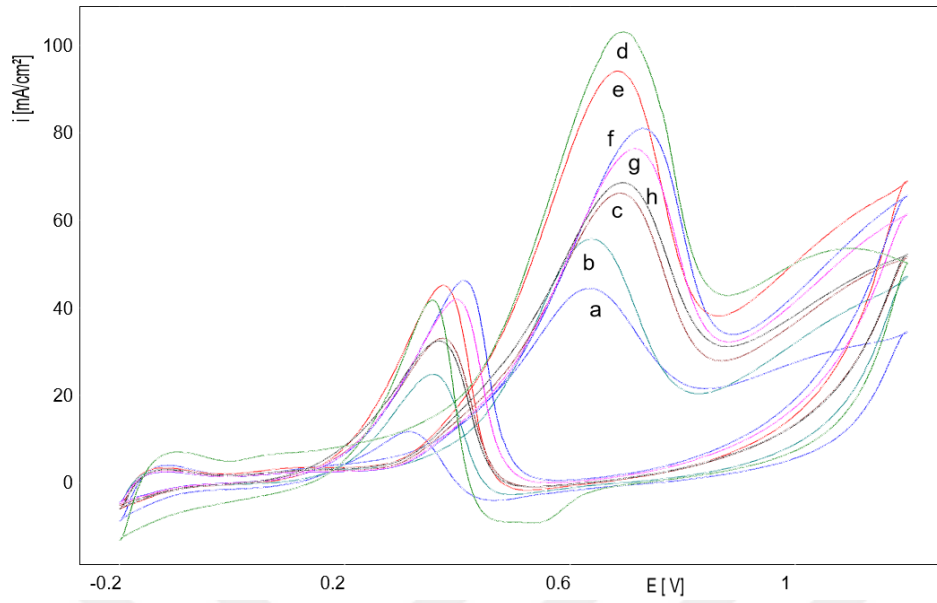
Şekil 7.98 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



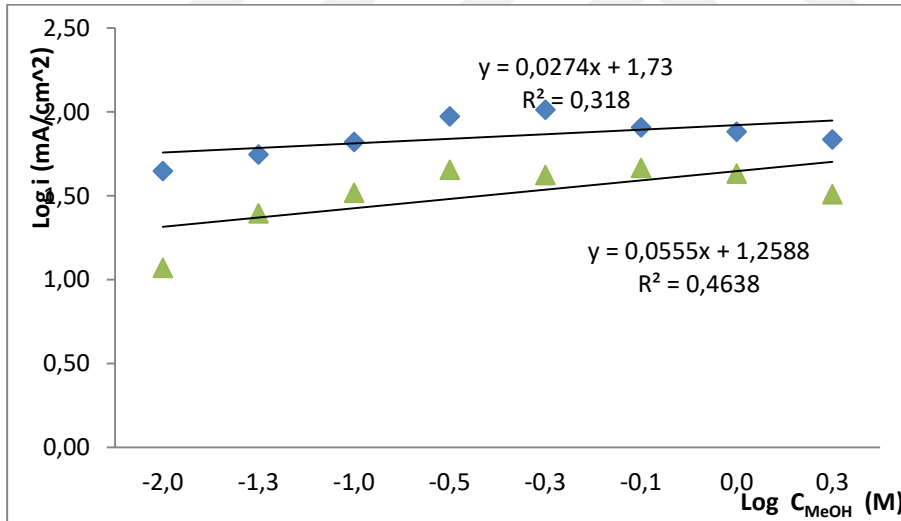
Şekil 7.99 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,063 iken katodik tarama için -0,023) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla artarken; katodik tarama için önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.2.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.100 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



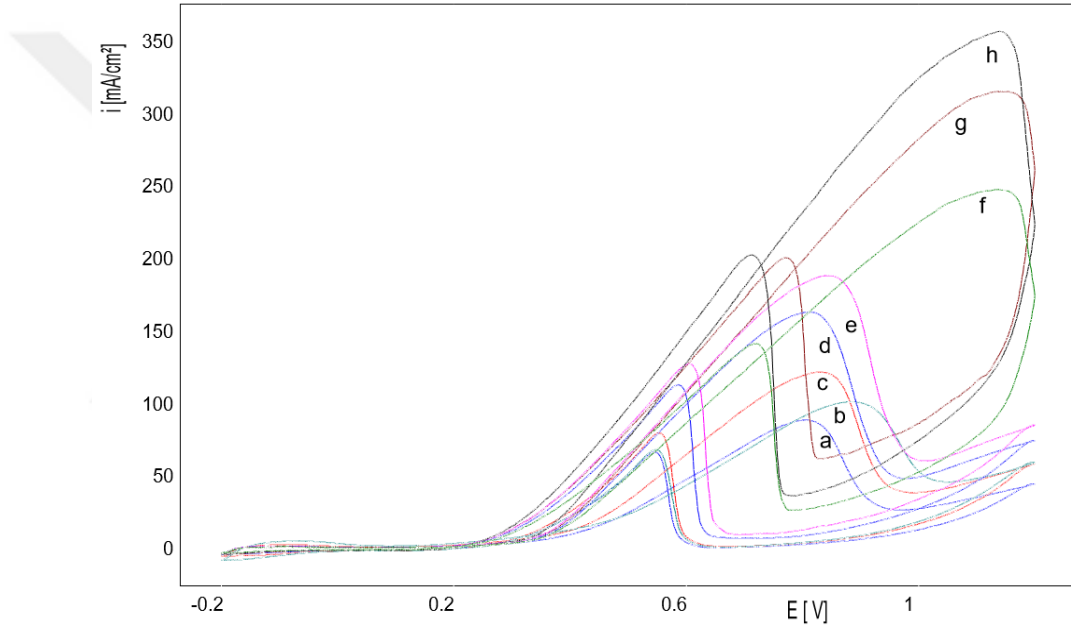
Şekil 7.101 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artış akım yoğunluğu değerlerinde belirli bir değere kadar artışa sebep olmaktadır. Limit değere ulaştıktan sonra akım yoğunluklarında düşme gözlenmeye başlanılmıştır böylece oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna belirli bir noktaya kadar bağımlı sonrasında ise elektrot yüzeyi üzerindeki aktif merkezlerin MeOH'ün

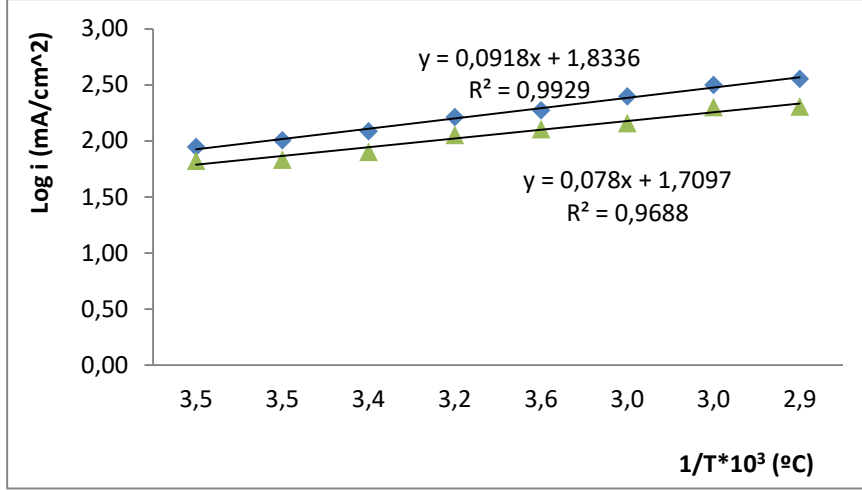
oksidasyonu sırasında oluşan ara ürünler ile kolayca deaktive olmasından kaynaklı olarak bağımsızlaşmasının bir göstergesidir. Ek olarak beraber i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,03, katodik reaksiyon için 0,06 olarak bulunmuştur.

7.8.3 Pt-Ru-Pd nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.3.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.102 : Farklı $T^{\circ}C$ değerleri için $v= 50mV/s$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4} =0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) $10^{\circ}C$ (b) $15^{\circ}C$ (c) $25^{\circ}C$ (d) $35^{\circ}C$ (e) $45^{\circ}C$ (f) $55^{\circ}C$ (g) $65^{\circ}C$ (h) $75^{\circ}C$ voltammogramları.



Şekil 7.103 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

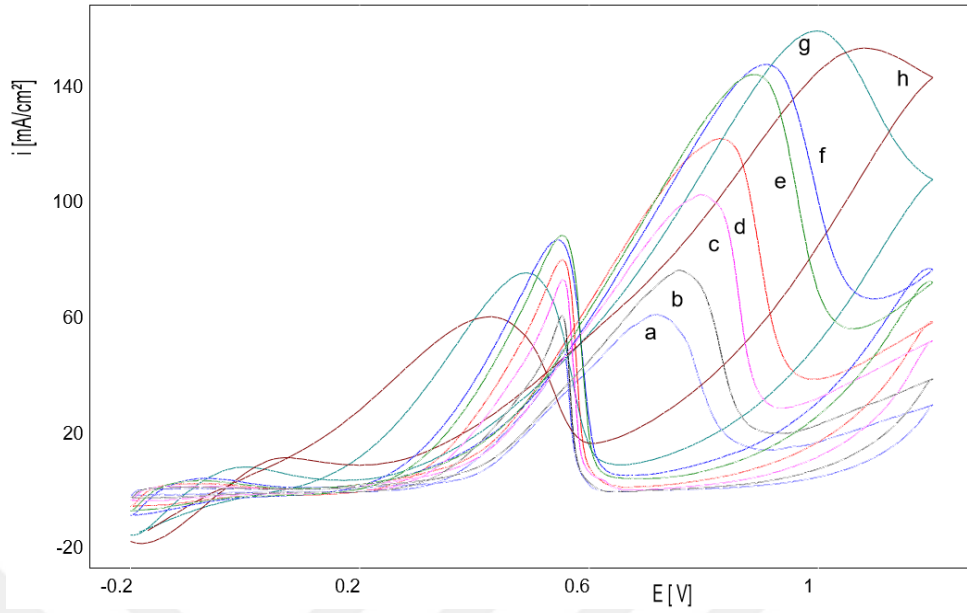
Şekil 7.103’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{R_{\text{anodik}}} = -1,76 \text{ kcal/mol}$$

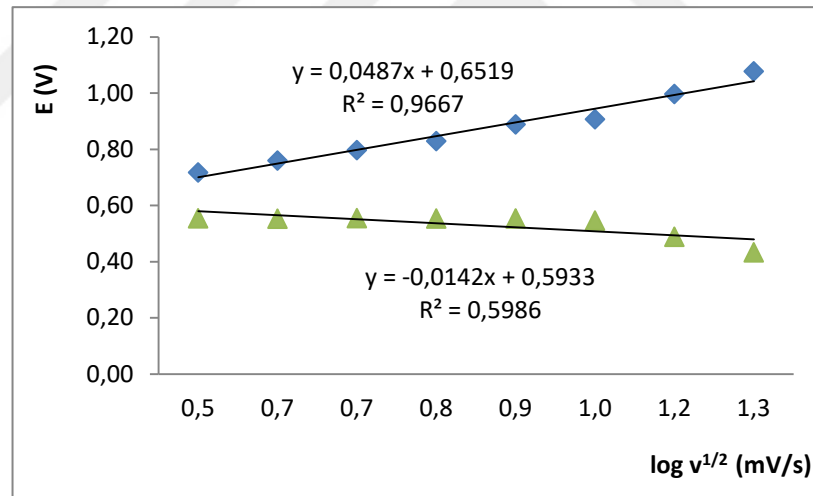
$$\Delta H_{R_{\text{katodik}}} = -1,44 \text{ kcal/mol}$$

Kendi öncüllerinden olan PANI-fCNT/Pt sistemine istinaden daha ekzotermik bir karakter gösterirken; PANI-fCNT/Pt-Ru sistemine göre daha endotermik bir karakter göstermektedir. Anodik reaksiyon PANI-CNT/Pt-Ru-Pd sistemine benzer şekilde katodik reaksiyondan daha ekzotermiktir.

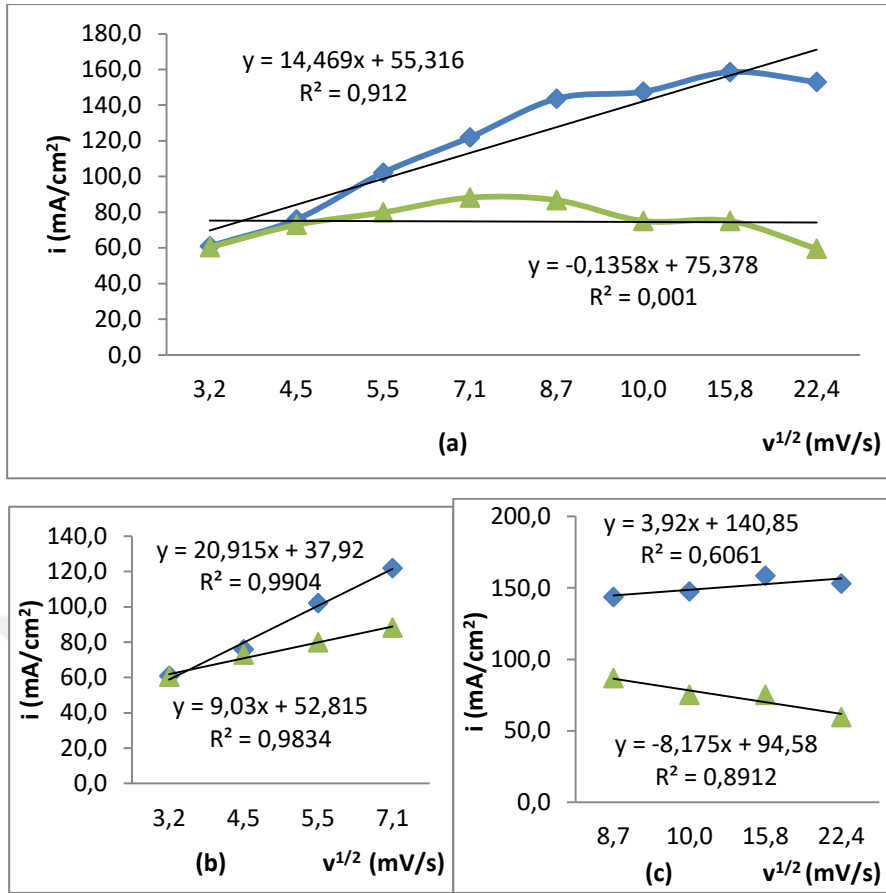
7.8.3.2 Hıza (v) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



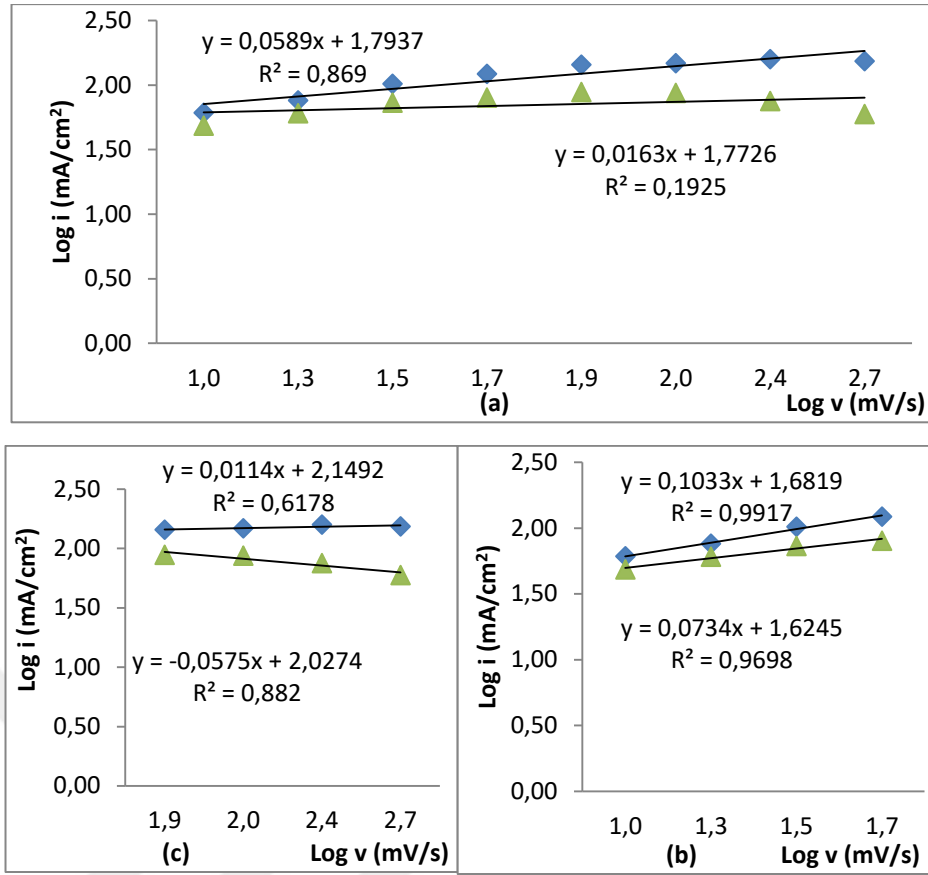
Şekil 7.104 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.105 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



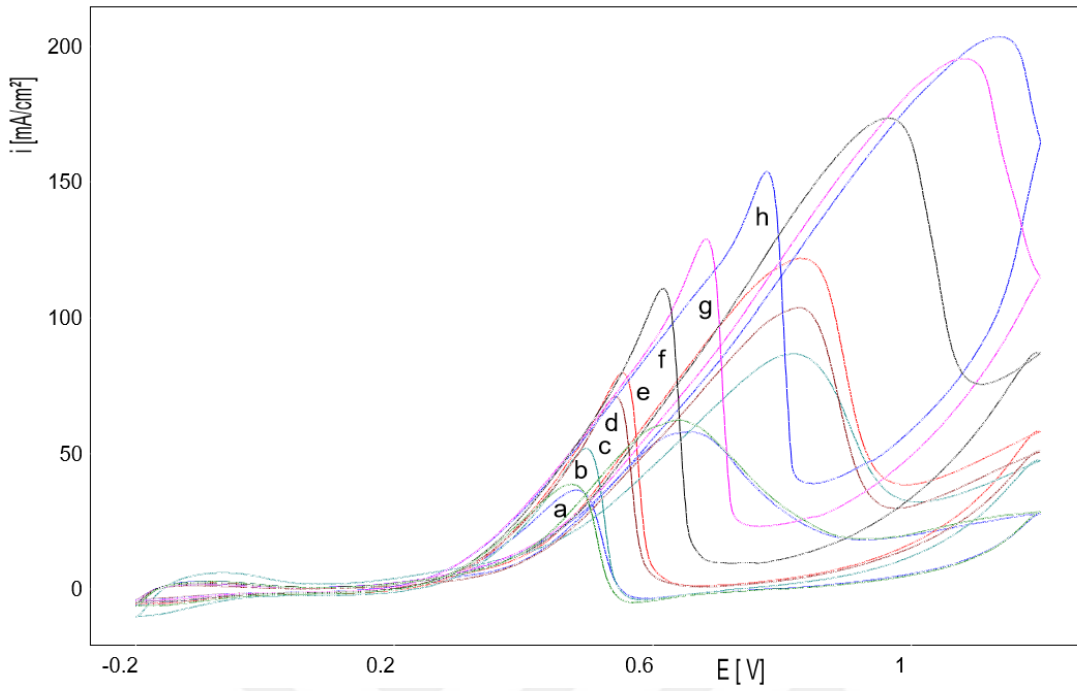
Şekil 7.106 : $T=25^0C$, $C_{MeOH}=0,5M$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



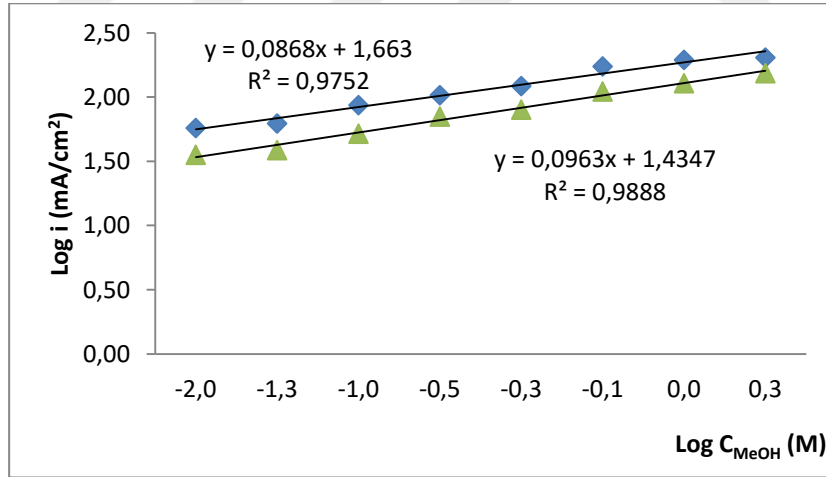
Şekil 7.107 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızları için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,063 iken katodik tarama için -0,023) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik ve katodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için oran önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.3.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.108 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{MeOH}=0,01M$ b $C_{MeOH}=0,05M$ (c) $C_{MeOH}=0,5M$ (d) $C_{MeOH}=0,3M$ (e) $C_{MeOH}=0,5M$ (f) $C_{MeOH}=0,75M$ (g) $C_{MeOH}=1M$ (h) $C_{MeOH}=2M$ voltammogramları.



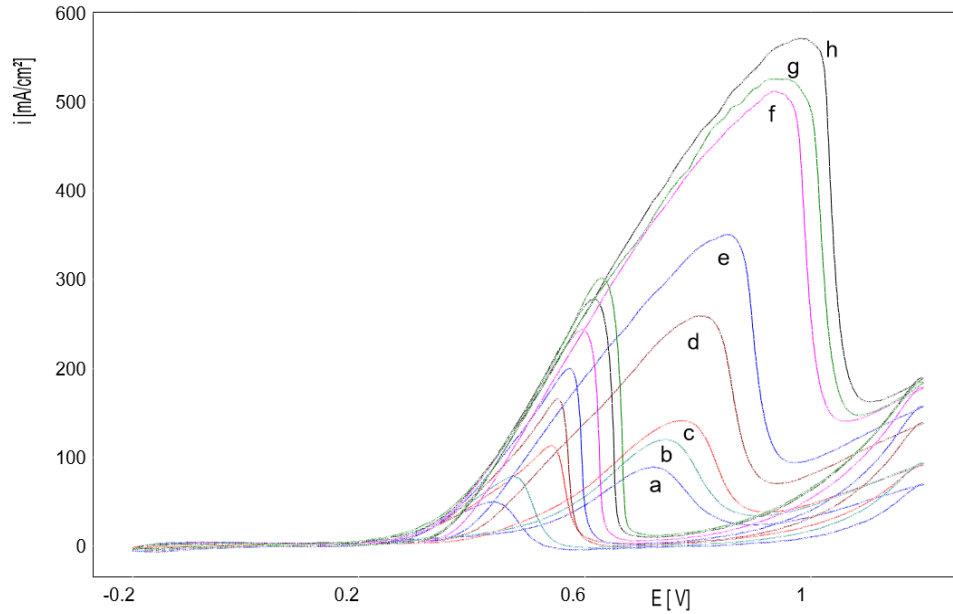
Şekil 7.109 : $T=25^{\circ}C$, $v=50mV/s$ $C_{HClO_4}=0,5M$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak

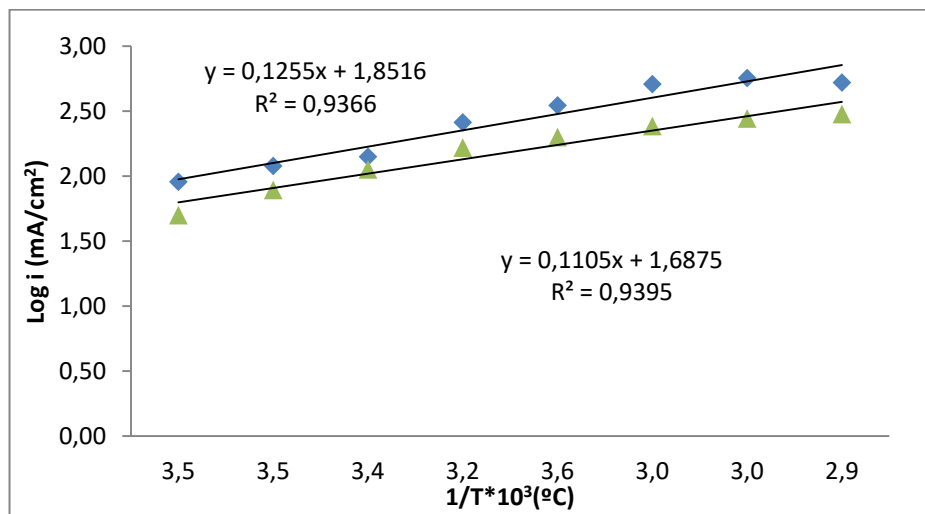
azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,11, katodik reaksiyon için 0,20 olarak bulunmuştur.

7.8.4 Pt-Ru-Mo nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.4.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.110 : Farklı $T^{\circ}\text{C}$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.111 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş $\text{Log } i$ değerlerine ait grafik ($\blacklozenge$ şekli anodik değerleri, $\blacktriangle$ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

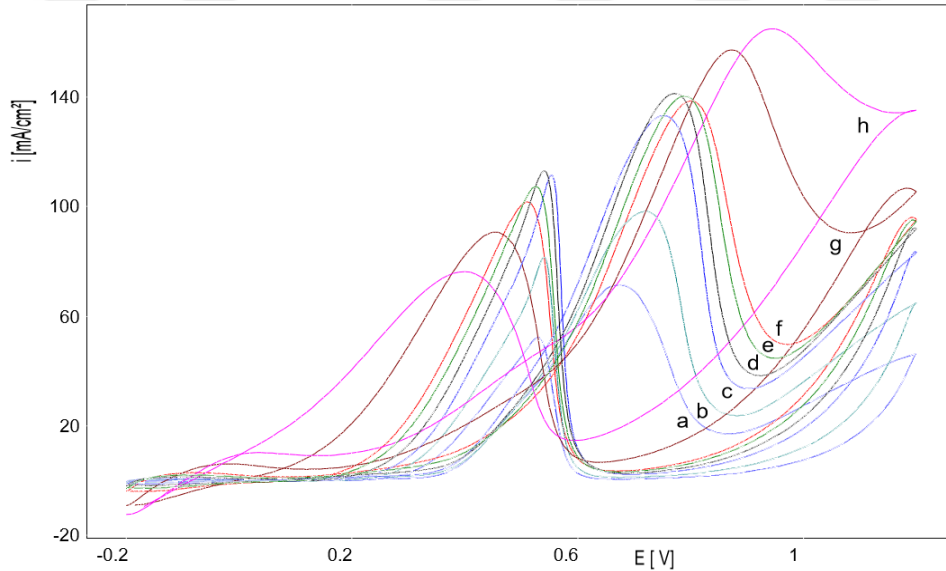
Şekil 7.111’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -2,40 \text{ kcal/mol}$$

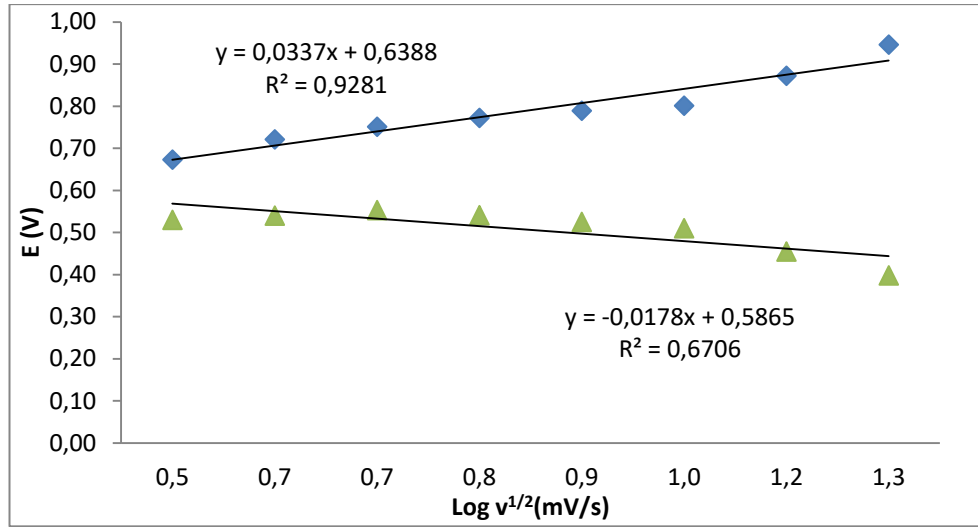
$$\Delta H_{Rkatodik} = -2,12 \text{ kcal/mol}$$

Sistem kendi öncüllerinden olan PANI-*f*CNT/Pt ve PANI-*f*CNT/Pt-Ru sistemlerine istinaden çok daha ekzotermik bir karakter göstermektedir. Anodik reaksiyon PANI-CNT/Pt-Ru-Mo sisteminden farklı olarak katodik reaksiyondan daha ekzotermiktir.

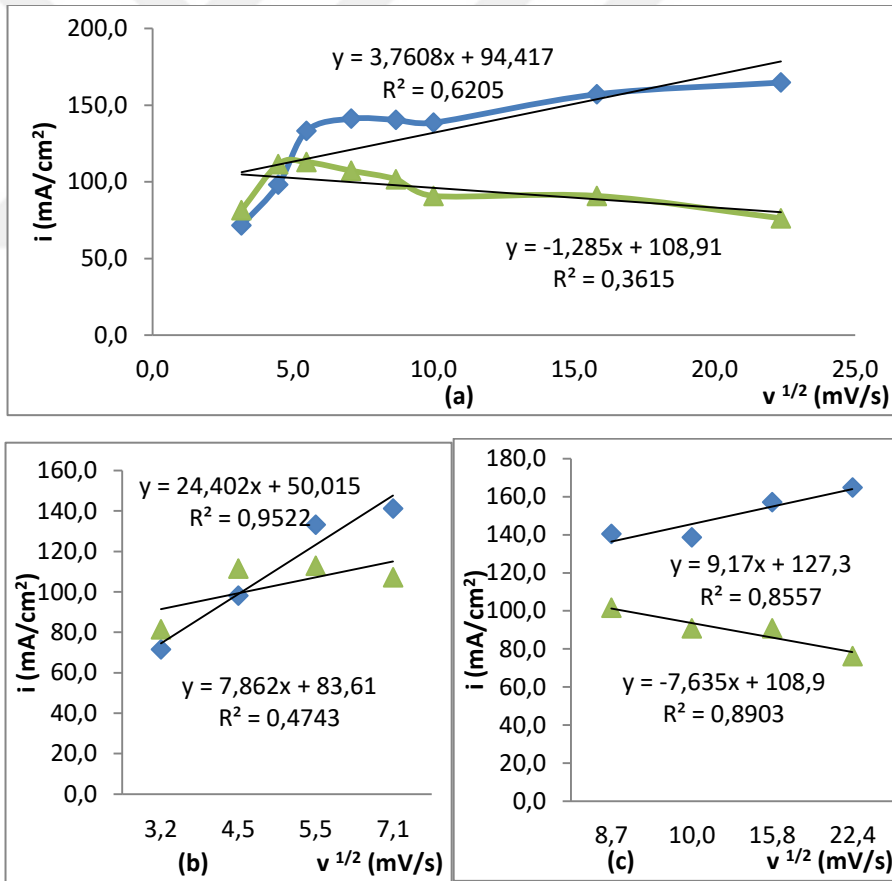
7.8.4.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



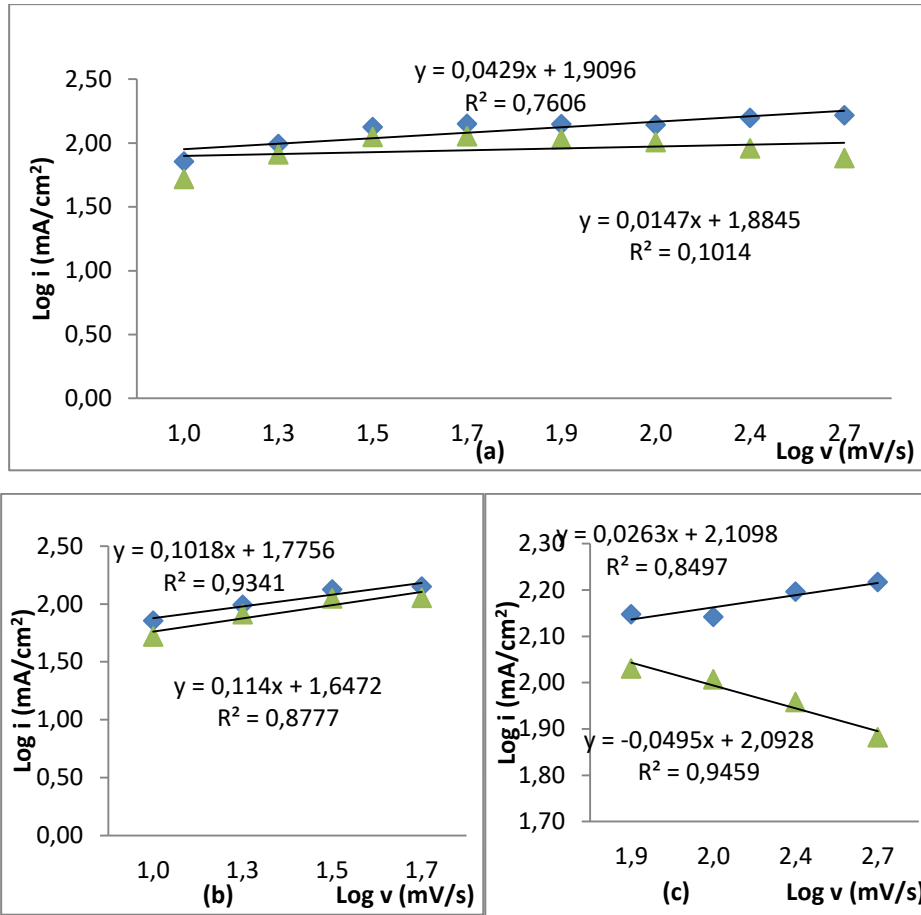
Şekil 7.112 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.113 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



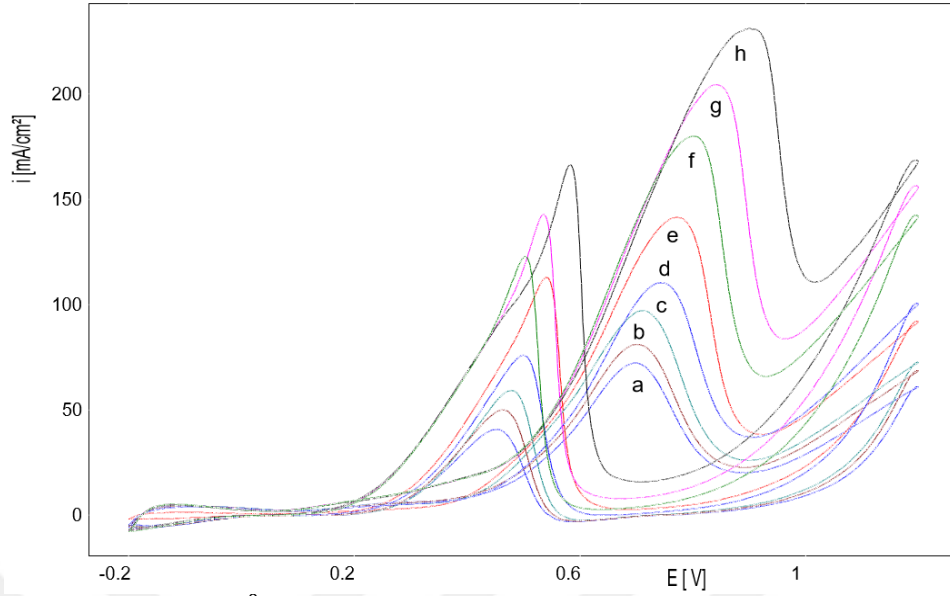
Şekil 7.114 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



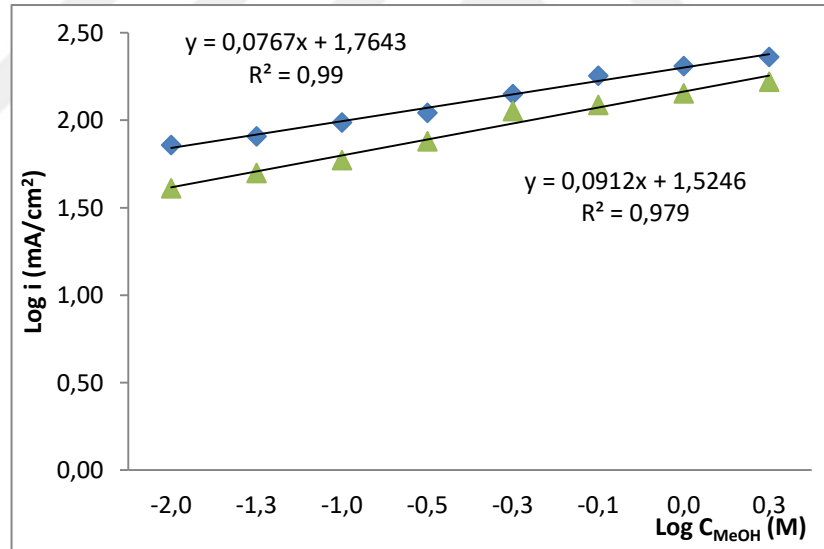
Şekil 7.115 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,043 iken katodik tarama için 0,015) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatife kaymaktadır. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir. Ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla artarken; katodik tarama için önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.4.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.116 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.



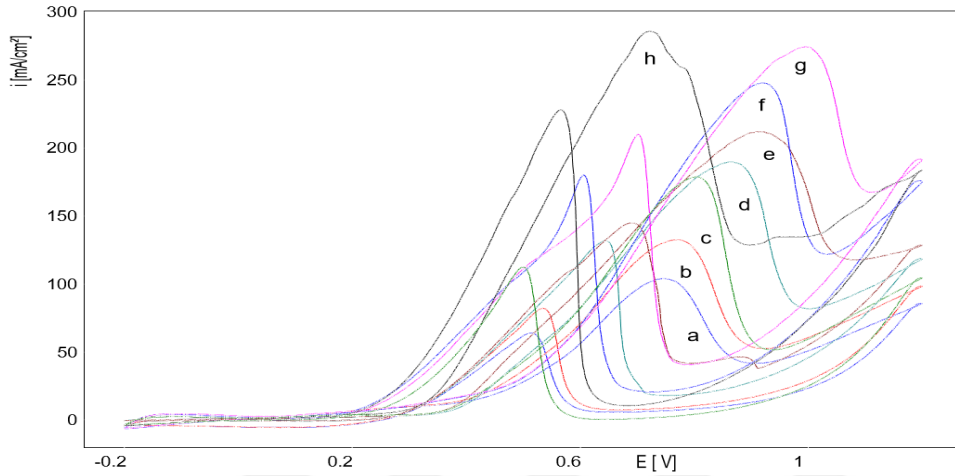
Şekil 7.117 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Ek olarak i/C oranları konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalmaktadır, bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyon

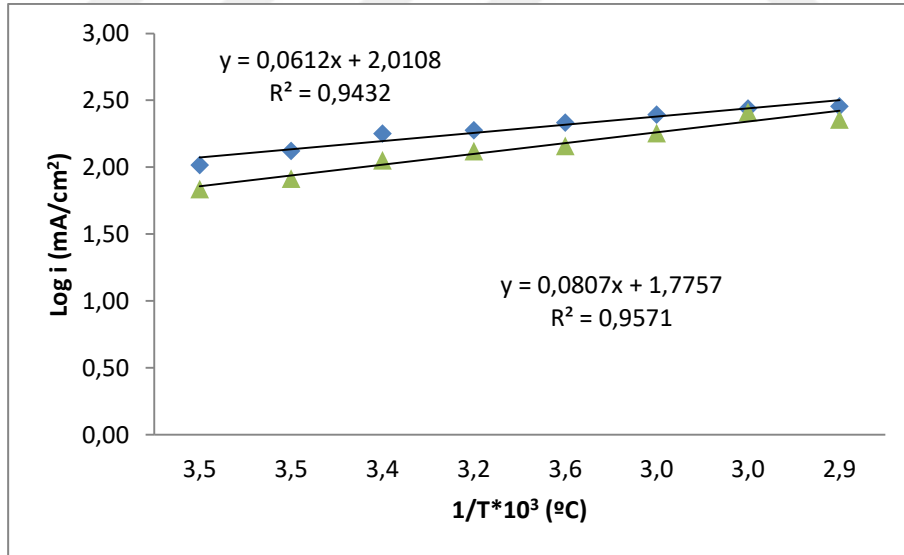
meydana geldiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,08, katodik reaksiyon için 0,09 olarak bulunmuştur.

7.8.5 Pt-Ru-V nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.5.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.118 : Farklı T°C değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.119 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v= 50\text{mV/s}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Şekil 7.119'de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup

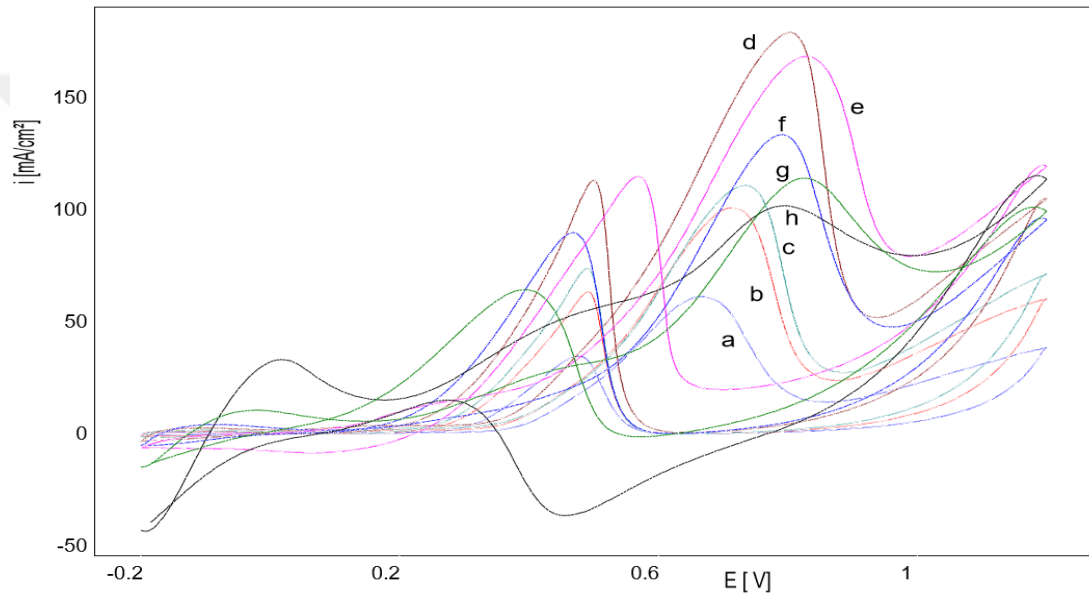
hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -1,17 \text{ kcal/mol}$$

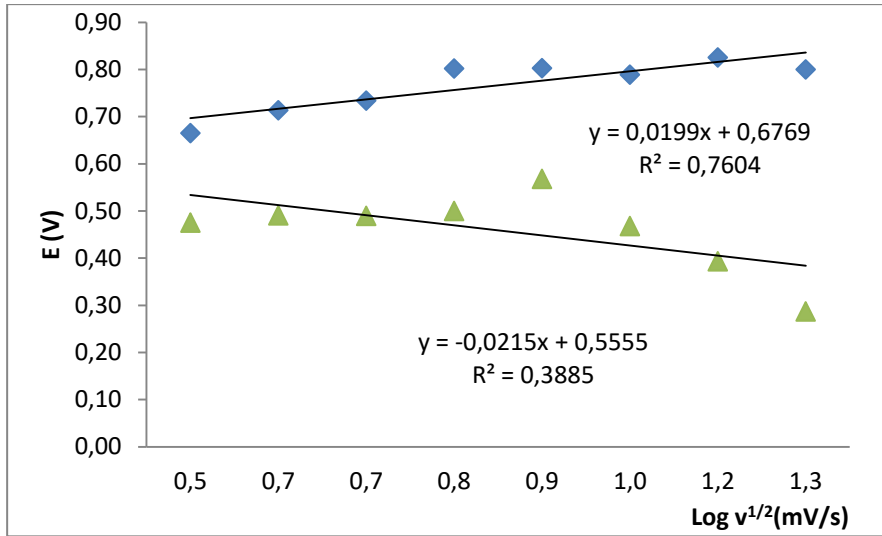
$$\Delta H_{Rkatodik} = -1.55 \text{ kcal/mol}$$

Kendi öncüllerinden olan PANI-fCNT/Pt ve PANI-fCNT/Pt-Ru sistemlerine istinaden daha endotermik bir karakter göstermektedir. Anodik reaksiyon PANI-CNT/Pt-Ru-V sistemine benzer şekilde katodik reaksiyondan daha endotermiktir.

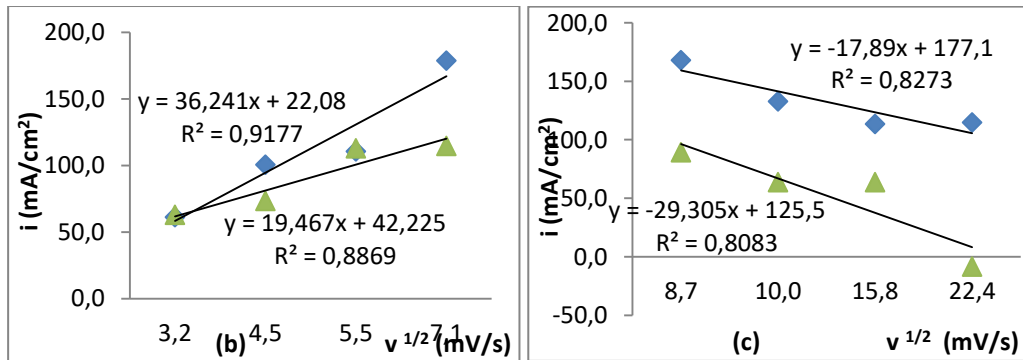
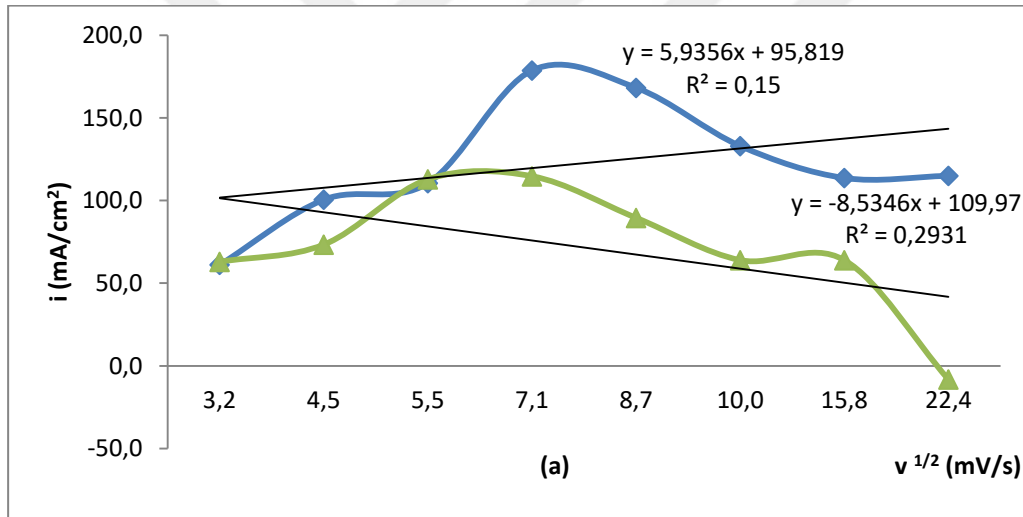
7.8.5.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



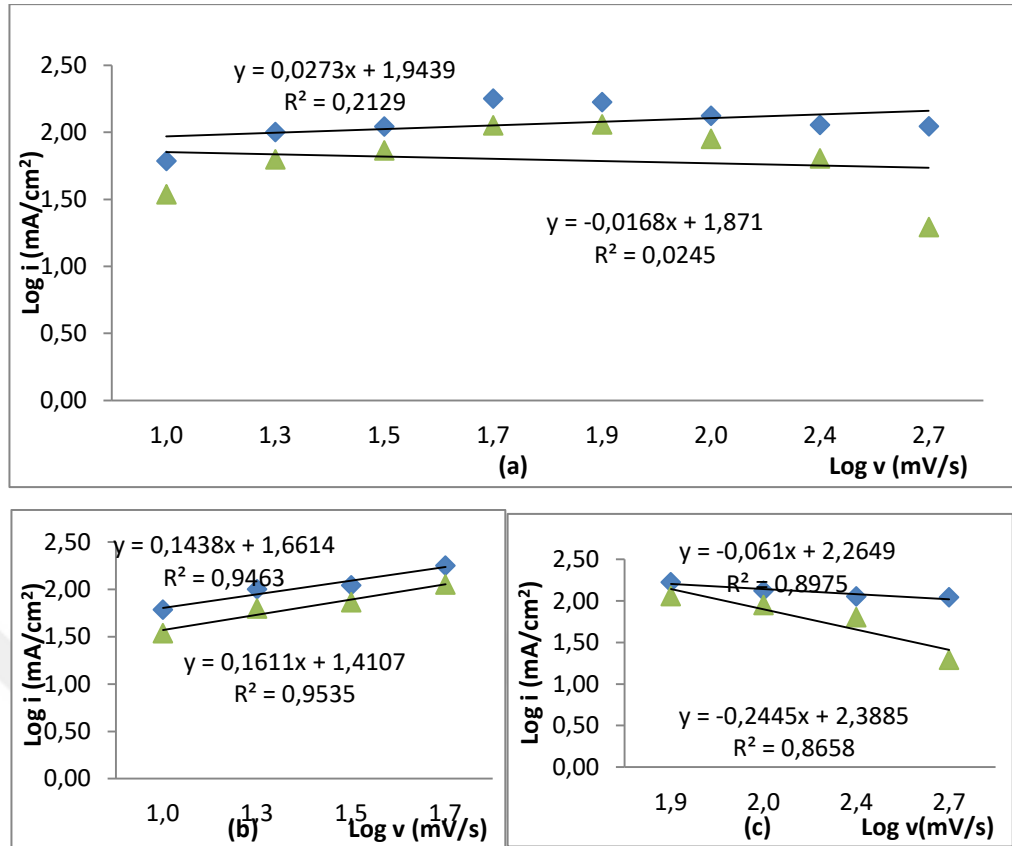
Şekil 7.120 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.121 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



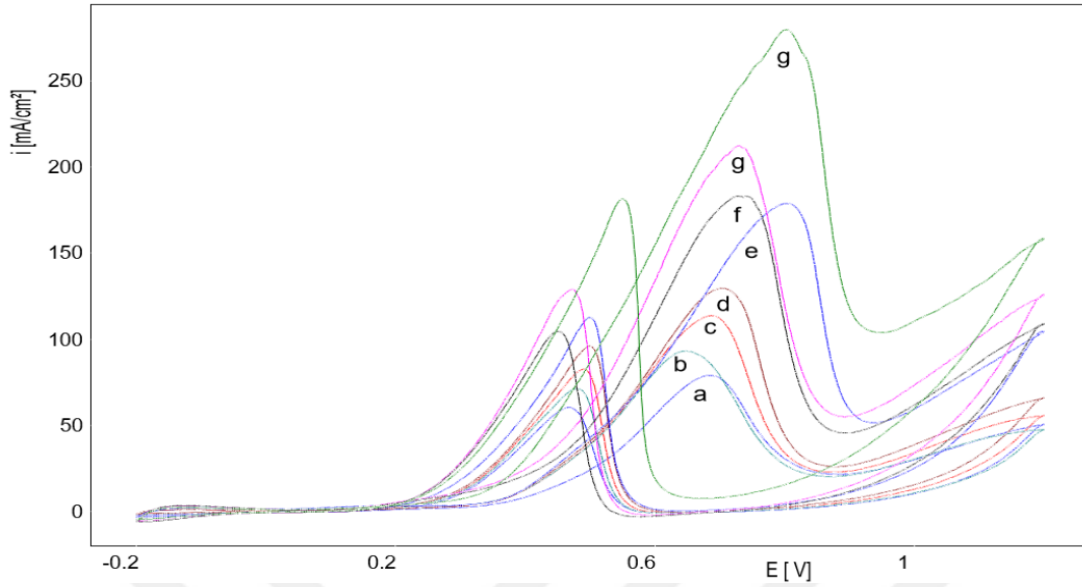
Şekil 7.122 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



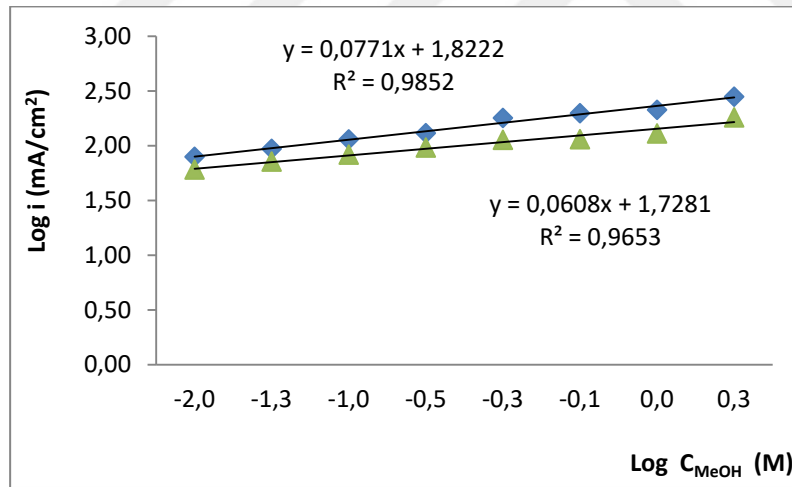
Şekil 7.123 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,029 iken katodik tarama için 0,047) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır. i_A/i_K oranı 500mV/s tarama hızı hariç her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir. Ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.5.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.124 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s - 50mV/s hızlar için c) 75mV/s - 500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

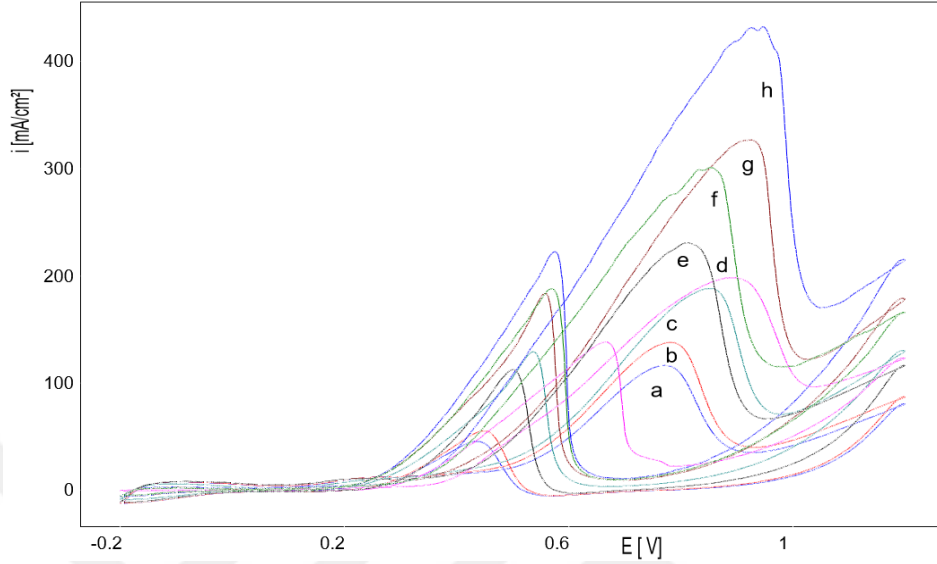


Şekil 7.125 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

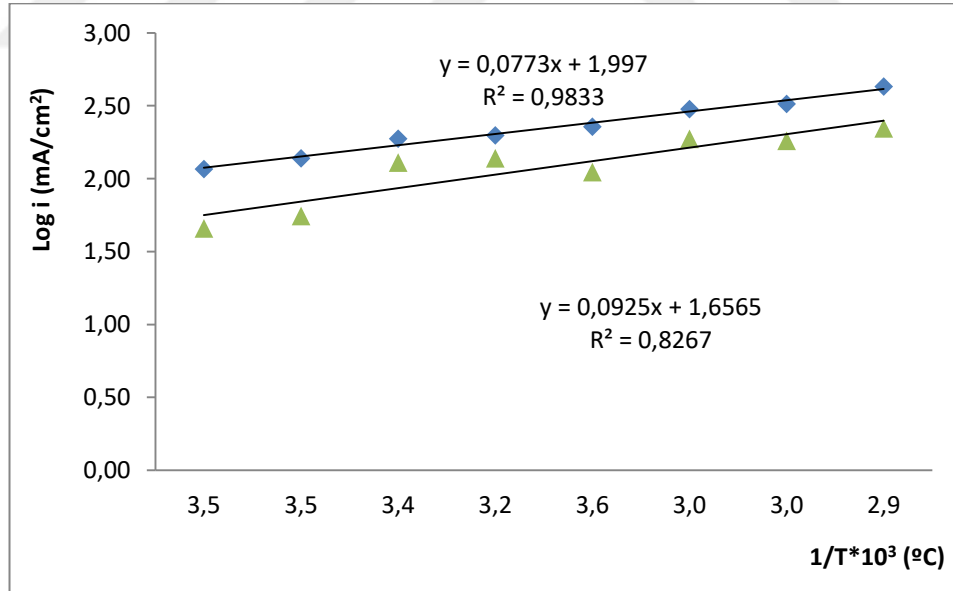
MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,08, katodik reaksiyon için 0,06 olarak bulunmuştur.

7.8.6 Pt-Ru-W nano parçacık depolanması ile elde edilen yüzey üzerindeki kinetik çalışmalar

7.8.6.1 Sıcaklık etkisi (T)



Şekil 7.126 : Farklı T°C değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında. (a) 10°C (b) 15°C (c) 25°C (d) 35°C (e) 45°C (f) 55°C (g) 65°C (h) 75°C voltammogramları.



Şekil 7.127 : $1/T \cdot 10^3$ değerleri için $v = 50 \text{ mV/s}$, $C_{\text{MeOH}} = 0,5 \text{ M}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0,5 \text{ M}$, $(-200)(+1200) \text{ mV}$ tarama aralığında ölçülmüş Log i değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Şekil 7.127’de bulunan anodik ve katodik akım yoğunluklarına dair eğrilerin eğimlerinden reaksiyon entalpisi 7.31 numaralı denklemde değerler yerine koyulup

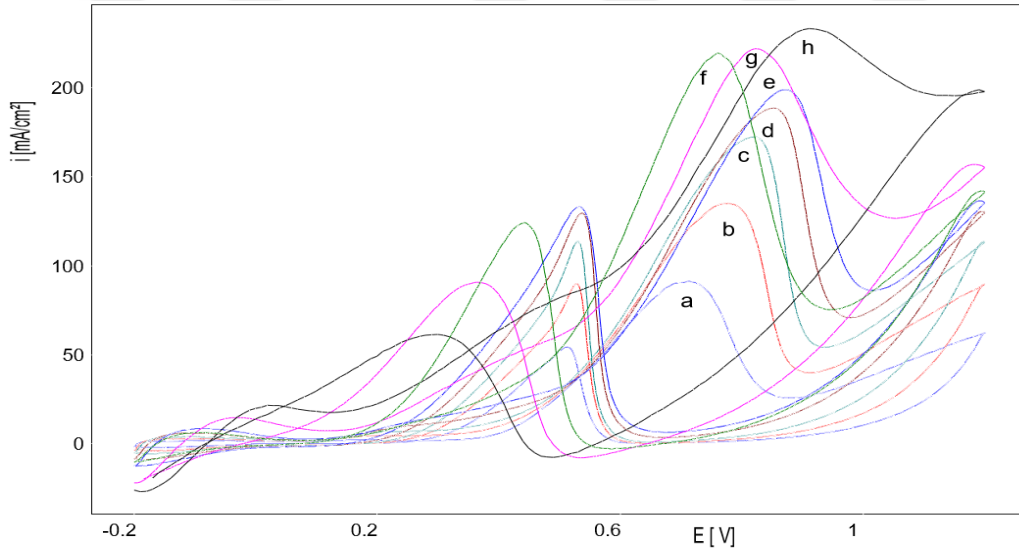
hesaplandığında, ΔH_R anodik ve katodik taramalar için reaksiyon entalpileri aşağıdaki gibidir:

$$\Delta H_{Ranodik} = -1,48 \text{ kcal/mol}$$

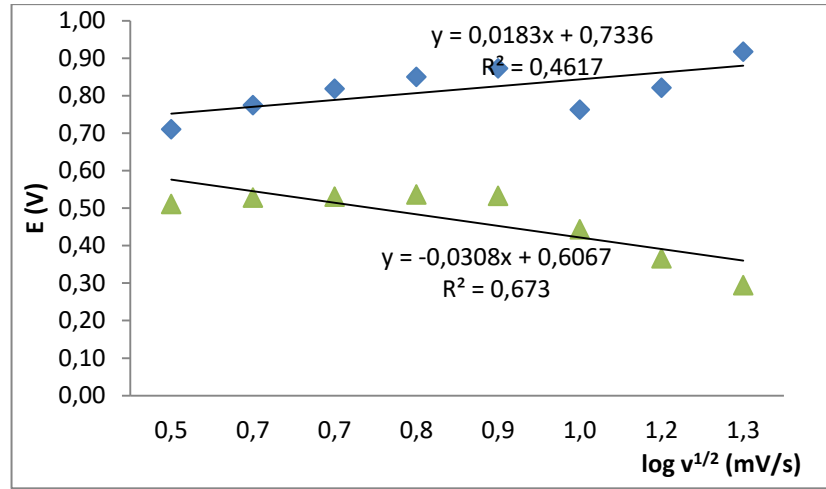
$$\Delta H_{Rkatodik} = -1.77 \text{ kcal/mol}$$

Kendi öncüllerinden olan PANI-fCNT/Pt sistemine istinaden daha ekzotermik bir karakter gösteren sistem; PANI-fCNT/Pt-Ru sistemine göre daha endotermik bir karakter sergilemektedir. Anodik reaksiyon PANI-metal nanoparçacıklar, PANI-CNT/Pt-Ru-Pd, PANI-fCNT/Pt, PANI-fCNT/Pt-Ru ve PANI-fCNT/Pt-Ru-V sistemlerine benzer şekilde katodik reaksiyondan daha ekzotermiktir.

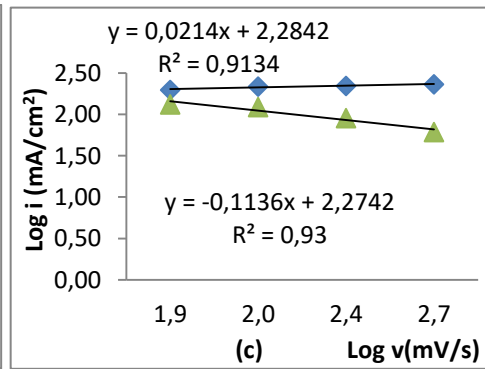
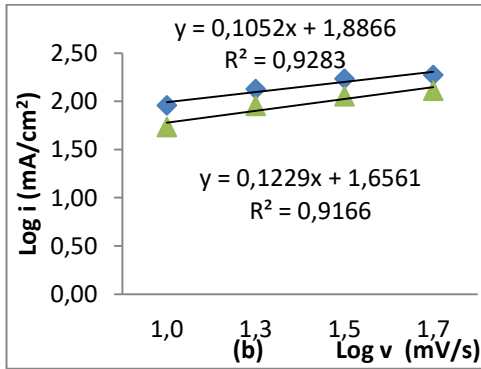
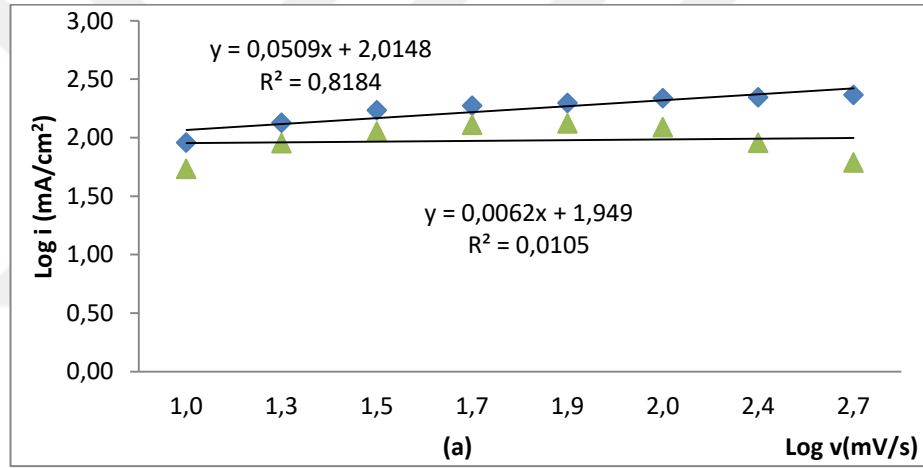
7.8.6.2 Hıza (v) bağlı akım yoğunluğu(i) değişimi



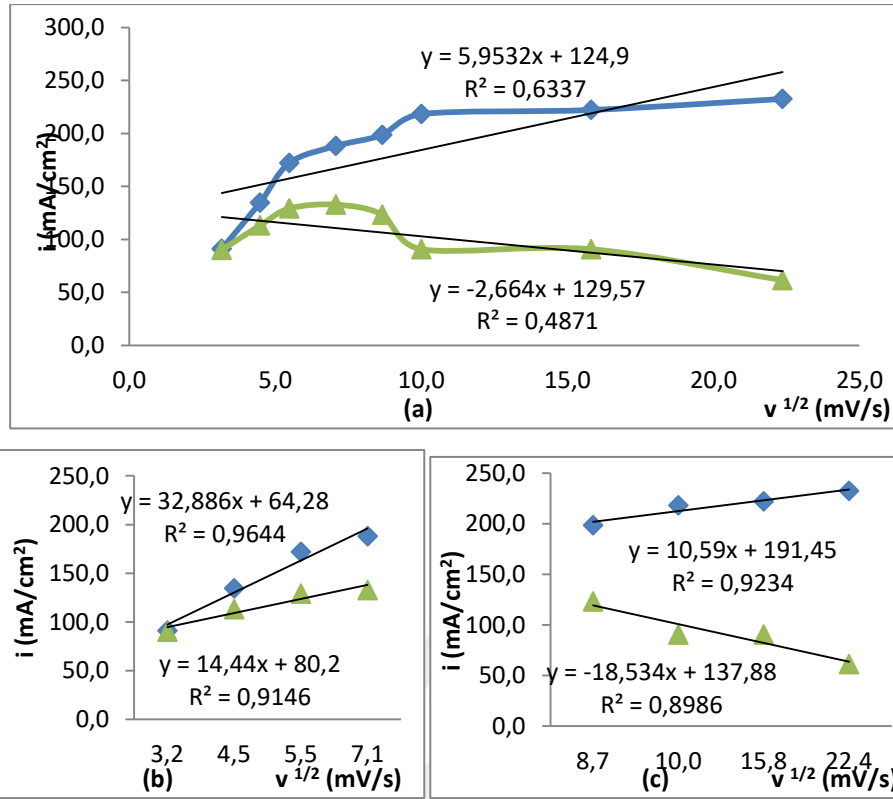
Şekil 7.128 : $T=25^0\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) 10mV/s.(b) 20mV/s (c) 30mV/s (d)50mV/s (e)75mV/s (f) 100mV/s (g) 250mV/s (h) 500mV/s voltammogramları.



Şekil 7.129 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritma karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik pik potansiyel değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



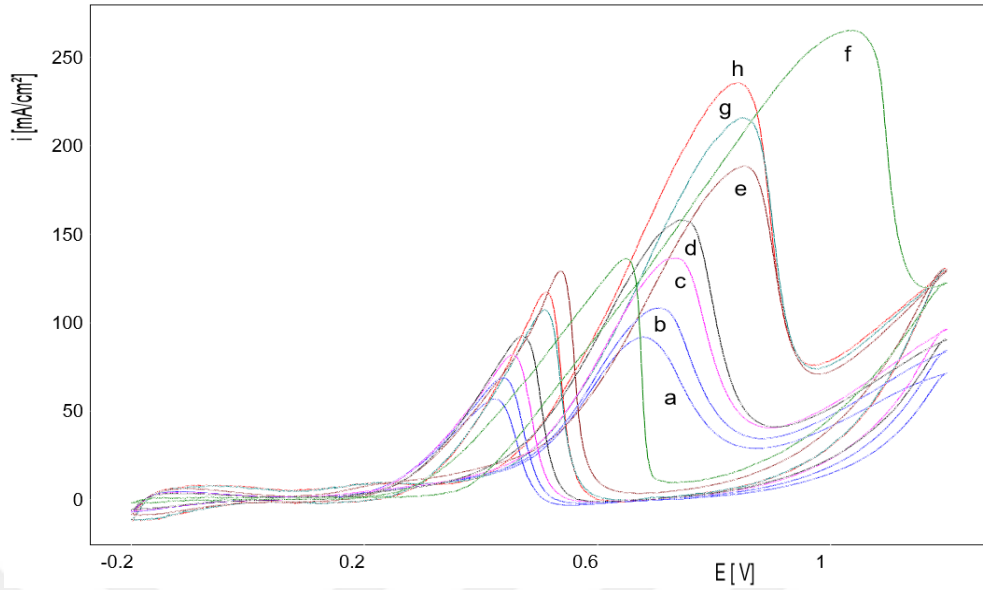
Şekil 7.130 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında karekökü alınmış farklı hızlarda anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).



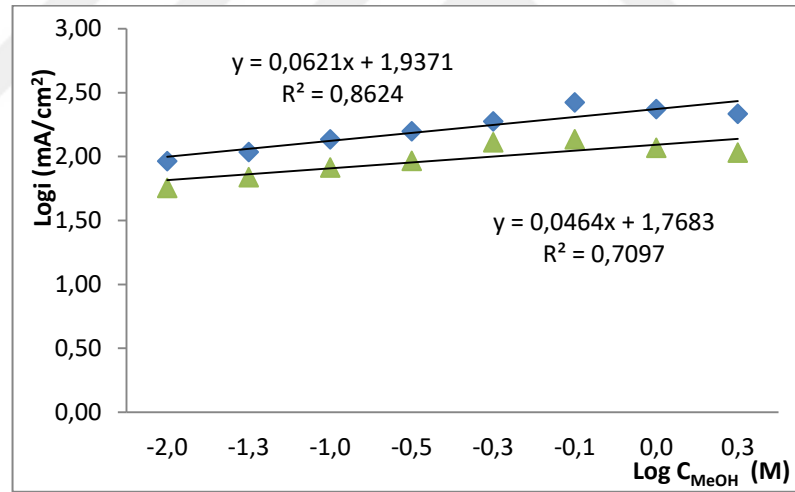
Şekil 7.131 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$, $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı hızlarda log anodik ve log katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik a) tüm hızlar için b) 10mV/s-50mV/s hızlar için c) 75mV/s-500mV/s hızları için (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

Log i ve Log v arasında çizilen grafiğin eğiminden görüldüğü üzere (yaklaşık olarak anodik tarama için 0,051 iken katodik tarama için 0,006) eğim 0,5'den küçüktür. Yüksek hızlar ve düşük hızların ayrı ayrı çizilme durumunda bu durum değişmemektedir. Yine $i/v^{1/2}$ oranlarına bakıldığında anodik ve katodik pikler için hız değerlerinde belirli bir limit noktasına gelene kadar artış gözlenirken bu limit noktasından sonra yüksek hızlarda bu oranlarda azalma trendinin başladığını görmekteyiz. Potansiyel değerlerine bakıldığında anodik tarama için değerler hız artımıyla daha pozitif kayarken katodik tarama için değerler daha negatif kaymaktadır bu durum yarı tersinir reaksiyonların tipik bir özelliğidir. i_A/i_K oranı her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için bu oran hız değerlerinin artmasıyla önce artmış belirli bir seviyeden sonra ise azalmaya başlamıştır.

7.8.6.3 MeOH konsantrasyonuna (C_{MeOH}) bağı akım yoğunluğu(i) değişimi



Şekil 7.132 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında (a) $C_{\text{MeOH}}=0,01\text{M}$ b $C_{\text{MeOH}}=0,05\text{M}$ (c) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (d) $C_{\text{MeOH}}=0,3\text{M}$ (e) $C_{\text{MeOH}}=0,5\text{M}$ (f) $C_{\text{MeOH}}=0,75\text{M}$ (g) $C_{\text{MeOH}}=1\text{M}$ (h) $C_{\text{MeOH}}=2\text{M}$ voltammogramları.

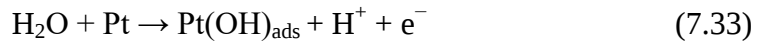
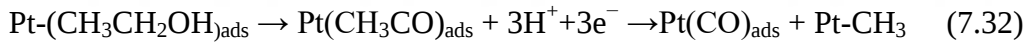


Şekil 7.133 : $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=50\text{mV/s}$ $C_{\text{HClO}_4}=0,5\text{M}$, $(-200)-(+1200)$ mV tarama aralığında logaritması alınmış farklı C_{MeOH} değerlerinde logaritması alınmış anodik ve katodik akım yoğunluğu değerlerine ait grafik (♦ şekli anodik değerleri, ▲ şekli katodik değerleri ifade etmektedir).

MeOH konsantrasyonunda meydana gelen artışa paralel olarak akım yoğunluğu değerlerinde de bir artış meydana gelmektedir. Bu durum oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi anodik reaksiyon için 0,06, katodik reaksiyon için 0,05 olarak bulunmuştur.

7.9 Etanol Çalışmaları

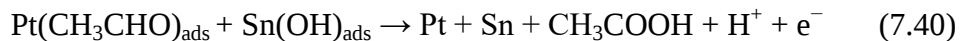
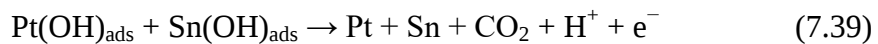
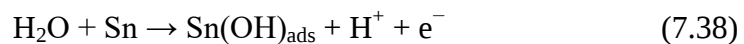
MeOH sisteminde olduğu gibi EtOH reaksiyonlarında da ara ürün olan CO katalizörün aktif bölgelerine adsorbe olarak aktiviteyi düşürdüğü bilinmektedir. Pt'in yanısıra sistemde eş katalizör kullanılması asetaldehit ve asetik asit gibi ürünlerin kısmi oksitlenmesinin verimini arttırmıştır. Özellikle eş katalizör olarak Sn'in kullanımının CO'nun oksidasyonu sırasında düşük potansiyellerde su moleküllerini aktive ederek sisteme OH_{ads} türlerinin sağlanmasını arttırmasıyla CO'nin oksidasyonu tamamlanır [159,194]. Aynı zamanda EtOH'ün bünyesinde bulunan C-C bağını kırmak önemli bir basamaktır ve yüksek enerji gerektirmektedir. Sisteme Sn'in eklenmesiyle sadece EtOH'ün oksidasyonuna ait akım yoğunluklarında artış görülmediği aynı zamanda ürün dağılımının değiştiği görülmektedir [195]. Pt/C katalizörlerine ait yapılmış çalışmalarda C-C bağının kırılmasının daha kolay gerçekleşmesinden dolayı %80'e varan verim değerleri elde edilmiştir [156, 157, 163]. Bu çalışma sırasında, bir önceki bölümde denemeleri yapılan ve yüksek verim alınan PANI-fCNT kompozit yüzeyi kullanılarak üzerine sırasıyla Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd metal katalizör sistemleri kullanılmıştır. Aşağıda EtOH'ün elektrooksidasyonuna Pt/C elektrod yüzeyine ait reaksiyonların basamakları görülmektedir [157,196-199]:



0,5V'dan daha yüksek potansiyeller için:

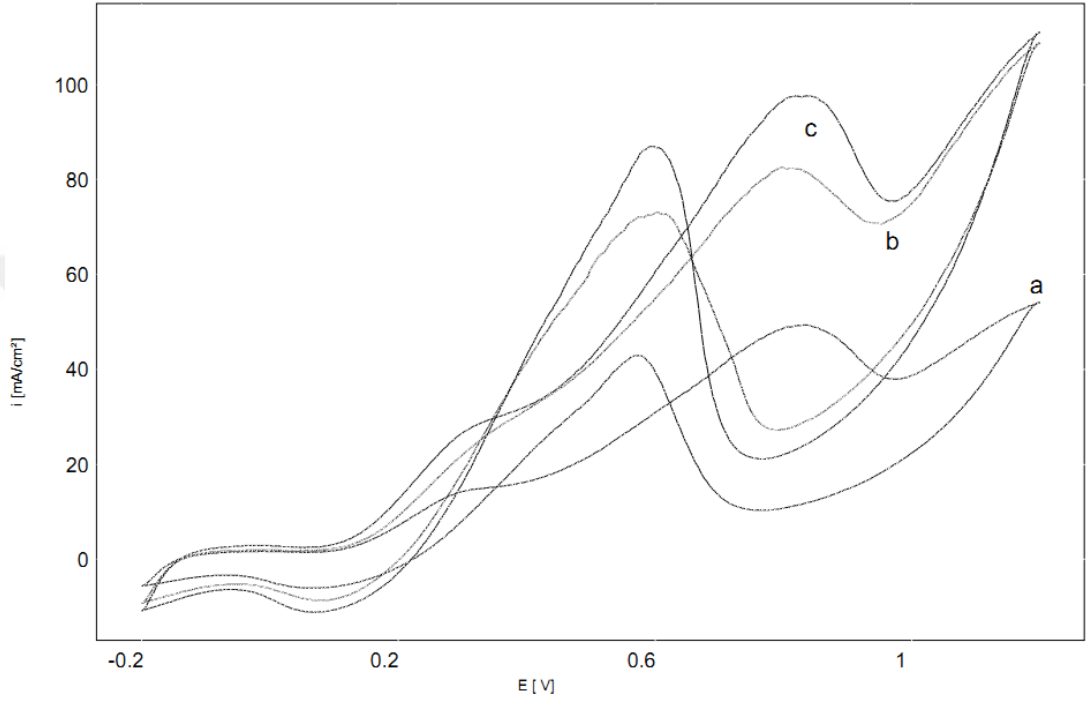


Yapıya Sn eklendiği zaman elde edilen reaksiyon mekanizmaları [157,196-199]:



Pd'un eş katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde etanolün elektrooksidasyon mekanizmasını değiştirerek (reaksiyonlar sonucu farklı ürünlerin ortaya çıkmasının

söz konusu olduğu söylenmektedir) yüzey kompozisyonunun bir fonksiyonu olarak çeşitli etkileşimlerle katalitik aktiviteyi arttırdığı düşünülmektedir [199]. Bu sebeple çalışmalarımızda PANI-fCNT kompozit yüzey üzerine Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd nanometal katalizörleri depolanarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekil 7.134 ve çizelge 7.4’da verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü üzere en iyi akım yoğunluğu değerleri PANI-fCNT/ Pt-Sn-Pd metal katalizör sistemi üzerinde elde edilmiştir.



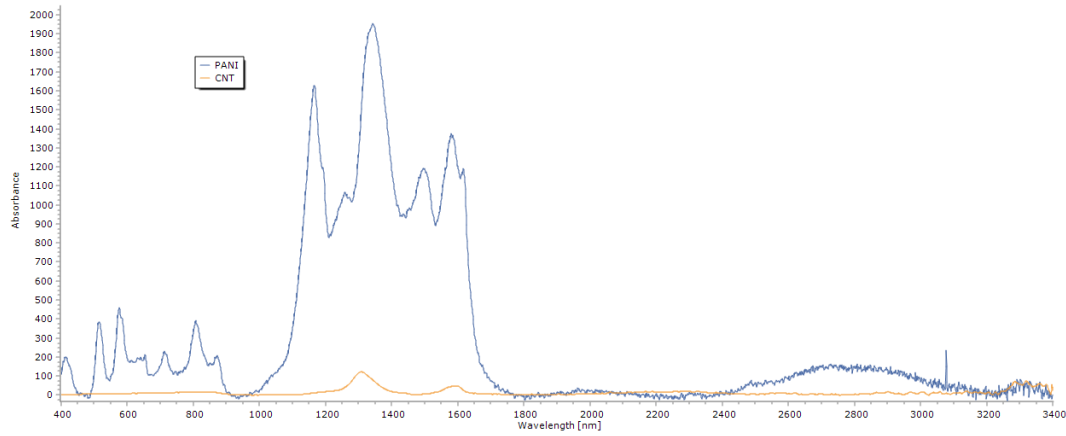
Şekil 7.134 : $T^0C=25^0C$, $v= 50mV/s$, $C_{HClO_4}=0,5M$, $C_{EtOH}=0,5M$, $(-200)(+1200)$ mV tarama aralığında (a) PANI-fCNT/Pt (b) PANI-fCNT/Pt-Sn (c) PANI-fCNT/Pt-Sn-Pd.

Çizelge 7.4 : Tablo haline getirilmiş akım yoğunluğu değerleri.

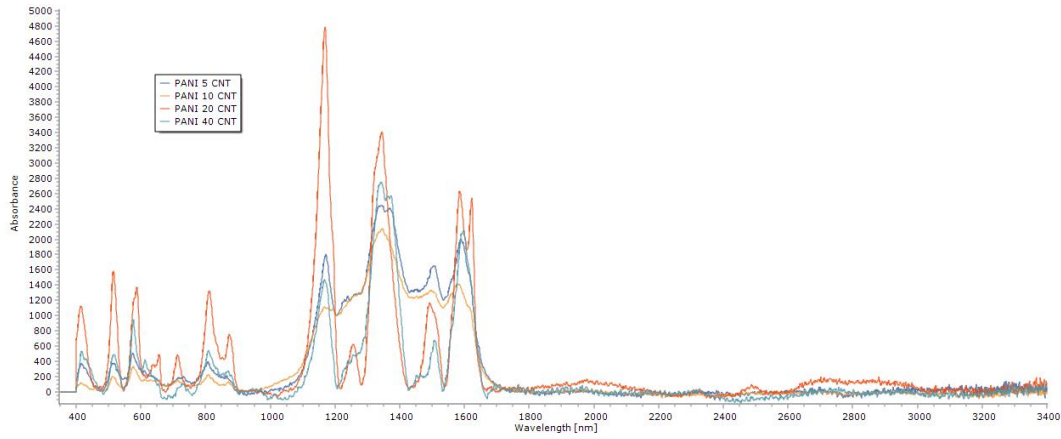
Sistem	Akım Yoğunlukları		Potansiyel Değerleri	
	Anodik	Katodik	Anodik	Katodik
PANI-fCNT/Pt	49,4	42,8	0,81	0,57
PANI-fCNT/Pt-Sn	82,5	72,8	0,81	0,60
PANI-fCNT/Pt-Sn-Pd	97,4	86,9	0,83	0,60

7.10 RAMAN Analizleri

PANI, CNT ve PANI-CNT kompozit film Raman spektumları şekil 7.135de verilmiştir. Karbon nanotüpe ait tipik pikler 1590 cm^{-1} de grafit duvarının G bandına ait piklerle tanımlanmıştır. 1320 cm^{-2} 'de ki bağ hafif düzensiz grafit yapıya işaret etmektedir. 5%, 10%, 20% ve 40 % (kütlece) PANI-CNT yapılarının spektrumları da şekil 7.136'da görülmektedir.



Şekil 7.135 : PANI ve CNT Raman spektrumları.



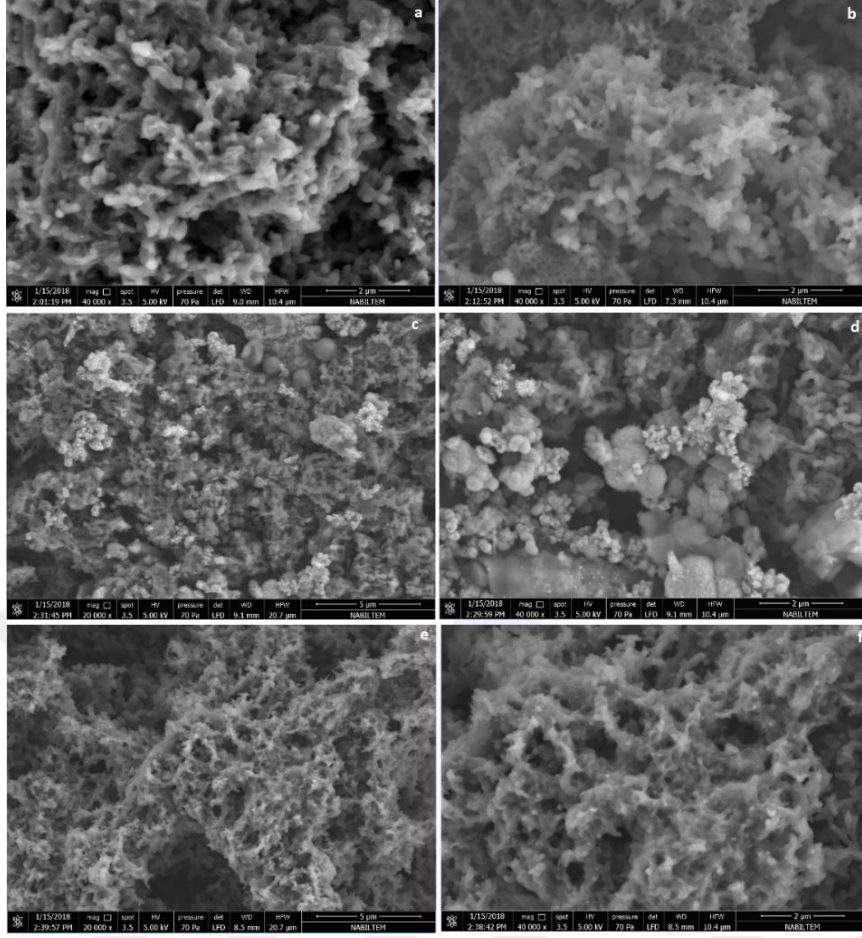
Şekil 7.136 : 5%, 10%, 20% ve 40% (kütle/kütle) PANI/CNT kompozitlerine ait Raman spektrumları.

7.11 SEM Analizleri

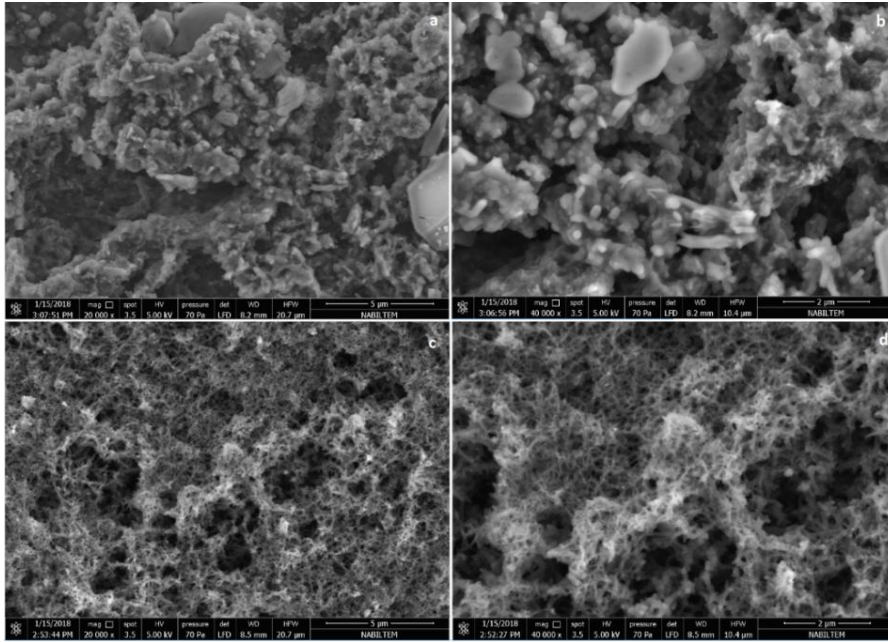
Nanoparçacıklarla modifiye edilmiş elektrotların yüzey morfolojileri PANI, *f*CNT, PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Pd, PANI-*f*CNTs/Pt-Ru- Mo, PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-V ve PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-W elektrotlarına ait mikrograflar taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 7.137 a)'da tipik PANI'ye ait SEM görüntüsü bulunmaktadır. Saf PANI SEM görüntülerinde yüzeyin daha sünger benzeri bir görünüme sahip olduğu görülürken kompozit film (PANI-*f*CNT) daha kompleks saçaklanma benzeri yapılara sahip olduğu görülmektedir.

Elektrokimyasal yolla yüzeyi kaplamış PANI, *f*CNT'yi homojen olarak sarmıştır. Kompozit filmlerin homojen bir şekilde yüzeye kaplaması *f*CNT'nin PANI içerisinde iyi disperse olduğunu kanıtlamaktadır. PANI-*f*CNTs ve PANI-*f*CNTs kompozitlerinde iç içe geçmiş lifli yapılar gözlemlenmektedir. Bu yeni lifli uzantılar iletken etkileşimleri artırır.

Metal nanoparçacıkların 3 boyutlu kompozit matrix üzerine depolanmasıyla gözenekli yapılar elde edilmektedir. Bu katalizörler etkin katalist yüzeyinde artışa ve nanopartiküllerin PANI-*f*CNTs kompozit yapısı üzerinde yüksek dispersiyona sebep olur. Bu işlemler sonucunda artırılmış katalitik Pt yüzey alanı, MeOH oksidasyonunun daha yüksek akımlarda gerçekleşmesine sebep olur yani elektrokatalitik aktivitesi artar. Şekil 7.137 ve Şekil 7.138'de SEM analiz mikrografları verilmiştir.



Şekil 7.137 : a) 2 μm 'de PANI, b) 2 μm 'de PANI-fCNT, c) 5 μm 'de and d) 2 μm 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd; e) 5 μm 'de ve f) 2 μm 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri.

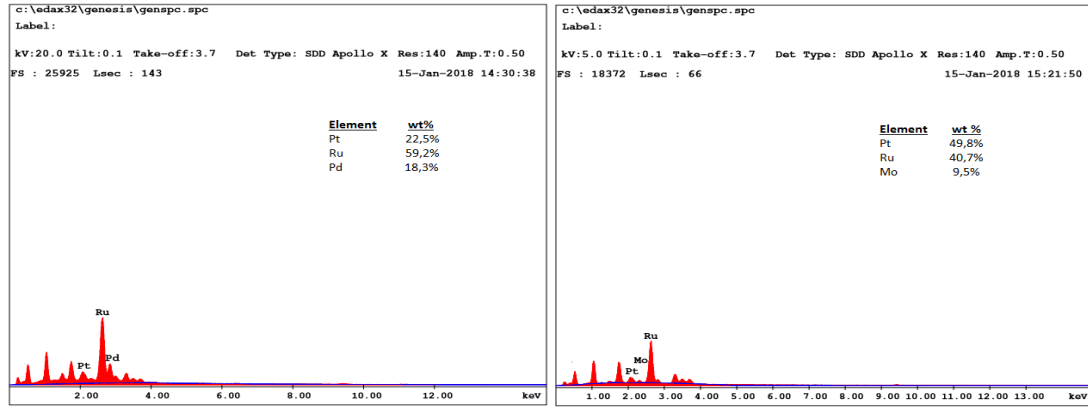


Şekil 7.138 : a) 5 μm 'de ve b) 2 μm 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-V and c) 5 μm 'de ve d) 2 μm 'de PANI-fCNTs/Pt-Ru-W kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış SEM görüntüleri.

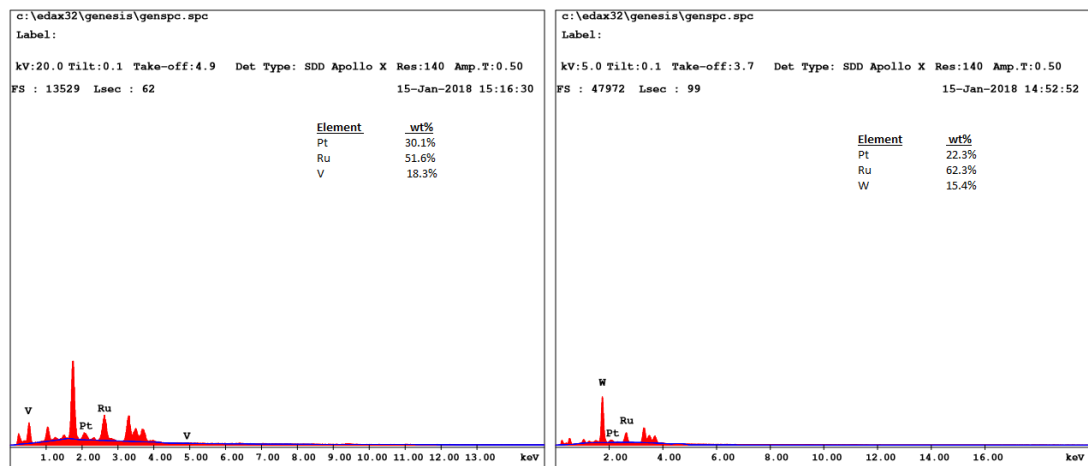
7.12 EDX Analizleri

EDX analizleri PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Pd , PANI-*f*CNTs/Pt-Ru- Mo, PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-V ve PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-W sistemlerinin PANI-*f*CNTs kompozitlerinde yapılan elektro depozisyon işleminin başarılı olduğunu ve yüzeylerde ilgili nanoparçacıkların varlığını doğrulamıştır. Nicel EDX analizi ayrıca tüm yapıdaki her bir metalin ağırlık yüzdeleri ve dağılımlarını göstermektedir. Elemanların külece yüzde dağılımları EDX spektrumları üzerinde verilmiştir.

Şekil 7.139 ve Şekil 140'da PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Mo ve PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-W sistemleri için EDX haritalaması yapılmıştır.



Şekil 7.139 : a) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Pd ve b) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Mo, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış EDX görüntüleri.

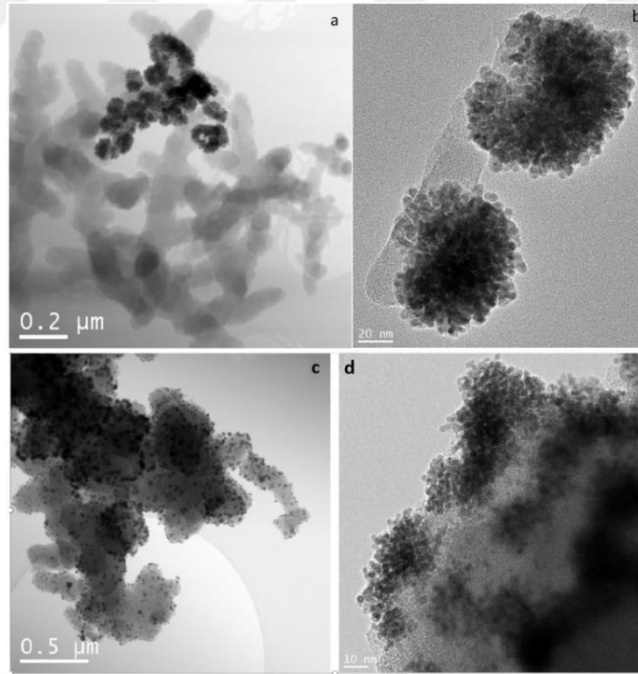


Şekil 7.140 : a) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-V ve b) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-W, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış EDX görüntüleri.

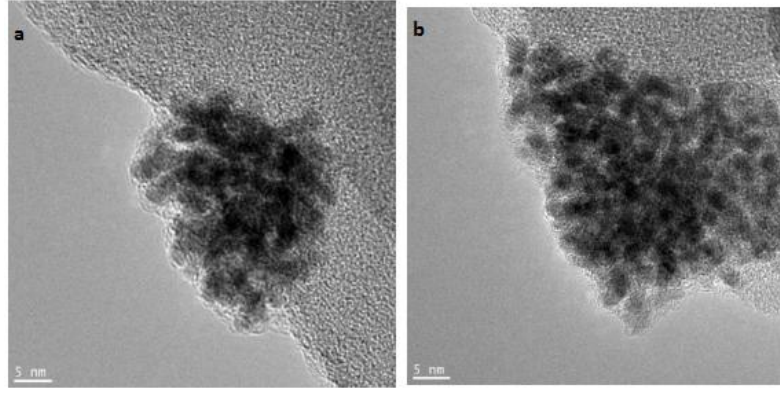
7.13 TEM Analizleri

Metal nanopartiküller ile modifiye edilmiş PANI-*f*CNTs kompozit matriks içeren elektrokatalizörlerin detaylı görüntülenebilmesi için TEM analizi kullanılmıştır. Şekil 7.141 ve şekil 7.142. Elde edilen görüntüler nanoparçacıkların varlığını net bir şekilde göstermektedir. PANI-*f*CNT'nin oluşturduğu kompozit uniform tek tip yapılar görülürken, bunların üzerlerine dağılmış çok sayıda nanokatalizör de gayet net görülmektedir. Dağınık küresel metal parçacıkları neredeyse 5nm büyüklüğündedir ve *f*CNT dış duvarlarına bölgesel kümelenme gösterirler. Muntazam parçacık boyutlarına sahip bir metal kalıp oluştururlar. Pd içeren multimetal kompozitte ortalama partikül büyüklüğü 5nm iken, diğer 3'lü yapılar 5nm'den küçüktür.

Destek yüzey üzerine disperse olmuş Pt nanoparçacıkların partikül boyutlarının ve dağılımlarının MeOH'ün elektrooksidasyonunun verimliliği üzerinde güçlü bir etkisi olduğu bulunmuştur. MeOH oksidasyonu için optimum nano partikül boyutu aralığı 3-10nm arasında bulunmuştur. Bu durumda sonuçlarımızda literatür ile eşleşmektedir [200].



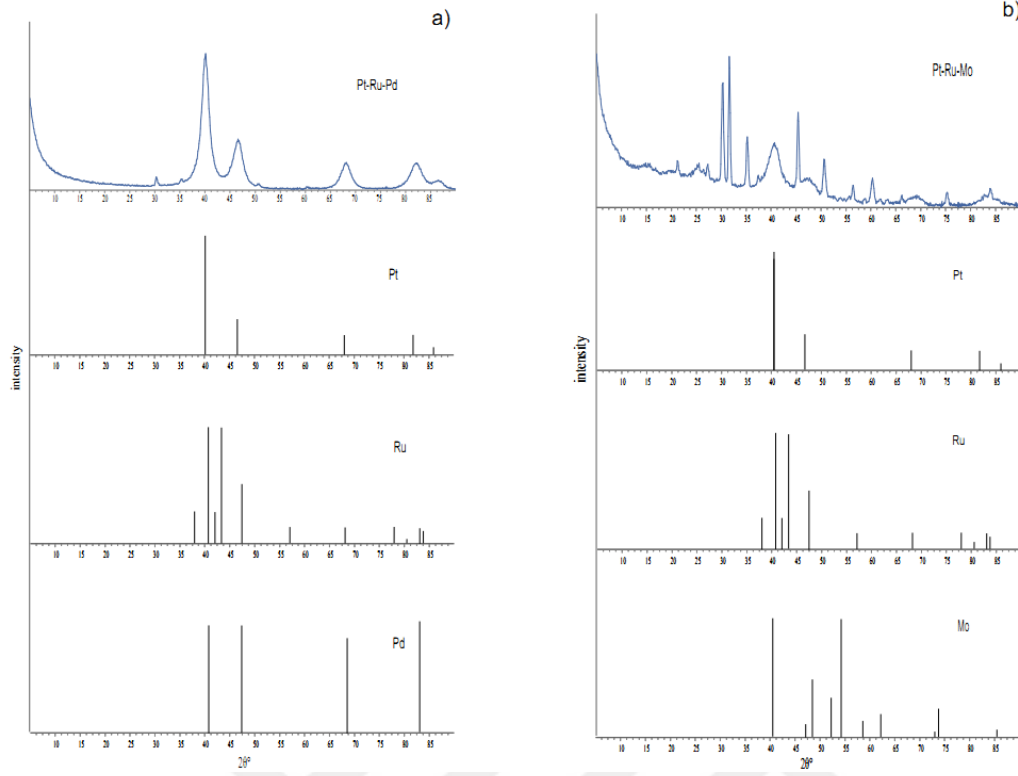
Şekil 7.141 : a) 0,2μm ve b) 20nm için PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Pd; c) 0,5μm ve d) 10nm için PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-Mo, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.



Şekil 7.142 : a) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-V ve b) PANI-*f*CNTs/Pt-Ru-W, kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri. (5nm için)

7.14 XRD Analizleri

Şekil 7.143’de verilen XRD analizlerinde PANI-*f*CNT/Pt-Ru-Pd ve PANI-*f*CNT/Pt-Ru-Mo kompozit yapıları incelenmiştir. XRD analiz sonuçlarından görülebileceği üzere *f*CNT ve polimer tabanlı karbon yapılarına ulaşılabilir. Metal nanoparçacıklarına ait pikler de net bir şekilde görülmektedir. Spektrumlarda gözlenen pikler birden fazla yapıya ait saçılımın girişim yapmasından dolayı hafif bir genişleme göstermişlerdir. Piklerde bulunan yarılmalara yine sistemlerimizde birden fazla maddenin bulunduğunu kanıtlamaktadır. Sistemler kompozit bir yapıya sahip olduklarından dolayı 2teta açılarında çok küçük kaymalar yaşanmıştır.



Şekil 7.143 : a) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Pd ve b) PANI-fCNTs/Pt-Ru-Mo kompozitleri için farklı ölçeklerde alınmış XRD analizleri.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada temel olarak alkol bazlı yakıt pillerinde kullanılmak üzere modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinin hazırlanması ele alınmıştır. Bu çalışmayı yapmaktaki hedefimiz, alkollerin özellikle MeOH'ün elektrooksidasyonu için kullanılabilecek yüksek akım yoğunluğu veren, kararlı, tekrarlanabilir ve olabildiğince düşük maliyetli katalizör yapılarını sentezlemektir. Yüzey tasarımında aktivitenin artırılıp, maliyetin azaltılması istenildiğinden dolayı, elektrot malzemesi olarak sıklıkla kullanılan soy metallerin çeşitli taşıyıcılar üzerine değişik teknikler kullanılarak yerleştirilmiş nanoboyutlu parçacıkları ve bunların alaşımları üzerine denemeler yapılmaktadır. Katalizör boyutunun nanoya inmesi ile aynı miktarda katalizörden elde edilen akım yoğunluklarında göze çarpan bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Yine aynı şekilde çeşitli destek materyallerinin kullanılıp sabit elektrot yüzey alanında üç boyutlu bir yapı oluşturulması ile aktif yüzey alanının artışından kaynaklı olarak akım yoğunluklarında artış meydana gelmiştir. Alkoller ile yapılan çalışmalarda en yaygın kullanım alanına sahip Pt katalizördür. Klasik çalışmalardan farklı olarak metal katalizör yapıları önce nanoboyutta sitrat metodu ile sentezlendikten sonra, elektrot yüzeylerinin tamamı döngüsel voltammetri ve kronokulometri gibi elektrokimyasal metotlar kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmalar sonunda homojen ve stabil yüzeyler elde edildiği yapılan yüzey analizleriyle kanıtlanmıştır.

Çalışmanın en önemli odak noktalarından biri diğer metallerle ikili veya üçlü katalizör kombinasyonlarının oluşturulmasıdır. Ru, Pd, Mo, V ve W metalleri eş metal olarak kullanılmıştır. MeOH oksidasyonu için Pt-Ru, Pt-Ru-Pd, Pt-Ru-Mo, Pt-Ru-V ve Pt-Ru-W gibi ikili ve üçlü kombinasyonlar kullanılırken; EtOH oksidasyonu için Pt, Pt-Sn ve Pt-Sn-Pd katalizör sistemleri ile çalışmalar yapılmıştır. Katalizörlerin üzerine yerleşeceği destek malzeme olarak PANI, PANI-CNT ve PANI-fCNT sistemleri kullanılmıştır. Her modifikasyon sonrasında alkol oksidasyonlarındaki aktivite bir önceki sistem ile kıyaslanmış ve artış gözlenmiştir. Özellikle fCNT'li sistemler en yüksek akım yoğunluklarını veren sistemler olmuştur.

7.7, 7.8 ve 7.9 bölümlerinde yapılmış olan kinetik çalışmalardan elde edilen parametreler reaksiyon mekanizmalarının açıklanmasında kullanılmışlardır. Bu aşamada tüm sistemler için karşımıza genel bir görünüm çıkmaktadır.

İlk olarak sıcaklık parametresine ait çalışmalar sonucu her kompozit sistemin kendi iç dinamiklerine sahip olduğu görülmüştür. Yüzey üzerinde farklı metal nanoparçacıkları depolanması sonucunda sistemlerin katalitik özelliklerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bu değişimler ilk bakışta çok büyük görünmese bile öncüllerine oranla entalpi değerlerinde 2 kat'a varan sonuçlar elde edilmiştir.

İlk bakışta, çizilen $i/v^{1/2}$ grafiklerinden düşük hızlar için reaksiyonun difüzyon kontrollü, yüksek hızlar içinse adsorbsiyon kontrollü olarak görülmektedir. Fakat Log i ve Log v arasında çizilen grafiklerin eğimlerinden görüldüğü üzere tüm sistemler için eğim 0,5'den küçüktür. Ayrıca, voltammogramlarda ana piklere yakın öncül ya da ardıl pikler görülmemesi de reaksiyonların difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini desteklemektedir. Tarama hızı arttıkça adsorbsiyon hızı, reaksiyon hızına yetişememektedir.

Yine $i/v^{1/2}$ grafikleri incelendiğinde görüldüğü üzere sistemin tersinirden tersinmeze doğru geçişi, meydana gelen keskin eğim değişiminden anlaşılabilmektedir. i_A/i_K oranı tüm sistemler için her koşulda 1'in üzerinde devam etmiştir ayrıca $i_A/v^{1/2}$ ve $i_K/v^{1/2}$ oranları incelendiğinde; tarama hızı arttıkça anodik ve katodik tarama için bu oran değişiklikler göstermiştir. Tarama hızındaki artış özellikle potansiyel değerlerinde kaymalara sebep olmuştur. Bu durumların hepsi göz önünde bulundurulduğunda reaksiyon mekanizması CE olarak belirlenebilmektedir.

Yine 7.7, 7.8 ve 7.9 bölümleri incelendiğinde konsantrasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar doğrultusunda yüzeylere ait reaksiyon mertebeleri hesaplanmıştır. Oluşturulan yüzeyler üzerinde akım yoğunluğunun MeOH konsantrasyonuna bağlı olarak değiştirdiğini göstermektedir, i/C oranlarında konsantrasyon artışıyla ters orantılı olarak azalma görülmektedir. Bu azalma yüzeyde az miktarda zayıf adsorpsiyon kontrollü reaksiyonların da meydana geldiğini göstermektedir.

EtOH çalışmaları, MeOH çalışmaları sırasında en yüksek akım yoğunluklarının elde edildiği PANI-fCNT kompozit destek yapısı üzerine nano metal parçacıkların depolanması ile hazırlanan yüzeyler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda

PANI-*f*CNT/Pt, PANI-*f*CNT/Pt-Sn ve PANI-*f*CNT/Pt-Sn-Pd yüzeyleri kullanılmış ve en iyi akım yoğunluğu değerleri PANI-*f*CNT/Pt-Sn-Pd yüzeyinde elde edilmiştir.

Raman analizleri sonucunda PANI-CNT kompozit yapıları için olumlu sonuçlar alınmış ve yüzeylerin analizinde kompozit yapılara ait pikler saptanmıştır.

SEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda PANI, PANI-*f*CNT yüzeylerinin birbirinden farklı görünümlere sahip olduğu; PANI yüzeyinin süngerimsi yapıya benzer daha yumuşak hatlara sahip bir yapısı olduğu gözlenirken, PANI-*f*CNT yüzeyinde PANI'nin *f*CNT yapılarını homojen bir şekilde sararak yüzeylerin tamamını kapladığını ve süngerimsi doku haricinde yüzeyde anemon benzeri saçaklı yapıların olduğu görülmektedir. İççe geçmiş bu yapılar iletken etkileşimleri arttırmış ve CNT türlerinin bulunduğu yüzeylerden daha yüksek akım yoğunlukları elde edilmiştir.

Metal nanoparçacıkların bu 3 boyutlu yapılara depolanmaları da homojen bir dağılım halinde gerçekleşmiştir. EDX ile yüzey kompozisyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Pt-Ru-Pd sistemi için yüzey kompozisyonu %22,5 Pt, %59,2 Ru, %18,3 Pd; Pt-Ru-Mo sistemi için yüzey kompozisyonu %49,8Pt, %51,6 Ru, %9,5 Mo'dir; Pt-Ru-V sistemi için yüzey kompozisyonu %30,1 Pt, %51,6 Ru, %18,3V'dur; Pt-Ru-W sistemi için yüzey kompozisyonu ise %22,3 Pt, %62,3Ru, %15,5W bulunmaktadır. Genel olarak sisteme katılan 3. metallerin yüzeye depolanan miktarlarının yüzdelikleri diğer iki metale göre düşük olsa da üçlü kombinasyonlardan elde edilen cevaplar tatmin edici olmuştur.

TEM görüntüleri incelendiğinde genel olarak nanoparçacıkların boyutları 5 nanometre civarındadır. CNT saçakları üzerine kümelenerek depolanmış halde yüzeye yerleştikleri görülmektedir. Yine yüzeyde oluşan nano boyutlu gözeneklilik hakkında da bize bilgi vermektedir.

XRD analizlerinde PANI-*f*CNT/Pt-Ru-Pd ve PANI-*f*CNT/Pt-Ru-Mo kompozit yapıları incelenmiştir. *f*CNT kaynaklı ve polimer kaynaklı karbon yapılarına ayrıca metal nanoparçacıklarına ait pikler spektrumlarda net bir şekilde görülmektedir.

Yapılan tüm çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlardan, nano boyutlu metal katalizör kullanımının bu tür uygulamalarda verimin artması açısından büyük bir paya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Destek malzeme olarak özellikle iletken polimer-*f*CNT kombinasyonlarından elde edilen sonuçların *f*CNT'nin sulu

çözeltilerdeki yüksek çözünürlüğü ve –COOH grubundan kaynaklı aktivitesine bağlı olarak diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sistem akım yoğunluklarındaki artış açısından en büyük fark yaratan ve verimi arttıran kısmın metal nanoparçacıklar olduğu düşünülmektedir. İkili ve üçlü metal kombinasyonlarının katalizör yüzeyindeki zehirlenmeyi azaltarak sistemin daha uzun süre yüksek verimle çalışmasını ve stabilitesini arttırdığını görmekteyiz. Nano parçacık oranları Pt:Ru:üçüncü metal olarak 1:1:1 şeklinde kullanılmıştır. Yüzeylerdeki Pt oranına göre elde edilen akım yoğunlukları incelendiğinde, Pt'in yüksek maliyeti göz önüne alınırsa geniş çaplı uygulamalarda iyi bir sonuç vereceği düşünülmektedir.

Doğal olarak bu çalışmalarda az bulunur ve pahalı metal kullanımını olabildiğince düşürmek ana amaçtır. Nanoboyutta kullanıldığında miktar önemli ölçüde azaltılmış olmakla birlikte esas gaye değerli metalin yerine kullanılacak doğada daha bol ve ucuz metal veya onun yerine geçebilecek bir kompozitin geliştirilmesidir. Mevcut çalışmalarımız bu yönde ilerlemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Intergovernmental Panel on Climate Change.** (2007). *Climate change 2007: Synthesis Report*
- [2] **Url-1**<<https://www.betalabservices.com/turkce/biyoyakitlar/hakkinda-yakitlar.html> >, alındığı tarih 25.01.2019.
- [3] **Vogt, K.A, Vogt, D.J, PatelWeynand, T., Upadhye, R., Edlund, D., Edmond, R.L., Gordon, J.C., Suntana, A.S., Sigurdaardottir, R., Miller, M., Roads, P.A. and Andreu M.G,** (2009). Biomethanol:How energy choices in the western United States can help mitigate global climate change, *Renewable Energy*, 34 (1), 233-241
- [4] **Çetinkaya, M. ve Karaosmanoğlu, F.** (2003). Yakıt Pilleri, *Tesisat Mühendisliği*, Mayıs-Haziran
- [5] **Taymaz, İ. ve Benli, M.** (2009). Metanolün taşıtlarda Enerji Kaynağı olarak Farklı kullanım yöntemlerinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makine*, 50, 596
- [6] **Petrucchi, R.H., Harwood, W.S. and Herring, F.G.** (2002). *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, Prentice Hall, 8.Edition
- [7] **Url-2**<<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-fuel-cell-market>>, alındığı tarih 25.01.2019
- [8] **Bockris, J.O.M, Reddy, A. and Gamboa-Aldeco, M.** (2002). *Modern Electrochemistry Vol2A*, Kluwer Academic Publishers, New York, ISBN:0-306-47605-3.
- [9] **Card, J.C., Lyke, S.E. and Langer, S.H.** (1990). Electrogenative Oxidation of Model Alcohols at Packed Bed Anodes, *J.Appl.Electrochem*, 20 (2), 269-280
- [10] **Raicheva, S.N., Christov, M.V. and Sokolova, E.I.** (1981). Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols, *Electrochica Acta*, 26 (11), 1669-1676
- [11] **Vielstich, W., Gasteiger, H.A. and Arnold, L.,**(2003), *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals,Technology and Applications*, Wiley and Sons ISBN:0-471-49926-9
- [12] **Chung, D.Y., Lee, K.J. and Sung, Y. E.** (2016). Methanol Electro-Oxidation on the Pt Surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation, *J. Phys. Chem. C*, 120 (17), 9028–9035

- [13] **Bockris, J.O.M., Conway, B. E. and White, R.E.** (2002). *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer, New York, ISBN:0-306-46923-5
- [14] **Cohen, J.L., Volpe, D.J., Abruna, H.D.** (2007). Electrochemical Determination of Activation Energies for Methanol Oxidation on Polycrystalline Platinum in Acidic and Alkaline Electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 49-77
- [15] **Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C. and Ge, J.** (2018). Recent Development of Methanol Electrooxidation Catalysts for Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Energy Chemistry*, 27 (6), 1618-1628
- [16] **Kulesza, P.J., Pieta, I.S., Rutkowska, I.A., Wadas, A., Marks, D., Klak, K., Stobinski, L. and Cox, J.A.** (2013), Electrocatalytic oxidation of small organic molecules in acid medium:enhancement of activity of noble metal nanoparticles and their alloys by supporting or modifying them with metal oxides, *Electrochimica Acta*, 110, 474-483
- [17] **Becerik, İ., Süzer, S. ve Kadirgan, F.** (2001). Electrooxidation of Methanol on Doped Polypyrrole Films in Acidic Media, *J.Electroanal.Chem.*, 502, 118-125.
- [18] **Komura, T., Sakabayashi, H. and Takahashi, K.** (1994). Photocurrent response of polyaniline film electrode, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (5), 1269-1273.
- [19] **Baeyans, J., Kang, Q., Appeals, L., Dewil, R., Lv, Y. and Tan, T.** (2015). Challenges and Opportunities in Improving the Production of Bioethanol, *Prog. in Energy and Comb.Sci.*, 47, 60-88
- [20] **Balat, M. ve Balat, H.** (2009). Recent trends in Global Production and Utilization of Bio-ethanol fuel, *Applied Energy*, 86, 2273-2282
- [21] **Garcia, B.L., Sethuraman, V.A., Weidner, J.W. and White, R.E.** (2004) Mathematical Model of a Direct Methanol Fuel Cell , *Journal of Fuel Cell Science and Technology* , 1, 43-48
- [22] **Rossmeisl, J. , Ferrin, P., Tritsarlis, G., Nilekar, A., Koh, S., Bae, S., Brankovic, S, Strasser, P. and Mavrikakis, M.** (2012). Bifunctional Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells, *Energy and Environmental Science*, 5, 8335-8342
- [23] **Stevenson, M.K., Leckie, J.O. and Eliassen, R.** (1972). Preparation and Evaluation of Activated Carbon Produced from Municipal Refuse, *U.S.A. Environmental Protection Agency* , Research number:CPE-70-129
- [24] **Frelink, T., Visscher, W. and Veen, J.** (1995). Particle size effect of carbon supported Pt Catalyst for the Electrooxidation of Methanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 38, 65-72
- [25] **Wang, Y., Zou, S. and Cai, W.** (2011). Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-Based Catalysts: From Reaction Mechanisms to Catalytic Materials, *Catalysts*, 5 (3),1507-1534 .
- [26] **Linden, D. and Reddy, T.** (1984). *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, McGraw-Hill Publishing Company, New York, s.1, ISBN: 978-0071359788

- [27] **Hogarth, M.P.** (1996). Direct Methanol Fuel Cells Technological Advances and Further Requirements, *Platinum Metals Rev.*, 40 (4), 150
- [28] **Damjanovic, A. and Brusic, V.** (1967). Electrode Kinetics of Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum Electrodes, *Electrochimica Acta*, 12, 615-628.
- [29] **Clavilier, J., Faure, R., Guinet, G. And Durand, R.** (1970). Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 107 (1), 205-209
- [30] **Clavilier, J. and Chauvineau, J.P.** (1970). Chemical Characterization by Auger Electron Spectroscopy and Voltammetry of Platinum Electrode Surfaces Prepared in the Gas Phase, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 100 (1-2), 461-472
- [31] **Dohle, H., Mergel, J. and Stolten, D.** (2002). Heat and Power Management of a Direct-Methanol-Fuel-Cell System, *Journal of Power Sources*, 111, 268-282
- [32] **Yıldırım, Y.** (2011). *Yakıt Pilleri Ders notları*, ÇEV346, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi
- [33] **Joghee, P., Malik, J.N., Pylypenko, S., O'Hayre, R.** (2015). A Review on Direct Methanol Fuel Cells – In the Perspective of Energy and Sustainability, *MRS Energy & Sustainability*, 2
- [34] **Pilatowsky, I., Romero, R.J., Isaza, C.A., Gamboa, S.A., Sebastian, P.J. and Rivera, W.** (2011). Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems, Thermodynamic and Electrochemical Principles, *Thermodynamics of Fuel Cells*, Chapter 2, ISBN:978-1-84996-027-4
- [35] **Arshad, A., Ali, H.M., Habib, A., Bashir, M.A., Jabbar, M. and Yan, Y.,** (2019). Energy and exergy analysis of fuel cells: A review, *Thermal Science and Engineering Progress*, 9, 308-321
- [36] **Ramani, V.** (2006). Fuel Cells , *The Electrochemical Society* , Spring Interface , 42 – 44
- [37] **Schlange, A., Sontos, A.R., Kunz, U. and Turek, T.** (2011). Continuous Preparation of Carbon-Nanotube-Supported Platinum Catalysts in a Flow Reactor Directly Heated by Electric Current , *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7, 1412 – 1420
- [38] **Antolini, E.** (2009). Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis:Environmental*, 88, 1-24
- [39] **Zhang, B., Chen, L.J. , Ge, K.Y. , Guo, Y.C. and Peng, B.X.** (2005) Preparation of Multiwall Carbon Nanotubes-supported High Loading Platinum for Vehicular PEMFC Application, *Chinese Chemical Letters* , 16, 1531 – 1534
- [40] **Hogarth, M.P. and Ralph, T.R.** (2002). Catalysis for Low Temperature Fuel Cells , *Platinum Metals* , 46 , 146 – 164

- [41] **György, I.** (2012). *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, ISBN:978-3-642-27620-0
- [42] **Skotheim, T.A.** (1984). *Handbook of Conducting Polymers*, Mercel Dekker, New York,
- [43] **Billingham, N.C. and Calvert, P.D.** (2005). *Electrically Conducting Polymers: A polymer Science Viewpoint, Conducting Polymers/Molecular Recognition*, Springer-Verlag, Berlin, 1-104
- [44] **Selvaraj, V. and Alagar, M.** (2007). Pt and Pt-Ru Nanoparticles Decorated Polyaniline/Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Catalytic Activity Towards Methanol Oxidation, *Electrochem. Commun.*, 9, 1145- 1153.
- [45] **Wu, T., Lin, Y. and Liao, C.** (2005). Preparation and Characterization of Polyaniline /Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Carbon*, 43, 734-740
- [46] **Le, T., Kim, Y. and Yoon, H.** (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers, *Polymers*, 9, 150
- [47] **Liu, H. and Zhang, J.** (2009). *Electrocatalysis of Direct Metanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Wiley-vch, ISBN:978-3-527-32377-7
- [48] **Gvozdenović, M.M., Jugović, B.Z., Stevanović, J.S., Grgur, B.N.** (2011). Electrochemical Polymerization of Aniline, *Electropolymerisation*, 4, 77-96
- [49] **Gvozdenović, M.M., Jugović, B.Z., Stevanović, J.S., Grgur, B.N.** (2014). Electrochemical Synthesis of Electroconducting Polymers, *Hem.Ind.*, 68 (6), 673-684
- [50] **Lyons, M.E.G.** (1994). *Electroactive Polymer Electrochemistry*, Plenum Pres, New York, Part 1, ISBN 0-306-44792-4
- [51] **Fedorko, P., Trznadel, M., Pron, A., Djurado, D., Planès, J. and Travers, J.** (2010). New analytical approach to the insulator–metal transition in conductive polyaniline, *Synthetic Metals*, 160 (15-16), 1668-1671
- [52] **Wallace, G.; Spinks, G.; Kane-Maguire, L. and Teasdale, P.** (2009). *Conductive Electroactive Polymers*, CRC Press, Taylor & Francis Group
- [53] **Genies, E.; Boyle, A.; Lapkowski, M. and Tsintavis, C.** (1990), Polyaniline: A Historical Survey, *Synthetic Metals*, 36 (2), 139-182
- [54] **Pron A. and Rannou P.** (2002). Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals And Superconductors, *Progress in Polymer Science*, 27 (1), 135-190
- [55] **Trivedi, D.** (1988). Influence of the Anions on Polyaniline, *J.Solid State Electrochem.*, 2, 85-91
- [56] **Nahar, S. and Zhang, J.** (2011). Charge Transfer in Anion Doped Polyaniline, ICEEA 2011, IPCSIT vol.21, IACSIT Press, Singapore

- [57] **Macdiarmid, A., Chiang, J., Richter, A. and Epstein, A.** (1987). Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers, *Synthetic Metals*, 18 (1-3), 285-290
- [58] **Stejskal, J., Sapurina, I. and Trchová, M.** (2010). Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Progress in Polymer Science*, 35 (12), 1420-1481.
- [59] **Schab-Bakerzak, E.** (2012). *Electropolymerization Book*, Published under CC BY 3.0 licence
- [60] **Hussain, A. and Kumar, A.** (2003). Electrochemical Synthesis and Characterization of Chloride Doped Polyaniline, *Bulletin of Material Science*, 26 (3), 329- 334
- [61] **Uchida, M., Aoyama, Y., Tanabe, M., Yanagihara, N., Eda, N. and Ohta, A.** (1995). Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (8), 2572-2576
- [62] **McBreen, J., Olender, H., Srinivasan, S and Kordesch, K.V.** (1981). Carbon supports for phosphoric, *Acid Fuel Cell Electrocatalysts: Alternative Materials and Methods of Evaluation*, 11 (6), 787–796
- [63] **Panteaa, D., Darmstadt, H., Kaliaguinea, S., Sümmchen, L. and Roy, C.** (2001). Electrical Conductivity of Thermal Carbon Blacks: Influence of Surface Chemistry, *Carbon*, 39 (8), 1147-1158
- [64] **Chang, H., Jooa, S.H. and Pak, C.** (2007). Synthesis and Characterization of Mesoporous Carbon for Fuel Cell Applications, *J. Mater. Chem.*, 17, 3078-3088
- [65] **Fuertes, A.B. and Alvarez S.** (2004). Graphitic Mesoporous Carbons Synthesised Through Mesostructured Silica Templates, *Carbon*, 42, 3049
- [66] **Jun, S., Joo, S.H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. and Terasaki, O.** (2000). Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712
- [67] **Moreno-Castilla, C., Maldonado-Hódar, F.J.** (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon*, 43, 455
- [68] **Arbizzani, C., Beninati, S., Manferrari, E., Soavi, F. and Mastragostino, M.** (2006). Electrodeposited PtRu on Cryogel Carbon–Nafion Supports for DMFC Anodes, *J. Power Sources*, 161, 826
- [69] **Marie, J., Berthon-Fabry, S., Chatenet, M., Chainet, E., Pirard, R., Cornet, N. And Achard, P.** (2007). Platinum supported on resorcinol-formaldehyde based carbon aerogels for PEMFC electrodes: Influence of the carbon support on electrocatalytic properties, *J. Appl. Electrochem.*, 37 (1), 147-153
- [70] **Maiyalagan, T., Viswanathan, B., Varadaraju, U.V.** (2005). Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications, *Electrochem. Commun.*, 7 (9), 905-912

- [71] **Gojkovic, S., Vidakovic, T. and Durovic, D.** (2003). Kinetic study of methanol oxidation on carbon supported Pt-Ru electrocatalyst, *Electrochimica Acta*, 48, 3607-3614
- [72] **Serp, P., Corrias, M. and Kalck, P.** (2003), Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A*, 253 (2), 337-358
- [73] **Prabhuram, J., Zhao, T.S., Tang, Z.K., Chen, R. and Liang, Z.X.** (2006). Multiwalled Carbon Nanotube Supported PtRu for the Anode of Direct Methanol Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B*, 110, 5245-5252
- [74] **Lanzani, G. and Lüer, L.** (2011). Carbon Nanotubes: Electronic Structure and Spectroscopy, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1, 23-39
- [75] **Hong, Y. and Tsai, Y.** (2009). Electrodeposition of Platinum and Ruthenium nanoparticles in multiwalled carbon nanotube-Naphion nanocomposite for methanol electrooxidation, *Hindawi Publishing corporation journal of nanomaterials*, 892178-892184
- [76] **Tsai, M., Yeh, T. and Tsai, C.** (2006). An Improved Electrodeposition Technique for Preparing Platinum and Platinum–Ruthenium Nanoparticles on Carbon Nanotubes Directly Grown on Carbon Cloth for Methanol Oxidation, *Electrochemistry Communications*, 8, 1445-1452
- [77] **Kumar A. M. and Gasem Z.M.** (2015). Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings, *Surface&Coatings Technology*, 276, 416-423.
- [78] **Shi, J., Wang, Z. and Li, H.I.** (2007). Electrochemical Fabrication of Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Films for Electrooxidation of Methanol, *J. Material Science*, 42, 539-544
- [79] **Ramana, G.V., Srikanth, V.V.S.S., Padya, B., Jain, P.K.** (2014). Carbon Nanotube–Polyaniline Nanotube Core–Shell Structures for Electrochemical Applications, *European Polymer Journal*, 57, 137-142
- [80] **Wo, T.M., Lin, Y.W. and Liao, C.S.** (2005). Preparation and Characterization of Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites, *Carbon*, 43, 734-740.
- [81] **Lu, X., Zhang, W., Wang, C., Wen, T.-C. and Wei, Y.** (2011). One-Dimensional Conducting Polymer Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, *Progress in Polymer Science*, 36, 671-712.
- [82] **Cochet, M., Maser, W.K., Benito, A.M. and Callejas, M.A.** (2001). Synthesis of a New Polyaniline/Nanotube Composite: “in-situ” Polymerisation and Charge Transfer Through Site-Selective Interaction, *Chem. Commun.*, 1450-1451
- [83] **Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L. and Chan, S.H.** (2010). Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Progress in Polymer Science*, 35, 837-867

- [84] **Downs, C., Nugent, J., Ajayan, P.M., Duquette, D.J. and Santhanam, K.S.V.** (1999). Efficient Polymerization of Aniline at Carbon Nanotube Electrodes, *Advanced Materials- Commun.*, 11 (12), 1028-1031.
- [85] **Wong, A., Paramsothy, M., Xu, X.J. and Ren, Y.** (2003). Physical Interactions at Carbon Nanotube–Polymer Interface, *Polymer*, 44, 7757-7764
- [86] **Jingyu, S., Jianshu, H., Yanxia, C. and Xiaogang, Z.** (2007). Hydrothermal Synthesis of Pt-Ru / MWCNTs and Its Electrocatalytic Properties for Oxidation of Methanol, *Inter.J. Electrochem.Sci.*, 2, 67-71
- [87] **Deng, J.G., Ding, X.B., Zhang, W.C. and Peng, Y.X.** (2002). **Carbon Nanotube–Polyaniline Hybrid Materials**, *Eur. Polym. J.*, 38, 2497-2501
- [88] **Zengin, H., Zhou, W., Jin, J., Czerw, R. and Smith, D.W.** (2002). Carbon Nanotube Doped Polyaniline, *Adv. Mater.*, 14, 1480-1483
- [89] **Lee, H.-Y., Vogel, W. and Chu, P.P.-J.** (2011). Nanostructure and surface composition of Pt and Ru binary catalysts on polyaniline-functionalized carbon nanotubes, *Langmuir*, 27, 14654-14661.
- [90] **Oueniy, C., Berlioz, S. and Perrin, F.X.** (2013). Carbonnanotube-Polyaniline Composites, *Progress in Polymer Science*, 39 (4), 707–748
- [91] **Gojkovic, S.L.J.** (2003). Electrochemical Oxidation of Methanol on Pt₃Co Bulk Alloy, *J.Serb.Chem.Soc*, 68 (11), 859-870
- [92] **Deivaraj, T.C., Chen, W. and Lee, J .Y.** (2001). Preparation of Pt-Ni Nanoparticles for the Elektrocatalytic Oxidation of Methanol, Mebcs Program of the singapore-MIT Alliance
- [93] **Suib, S.L.** (2013). New and Future developments in Catalysis: Batteries, hydrogen storage and Fuel cells; Elsevier, ISBN:978-0-444-53880-2
- [94] **Hoe, L.P., Boaventura, M., Lagarteira, T., Shyuan, L.K. and Mendes, A.** (2018). Polyol Synthesis of Reduced Graphene Oxide Supported Platinum Electrocatalysts for Fuel Cells: Effect of Pt Precursor, Support Oxidation Level and pH, *Inter. J. of Hydrogen Energy.*, 43 (35), 16998-17011
- [95] **González-Quijano, D., Pech-Rodríguez, W. J., González-Quijano, J.A., Escalante-García, J. I. and Rodríguez-Varela, F. J.** (2015). Electrocatalysts for Ethanol and Ethylene Glycol Oxidation Reactions. Part II: Effects of The Polyol Synthesis Conditions On The Characteristics and Catalytic Activity of Pt–Ru/C Anodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (48), 17291-17299
- [96] **Kim, J.W., Lim, B., Jang, H., Hwang, S.J., Yoo, S.J., Ha, J.S., Cho, E.A., Lim, T., Nam, S.W. and Kim, S.** (2011). Size-controlled synthesis of Pt nanoparticles and their electrochemical activities toward oxygen reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1), 706-712
- [97] **Lin, C., Khan, M.R. and Lin, S.D.** (2006). The preparation of Pt nanoparticles by methanol and citrate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299 (2), 678-685.

- [98] **Shimazaki, Y., Kobayashi, Y., Yamada, S., Miwa, T. and Konno M.** (2005). Preparation and Characterization of Aqueous Colloids of Pt–Ru Nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (1), 122-126
- [99] **Grace, A. and Pandian, K.** (2006). Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru Nanoparticles Entrapped Polyaniline Electrodes-A Potent Electrocatalyst Towards the Oxidation of Glycerol, *Electrochemistry communications*, 8, 1340-1348
- [100] **Hou, Z., Li, M., Han, M., Zeng, J., Liao, S.** (2014). Aqueous phase synthesis and characterizations of Pt nanoparticles by a modified citrate reduction method assisted by inorganic salt stabilization for PEMFCs, *Electrochimica Acta*, 134, 187-192
- [101] **Qian, Y., Wang, C. and Le, Z.** (2011). Decorating graphene sheets with Pt nanoparticles using sodium citrate as reductant, *Applied Surface Science*, 257 (24), 10758-10762
- [102] **Fort, C.I., Cotet, L.C., Vasiliu, F., Marginean, P., Danciu, V. and Popescu, I.C.,** (2016). Methanol oxidation at carbon paste electrodes modified with (Pt–Ru)/carbon aerogels nanocomposites, *Materials Chemistry and Physics*, 172, 179-188
- [103] **Alyousef, Y.M., Datta, M.K., Kadakia, K., Yao, S.C. and Kumta, P.N.** (2010) Sol–gel synthesis of Pt-Ru-Os-Ir based anode electro-catalysts for direct methanol fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2), 698-702
- [104] **Suffredinia, H.B., Tricolib, V., Avacaa, L.A. and Vatistas, N.** (2004). Sol–Gel Method to Prepare Active Pt–RuO₂ Coatings on Carbon Powder for Methanol Oxidation, *Electrochemistry Communications*, 6 (10), 1025-1028
- [105] **Bockris, J. And Khan, S.U.M.** (1993). Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach, Plenum Press, New York and London.
- [106] **Bronson, DAC and Banks, C.E.** (2014). The handbook of Graphene Electrochemistry, Springer-Verlog London Ltd.
- [107] **Petrii, O.A. and Tsirlina, G.A.** (1994). Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode Reaction: Intuition, Art, Science, *Electrochimica Acta*, 39 (11–12), 1739-1747
- [108] **Trasatti, S.** (1972). Work Function, Electronegativity, and Electrochemical Behaviour of Metals: III. Electrolytic Hydrogen Evolution in acid Solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 39 (1), 163-184
- [109] **Rao, C. and Trivedi, D.** (2005). Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and Their Applications, *Coordination Chemistry Review*, 249 (5-6), 613-631
- [110] **Park, K., Choi, J., Lee, S., Pak, C., Chang, H. and Sung, Y.** (2004). PtRuRhNi Nanoparticle Electrocatalyst for Methanol Electrooxidation in Direct Methanol Fuel Cell, *Journal Of Catalysis* , 224,2,236-242

- [111] **Chu D. and Jiang R.** (2002). Novel Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells , *Solid State Ionics*, 148, 591-599
- [112] **Hibbert,D. B.** (1993). Introduction to Electrochemistry,Macmillan Physical Science, Palgrave, ISBN: 978-0333563038
- [113] **Bard, A.J. and Faulkner L.R.** (2001). Electrochemical Methods Fundamentals and Applications , Copyright John Wiley & Sons, Inc. 2ND ed,ISBN 0-471-043729.
- [114] **Wang, J.,** (2006), Analytical Chemistry, 3rd edition,Wiley-VCH, ISBN:978-0-471-67879-3
- [115] **Gliedi, E., Eisner, E.K. and Pencier, J.** (1975). Interfacial Chemistry: An Experimental Approach, Addison-Wesley Ed.
- [116] **Greef, R. Peat, R., Peter, L.M. Pletcher, D. and Robinson, J.** (1990). Instrumental Methods In Electrochemistry by Ellis Horwood Limited ISBN 0-13-472093-8
- [117] **Nicholson, R.S. and Shain, I.** (1964). Correction Theory of Stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.*, 36 (7), 1212–1212
- [118] **Randles, J. E. B.** (1948). A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves , *Transaction of the Faraday Society*, 44
- [119] **McCreery, R.L.** (1991). Electroanalytical Chemistry, 17, Dekker, New York
- [120] **Brown, E.R. and Large, R.F.** (1971). Physical Methods of Electrochemistry, Vol1, Part2A:Electrochemical Methods, Wiley-Interscience, New York
- [121] **Wopschall, R. H. and Shain, I.** (1967). Effect of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. *Anal. Chem.*, 39, 1514.
- [122] **Url2**<[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/04_Voltammetric_Methods/A._Basics_of_Voltammetry/](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/04_Voltammetric_Methods/A._Basics_of_Voltammetry/)>
- [123] **Url3**<<http://merkezlab.nku.edu.tr/DispersifRamanspektroskopisi/0/s/5472/9243>>
- [124] **Url4**<<http://daytam.atauni.edu.tr/cihaz/XisiniKırınımCihaz#> 29.01.2019
- [125] **Url5**<<http://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi/>>
- [126] **Url5**<<http://www.kuark.org/2015/10/gecirimli-aktarimli-elektron-mikroskobu1/>>
- [127] **Bagotsky, V.S. and Vasiliev, B.** (1967). Mechanism of Electro-Oxidation of methanol on the platinum electrode, *Electrochimica Acta*, 12, 1323
- [128] **Bagotzky, V.S., Vassiliev, Y.B., Khazova, O.A.** (1977). Generalized scheme of Chemisorption, Electrooxidation and Electroreduction of Simple Organic Compounds on Platinum Group Metals, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 229–238

- [129] **Biegler, T. and Koch, D.F.A.**, (1967). Adsorption and Oxidation of Methanol on a Platinum Electrode, *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (9), 904-909
- [130] **Choi, J., Park, I., Nam, W. and Sung, Y.** (2004). Methanol Electro-oxidation and Direct Methanol Fuel Cell Using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh Alloy Catalysts, *Electrochimica Acta*, 50 (2-3), 787-790
- [131] **Tintula, K.K., Pitchumani, S., Sridhar, P. and Shunkla, A.K.** (2010). A Solid-Polymer-Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) with Pt-Ru Nanoparticles Supported onto Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) and Polystyrene Sulphonic Acid Polymer Composite as Anode, *J. Chem. Sci.*, 122, 381-389
- [132] **Basri, S., Kamarudin, S., Daud, W. and Yaakub, Z.** (2010). Nanocatalyst for Direct Methanol Fuel Cell (DMF), *International journal of hydrogen energy*, 35, 7957-7970
- [133] **Khan, A., Ahmed, R. and Mirza, M.** (2009). Evaluation of catalytic activity of Pt and Pt-Ru catalyst for electrooxidation of methanol in acid media by cyclic voltammetry, *Portugallie electrochimica Acta*; 27 (4), 429-441
- [134] **Gazotti, Jr. A.W., Matencio, T. and Paoli, D.A.M.** (1998). Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies for Chemically Prepared Poly(o-methoxyaniline) Doped with Functionalized Acids, *Electrochimica Acta*, 43 (5-6), 457-465
- [135] **Zhu, C., Wang, C., Yang, L., Bai, C. and Wang, F.** (1999). Dopant Dimension Influence on Polyaniline Film Structure, *Appl. Phys. A*, 68 (4), 435-453
- [136] **Mu, S.** (2005). Polyaniline With Two Types of Functional Groups: Preparation and Characteristics, *Macromolecular Chem & Phy.*, 206 (6), 689-695
- [137] **Selvaraj, V. and Alagar, M.** (2007). Pt and Pt-Ru Nanoparticles Decorated Polypyrrol /Multiwalled Carbon Nanotubes and their Catalytic Activity Towards Methanol Oxidation; *Electrochemistry communications*; 9 (5), 1145-1153
- [138] **Kessler, T. and Castro-Luna, A.M.** (2002). A Catalytic Platinum–Ruthenium–Polyaniline Electrode for Methanol Oxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (7), 825-830,
- [139] **Chen, Y., Zhang, G., Ma, J., Zhou, Y., Tang, Y. and Lu, T.** (2010). Electrooxidation of Methanol at Different Carbon Materials Supported Pt Nanoparticles, *International journal of hydrogen energy*, 35 (19), 10109-10117
- [140] **Hsu, C.H., Liao, H.Y. and Kuo, P.L.** (2010). Aniline as a Dispersant and Stabilizer for the Preparation of Pt Nanoparticles Deposited on Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 114 (17), 7933–7939
- [141] **Kasamechongchun, P., Rahong, S., Prantontep, S., Rahong S., Fukaye, K., and Wanna, Y.** (2009). Preparation and Characterization of PANI/CNT/Pt Hybrid Materials, *Journal of Microscopy society of Thailand*, 23 (1), 127-129

- [142] **Gan, Y., Huang, H. and Zhang, W.** (2002). Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Carbon Nanotubes/Graphite Electrode Modified with Platinum and Molybdenum Oxide Nanoparticles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17, 214-219
- [143] **Jingjie, W., Haolin, T., Mu, P., Zhaohui, W. and Wentao, M.** (2009). Novel methanol electro-oxidation catalyst assisting with functional phthalocyanine supports, *Electrochimica Acta*, 54 (5), 1473-1477
- [144] **Kadirgan, F., Beden, B., Leger, J.M. and Lamy, C.** (1981). Synergistic effect in the Electrocatalytic Oxidation of methanol on Platinum Palladium Alloy Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1), 89-103
- [145] **Tseung, C.C and Chen, K.Y.** (1997). Hydrogen spill-over effect on Pt/WO₃ anode catalysts, *Catalysis Today*, 38 (4), 439-443
- [146] **Pokhodenko, V.D., Krylov, V.A. and Kurys, Y.** (1996). Spectral and electrochemical properties of polyaniline-V₂O₅ composites of the intercalation type, *Theoretical and experimental Chemistry*, 31 (6), 301-304
- [147] **Rajesh, B., Thampi, K.R., Bonard, J.M., Xanthopoulos, N. and Mathieu H.J.** (2005). Electronically conducting hybrid material as high performance catalyst support for electrocatalytic application, *J. Power source*, 141 (1), 35-38.
- [148] **Li, W., Lu, J., Du, J., Lu D., Chen, H., Li, H. and Wu, Y.** (2005). Electrocatalytic oxidation of methanol on polyaniline-stabilized Pt-HxMoO₃ in sulfuric acid solution, *Electrochemistry Communications* 7 (4), 406-410
- [149] **Alcaide, F., Álvarez, G., Cabot, P.L., Grande, H.J., Miguel, O. And Querejeta, A.** (2011). Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (7), 4432-4439
- [150] **Lasch, K., Jörissen, L. and Garche, J.** (1999). The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum-ruthenium, *Journal of Power Sources*, 84 (2), 225-230
- [151] **Zhang, K., Guo, D., Liu, Xi., Li, J., Li, H. and Su, Z.** (2006). Vanadium oxide nanotubes as the support of Pd catalysts for methanol oxidation in alkaline solution, short communications, *Journal of Power Sources* 162 (2), 1077-1081
- [152] **Ganesan, R., Lee, J. S.** (2006) An Electrocatalyst for Methanol Oxidation Based on Tungsten Trioxide Microspheres and Platinum, *Journal of Power Sources*, 157, 217-221
- [153] **Raghuveer, V. and Viswanathan, B.** (2005). Synthesis, Characterization and Electrochemical Studies of Ti-Incorporated Tungsten Trioxides as Platinum Support for Methanol Oxidation, *Journal of Power Sources*, 144 (1), 1-10
- [154] **Godoi, D.R.M. and Villullas, H.M.** (2009). Characterization of Carbon Supported Pt-Ru Nanoparticles Prepared by a Polyol Method, LNLS Activity report,

- [155] **Snell, K.D. and Keenan, A.G.** (1982). Effect of anions and pH on the ethanol electro-oxidation at a platinum electrode, *Electrochimica Acta*, 27 (12), 1683-1696
- [156] **Wang, H., Jusys, Z. and Behm, R.J.** (2004). Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields, *J. Phys. Chem. B*, 108 (50), 19413–19424
- [157] **Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C. and Léger, J.M.** (2006). Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *Journal of Power Sources*, 158 (1), 18-24
- [158] **Zhang, D.Y., Ma, Z.F. and Wang, G., Konstantinov, K., Yuan, X. and Liu, H.K.** (2006). Electro-Oxidation of Ethanol on Pt-WO₃/C Electrocatalyst, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (9), A423-A426
- [159] **Kim, I., Han, O.H., Chae S. A., Paik, Y., Kwon S.H., Lee K.S., Sung, Y.E. and Kim H.** (2011). Catalytic Reactions in Direct Ethanol Fuel Cells, *Angewandte Chemie*, 50 (10), 2270-2274
- [160] **Shimada, I., Oshima, Y. and Otomo, J.** (2011) Acceleration of Ethanol Electro-Oxidation on a Carbon-Supported Platinum Catalyst at Intermediate Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 158 (4), B369-B375
- [161] **Pierozynski, B.** (2012). Kinetic Aspects of Ethanol Electrooxidation on Catalytic Surfaces of Pt in 0.5 M H₂SO₄, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 3327-3338
- [162] **Shen, S.Y., Zhao, T.S. and Wu, Q.X.** (2012). Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (1), 575-582
- [163] **Carbajal, F.G., García, M.A. and Gamboa, S.A.** (2018). Study of Ethanol Electrooxidation Reaction at Room Temperature on Nanometric Pt-Ru, Pt-Sn and Pt-Ru-Sn in Direct Alcohol Fuel Cells, *Journal of new materials for electrochemical systems*, 21 (1), 001-062
- [164] **Conway, B.E. and Angerstein-Kozłowska, H.** (1981). The electrochemical study of multiple-state adsorption in monolayers, *Acc. Chem. Res.*, 14 (2), 49-56.
- [165] **Komura, T., Sakabayashi, H. and Takahashi, K.** (1988). Electrochemistry of Conductive Polymers .IV. Electrochemical Studies on Polyaniline Degradation-Product Identification and Columetric Studies, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 10 (135), 2497-2502.
- [166] **Lu, W., Smela, E., Adams, P., Zuccarello, G. and Mattes, B.R.** (2004). Development of Solid-Inhollow Electrochemical Linear Actuators Using Highly Conductive Polyaniline, *Chemistry of Materials*, 16, 615.
- [167] **Ficioglu F. and Kadirgan F.** (1997). Electrooxidation of Methanol on Platinum Doped Polyaniline Electrodes: Temperature Effect, *J. Electroanal. Chem.*, 430, 179-182.

- [168] **Shi, J., Wang, Z. and Li, H-I.** (2007). Electrochemical Fabrication of Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Films for Electrooxidation of Methanol, *J.Material Science*, 42, 539-544.
- [169] **Ficioglu F. and Kadirgan F.** (1998). Electrooxidation of ethylene glycol on a platinum doped polyaniline electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 451 (1–2), 95-99
- [170] **Tripkovic, A.V, Popovic, K.D., Lovic, J.D. and Jovanovic, V.M.** (2004). Methanol oxidation at platinum electrodes in alkaline solution: comparison between supported catalysts and model systems, *Journal of Electroanalytical Chem*, 572 (1), 119-128,
- [171] **Liang, R., Hu, A., Persic, J. and Zhou, Y.N.** (2013). Palladium Nanoparticles Loaded on Carbon Modified TiO₂ Nanobelts for Enhanced Methanol Electrooxidation, *Nano-Micro Letters*, 5, 201-212.
- [172] **Datta, A., Kapri, S. and Bhattacharyya, S.** (2015). Enhanced Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Confined Inside Porous Carbon in Methanol-Oxidation, *Green Chemistry*, 3, 315-321.
- [173] **Wang, J., Pan, H.J., Ding, Y.Y., Li, Y.C., Liu, C., Liu, F., Zhang, Q., Wang, G.H. and Han, M.** (2017). Ultrahigh methanol electro-oxidation activity from gas phase synthesized palladium nanoparticles optimized with three-dimensional carbon nanostructured supports , *Electrochim. Acta*, 251, 631-637.
- [174] **King, R.C.Y., Roussel, F., Brun, J.F. and Gors, C.** (2012). Carbon nanotube-polyaniline nanohybrids: Influence of the carbon nanotube characteristics on the morphological, spectroscopic, electrical and thermoelectric properties, *Synthetic Metals*, 162, 1348-1356
- [175] **Nouralishahi, A., Khodadadi, A.A., Rashidi, A.M. and Mortazavi, Y.** (2013). Vanadium oxide decorated carbon nanotubes as a promising support of Pt nanoparticles for methanol electro-oxidation reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 393, 291-299
- [176] **Hou, Z., Yi, B., Yu, H., Lin, Z. and Zhang, H.** (2003). CO tolerance electrocatalyst of PtRu-HxMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method, *Journal of Power Sources*, 123 (2), 116-125
- [177] **Galloni, P.,Valeria, C. and Barbara, F.** (2015). A journey into the electrochemistry of vanadium compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 301–302, 240-299
- [178] **Hou, Z., Yi, B., Yu, H., Lin, Z. and Zhang, H.** (2003). CO tolerance electrocatalyst of PtRu-HxMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method, *Journal of Power Sources*, 123 (2), 116-125
- [179] **Anderson B.A.; Grantscharova E., and Seong S.** (1996).Systematic Theoretical Study of Alloys of Platinum for Enhanced Methanol Fuel Cell Performance, *J.Electrochem. Soc.*,143, 2075-2082.
- [180] **GAN, Y., HUANG, H. and ZHANG, W.** (2007). Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (1), 214-219

- [181] **Shropshire, J.A.** (1965). The catalysis of the electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates, *J. Electrochem. Society*, *112*, 465.
- [182] **Kita, H., Nakajima, H. and Shimazu, K.** (1988). Catalysis of the electrochemical oxidation of methanol by molybdenum-modified platinum, *J. Electroanal. Chem.*, *248* (1), 181-191.
- [183] **Nakajima, H. and Kita, H.** (1990). The Role of Surface Molybdenum Species in Methanol Oxidation on The Platinum Electrode, *Electrochim Acta*, *35* (5), 849-853.
- [184] **Lima, A., Coutanceau, C., Leger, J.-M. and Lamy C.** (2001). Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *J. Applied Electrochem.*, *31*, 379-386.
- [185] **Götz, M., Wendt, H.** (1998). Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochim Acta*, *24* (43), 3637- 3642.
- [186] **Pourbaix, M.** (1963) 'Atlas d'Equilibres Electrochimiques', Gaultier Villars, Paris, 272-273.
- [187] **Teliz, E., Díaz, V., Pérez, I., Corengia, M. and Zinola, C. F.,** (2012). Carbon supported Pt, Ru and Mo catalysts for methanol electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, *37* (19), 14761-14768
- [188] **Hobbs, B.S. and Tseung, A.C.C.** (1969). High Performance, Platinum Activated Tungsten Oxide Fuel Cell Electrodes, *Nature*, *222*, 556–558
- [189] **Shen, P.K. and Tseung, A.C.C.** (1994). Anodic Oxidation of Methanol on Pt/ WO₃ in Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.*, *141*, 3082
- [190] **Shen, P.K. Chen, K.Y. and Tseung, A.C.C.** (1994). Co-deposited Pt–WO₃ electrodes. Part 1.—Methanol oxidation and in situ FTIR studies *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *90*, 3089
- [191] **Shen, P.K. Chen, K.Y. and Tseung, A.C.C.** (1995). Anodic Oxidation of Formic Acid on Electrodeposited Pt/ WO₃ Electrode at Room Temperature, *J. Electrochem. Soc.*, *142*, 54
- [192] **Park, K.W., Choi, J.H., Ahn, K.S. and Sung, Y.E.** (2004). PtRu Alloy and PtRu–WO₃ Nanocomposite Electrodes for Methanol Electrooxidation Fabricated by a Sputtering Deposition Method, *J. Phys. Chem. B*, *108* (19), 5989–5994
- [193] **Aricò, A.S., Poltarzewski, Z., Kim, H., Morana, A., Giordano, N. and Antonucci, V.** (1995). Investigation of a carbon-supported quaternary Pt-Ru-Sn-W catalyst for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, *55* (2), 159-166
- [194] **Calvillo, L., Leo, L.M.D., Thompson, S.J., Price, S.W.T., Calvo, E.J., Russel, A.E.** (2018). In situ Determination of the Nanostructure Effects on the Activity, Stability and Selectivity of Pt-Sn Ethanol Oxidation Catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *819*, 136-144

- [195] **Jacob, J.M., Corradini, P.G., Antolini, E., Santos, N.A. and Perez, J.** (2015). Electrooxidation of Ethanol on Ternary Pt-Sn-Ce/C Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 176-184
- [196] **Beyhan, S., Léger, J. and Kadirgan, F.** (2014). Understanding the influence of Ni, Co, Rh and Pd addition to PtSn/C catalyst for the oxidation of ethanol by in situ Fourier transform infrared spectroscopy, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 66-74
- [197] **Vigier, F., Coutanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E.M. and Lamy, C.** (2004). On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563 (1), 81-89
- [198] **Antolini, E.** (2007). Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, 170 (1), 1-12
- [199] **Seweryn, J. and Lewera, A.** (2012). Electrooxidation of ethanol on carbon-supported Pt–Pd nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 205, 264-271
- [200] **Bergamaski, K., Pinheiro, A.L.N., Teixeira-Neto, E. and Nart, F.C.** (2006). Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts, *J.Physical Chem. B*, 110, 19271-19279.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Müge CİVELEKOĞLU ODABAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 26.06.1984 - İstanbul
E-posta : mugecivelekoglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2009, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik Bölümü

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010-2014 yılları arasında Bilim İlaç A.Ş.'de çalıştı.
- 2016-2017 eğitim yılında Özel Oğuz Fen Bilimleri Eğitim kurumunda çalıştı
- 2018-2019 eğitim yılında Özel Uğur okullarında çalıştı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR :

- **Civelekoğlu-Odabaş, M.**, Becerik, İ. 2019. Nanosized Composite Electrodes Based on Polyaniline/Carbon Nanotubes Towards Methanol Oxidation, *Current Nanoscience*, 15 (1)

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Civelekoğlu M.**, Elibol M. 2009. Production of Chitin and Chitosan from Prawn Shell Waste by Using Different Strategies. *IVth International Congress of Bioengineering*, Izmir,Turkey.

- Suslu O.S.,**Civelekoğlu M.**,Becerik İ. 2011. Model of A Direct Methanol Fuel Cell-Internal Combustion Engine Hybrid System for Automotive Propulsion, *220th ECS Meeting*, Boston,USA.
- **Civelekoğlu M.**,Becerik İ. 2012. Prediction of Process Parameters of an Electrochemical System via Artificial Neural Networks, *ISE Meeting*,Washington,USA
- **Civelekoğlu M.**,Becerik İ. 2012. Electrooxidation of Methanol on Pt-Ru Nanoparticles Modified By Polyaniline Multiwalled Carbon Nanotubes, *ISE Meeting*, Pretoria, South Africa
- **Civelekoğlu M.**,Becerik İ. 2014. Preparation and Characterization of Conducting Polymer (PANI) Decorated by Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes, *ISE Meeting*, Niagara, Canada

YER ALDIĞI BİLİMSEL PROJELER:

*İTÜ BAP Projesi “Nanoboyutlu Modifiye Katalizörler Üzerinde Alkollerin Elektrokoksiasyonu”

*İTÜ BAP Projesi”Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri için İletken Polimer Nanokompozit Elektrodların Sentezi ve Karakterizasyonu”