

**T.C.
ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLETKEN POLİMER DESTEKLİ Pt NANOPARTİKÜLLERİ
KULLANILARAK FORMİK ASİTİN ELEKTROKATALİTİK
YÜKSELTGENMESİ**

AYŞE NUR YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORDU 2018

TEZ ONAY

Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Ayşe Nur YILMAZ tarafından hazırlanan ve Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ danışmanlığında yürütülen“ İletken Polimer Destekli Pt Nanopartikülleri Kullanılarak Formik Asidin Yükseltgenmesi ” adlı bu tez, jürimiz tarafından 04/12/2017 tarihinde oy birliği /oy-~~çokluğu~~ ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Başkan : Doç. Dr. Aysun TÜRKMEN
Kimya, Giresun Üniversitesi

İmza :

Üye : Doç. Dr. Filiz KURALAY
Kimya, Ordu Üniversitesi

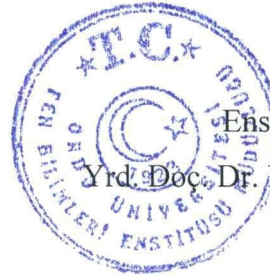
İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ
Kimya, Ordu Üniversitesi

İmza :

ONAY:

03 / 01 / 2018. tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 04 / 01 / 2018.. tarih ve 218.. / 04.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Enstitü Müdürü

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sami GÜLER

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

İmza
Ayşe Nur YILMAZ



Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

İLETKEN POLİMER DESTEKLİ Pt NANOPARTİKÜLLERİ KULLANILARAK FORMİK ASİTİN ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ

Ayşe Nur YILMAZ

Ordu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, 2018
Yüksek Lisans Tezi, 50s.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Bu tezin amacı destek malzemesi olarak PVF-PPy kompozitinin kullanıldığı Pt nanopartiküllerinin hazırlanması ve formik asidin elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkinliğinin test edilmesidir. Yakıt pili sistemlerinde doğrudan sıvı yakıt olarak kullanılan formik asidin avantajları arasında Nafion® membranla daha uyumlu olduğu için daha yüksek derişimde yakıt kullanılabilme olanağı, anot kompartımanında elektron ve proton iletiminin daha yüksek olması ve formik asidin nispeten zararsız olması sayılabilir.

Pt ve Pd nanopartikülleri formik asidin elektroyükseltgenmesi için en çok kullanılan katalizörlerdir. Metal partiküllerinin katalizör olarak davrandığı sistemlerde yüksek kararlılığın ve düzgün dağılımın sağlanması için metallerin uygun bir destek malzemesine tutturulması oldukça iyi sonuçlar vermekte ve katalizörün özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, daha önce Pt nanopartikülleri için katalizör destek malzemesi olarak kullanılan PVF redoks polimerinin matris özelliklerinin polipirol (PPy) iletken polimeri ile kompozit oluşturularak daha da geliştirilmesi hedeflenmektedir. Hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin formik asidin elektroyükseltgenmesi için yüksek katalitik aktivite göstermesi hedeflenmektedir.

Anahtar Kelimeler: Formik Asit Elektroyükseltgenmesi, Platin, Poli(vinilferrosen), Polipirol, Yakıt, Pilleri

ABSTRACT

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF FORMIC ACID USING CONDUCTING POLYMER SUPPORTED Pt NANOPARTICLES

Ayşe Nur YILMAZ

University of Ordu
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Chemist, 2018
MSc. Thesis, 50p.

Supervisor: Assist. Prof. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

The purpose of the current thesis is preparation of Pt nanoparticles using PVF-PPy composite as the support material and testing its activity for electrocatalytic oxidation of formic acid. One of the advantages of using formic acid as the fuel in fuel cell systems is its compatibility with Nafion[®] membrane enabling to use higher concentrations of fuel. As the electron and proton transfer is easier in formic acid fuel cell as well as having less potential toxicity, formic acid fuel cells are considered as candidates to replace other fuel cell systems.

Pt and Pd nanoparticles are the most commonly used catalysts for electrooxidation of formic acid. Besides metal nanoparticles, an appropriate supporting medium is generally needed in order to obtain high activity. Use of the support also enables even distribution of metal nanoparticles which results in improvement of the catalyst properties. In the scope of this thesis, matrix properties of the conducting polymer poly(vinylferrocenium) (PVF) was improved by preparing its composite with conducting poly(pyrrole) (PPy) and the PVF-PPy composite was used as the support material for Pt nanoparticles. The prepared Pt/PVF-PPy catalyst was tested as the catalyst system for electrocatalytic oxidation of formic acid.

Keywords: Formic Acid Electrooxidation, Fuel Cells, Platinum, Poly(vinylferrocene), Polypyrrole,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur ve gurur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ' ye sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisans yaşamım boyunca bilgi ve önerileriyle katkıda bulunan; sağladığı destek ve yardımları için değerli hocam Sayın Doç. Dr. Filiz KURALAY' a çok teşekkür ederim.

Hem bu zorlu ve uzun süreçte hem de hayatım boyunca yanımda yer alan maddi ve manevi anlamla her zaman bana destek olup, yokluklarını hissettirmeyen sevgili babam Ahmet YILMAZ, sevgili annem Hatun YILMAZ ve canım ablalarım; Tülay, Zeynep ve Özlem'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli zamanlarını bana ayırıp; bu dönem boyunca benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen Fiskobirlik'teki çalışma arkadaşlarıma; yanımda yer alan ve Laboratuvar süreci boyunca bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Kübra ÖZTÜRK, Songül KIRLAK ve Nesrin ÇOŞKUN KURT'a teşekkürlerimi iletirim.

Bu çalışma, Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (ODÜBAP) tarafından TF-1616 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye sağlanan imkânlardan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
ÇİZELGELER LİSTESİ	X
SİMGELER ve KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Elektrokimya.....	3
2.2. Yakıt Pilleri.....	3
2.3. İletken Polimerler	5
2.3.1. Poli(vinilferrosen) (PVF).....	6
2.3.2. Polipirol.....	7
2.3.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon	9
2.3.4. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları	10
2.4. Önceki Çalışmalar.....	10
3. MATERYAL ve YÖNTEM	13
3.1. Voltametri.....	13
3.1.1. Uyarma Sinyalleri.....	14
3.1.2. Voltametrik Cihazlar.....	15
3.1.3. Dönüşümlü Voltametri.....	15
3.2. Kronoamperometri (CA) Tekniği.....	17
3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS).....	17
3.4. Taramalı Elektron Sistemi(SEM).....	18
3.5. Referans Elektrotlar.....	19
3.5.1. Kalomel Elektrotlar.....	19
3.5.2. Gümüş / Gümüş Klorür Elektrotlar.....	20
3.6. Deneysel Kısım.....	20
3.6.1. Kimyasallar.....	20
3.6.2. Hazırlanan Çözeltiler.....	20

3.6.3.	Kullanılan Cihazlar.....	21
3.6.4.	Çalışma Elektrotunun Temizlenmesi Ve Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi.....	21
3.6.5.	Elektrokimyasal Hücre.....	22
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	23
4.1.	Polimer Kompozit Filminin Elektrot Yüzeyine Kaplanması.....	23
4.2.	Pt Partiküllerinin Polimer Kompozit Filmine İmmobilize Edilmesi.....	26
4.3.	Uygun İndirgenme Yönteminin Saptanması ve İndirgenme Koşullarının Optimizasyonu	28
4.3.1.	Kimyasal İndirgeme.....	28
4.3.2.	Elektrokimyasal İndirgeme.....	29
4.4.	Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	32
4.4.1.	Dönüşümlü Voltametri ile Karakterizasyonu.....	32
4.4.2.	Kronoamperometri (CA) ile Karakterizasyonu.....	34
4.5.	Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Fiziksel Karakterizasyonu.....	35
4.5.1.	Taramalı Elektron Sistemi(SEM) Görüntüleri.....	35
4.5.2.	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi(EDS) Bulguları.....	40
4.6.	Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Karakterizasyonu.....	42
5.	SONUÇLAR.....	44
6.	KAYNAKLAR.....	48
	ÖZGEÇMİŞ.....	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	Bazı İletken polimerler	6
Şekil 2.2.	Ferrosen biriminin yükseltgenme- indirgenme tepkimesi.....	7
Şekil 2.3.	Polipirol ün yapısı.....	9
Şekil 3.1.	Voltametricde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	14
Şekil 3.2.	Örnek bir dönüşümlü voltamogram.....	16
Şekil 3.3.	Elektrokimyasal hücre	22
Şekil 4.1.	PVF-PPy polimer kompozit filminin elektrot yüzeyine çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplanması.Tarama hızı = 100 mV s ⁻¹ .	23
Şekil 4.2.	PVF-PPy polimer kompozit filminin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı = 100 mV s ⁻¹	24
Şekil 4.3.	Polimerizasyon çevrim sayısının formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.....	25
Şekil 4.4.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı kalınlıklarda hazırlanan PVF-PPy kompozit filmleriyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	25
Şekil 4.5.	2 mM K ₂ PtCl ₄ çözeltisinde PVF-PPy kompozit filmleriyle kaydedilen çok döngümlü CV. Tarama hızı = 100 mV s ⁻¹	26
Şekil 4.6.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	27
Şekil 4.7.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	27
Şekil 4.8.	Pt çevrim sayısının formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.....	28
Şekil 4.9.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı sürelerde kimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	29
Şekil 4.10.	Kimyasal indirgeme süresinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.....	29
Şekil 4.11.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı potansiyellerde elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	30

Şekil 4.12.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı sürelerde, -0.30 V'da elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	30
Şekil 4.13.	Elektrokimyasal indirgeme potansiyelinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.....	31
Şekil 4.14.	Elektrokimyasal indirgeme süresinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.....	31
Şekil 4.15.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin optimum koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s ⁻¹	32
Şekil 4.16.	0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 100 mV s ⁻¹	33
Şekil 4.17.	0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinin PVF-PPy kompozit filmi ile, indirgenmemiş Pt kompleksi içeren kompozit filmi ile ve optimum koşullarda Pt partikülleri içeren Pt/PVF-PPy katalizörü kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 100 mV s ⁻¹	33
Şekil 4.18.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.50 V'da kaydedilen CA eğrileri.....	34
Şekil 4.19.	0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle indirgenen Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.50 V'da kaydedilen CA eğrileri.....	35
Şekil 4.20.	Kaplanmamış PGE ile kaydedilen SEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.21.	PVF-PPy kaplanmamış PGE ile kaydedilen SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.22.	Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen SEM görüntüleri.....	38
Şekil 4.23.	Elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen SEM görüntüleri.....	39
Şekil 4.24.	Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü için elementel haritalama ve ilgili EDS spektrumu.....	41
Şekil 4.25.	Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörü için 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinde -0.08 V sabit potansiyelde edilen EIS spektrumları.....	43

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1.	Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü için EDS yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri.....	42
Çizelge 4.2.	Farklı iletken polimer destekli Pt nanopartikülleriyle elde edilen formik asit yükseltgenme pik akımı değerleri.....	43

SİMGELER ve KISALTMALAR

CA: Kronoamperometri

CV: Dönüşümlü voltametri

EDS: Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi

EIS: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

FA: Formik Asit

PEM: Polimer elektrolit membranlı

PGE: Kalem grafit elektrot

PPy: Polipirol

PVF: Poli(vinilferrosen)

SCE: Doygun kalomel elektrot

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopu

TBAP: Tetra-n-bütülamonyum perklorat

1. GİRİŞ

Günümüzde polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri, özellikle portatif cihazlarda, mevcut pillerin yerini almaya aday cihazlar olarak kabul edilmektedir. En çok tercih edilen yakıt pilleri, yakıt olarak H₂ veya metanolün kullanıldığı sistemler olmakla beraber yıllardır yapılan pek çok araştırmaya rağmen hala bazı kısıtlamalar mevcuttur. Yakıt olarak H₂'nin kullanıldığı yakıt pillerinde karşılaşılan en temel güçlükler yüksek maliyet, taşımadaki potansiyel tehlikeler ve hidrojenin gaz fazında düşük enerji yoğunluğuna sahip olması olarak özetlenebilir. Metanollü yakıt pillerinde ise metanolün kayda değer oranda yüksek enerji yoğunluğuna rağmen elektrokatalitik yükseltgenme hızının yavaş olması önemli bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca metanolün Nafion® membranla olan uyumsuzluğu yüksek derişimlerin kullanılmasını kısıtlamakta ve dolayısıyla yakıt kullanımını ve yakıt pilinin performansını olumsuz etkilemektedir. Hidrojen ve metanol yakıt pillerinde karşılaşılan bu kısıtlamalardan dolayı son yıllarda formik asit kullanılan yakıt pilleri oldukça ilgi çekmektedir (Yu ve Pickup, 2008).

Pt nanopartikülleri formik asidin elektroyükseltgenmesi için en çok kullanılan katalizörlerinden biridir. Metal partiküllerinin katalizör olarak davrandığı sistemlerde yüksek kararlılığın ve düzgün dağılımın sağlanması için metallerin uygun bir destek malzemesine tutturulması oldukça iyi sonuçlar vermekte ve katalizörün özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır. İletken polimerler yüksek iletkenliklerinin yanı sıra gözenekli bir yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip olduklarından, metal parçacıklarının tutturulması için ideal destek malzemeleri olarak öne çıkmaktadırlar. Bir redoks polimeri olarak uzun zamandan beri yaygın olarak kullanılan poli(vinilferrosen) (PVF), geniş bir zaman aralığında çoklu ölçümlere olanak sağlayan kararlı bir yapıdadır ve elektrot yüzeyine kolaylıkla kaplanabilir (Sönmez-Çelebi ve ark., 2008).

Bu tez çalışması kapsamında, daha önce Pt nanopartikülleri için katalizör destek malzemesi olarak kullanılan PVF redoks polimerinin matris özelliklerinin polipirol (PPy) iletken polimeri ile kompozit oluşturularak daha da geliştirilmesi hedeflenmektedir.

PPy yüksek iletkenlik, iyi biyo uyumluluk ve maliyetinin düşük olması gibi özelliklerinden dolayı elektrot sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. PPy kullanılarak yapılan elektrot sistemlerinde, elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde tutunan polimer filmleri elde edilebilir (Selvaraj ve ark., 2007).

Deneysel çalışmalar sırasında polimer kompozit filminin elektrot yüzeyine kaplanması için dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılacaktır. Tüm deneysel çalışmalar 3-elektrotlu sistemle gerçekleştirilecek ve çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise doygun kalomel elektrot kullanılacaktır. Kullanılan bütün çözeltiler deney öncesinde azot gazı ile doyurulmak suretiyle oksijenden uzaklaştırılacaktır. Modifiye elektrodun hazırlanma koşullarının optimize edilmesi için farklı koşullarda hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen formik asit CV'lerinde elde edilen yükseltgenme pik akımları karşılaştırılacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, elektrolit gibi iyonik bir iletken ile elektronik bir iletkenin (metal, grafit veya yarı iletken) ara yüzeyinde oluşan tepkimeleri inceler. Elektroanalitik kimya, analit çözeltisi bir elektro kimyasal hücrenin parçası ise çözeltinin elektrokimyasal niteliklerine bağlı bir grup kantitatif analitik usulleri içerir. Elektroanalitik teknikler oldukça düşük tayin sınırlarına ulaşabildikleri gibi elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemlerde de ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler.

Elektrokimyanın avantajlarından en önemlisi, elektrokimyasal ölçümlerin çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağı için spesifik oluşudur. Diğer bir önemli üstünlüğü ise, kullanılan cihazların oldukça ucuz olmasıdır. Hem bir avantaj hem de bir dezavantaj olarak görülebilecek üçüncü bir özellik de, elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal türlerin derişiminden çok aktiviteleri hakkında bilgi vermesidir (Skoog ve ark., 1996).

2.2. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, bir yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Bir yakıt pili, sonlu kaynaklar olan fosil yakıtlarının kullanılması yerine, seçilen yakıt ile oksijenin elektrokimyasal olarak tepkime vermesi sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. En çok kullanılan yakıtlardan bir hidrojenidir. Fakat etanol, metanol, metan, doğal gaz ve son dönemlerde benzin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden de olumlu sonuç alınmıştır. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu sonucunda ürün olarak su elde edildiği için, tepkime sonucunda kirletici bir ürünün oluşması olası değildir. Son yıllarda giderek daha da sık karşılaşılan küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmekte olması, çevre problemleri gibi bazı faktörler, yakıt pillerine olan ilginin giderek artmasına sebep olmaktadır (Karaosmanoğlu ve ark., 2003).

Yakıt pillerinin en önemli avantajları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

-Geleneksel olarak kullanılan termal enerji sistemleri ile karşılaştırıldığında yakıt pilleri daha yüksek verimle çalışır. Termal enerji sistemlerinde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e varan verimler elde edilebilmektedir.

-Yakıt pillerinde oluşan emisyon, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça az olmaktadır çünkü atık olarak sadece su üretilmektedir. Yakıt pillerinde karbon monoksit, azot oksitler, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici maddeler oluşmamakta iken, yakıcı olarak hava kullanıldığında ihmal edilebilecek düzeyde azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok az miktarda karbon dioksit oluşur. Yakıt pili sistemlerinin çevre dostu olmaları, mevcut sistemlere çok değerli bir alternatif olmasına neden olmaktadır.

-Yakıt pili sistemlerinde hareketli bir aksam bulunmadığından, gürültü kirliliği oluşmamaktadır.

-Yakıt pilleri basit bir yapıya sahiptirler; istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilmektedir. Büyüklüklerine göre 10 W ile 4.5 W aralığında bir güç üretebilirler. Bu sistemlerin boyutları portatif olabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.

-Modüler sistemlerdir. Gerektiğinde her yere yerleştirilebilirler ve her yerde kullanılabilirler.

-Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan ısı geri kazanılabilir.

-Yakıt pilleri güvenli ve dayanıklı sistemlerdir.

Yakıt pillerinin dezavantajları ise:

-Yakıt pili kullanımı, donanımlı bilgi ve yüksek teknoloji gerektirir.

-Yakıt pili sistemleri diğer sistemlerden nispeten daha pahalı sistemlerdir.

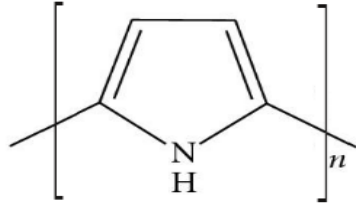
-Yakıt pili sistemlerinin yüksek verimle kullanılabilmesi daha fazla zaman ve maliyet gerektirmektedir (Karaosmanoğlu ve ark., 2003).

2.3. İletken Polimerler

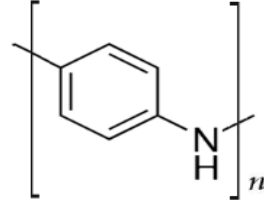
Polimerler ilk kullanılmaya başlanmalarından bugüne kadar yalıtkan maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı koşullarda önemli kullanım alanları bulmuşlardır. Yakın geçmişte toz halinde iletken olmayan bir polimer olan poliasetilenle çalışmalar yapılmıştır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid poliasetilen filmlerinin iyot, flor veya klor buharları ile muamele edilerek yükseltgendiklerinde, iletkenliğin 109 misli arttığını gözlemlemişlerdir (Saçak, 2006). Bu çalışma onlara 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü getirmiştir. Bunun sonucu olarak polimerlerin iletken malzeme olarak da kullanılabileceği düşünülmüştür.

İletken polimerlerin estetik görüntüleri, kolay işlenebilir olmaları, esneklik ve hafifliklerini korumaları ve kimyasal açıdan inert olmaları en önemli özellikleri arasında sayılabilir. Yüksek iletkenliğe sahip ve polimerlere oranla daha dayanıklı olan metaller ise, polimerlerden pahalı ve ağır olmaları yanında, polimerler gibi şekillendirilebilme özellikleri de yoktur. Korozyon, metallerin ciddi bir sorunudur. İletken polimerlerin ekonomik ve elektrokimyasal olarak bulunabilmesi yanında, metallerin oksitlenme koşullarında kararlı yapılarda bulunabilmeleri gibi özellikleri nedeniyle demir, çelik, çinko, alüminyum ve başka oksitlenebilir metallerin korozyonunu önlemede kullanılabilirlikleri araştırılmıştır (Zor ve Yakar, 2005).

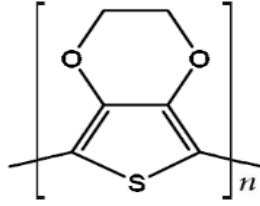
En çok kullanılan iletken polimerler arasında poliasetilen, polipirol, politiyofen, poli p-fenilen, polianilin ve bunların türevleri sayılabilir (Galal, 1998). Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.1’de verilmektedir.



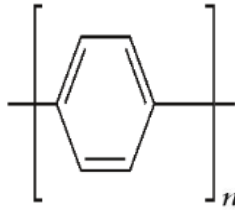
POLİPİROL



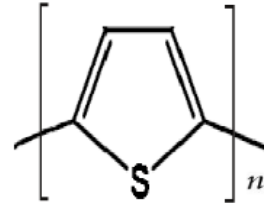
POLİANİLİN



POLİ (3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)



POLİPARAFENİLEN



POLİTİYOFEN

Şekil 2.1. Bazı İletken polimerler

2.3.1. Poli(vinilferrosen) (PVF)

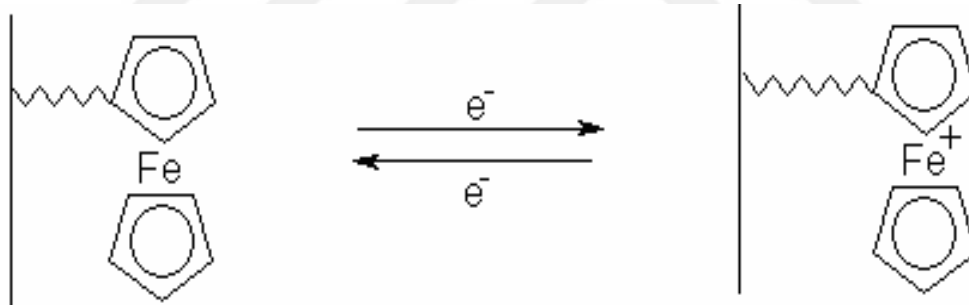
Ferrosen tersinir tek elektronlu bir tepkime sonucunda kolaylıkla ferrosenyum kationuna yükseltgenebilen fonksiyonel bir moleküldür. Geçmiş yıllarda vinilferrosen, ferrosen içeren doymamış bileşiklerden radikalik homopolimerizasyon veya kopolimerizasyon yoluyla sentezlenmiştir (Aso ve ark., 1969).

Poli(vinilferrosen) (PVF) filminin bir elektrot yüzeyine kaplanması, polimerin metilen klorürdeki çözeltisinden;

- Elektrotun yüzeyine elektrokimyasal yöntemle çöktürerek
- Daldırma kurutma ya da damlatma kurutma yöntemleri ile gerçekleştirilebilir.

Polimer filminin elektrokimyasal çöktürme yöntemi ile elektrot yüzeyine kaplanması için polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimerin yükseltgenmiş formu olan ferrosenyum formu elektrot yüzeyinde kolaylıkla biriktirilir.

Daldırma - kurutma yönteminde ise elektrot polimer çözeltisinde uygun bir süre boyunca tutulur ve sonrasında kurutularak polimer filminin ferrosen formunda yüzeye kaplanması sağlanır. Damlatma - kurutma yönteminde ise az bir miktar polimer çözeltisi elektrot yüzeyine damlatıldıktan sonra çözücü buharlaşana kadar beklenir ve yine aynı şekilde polimerin ferrosen formunun yüzeye kaplanması sağlanır. PVF bir redoks polimeridir, yani polimerin kendisi de elektroaktiftir. Polimerin gösterdiği elektriksel iletkenliğin kaynağı polimer yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasındaki elektron transferidir. Farklı yöntemlerle bir elektrot yüzeyine tutturulmuş PVF filmde yer alan ferrosen gruplarının tek elektronlu tersinir bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesi verdiği daha önce rapor edilmiştir (Umana, 1980; Gülce, 1993).



Şekil 2.2. Ferrosen biriminin yükseltgenme- indirgenme tepkimesi

2.3.2. Polipirol (PPy)

Polipirol diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında pratik uygulamalarda sahip olduğu avantajlardan dolayı oldukça sık çalışılmıştır. Diğer polimerlere oranla elektronik iletkenliği daha yüksektir, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle kolaylıkla sentezlenebilir ve ortaya çıkan polimerin mekanik ve termal özellikleri oldukça iyidir. Elektrokimyasal olarak elde edilen polipirol filmlerinin niteliği ve fiziksel özellikleri; kullanılan elektrota, çözücüye, tabakalaşma şartlarına, metale ve elektrolite bağlıdır. Yüksek oranda elektriksel iletkenlik gösteren iletken polimerler düşük mekanik dirence sahip olup kırılgandırlar. Bu sebepten dolayı esnek polimer

filmlerinin sentezine önem verilmesi gerekmektedir. Film oluşumu ile elde edilen filmin fiziksel ve elektriksel nitelikleri potansiyel ya da akım yoğunluğu, sıcaklık, monomer konsantrasyonu, kullanılan çözücü ve destek elektrolit gibi değişkenlere bağlıdır. Polipirolün en çok kullanıldığı alanlar arasında biyosensörler, iletim kabloları, anti-elektrostatik özellikli kaplama malzemeeri, katı elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimer sistemlerinin kullanıldığı bataryalar, elektronik cihazlar ve paketleme endüstrisi sayılabilir. Polipirol filmlerinin hazırlanması ise pirol çözeltilisinden gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal yöntemle yükseltgenme yoluyla rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Fakat bu filmin dezavantajı kolaylıkla çözümlenerek biçimlendirilemiyor olmasıdır.

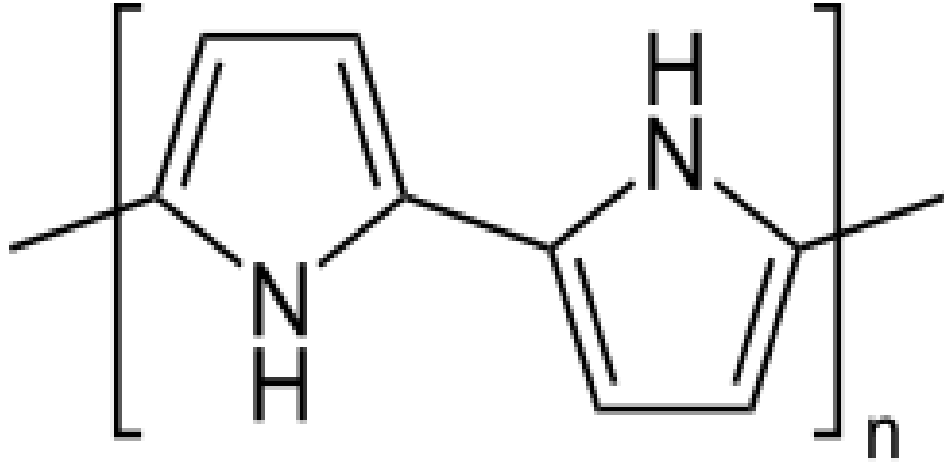
Polipirolün yüzeye kuvvetlice tutunması özelliği, metal bloklarının birbirine yapıştırılması için de kullanılmasında başlıca nedendir. Bunun yanı sıra polipirol, korozyon önleme amacıyla kullanılabilmesinden dolayı aşağıdaki avantajları sağlayabilme potansiyeline sahiptir:

-Demir içeren malzemelerin korozyonunu inhibe etme özelliğine sahiptir.

-Elde edilmiş olan polipirol filmi bilinen hiçbir çözücüde çözünmediği için pek çok kimyasal etkiye karşı yüksek kararlılık göstermektedir.

-Polipirol filmi yüksek iletkenliği sebebiyle, polimer filmin dahi üzerine koruyuculuk özelliğine sahip yeni bir tabakanın elektrokimyasal yolla oluşmasına olanak sağlar.

Diğer taraftan, yüzeyde oluşan filmin kolayca su tutması sebebiyle polimer filmi yüzeyden ayrılmakta ve koruyuculuğunun uzun süreli olmadığı da rapor edilmektedir (Wang ve ark., 2001). Polipirolün açık yapısı Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. Polipirolün kimyasal yapısı

2.3.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon için iki veya üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Çalışma, karşıt ve referans elektrotların bulunduğu hücrede monomer, destek elektrolit ve uygun çözücü ile elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimerleştirilir. Polimerizasyonda başlama basamağı doğrudan gerçekleşebileceği gibi dolaylı olarak da gerçekleşir. Polimerizasyonun başlamasına sebep olan aktif maddeler elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar sonucunda meydana gelir.

Çözücü veya destek elektrolitin elektrokimyasal polimerleşmede, monomerin yükseltgenme veya indirgenme gerilimi sırasında tepkimeye katılmaması gerekir. Destek elektrolit seçilmesi sırasında dikkat edilmesi gereken noktalar yükseltgenme potansiyeli ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmasıdır. Eşit ya da düşük olursa destek elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün değişir. Asetonitril ve propilenkarbonatın susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde en çok tercih edilen çözücüler olmasının sebebi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır (Demir, 2008).

2.3.4. Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları

Elektrokimyasal yöntemler, iletken polimerlerin sentezinde en çok tercih edilen yöntemlerdir. Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajları; polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, uygun bir dopant ile katkılama ve film oluşumunun eş zamanlı olarak gerçekleşebilmesi, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, katkılama olayında istenilen iyonların kullanılabilmesi şeklinde sıralanabilir. Yüksek verim ve düşük maliyet sebebiyle kimyasal yöntem endüstride tercih edilir. Fakat burada oluşan ürün, birtakım safsızlıklar içerir. Oysa elektrokimyasal proseste, oluşan ürün safsızlık içermemektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda oluşan polimer; çözücüden ayırma veya katalizör kullanımı gibi bir işlem gerektirmez. Bu sentezin tercih edilmesinin sebepleri; akım değeri ile film kalınlığının ya da potansiyelin kontrol edilebilir oluşu ile aynı zamanda polimerizasyonun başlangıç ve bitiş süreçlerinin kontrol edilebilir olması ve buna bağlı olarak istenilen stokiometrik oranda polimer elde edilebilmesidir. Elektrokimyasal polimerizasyonda uygulanan potansiyelin kontrolüyle istenilen özellikte kopolimer veya aşırı kopolimerleri sentezlenebilir. Kimyasal başlatıcılarla karşılaştırıldığında, monomer elektrot potansiyelinden daha çok etkilendiği için, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin potansiyel uygulanarak kolayca aktive edilebilmesi, çözünür özellikte olmayan iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR ve benzeri yöntemler kullanılarak karakterize edilmesine imkan sağlaması nedeniyle de tercih edilen polimerizasyon yöntemi elektrokimyasal polimerizasyon yöntemidir. Elektrokimyasal polimerizasyon, sabit potansiyelde elektroliz yöntemi ile gerçekleştirilebildiği gibi dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile de gerçekleştirilebilir.

2.4. Önceki Çalışmalar

Tez konusu ile ilgili yapılan bazı benzer çalışmalar aşağıda verilmiştir:

-Yong-ping ve ark., (2007), Metanol oksidasyonu için karbon nanotüp/grafit elektrot üzerinde platin ve molibden oksit nanopartikülleri (Pt- MoO_x)'nin elektrokimyasal biriktirilmesi ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Pt-MoO_x /CNTs/grafit elektrotun mikrografiksel ve elementel bileşimi SEM ve X-ray spektroskopisi ile

karakterize edilmiştir. Pt-MoO_x/CNTs/grafit elektrotunun metanolün yükseltgenmesi için mükemmel bir elektrokatalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.

-Wu ve ark., (2004), PtRu/C elektrotta 0.5 M H₂SO₄ içerisinde metanolün elektroyükseltgenmesini incelemiştir. Bu amaçla elektrot hazırlandığı gibi, elektrotta 2 saat süresince katodik potansiyel (-0.30 V) ve anodik potansiyel (0.55 V) uygulanarak polarize edilmiş elektrotların metanol elektroyükseltgenme hızına etkilerini araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre elektrotun katodik olarak polarize edilmesi ile alaşımın metalik hali oluşmakta ve elektrotun bu hali metanolün elektroyükseltgenmesini hızlandırmaktadır. Buna karşın elektrot anodik olarak polarize edildiğinde aktif olmayan rutenyum oksitlerin oluşması nedeni ile metanol yükseltgenme hızı daha az olmaktadır. Tafel ve EIS sonuçlarından elde edilen kinetik parametrelere göre reaksiyon mekanizması ve hız belirleyici basamak potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Düşük potansiyelerde metanol dehidrojenasyon reaksiyonu ve yüksek potansiyelerde ise elektrot yüzeyinde adsorplanmış CO_{ads}'in yükseltgenmesi hız belirleyen basamaklar olmaktadır.

-Feng ve ark., (2011), formik asit elektroyükseltgenmesi için PtPd/C katalizörlerin kaplama sıralarının elektrokatalitik özelliklerine etkisini incelemiş, değişik yüzey kompozisyonlarıyla (Pt+Pd, Pt-Pd ve Pd-Pt) PtPd/C katalizörleri, değişik kaplama sıralarıyla sentezlemiş ve elektrokimyasal deneyler ve XPS ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Her üç PtPd/C katalizöründe meydana gelen formik asit elektroyükseltgenmesi için farklı katalizör özellikleri, yükseltgenme yoluna göre başlangıçta tartışılmıştır. Pt ve Pd arasındaki sinerjik etkiden ötürü, özellikle Pt+Pd, formik asit yükseltgenmesi için katalizörün kararlılığının oldukça artırıldığı ve sonuç olarak da, PtPd katalizörünün hazırlanışında ve formik asit yükseltgenme mekanizmasının anlaşılmasında yararlı olduğu görülmüştür.

-Zhu ve ark., (2017), Pt/carbon nanotüp katalizörü oda sıcaklığında indirgen olarak formik asit kullanılarak sentezlenmiş ve hazırlanan Pt/CNT sisteminin elektrokatalitik aktivitesi metanol ve formik asitin yükseltgenmesine karşı test edilmiştir. Çalışmada CNT herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın destek malzemesi olarak kullanılmış, bu sayede yüksek yüzey alanı ve mükemmel elektronik elde edildiği kaydedilmiştir. Pt kaynağı olarak kullanılan H₂PtCl₆ miktarının ayarlanması ile Pt nanopartiküllerinin kütle, boyut ve dağılımları kontrol

edilmiş ve hazırlanan Pt/CNT katalizörü Pt/C ile karşılaştırıldığında hem metanol hem de formik asite karşı daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür. Ayrıca en iyi katalizör performansının 2 nm boyutunda ağırlıkça %13'lük Pt/CNT katalizörüyle elde edildiği kaydedilmiştir.

-Li ve ark., (2014), formik asitin elektroyükseltgenmesi için sitrat metoduyla indirgenmiş Pd_xPt_y/C katalizörünün hazırlanması ve karakterizasyonunu çalışmışlardır. x:y oranının 1:1 ile 1:6 arasında tutulduğu çalışmada Pt ve Pd partiküllerinin karbon destek üzerinde düzgün dağılımda olduğu ve kümeleşmenin gözlenmediği kaydedilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizör sistemi kullanılarak 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde CO sıyırma pikleri de incelenmiş ve katalizörün CO zehirlenmesine karşı tolerans gösterdiği ortaya çıkmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

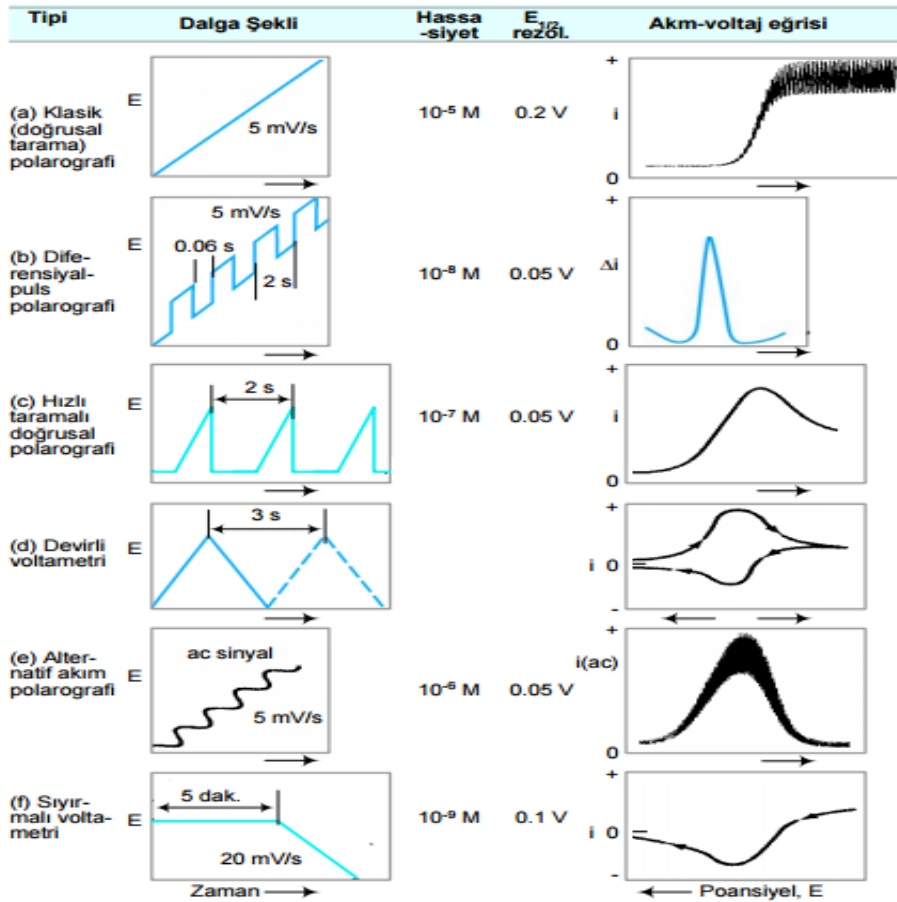
3.1. Voltametri

Voltametri, bir indikatör ve ya çalışma elektrotunun polarize olduğu koşullarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak analit üzerinde bilgi elde edilen bir grup elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Sıklıkla, voltametride çalışma elektrotları polarizasyonu sağlamak için, yüzey alanı pek çok uygulamada birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikroelektrotlardır. Voltametri, tam derişim polarizasyonu koşullarında elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesidir. Ancak, potansiyometrik ölçümler ise akımın sifira yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı koşullarda yapılır. Voltametri, elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar gösterebilmektedir, bunun en önemli nedeni ise, derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek ya da gidermek için gerekli tedbirlerin alınmasıdır. Buna ek olarak analit voltametride minimum miktarda kullanılırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür. 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Herrovsky tarafından geliştirilen voltametri, onun özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiştir. Çalışma mikroelektrodu olarak bir damlayan civa elektrot (DCE) kullanılması, voltametrimin hala önemli bir kolu olan polarografini diğer voltametri tekniklerden en büyük farktır. Voltametrimin oldukça yaygın bir şekilde kullanıldığı çalışmalar; anorganik, fiziko ve biyokimyacılar tarafından çeşitli oranlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasıdır. Değişik voltametrik uygulamalar, analitik amaçlarla kullanılmaktadır. Günümüzün eser analitik yöntemlerinden biri olan sıyırma voltametrisi, özellikle çevre numunelerinde metal tayini için kullanılır. Hızlı taramalı voltametri ve diferansiyel puls polarografisi farmasötik numunelerdeki tayinlerde önemlidir. Voltametrik ve diğer elektrokimyasal dedektörler, sıkça yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kapiler elektroforez tekniklerinde kullanılmaktadır.

Modern voltametrik yöntemler, yükseltgenme / indirgenme ve adsorpsiyon süreçleri üzerinde çalışan çeşitli alanlardaki kimyacılar tarafından halen kullanılmakta olan güçlü bir araçtır (Skoog ve ark., 2007).

3.1.1. Uyarma Sinyalleri

Voltametrde, sistematik olarak çalışma elektrotunun voltajı değiştirilirken, akım ölçülür. Elektroda, zamansal olarak değişimi oldukça farklı voltajlar uygulanabilir ve voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denir. Çalışma elektrotunun potansiyelinin zamanla doğrusal değiştirildiği doğrusal taramalar, bu sinyallerin en basitidir. Çalışma elektrotun potansiyeli tipik olarak 1-2 volt değiştirilir. Pulsu dalga formları ve üçgen dalga formları, yaygın kullanılan diğer formlarıdır. Voltametrde en çok kullanılan dört uyarma sinyallerinin dalga şekli, Şekil 3.1’de verilmiştir (Skoog ve ark., 2007).



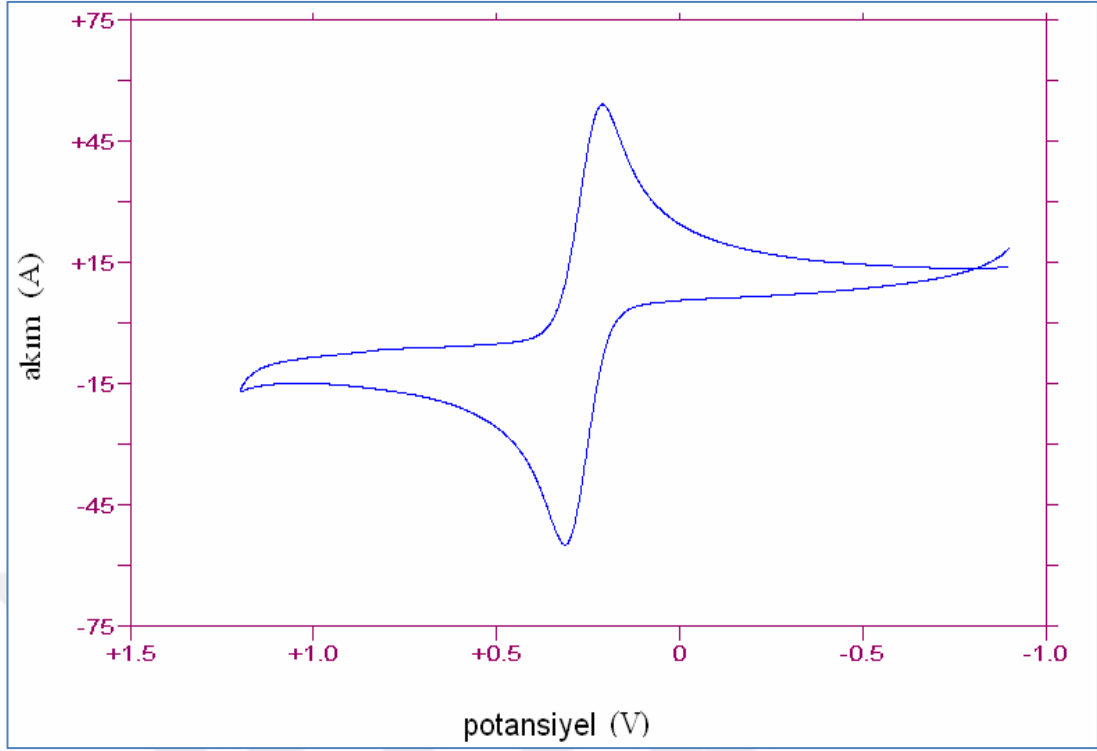
Şekil 3.1. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

3.1.2. Voltametrik Cihazlar

Hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen, elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Zamanla potansiyeli doğrusal şekilde değişen mikro elektrot veya çalışma elektrotu, üç elektrottan biridir. Polarize olma meylini arttırmak için bu elektrotun boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot ise, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Üçüncü elektrot, ya bir civa havuzu şeklinde olan ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikro elektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur ya da helezon şeklinde sarılmış bir Pt teldir. Sinyal kaynağı değişken bir R direnci ile seri bağlanmış bir bataryadan ibret olan değişken güç kaynağıdır. Referans elektrotu içeren devrenin direncinin çok yüksek oluşu buradan hemen hemen hiç akım geçmemesinin temel sebebidir. Bu sebepten dolayı kaynaktan gelen tüm akım karşıt elektrottan mikroelektrota doğru akar (Skoog ve ark., 2007).

3.1.3. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın kullanılan bir elektroanalitik tekniktir. Dönüşümlü voltametri yönteminde, karşıt elektrotuna göre çalışma elektrotunun geriliminin sabit bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim programı başlangıç gerilimi değerinden başlar ve zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki gerilim değerine ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Tekrar başlangıç değerine ulaşıldığında gerilim programı tamamlanır. İleri ve geri yöndeki tarama hızları çoğunlukla aynıdır. Fakat istenildiğinde farklı tarama hızları da uygulanabilmektedir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine veya indirgenmesine karşıdır. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden indirgenmesine veya yükseltgenmesine karşı gelen bir geri pik gözlenir (Şekil 3.2). Gerilim programı ardı ardına uygulandığında ise çok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilir.



Şekil 3.2. Örnek bir dönüşümlü voltamogram.

Dönüşümlü voltametri sisteminde çalışma elektrotuna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin yükseltgenme gerilimine ulaşınca yükseltgenme olayı başlar. Elektrot yüzeyini çevreleyen kısımdaki madde tüketildiği için akımda hızlı bir artış gözlenir. Bu sırada çalışma elektrotu çevresinde bir difüzyon tabakası oluşur ve çözülden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok küçük olduğunda voltamogramın tepe noktasından sonra akımda bir düşüş gözlenir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı olarak incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile gidip gitmediğini, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde yer alan türlerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını değerlendirmek mümkündür. Oluşturulan dönüşümlü voltamogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözülide oluşan bağlaşık kimyasal tepkimelere bağlı olarak değişik şekiller alırlar. Dönüşümlü voltametrimin yararlı bir yönü de değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir.

Böylece elektrot tepkimesiyle oluşan ara ürünlerin kararlılıklarıyla ilgili görüşler belirlenir. Bağlaşık kimyasal tepkimelerle ya da başlangıçta oluşan ara ürünlerin yeniden yükseltgenmesine karşı gelen iki veya daha çok elektron aktarımını içeren voltametrik yükseltgenmeler, düşük tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramlarda gözlemlenebilir. Ayrıca gerilim tarama hızını arttırarak kimyasal adımlar saf dışı edilebilir ve böylece ilk ürünün ya da kation radikalının indirgenme pikini gözlemek olanağı doğar (Adams, 1969).

3.2. Kronoamperometri (CA) Tekniği

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe “kronoamperometri” (CA) tekniği adı verilir. Bu teknikte akım-zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir.

Kronoamperometri tekniği kullanılarak,

- Bir maddenin difüzyon katsayısı bulunabilir.
- Elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir.
- Elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir.
- Elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir.
- Elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir. (Çekerdek, 2005)

3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği

Elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden biri olan elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EIS), frekans değişimleri uygulanarak yapıldığı için spektroskopi ismini almıştır. Temelde elektrokimyasal bir tekniktir. Modifiye yüzeylerin karakterize edilmesinin yanında korozyon, piller, yarı iletken elektrotlar, sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesi için de kullanılmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı ise elektrokimyasal sistemleri denge durumunda incelemesidir. EIS modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir. EIS tekniği genel olarak,

elektrokimyasal sistemi bir elektrik devresine benzeterek, sistemdeki tüm elektrotları ve çözeltiyi içeren bir elektrik devresi çizer ve simülasyon tekniği ile elektrik devresindeki tüm parçaların direnç gibi özelliklerinin bulunmasını sağlar. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedikten metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Erbil, 1987; Erbil ve Dehri, 2000, Erbil, 2004).

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM) ilk kez 1935 yılında Knoll adlı araştırmacı tarafından katı cisimlerin yüzeylerini incelemek amacıyla icat edilmiştir (McMullan, 2006). Knoll televizyonlarda görüntü elde edilmesinde kullanılan katot ışın tüpü metodundan yola çıkmış, elektronların enerjisinden faydalanarak görüntü elde edilebileceğini keşfetmiştir. Sonraki yıllarda von Ardenne, Zworykin, Hiller and Snyder gibi araştırmacılar Knoll'un tekniğini geliştirerek daha fazla büyütme gücüne ve daha iyi çözünürlüğe sahip olan SEM'i geliştirmişlerdir (Smith ve ark.,1955) SEM başlıca üç kısımdan meydana gelmektedir: optik kolon, örnek haznesi ve görüntüleme sistemi. Optik kolon, elektron tabancası adı verilen ve incelenecek örnek üzerine gönderilecek olan elektron ışınının üretildiği kısımdır. Elektron tabancasının ısınması ile uç kısımda elektron bulutu oluşturulur ve alt kısımda yer alan anot plaka tarafından elektronların çekilmesi sonucu ışın demeti elde edilir. Mercekler vasıtası ile elde edilen bu demet yoğunlaştırılır ve örnek üzerine odaklanır. Örnek haznesinde incelenmek üzere hazırlanmış materyal bulunmaktadır. Görüntünün elde edilmesi ise gelen elektron ışınlarının örnek yüzeyinden yansımalarının ardından değerlendirilmesi sonucunda olmaktadır. İncelenecek örneğin yüzeyine çarpan elektronların bir kısmı materyalin yüzeyindeki elektronların enerjilerini artırır ve bunlar koparak örnekten uzaklaşırlar. Bu kopan elektronlara ikincil elektronlar adı verilmektedir. Yüzeye çarpan elektronların diğer kısmı ise enerji transferine uğramadan geri yansır. Bu elektronlara da geri saçılan elektronlar adı verilir. Ayrıca elektron tabancasından gelen elektronların örnekle

etkileşimi sonucu örnekten X ışınları yayılmaktadır. Bütün bu elektron ve ışınımların detektörlerde toplanması ve değerlendirilmesi sonucu, incelenen materyalin topografik yapısı ve görüntü kontrastı oluşturulmaktadır (Akçagöz ve ark., 2010)

3.5. Referans Elektrotlar

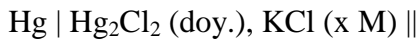
Pek çok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltilerin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenilmektedir. Bu açıklamaya uygun olan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır. Referans elektroda bağlı olarak çalışan ve potansiyeli analit derişimine bağlı olan elektroda indikatör elektrot veya çalışma elektrotu denir.

İyi bir referans elektrot;

- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır.
- Küçük bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline geri döner.
- Sıcaklık değişimine ufak bir etki gösterir (Skoog ve ark., 1998).

3.5.1. Kalomel Elektrotlar

Kalomel referans elektrotlar doygun cıva (I) klorür (kalomel) ile temasta olan cıvadan oluşur. Ayrıca bilinen derişimde potasyum klorür içerir. Kalomel yarı-hücreleri aşağıdaki gibi gösterilir;



Burada x çözeltideki KCl molar derişimini ifade eder.

Bu yarı-hücresinin elektrot potansiyeli,



Reaksiyonu ile belirlenir ve x ile gösterilen klorür derişimine bağlıdır. Bu nedenle elektrotu tanımlarken bu x büyüklüğü belirtilmelidir.

Doygun kalomel elektrot (DKE), kolay hazırlanması sebebiyle analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak diğer kalomel elektrotlar ile karşılaştırıldığında, sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Başka bir dezavantajı ise sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değere, potasyum klorür ile

kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının gerektirdiği zaman nedeniyle, çok yavaş ulaşmasıdır. Doymuş kalomel elektrotun 25 °C'daki potansiyeli 0.2444 V'dur (Skoog ve ark., 1998).

3.5.2. Gümüş / Gümüş Klorür Elektrotlar

En yaygın pazarlanan referans elektrot sistemleri, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltisine gümüş elektrotun batırılmasıyla elde edilir:



Elektrot potansiyeli



reaksiyonu ile belirlenir. Normalde, bu elektrot ya doymuş ya da 3.5 M potasyum klorür çözeltisiyle hazırlanır.

Gümüş / gümüş klorür elektrotların kalomel elektrotlarda bulunmayan bir avantajı vardır, bunlar 60 °C'ın üzerindeki sıcaklıklarda kullanılabilirler. Diğer yandan, cıva (I) iyonları gümüş iyonlarına (örneğin proteinlerle reaksiyon verir) kıyasla daha az numune bileşeniyle reaksiyona girerek bu tür reaksiyonlarda elektrotla analit çözeltisi arasındaki bağlantının tıkanmasına neden olabilir (Skoog ve ark., 1998).

3.6. Deneysel Kısım

3.6.1. Kimyasallar

Tetra-n-bütülamonyum perklorat (TBAP), pirol, K_2PtCl_4 , formik asit, hidrazin, sülfürik asit ve metilen klorür Sigma – Aldrich'den alınıp ekstra saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Poli(vinilferrosen) (PVF) Polysciences (ABD) firmasından temin edilmiş ve alındığı şekliyle kullanılmıştır.

3.6.2. Hazırlanan Çözeltiler

Tüm sulu çözeltilerin hazırlanması için üç kere destile edilmiş saf su kullanılmış ve deneyler öncesinde çözeltilerden saf azot gazı geçirilmek suretiyle çözünmüş oksijen uzaklaştırılmıştır.

3.6.3. Kullanılan Cihazlar

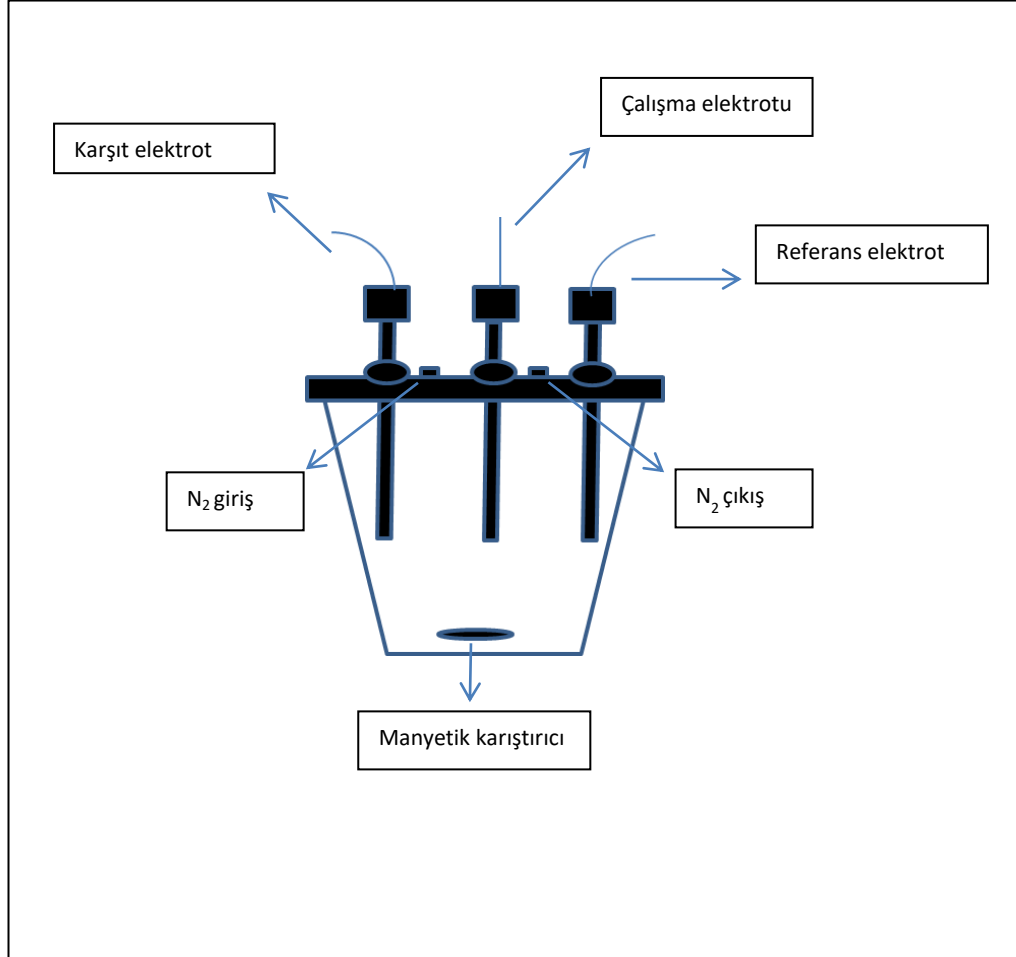
Elektrokimyasal deneyler CHI 600E elektrokimyasal çalışma istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir; elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) denemeleri ise IVIUM Pocketstat empedans analizörü ile kaydedilmiştir. Katalizörün fiziksel karakterizasyonu için ise Hitachi SU 1510 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmış ve ayrıca Enerji Dağılımı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) ile de katalizörün Pt içeriği analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrotu olarak 2 mm çapında Pt disk elektrot, karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Referans elektrot olarak metilen klorür ortamında gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), sulu ortamda ise doygun kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. SEM örneklerinin hazırlanması için çalışma elektrotu olarak Pt disk ile aynı yüzey alana sahip kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır. Tüm deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.6.4. Çalışma Elektrotunun Temizlenmesi ve Kullanıma Hazır Hale Getirilmesi

Elektrokimyasal modifikasyon işlemine başlamadan önce kullanılacak olan çalışma elektrotunun temizlenmesi sonuçların doğru ve güvenilir çıkması açısından oldukça önemlidir. Platin elektrot öncelikle zımpara kâğıtları kullanılarak temizlenmiş, sonrasında ise sırasıyla 1.0 µm ve 0.05 µm boyutlarında alümina ile parlatılmıştır. Son olarak temizlenmiş olan elektrot saf suda 10 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve elektrokimyasal deneyler için hazır hale getirilmiştir.

3.6.5. Elektrokimyasal Hücre

Tüm deneysel çalışmalar 3-elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hücrenin şematik gösterimi Şekil 3.3’de verilmektedir.

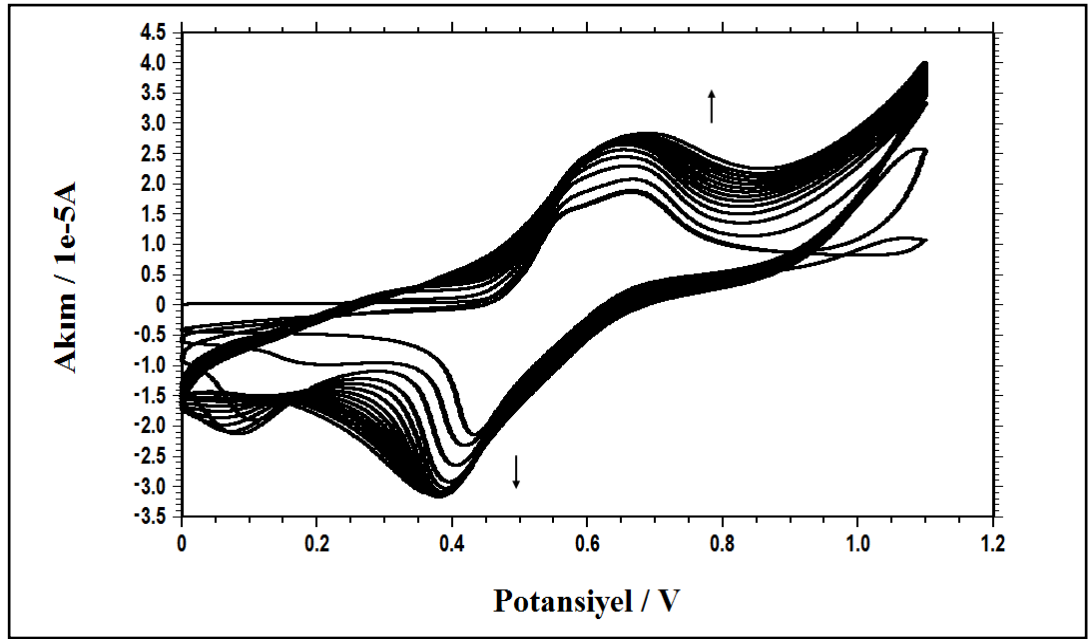


Şekil 3.3. Elektrokimyasal hücre.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

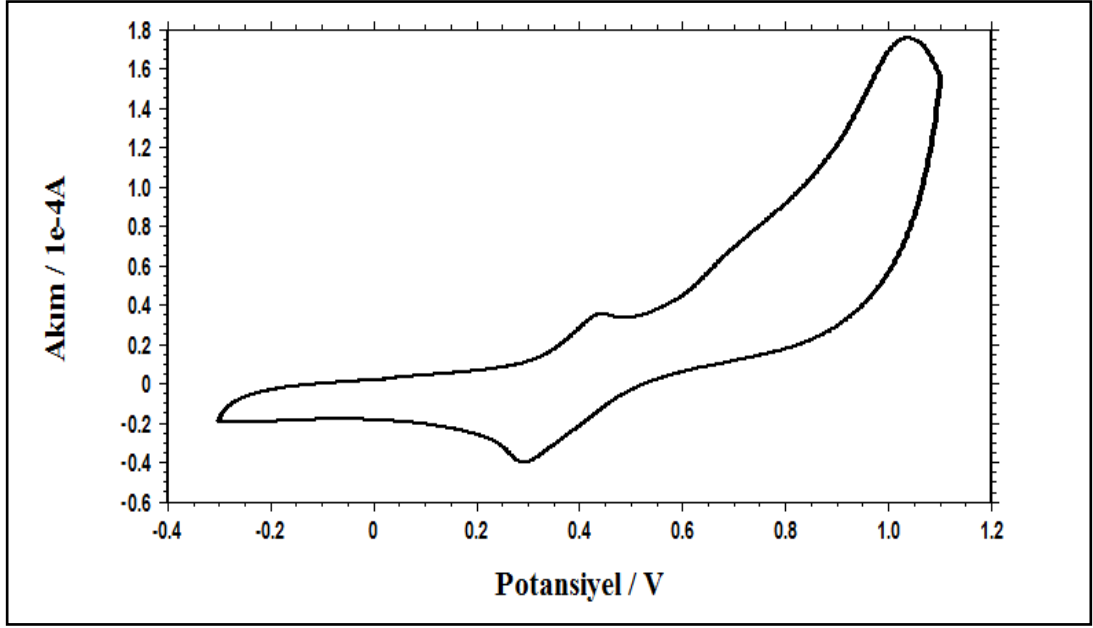
4.1. Polimer Kompozit Filminin Elektrot Yüzeyine Kaplanması

PVF-PPy kompozit filminin elektrot yüzeyine kaplanması destek elektrolit olarak 0.1 M tetra-n-bütülamonyum perklorat (TBAP) içeren metilen klorür/pirol/PVF (20mM pirol, 2mg/ml PVF) çözeltisinden Ag/AgCl referans elektrotuna göre 0.0 V – 1.1 V aralığında dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Canlı, 2005). Örnek bir kaplama profili Şekil 4.1’de verilmektedir.



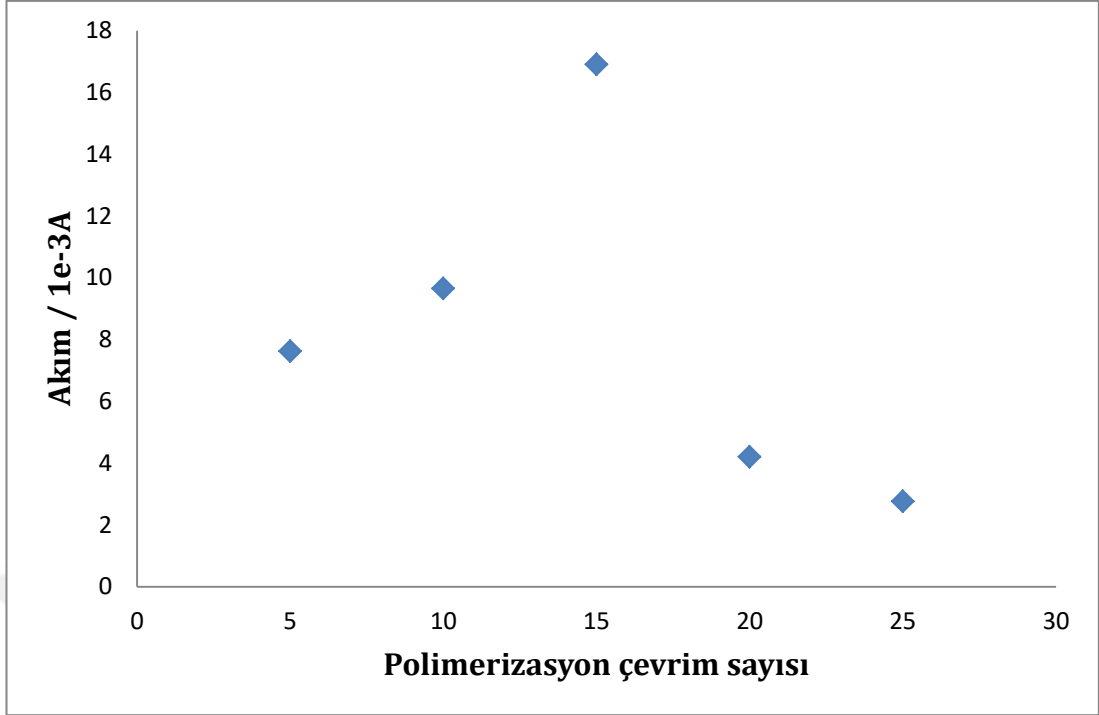
Şekil 4.1. PVF-PPy polimer kompozit filminin elektrot yüzeyine çok döngümlü dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplanması. Tarama hızı = 100 mV s⁻¹

Şekil 4.2’de elektrot yüzeyine kaplanan polimer kompozit filminin boş çözelti voltamogramı verilmektedir. Voltamogramda + 0.444 V ve + 0.292 V potansiyellerinde sırasıyla PVF’nin yükseltgenme ve indirgenme pikleri, 1.040 V’da ise PPy’nin yükseltgenme piki gözlenmiştir. Buna göre PVF-PPy kompozit filmi elektrot yüzeyine rahatlıkla kaplanmış olduğu sonucuna varılmıştır.

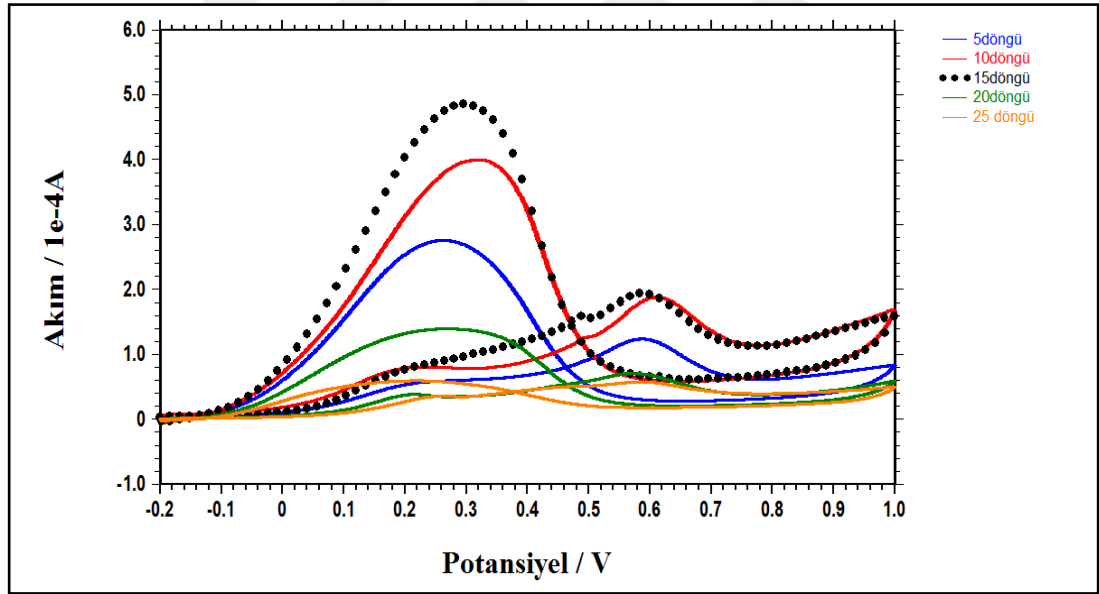


Şekil 4.2. PVF-PPy polimer kompozit filminin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı = 100 mV s⁻¹

Hazırlanan polimer kompozit film kalınlıklarının kontrol edilmesi için CV sırasındaki çevrim sayısı kullanılmış ve farklı kalınlıkta filmlere sabit miktarda (2 mM K₂PtCl₄ çözeltisinden 35 çevrim CV ile) Pt immobilize edilerek hazırlanan katalizörler formik asidin elektroyükseltgenmesi için test edilerek optimum film kalınlığı saptanmıştır. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere formik asit yükseltgenmesi için en yüksek pik akımı 15 çevrim ile hazırlanan kompozit filmi için elde edilmiştir. Farklı kalınlıklarda hazırlanan polimer kompozit filmleri ile kaydedilen formik asit CV’leri Şekil 4.4’de verilmektedir.



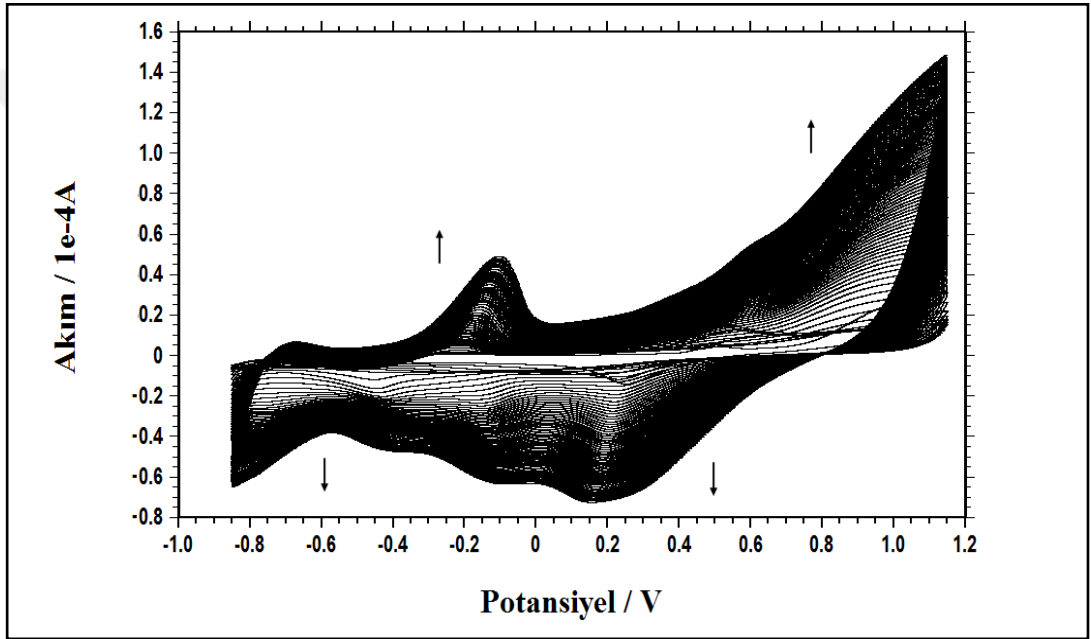
Şekil 4.3. Polimerizasyon çevrim sayısının formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.



Şekil 4.4. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı kalınlıklarda hazırlanan PVF-PPy kompozit filmleriyle kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s⁻¹

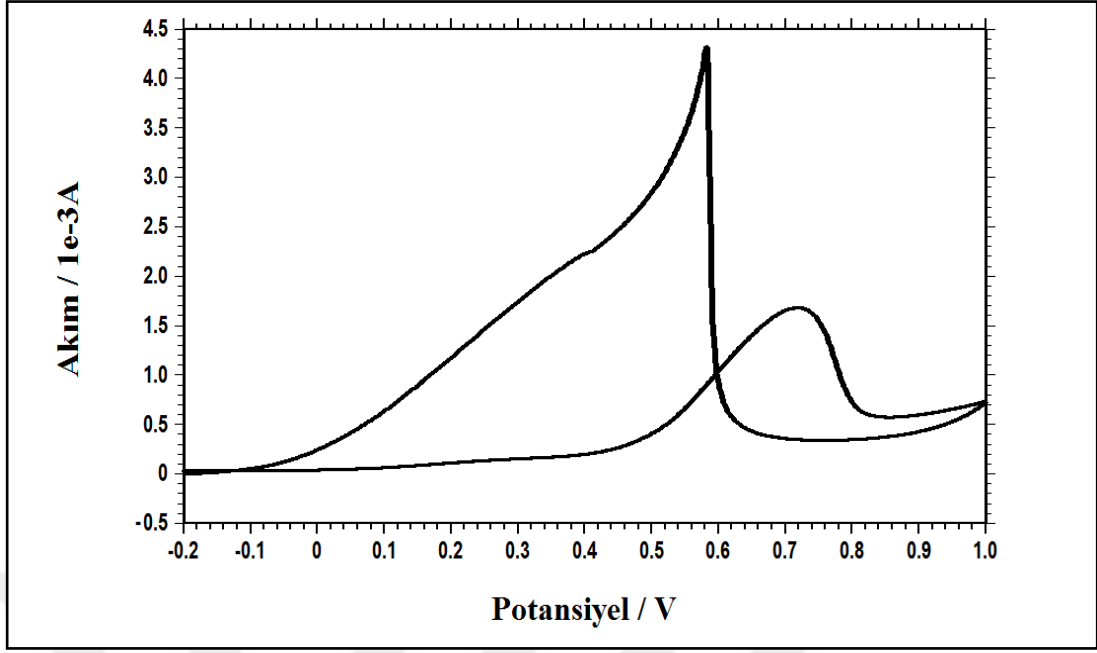
4.2. Pt Partiküllerinin Polimer Kompozit Filmine İmmobilize Edilmesi

Pt partiküllerinin polimer kompozit filmlerine immobilize edilmesi için kaynak olarak K_2PtCl_4 tuzu kullanılmıştır. Polimer kompozit filmiyle modifiye edilmiş çalışma elektrotuyla destek elektrolit içermeyen sulu K_2PtCl_4 çözeltisinde çok döngülü CV alındığında, her döngüde yapıdan atılan ClO_4^- iyonlarının yerini $PtCl_4^{2-}$ kompleks iyonları almakta ve polimer filmi hem gözenekli yapıda, hem de pozitif yüklü olduğu için negatif yüklü kompleks yapıda kolaylıkla tutunabilmektedir (Şekil 4.5).



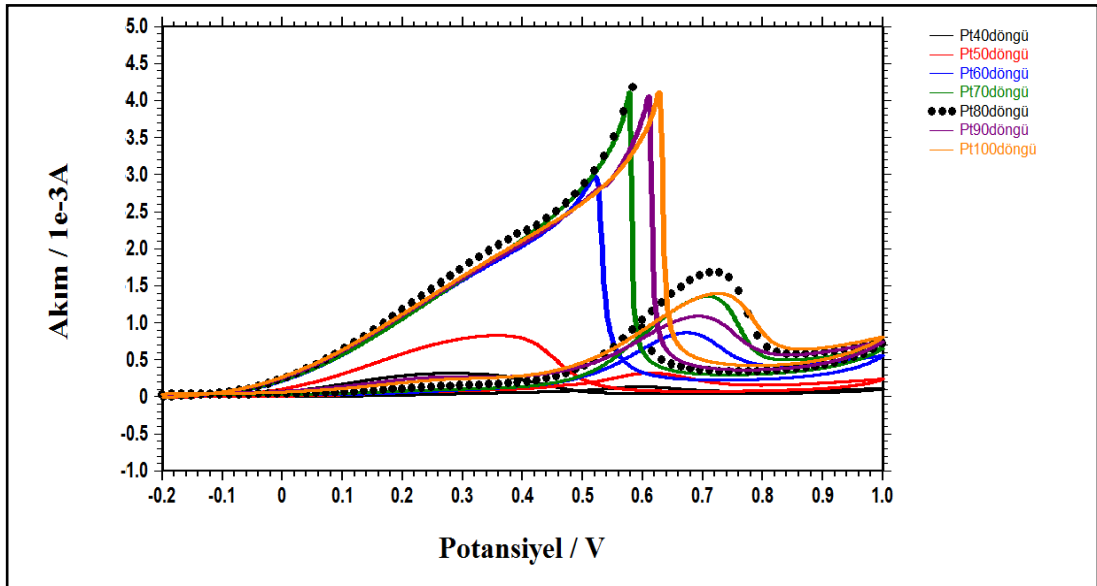
Şekil 4.5. 2 mM K_2PtCl_4 çözeltisinde PVF-PPy kompozit filmleriyle kaydedilen çok döngülü CV. Tarama hızı = 100 mV s^{-1}

Yapıda bulunan Pt miktarı, dönüşümlü voltametri sırasında uygulanan çevrim sayısı ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla PVF-PPy kompozit filmine belli miktarlarda $PtCl_4^{2-}$ kompleksi tutturulduktan sonra kompleks yapısında bulunan platinin metalik platine indirgenmesi için elektrot 60 dakika boyunca karıştırılan 0.1 M hidrazin çözeltisinde bekletilmiş ve elde edilen Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.5 M H_2SO_4 destek elektroliti içeren 0.5 M $HCOOH$ çözeltisinin CV'leri kaydedilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere elde edilen katalizör sistemi formik asitin yükseltgenmesine karşı yüksek katalitik etki göstermiş ve + 0.581 V ve +0.720 V potansiyellerde formik asite özgü şekilde yükseltgenme pik akımları gözlenmiştir.

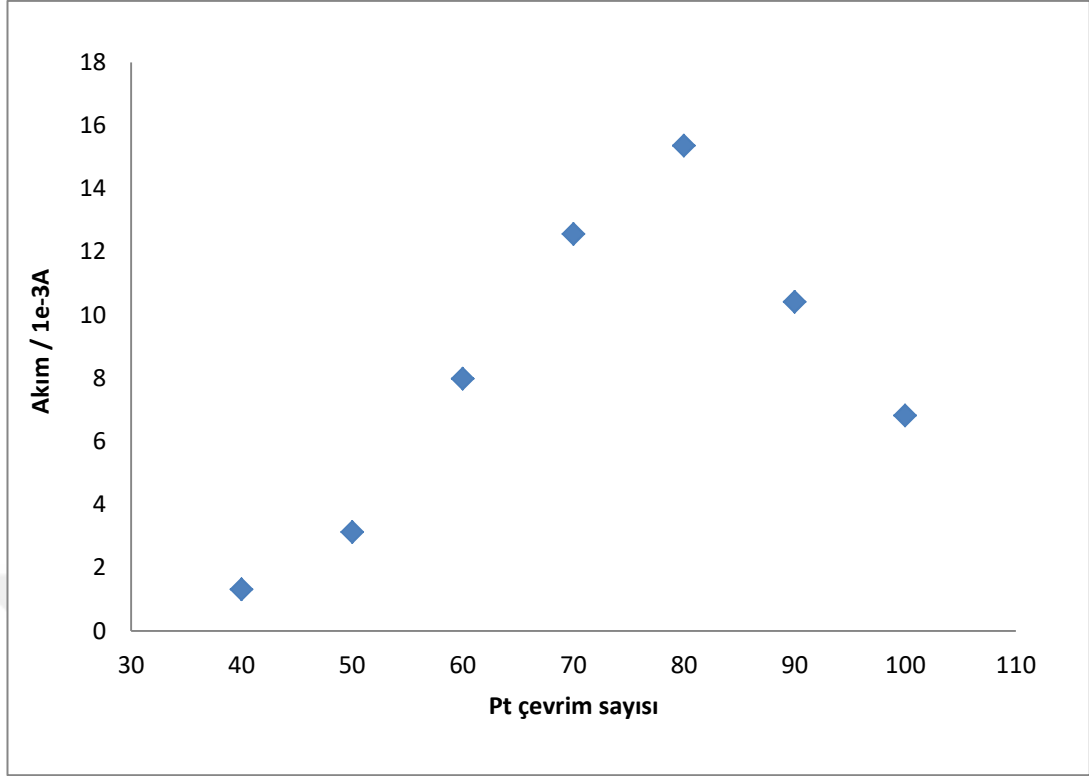


Şekil 4.6. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı = 50 mV s⁻¹

Polimer kompozit filmine immobilize edilen Pt miktarının formik asitin yükseltgenme pik akımına etkisini incelemek üzere farklı miktarlarda Pt içeren katalizörlerle formik asit CV'leri kaydedilmiş (Şekil 4.7) ve elde edilen pik akımları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.8'den anlaşıldığı üzere en yüksek pik akımı 80 çevrim CV ile immobilize edilen Pt miktarında elde edilmiştir.



Şekil 4.7. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s⁻¹



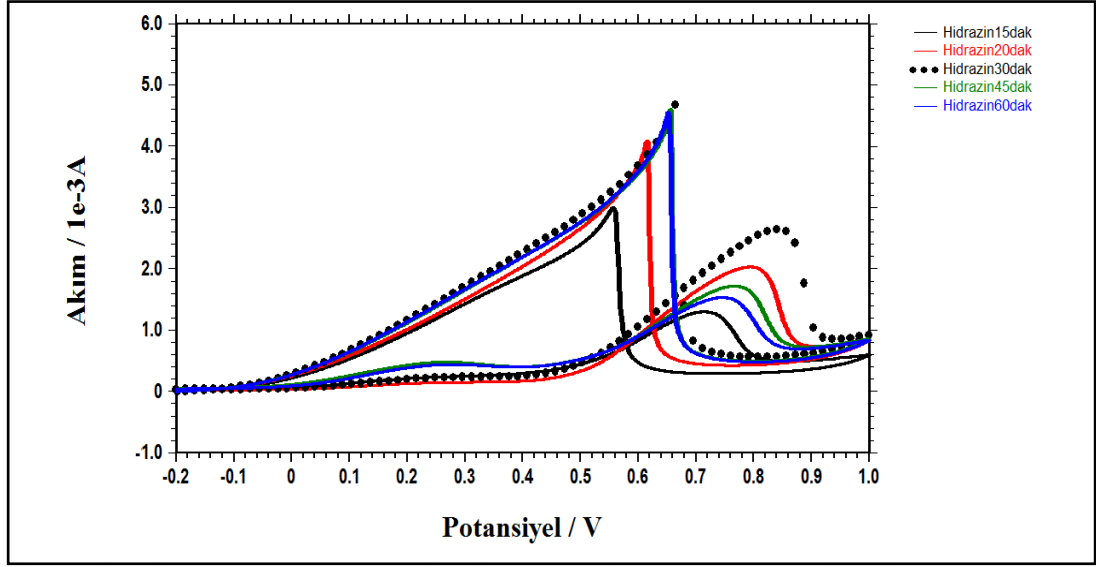
Şekil 4.8. Pt çevrim sayısının formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.

4.3. Uygun İndirgenme Yönteminin Saptanması Ve İndirgenme Koşullarının Optimizasyonu

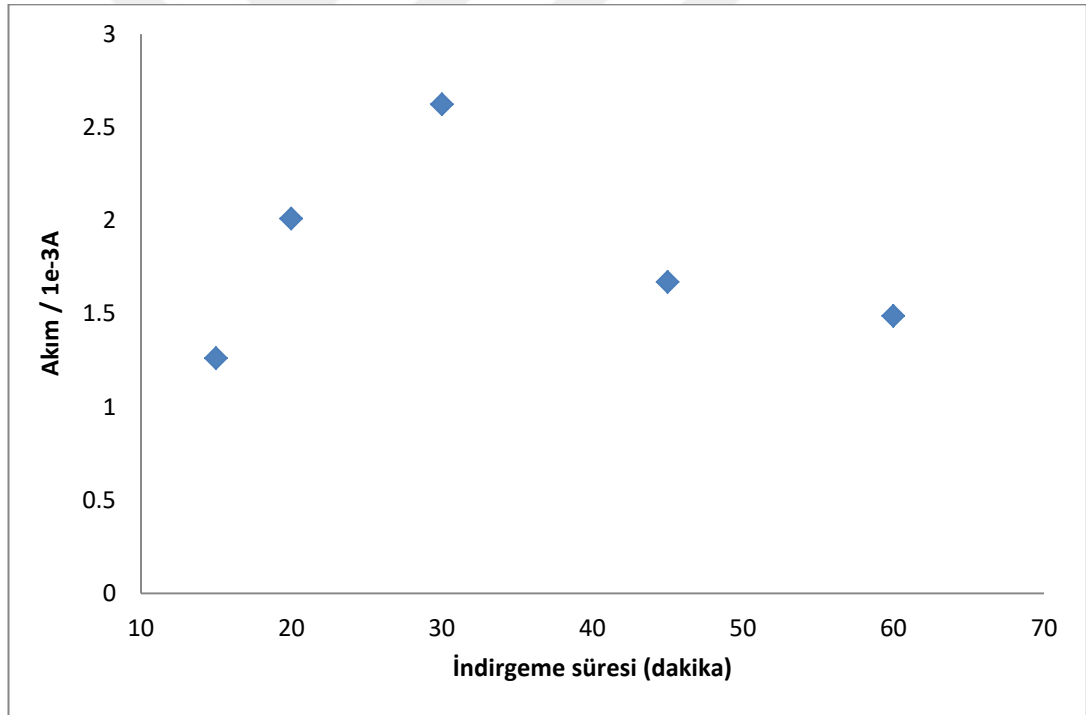
Pt partikülleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle polimer filmine immobilize edildiğinde negatif yüklü kompleksi şeklinde bulunmaktadır (PtCl_4^{2-}). Bu kompleksin indirgenmesi ile polimer yapısında metalik Pt tanecikleri elde edilmekte ve bu tanecikler formik asidin elektroyükseltgenmesine karşı katalizör olarak davranmaktadır. En iyi sonuçlara ulaşmak için kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ayrı ayrı çalışılıp karşılaştırılmıştır.

4.3.1. Kimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme için indirgeme ajanı olarak hidrazinin sulu çözeltisi kullanılmış, 0.1 M hidrazin çözeltisi için indirgeme süresi optimize edilmiştir. Şekil 4.9'da farklı indirgeme süreleri ile hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen formik asit CV'leri verilmektedir. Şekil 4.10'da indirgenme sürelerine karşı verilen pik akımlarından açıkça görüldüğü üzere en yüksek pik akımının 30 dakika indirgeme süresi için elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.9. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı sürelerde kimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s⁻¹

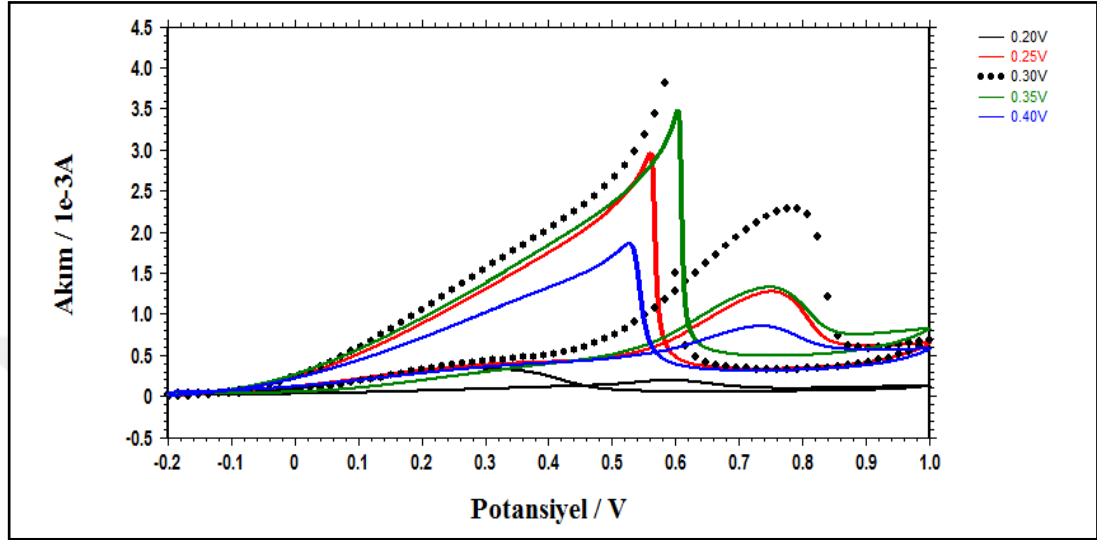


Şekil 4.10. Kimyasal indirgeme süresinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.

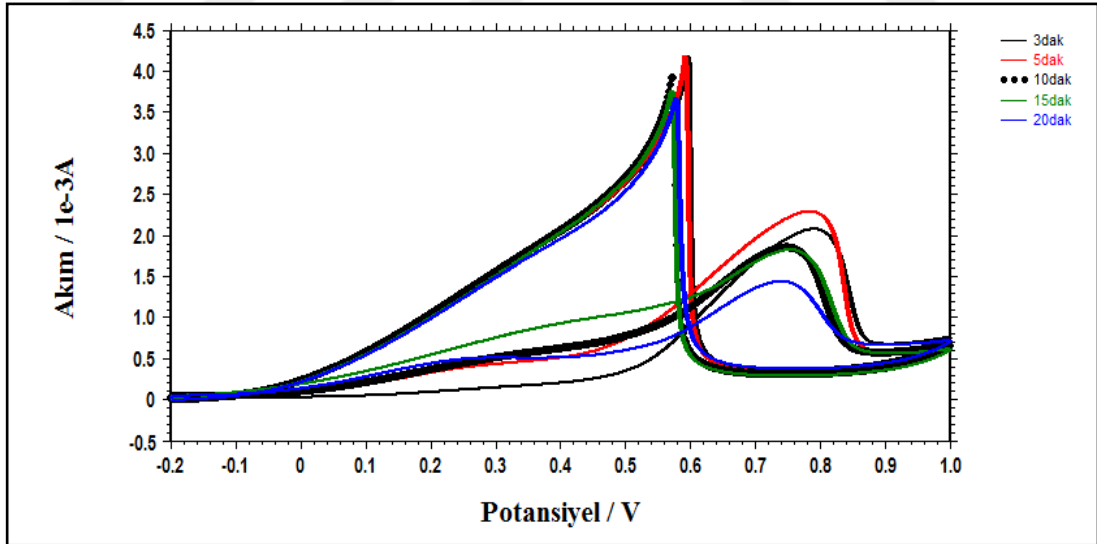
4.3.2. Elektrokimyasal İndirgeme

Elektrokimyasal indirgeme için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz yapılmış ve elektroliz potansiyeli ve süresi optimize edilmiştir. Farklı indirgeme gerilimlerinde ve farklı indirgeme süreleriyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy

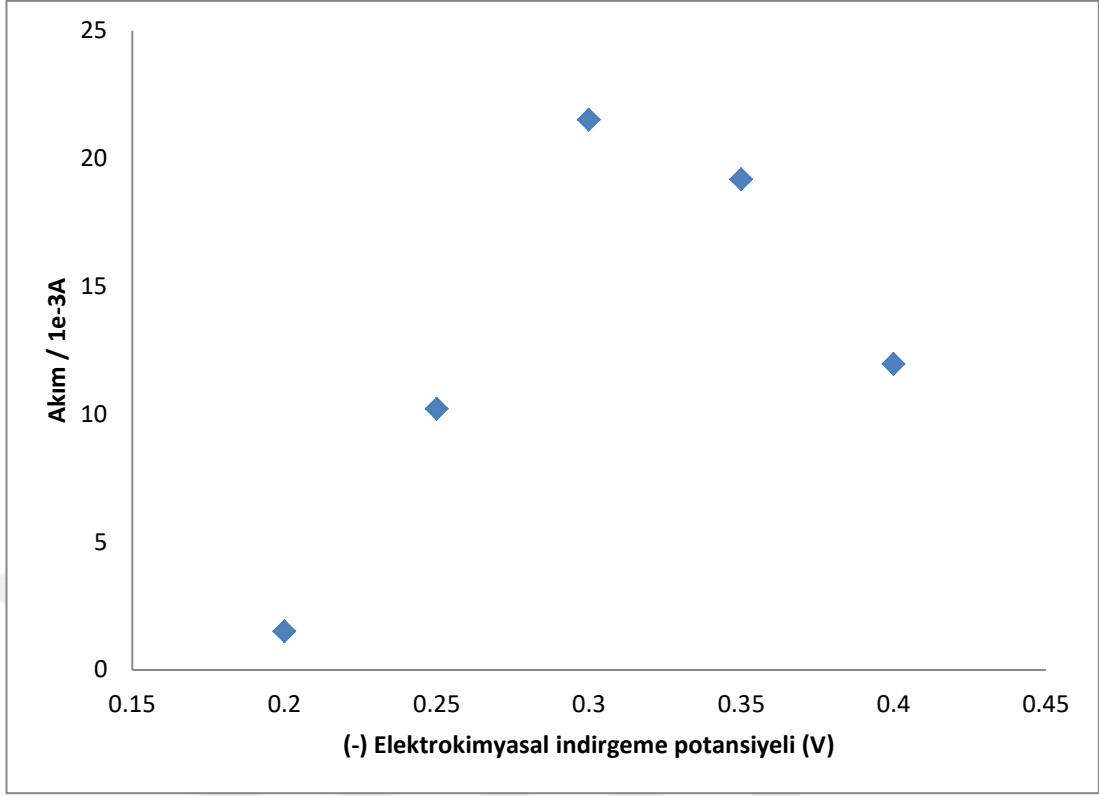
katalizörleri ile kaydedilen formik asit CV'leri Şekil 4.11'de ve Şekil 4.12'de verilmektedir. Sonuçlar grafiğe geçirildiğinde ise optimum elektrokimyasal indirgeme koşullarının -0.30 V'da 5 dakika elektroliz olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).



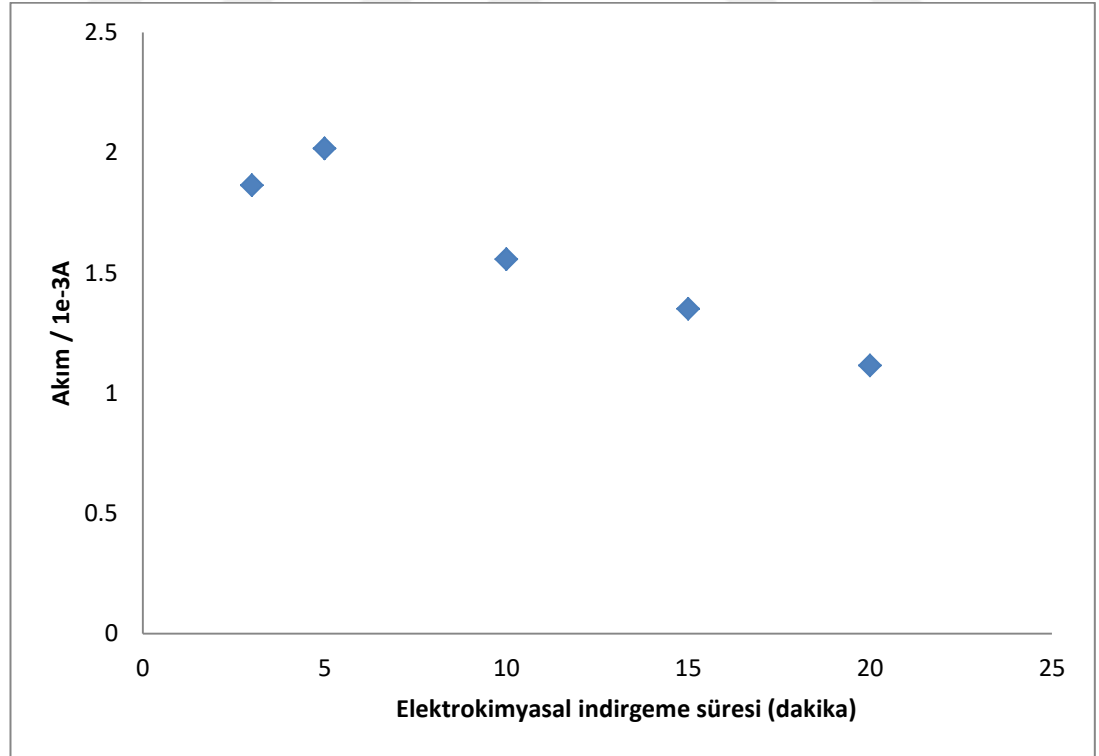
Şekil 4.11. 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M $HCOOH$ çözeltisinin farklı potansiyellerde elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 $mV s^{-1}$



Şekil 4.12. 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M $HCOOH$ çözeltisinin farklı sürelerde, -0.30 V'da elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 $mV s^{-1}$

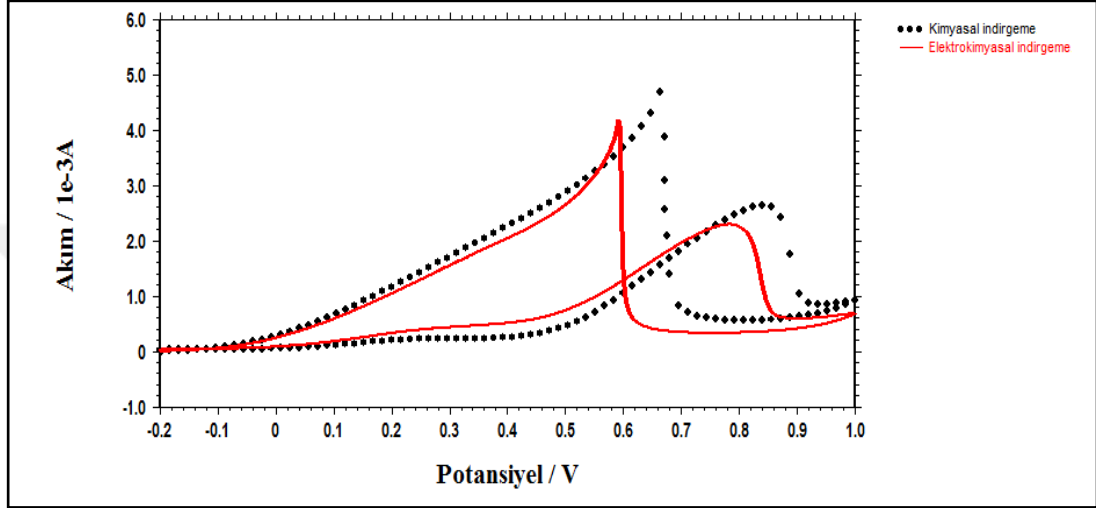


Şekil 4.13. Elektrokimyasal indirgeme potansiyelinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.



Şekil 4.14. Elektrokimyasal indirgeme süresinin formik asit yükseltgenme pik akımına etkisi.

Kimyasal ve Elektrokimyasal indirgeme yöntemlerinin etkinliğinin karşılaştırılması için her iki yöntemle optimum koşullarda hazırlanmış olan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen formik asit CV'leri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.15'de verilen CV'lerden anlaşıldığı üzere hidrazin kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal indirgeme yöntemi kullanıldığında formik asit elektroyükseltgenmesi için daha yüksek pik akımları elde edilmiştir.

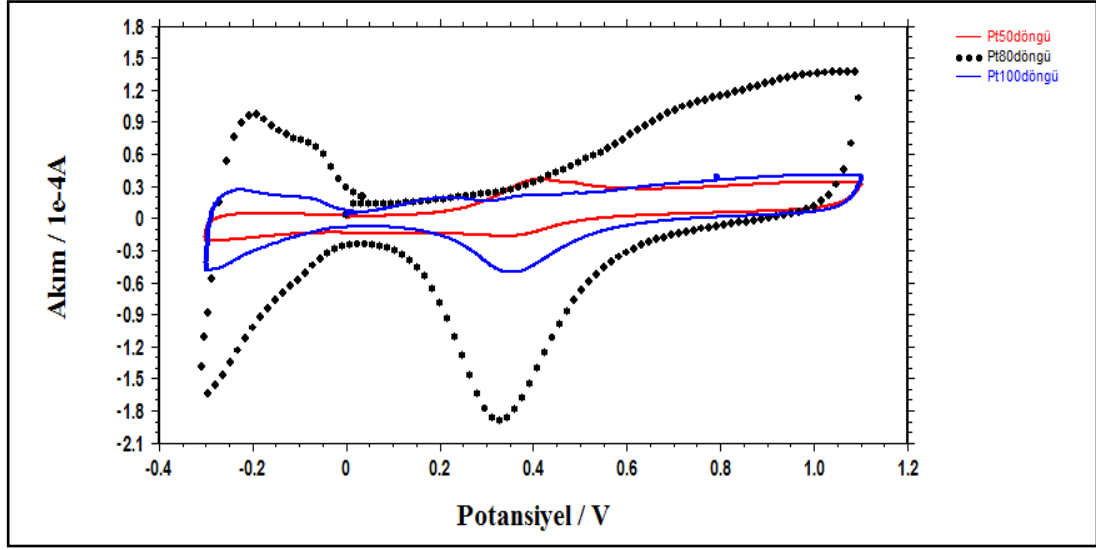


Şekil 4.15. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin optimum koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal indirgemeye tabi tutulan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 50 mV s⁻¹

4.4. Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Elektrokimyasal Karakterizasyonu

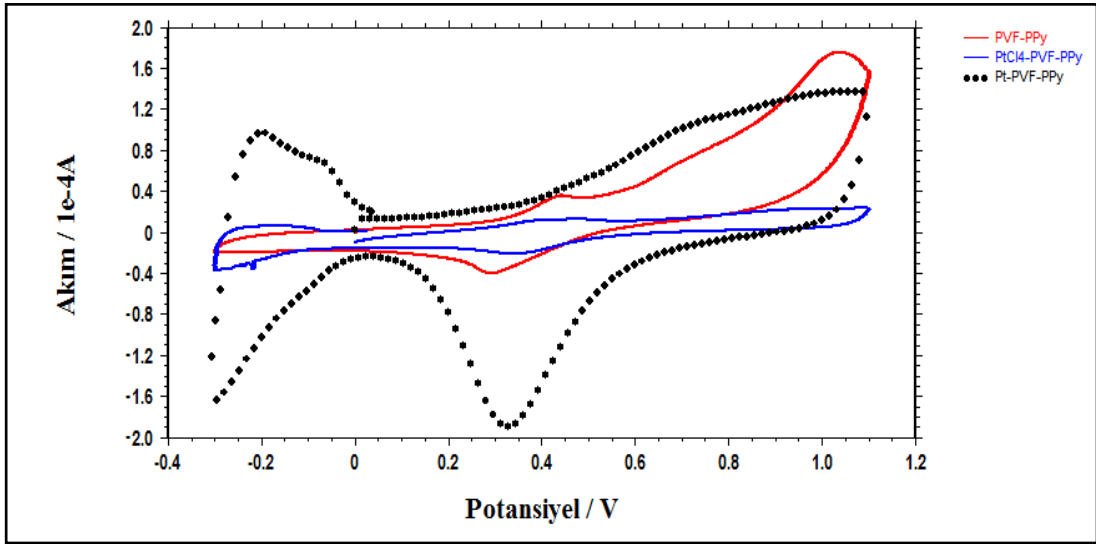
4.4.1. Dönüşümlü Voltametri İle Karakterizasyon

Optimum deneysel koşullar saptandıktan sonra hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizörünün elektrokimyasal karakterizasyonu için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilerek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.16'de Pt immobilizasyonu için çevrim sayısı 50, 80 ve 100 olarak hazırlanan katalizörlerle kaydedilen H₂SO₄ CV'leri verilmektedir. 0.0 V ile – 0.4 V potansiyel aralığında gözlenen hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında en yüksek pik akımlarının 80 çevrimlik Pt içeren katalizörle elde edildiği gözlenmiştir. Bu da optimum koşul olarak 80 çevrim sayısının bulunmasını desteklemektedir.



Şekil 4.16. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 100 mV s⁻¹

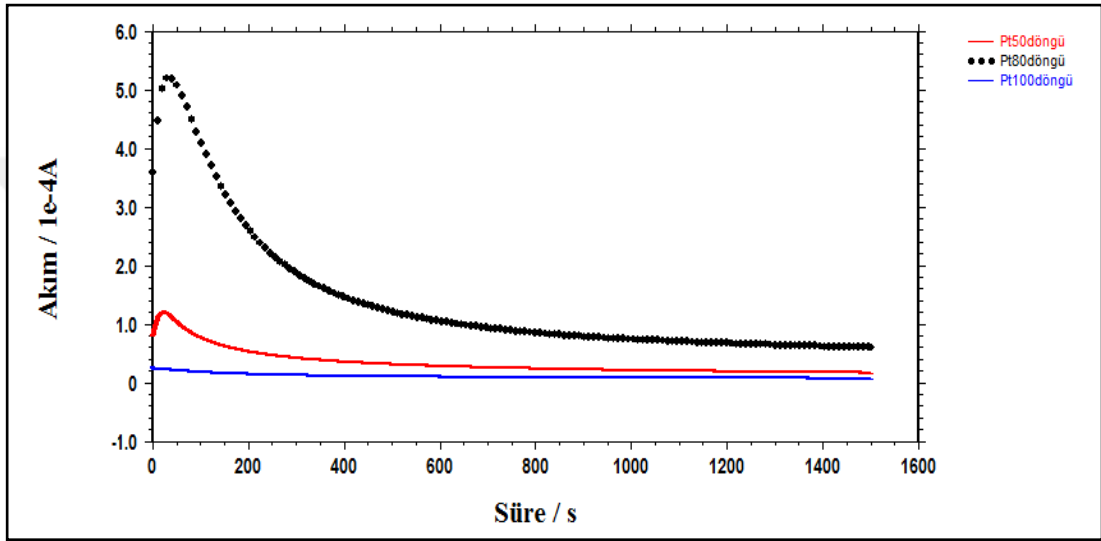
Şekil 4.17'de ise Pt içermeyen PVF-PPy kompozit filmi ile, indirgenmemiş Pt kompleksi içeren kompozit filmi ile ve optimum koşullarda Pt partikülleri içeren Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen H₂SO₄ CV'leri karşılaştırılmıştır. Beklendiği üzere en yüksek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri optimum koşullarda hazırlanan katalizör sistemi ile elde edilmiştir.



Şekil 4.17. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinin PVF-PPy kompozit filmi ile, indirgenmemiş Pt kompleksi içeren kompozit filmi ile ve optimum koşullarda Pt partikülleri içeren Pt/PVF-PPy katalizörü kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı = 100 mV s⁻¹

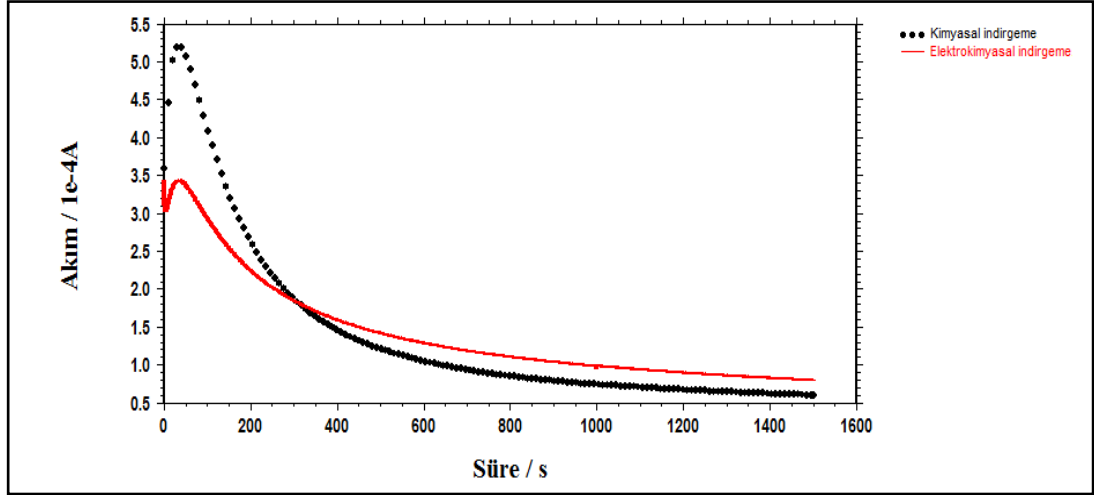
4.4.2. Kronoamperometri (CA) İle Karakterizasyon

Hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin elektrokimyasal karakterizasyonu ayrıca 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin kronoamperometrik analizi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı miktarlarda Pt içeren katalizörlerle formik asit çözeltisinin kronoamperometri eğrileri karşılaştırılmış, beklendiği üzere optimum koşulda hazırlanan katalizör (80 döngü Pt) en yüksek akım değerini vermiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.50 V'da kaydedilen CA eğrileri.

Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri de kronoamperometri yöntemiyle karşılaştırılmış ve elde edilen kronoamperometri eğrilerine göre kimyasal indirgeme ile hazırlanan katalizör sisteminin başlangıçta daha yüksek akım verdiği, elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanan katalizör sisteminin ise yaklaşık 300 s sonrasında daha yüksek akım verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle indirgenen Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.50 V'da kaydedilen CA eğrileri.

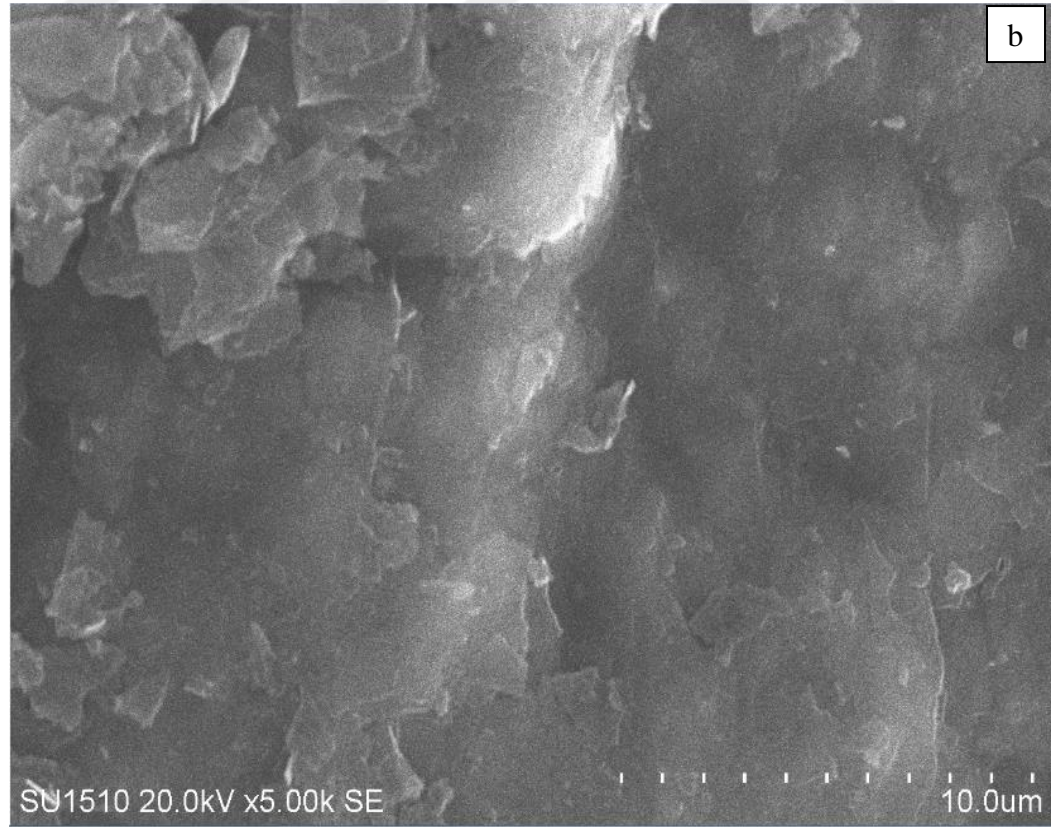
4.5. Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Fiziksel Karakterizasyonu

4.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

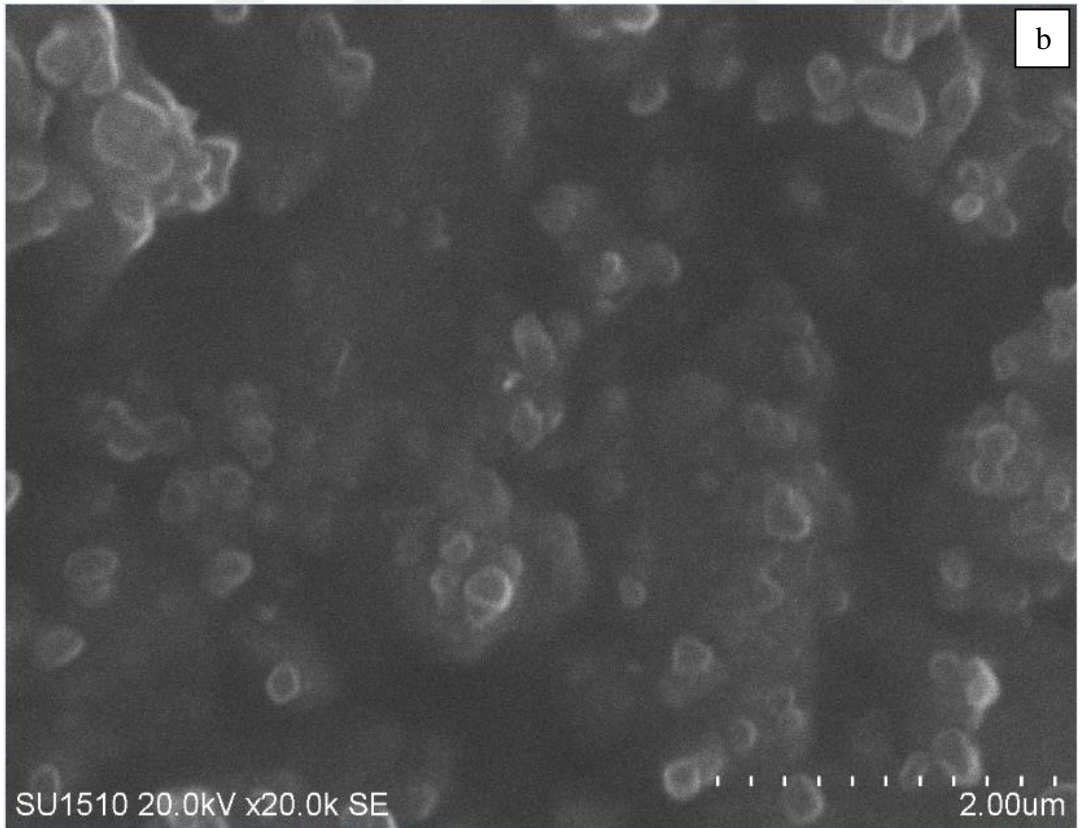
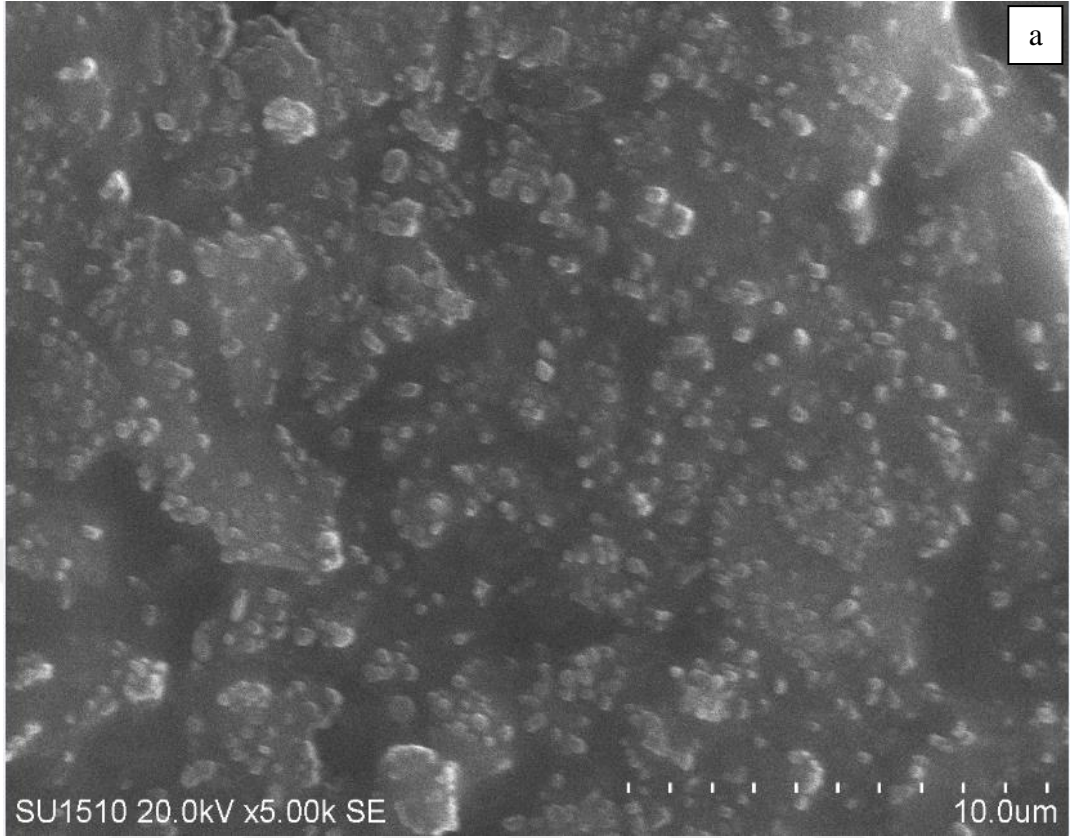
Pt/PVF-PPy katalizörünün hazırlanması için optimum deneysel koşullar saptandıktan sonra hazırlanan katalizör sisteminin fiziksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntülerinin kaydedilmesi için kullanılan Pt disk elektrot ile aynı yüzey alanına sahip kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmış olup kaplanmamış PGE için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.20'de verilmiştir.

Şekil 4.21'de ise PGE üzerine kaplanan PVF-PPy polimer kompozit filminin SEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre polimer filminin katalizör destek malzemelerinde tercih edildiği gibi gözenekli bir yapıda olduğu ve elektrot yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

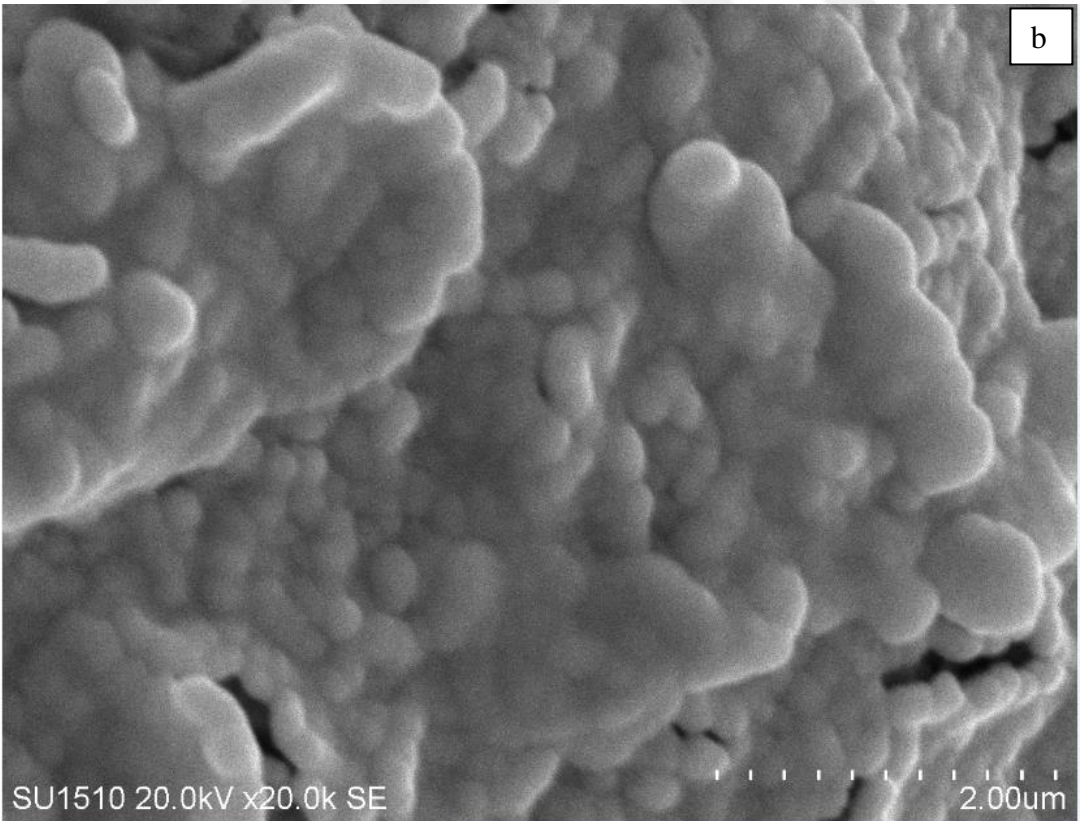
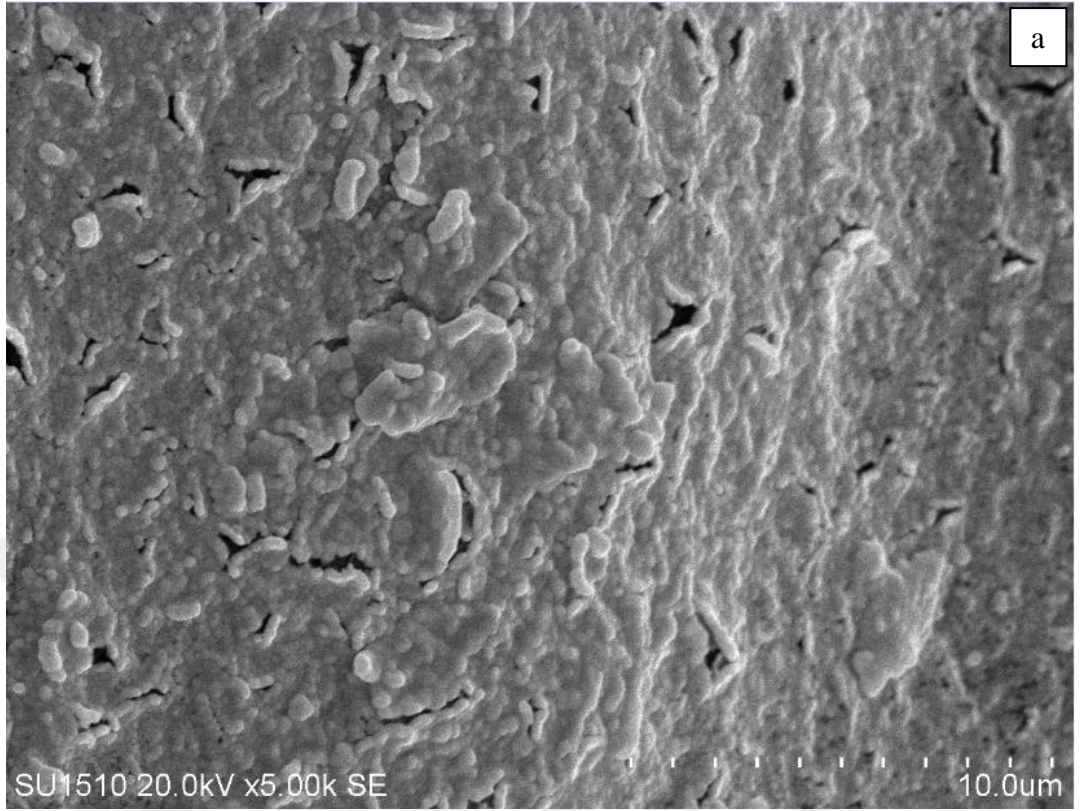
Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de ise sırasıyla kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleriyle optimum koşullarda hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden açıkça görüldüğü üzere Pt partiküllerinin polimer film yüzeyinde düzgün dağıldığı ve yüzey alanı oldukça yüksek ve nano boyutta katalizörlerin elde edildiği anlaşılmıştır.



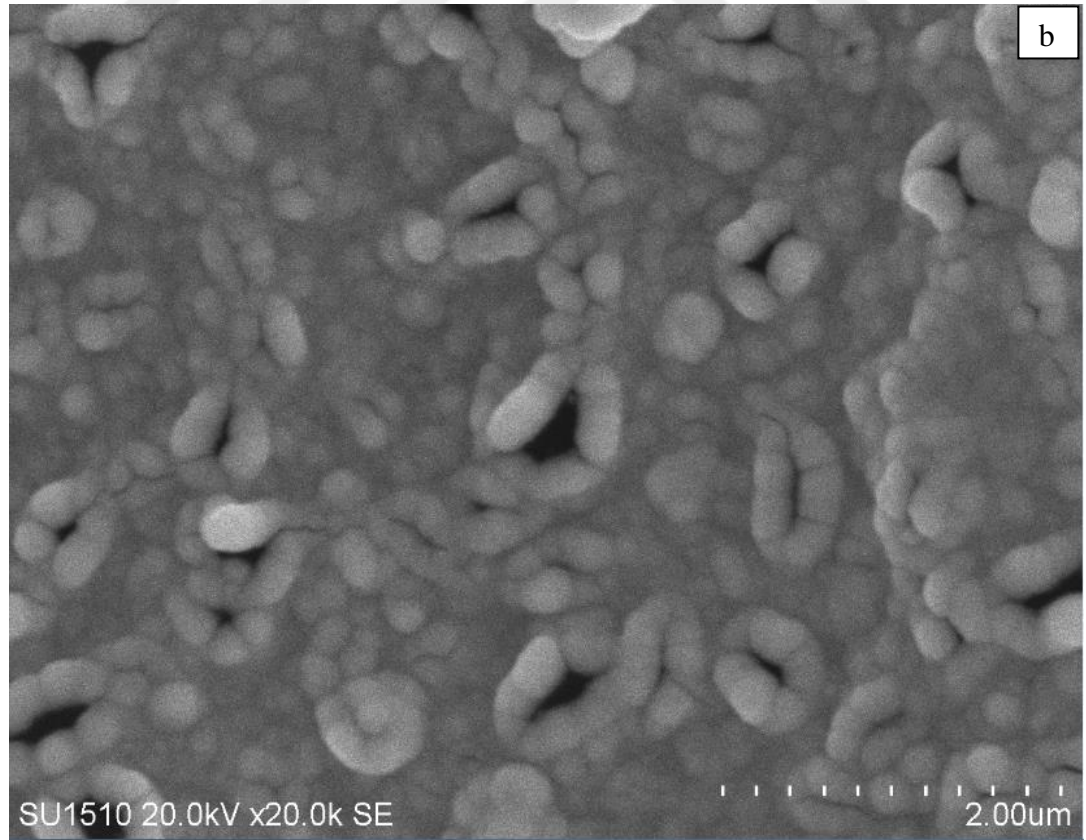
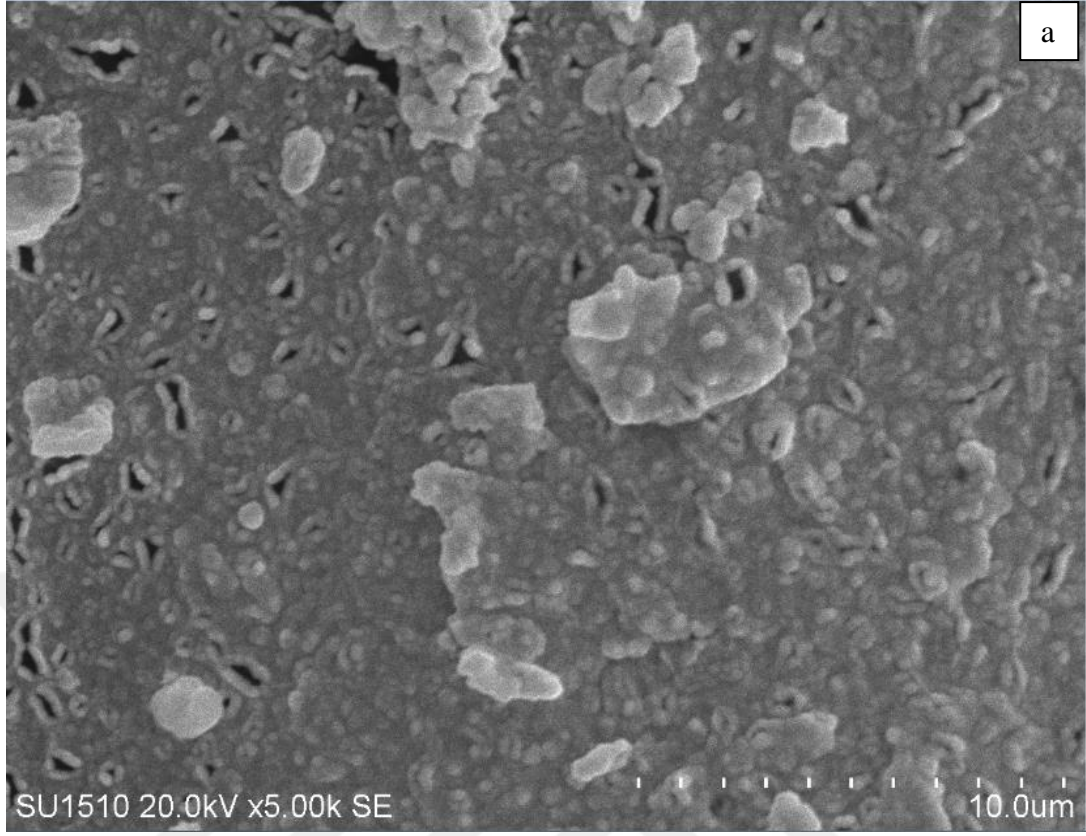
Şekil 4.20. Kaplanmamış PGE ile kaydedilen SEM görüntüleri (a,b).



Şekil 4.21. PVF-PPy kaplanmamış PGE ile kaydedilen SEM görüntüleri (a,b).



Şekil 4.22. Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen SEM görüntüleri (a,b).

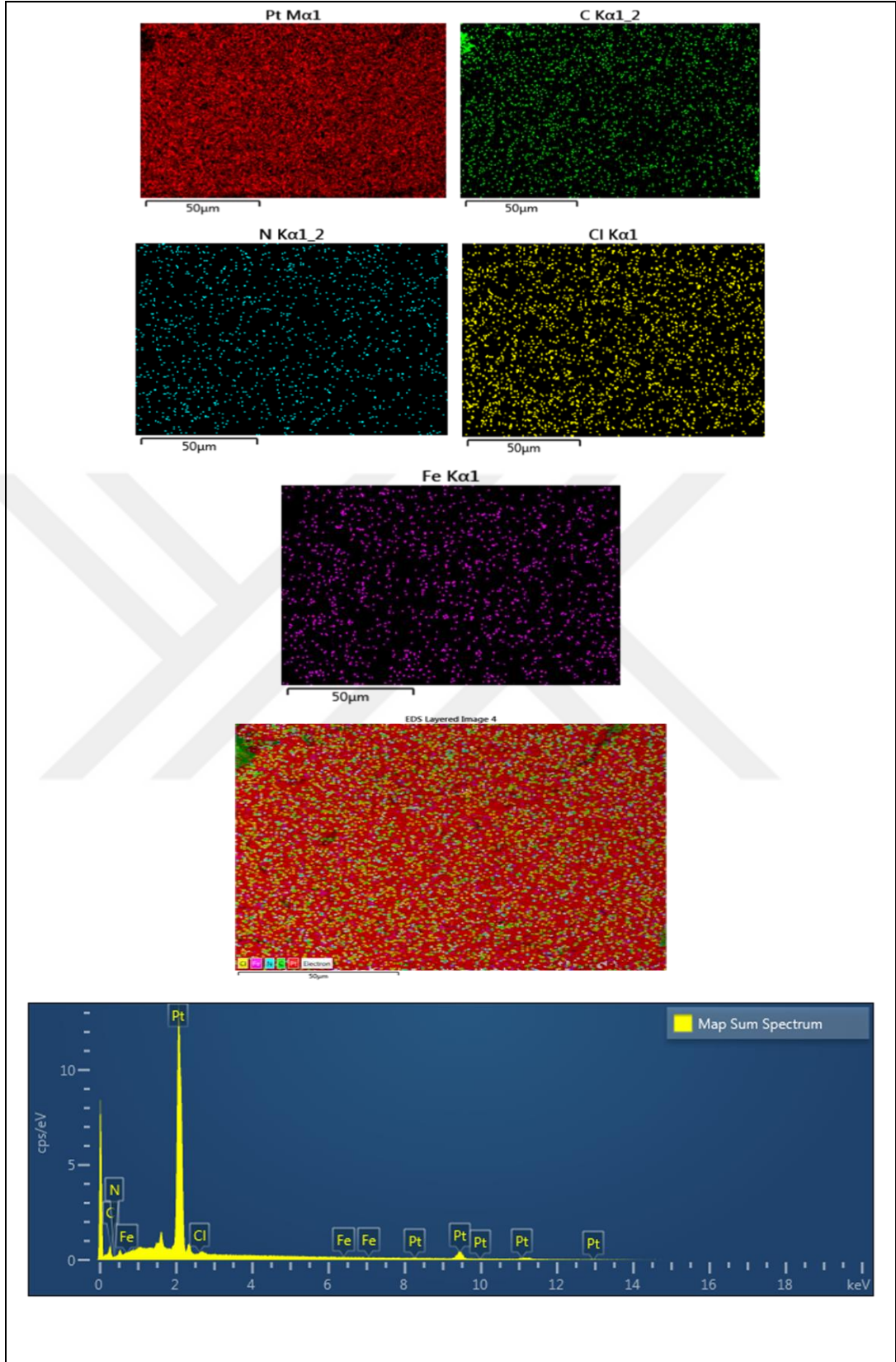


Şekil 4.23. Elektrokimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen SEM görüntüleri (a,b).

4.5.2. Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) Bulguları

SEM görüntüleri kaydedilen Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin bileşiminin saptanması için enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.24'de kimyasal indirgeme ile hazırlanmış katalizör sistemi için kaydedilen elementel haritalama ve ilgili EDS spektrumu verilmektedir. Her bir element için elde edilen dağılımlar incelendiğinde hazırlanan katalizörün homojen yapıda olduğu saptaması desteklenmekte, Pt nanopartiküllerinin ve polimer kompozit filmine immobilize edildiği de EDS spektrumundan anlaşılmaktadır. Ayrıca her bir elemente ait kütlece yüzde oranları da Çizelge 4.1'de verilmektedir.





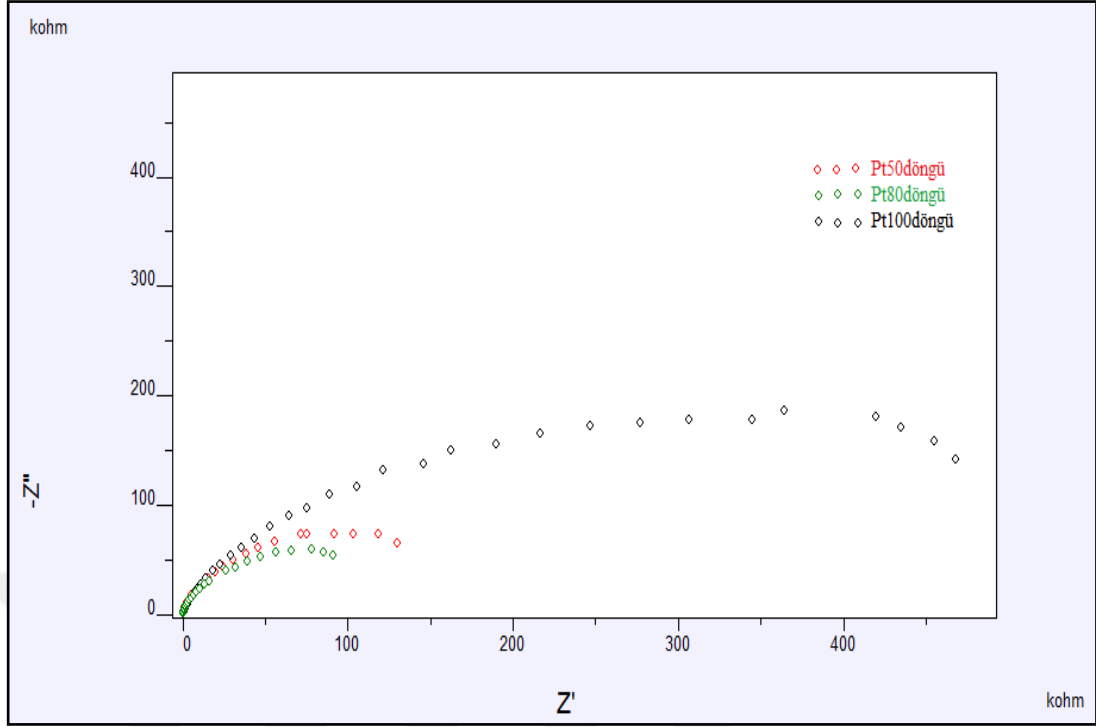
Şekil 4.24. Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü için elemental haritalama ve ilgili EDS spektrumu.

Çizelge 4.1. Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörü için EDS yöntemi ile belirlenen yüzey bileşimleri.

Element	Line type	Weight%	Weight%sigma	Atom %
C	K series	6.94	0.43	53.14
Pt	M series	92.26	0.63	43.47
Cl	K	0.29	0.09	0.76
Fe	K	0.14	0.19	0.22
N	K	0.37	0.46	2.40
TOPLAM		100.00		100.00

4.6. Optimum Koşullarda Hazırlanan Pt/PVF-PPy Katalizörünün Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ile Karakterizasyonu

Şekil 4.25’de farklı miktarlarda Pt içeren ve kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörleri için 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığında kaydedilen EIS spektrumları verilmiştir. Elektrot yüzeyine kaplanan filmler için Nyquist grafiklerinden bulunan (Z'' vs. Z') yarım dairelerin çapları, elektrot yüzeyinde oluşan yük-transfer direncinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Şekil 4.25’de verilen bulgular karşılaştırıldığında en yüksek direncin 100 döngü Pt immobilize edilmiş olan katalizörde elde edildiği gözlemlenirken, en düşük direncin optimum koşul olan 80 döngü Pt immobilize edilmiş olan katalizörde olduğu görülmüştür. Bu bulgular da, çalışmanın önceki kısımlarında saptanan optimum koşulları desteklemekte ve elektrot yüzeyinin düzgün modifiye edildiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.25. Kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış farklı miktarlarda Pt içeren Pt/PVF-PPy katalizörü için 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinde -0.08 V sabit potansiyelde edilen EIS spektrumları.

Çizelge 4.2’de, literatürde yer alan bazı iletken polimer destekli Pt nanokatalizörlerinin Pt/PVF-PPy katalizörü ile karşılaştırması yapılmış ve Pt/PVF-PPy katalizörünün benzer çalışmalara göre daha yüksek formik asit (FA) yükseltgenme akımı gösterdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. Farklı iletken polimer destekli Pt nanopartikülleriyle elde edilen formik asit yükseltgenme pik akımı değerleri.

Modifiye Elektrot	FA Yükseltgenme Pik Akımı (mA cm ⁻²)	Kaynak
Pt/PANI/GC	28	El-Moghny ve ark 2017
Pt/PTh/Pt-np	3.500	Del Valle ve ark 1998
Pt/PTh-nw/Pt-np	2.200	Del Valle ve ark 2012
Pt/PEDOT-nw/Pt-np	0.1250	Del Valle ve ark 2014
Pt/PEDOT,PEDOT-nw/np-Pt	3.200	Ramirez ve ark 2017
Pt/PVF-PPy	29	Tez çalışması

5. SONUÇLAR

-Bu tez çalışması kapsamında, daha önce Pt nanopartikülleri için katalizör destek malzemesi olarak kullanılan PVF redoks polimerinin matris özelliklerinin polipirrol (PPy) iletken polimeri ile kompozit oluşturularak daha da geliştirilmesi hedeflenmektedir. Hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin formik asidin elektroyükseltgenmesi için yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

-Hazırlanan polimer kompozit film kalınlıklarının kontrol edilmesi için CV sırasındaki çevrim sayısı kullanılmış ve farklı kalınlıkta filmlere sabit miktarda (2 mM K_2PtCl_4 çözeltisinden 35 çevrim CV ile) Pt immobilize edilerek hazırlanan katalizörler formik asidin elektroyükseltgenmesi için test edilerek optimum film kalınlığı saptanmıştır. Formik asit yükseltgenmesi için en yüksek pik akımı 15 çevrim ile hazırlanan kompozit filmi için elde edilmiştir.

-Pt partiküllerinin polimer kompozit filmlerine immobilize edilmesi için kaynak olarak K_2PtCl_4 tuzu kullanılmıştır. Yapıda bulunan Pt miktarı, dönüşümlü voltametri sırasında uygulanan çevrim sayısı ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla PVF-PPy kompozit filmine belli miktarlarda $PtCl_4^{2-}$ kompleksi tutturulduktan sonra kompleks yapısında bulunan platinin metalik platine indirgenmesi için elektrot 60 dakika boyunca karıştırılan 0.1 M hidrazin çözeltisinde bekletilmiş ve elde edilen Pt/PVF-PPy katalizörleri ile 0.5 M H_2SO_4 destek elektroliti içeren 0.5 M $HCOOH$ çözeltisinin CV'leri kaydedilmiştir. Edilen katalizör sistemi formik asitin yükseltgenmesine karşı yüksek katalitik etki göstermiş ve + 0.581 V ve +0.720 V potansiyellerde formik asite özgü şekilde yükseltgenme pik akımları gözlenmiştir. Polimer kompozit filmine immobilize edilen Pt miktarının formik asitin yükseltgenme pik akımına etkisini incelemek üzere farklı miktarlarda Pt içeren katalizörlerle formik asit CV'leri kaydedilmiş ve elde edilen pik akımları karşılaştırılmıştır. En yüksek pik akımı 80 çevrim CV ile immobilize edilen Pt miktarında elde edilmiştir.

-Pt partikülleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle polimer filmine immobilize edildiğinde negatif yüklü kompleksi şeklinde bulunmaktadır ($PtCl_4^{2-}$). Bu kompleksin indirgenmesi ile polimer yapısında metalik Pt tanecikleri elde edilmekte ve bu tanecikler formik asidin elektroyükseltgenmesine karşı katalizör olarak

davranmaktadır. En iyi sonuçlara ulaşmak için kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ayrı ayrı çalışılıp karşılaştırılmıştır.

-Kimyasal indirgeme için indirgeme ajanı olarak hidrazinin sulu çözeltisi kullanılmış, 0.1 M hidrazin çözeltisi için indirgeme süresi optimize edilmiştir. Farklı indirgeme süreleri ile hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörleri ile formik asit CV'leri kaydedilmiştir. İndirgenme sürelerine karşı verilen pik akımlarına bakıldığında en yüksek pik akımının 30 dakika indirgeme süresi için elde edildiği gözlenmiştir.

-Elektrokimyasal indirgeme için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz yapılmış ve elektroliz potansiyeli ve süresi optimize edilmiştir. Farklı indirgeme gerilimlerinde ve farklı indirgeme süreleriyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörlerinin formik asit CV'leri kaydedilmiştir. Sonuçlar grafiğe geçirildiğinde ise optimum elektrokimyasal indirgeme koşullarının – 0.30 V'da 5 dakika elektroliz olduğu sonucuna varılmıştır.

-Kimyasal ve Elektrokimyasal indirgeme yöntemlerinin etkinliğinin karşılaştırılması için her iki yöntemle optimum koşullarda hazırlanmış olan Pt/PVF-PPy katalizörleri ile kaydedilen formik asit CV'leri karşılaştırılmıştır. Hidrazin kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal indirgeme yöntemi kullanıldığında formik asit elektroyükseltgenmesi için daha yüksek pik akımları elde edilmiştir.

-Optimum deneysel koşullar saptandıktan sonra hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizörünün elektrokimyasal karakterizasyonu için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilerek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırılmıştır. Pt immobilizasyonu için çevrim sayısı 50, 80 ve 100 olarak hazırlanan katalizörlerle kaydedilen H₂SO₄ CV'leri verilmektedir. 0.0 V ile – 0.4 V potansiyel aralığında gözlenen hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırıldığında en yüksek pik akımlarının 80 çevrimlik Pt içeren katalizörle elde edildiği gözlenmiştir. Bu da optimum koşul olarak 80 çevrim sayısının bulunmasını desteklemektedir.

-Pt içermeyen PVF-PPy kompozit filmi ile, indirgenmemiş Pt kompleksi içeren kompozit filmi ile ve optimum koşullarda Pt partikülleri içeren Pt/PVF-PPy katalizörü ile kaydedilen H₂SO₄ CV'leri karşılaştırılmıştır. Beklendiği üzere en yüksek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri optimum koşullarda hazırlanan katalizör sistemi ile elde edilmiştir.

-Hazırlanan Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin elektrokimyasal karakterizasyonu ayrıca 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M HCOOH çözeltisinin kronoamperometrik analizi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı miktarlarda Pt içeren katalizörlerle formik asit çözeltisinin kronoamperometri eğrileri karşılaştırılmış, beklendiği üzere optimum koşulda hazırlanan katalizör (80 döngü Pt) en yüksek akım değerini vermiştir.

-Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri de kronoamperometri yöntemiyle karşılaştırılmış ve elde edilen kronoamperometri eğrilerine göre kimyasal indirgeme ile hazırlanan katalizör sisteminin başlangıçta daha yüksek akım verdiği, elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanan katalizör sisteminin ise yaklaşık 300 s sonrasında daha yüksek akım verdiği gözlenmiştir.

-Pt/PVF-PPy katalizörünün hazırlanması için optimum deneysel koşullar saptandıktan sonra hazırlanan katalizör sisteminin fiziksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. SEM görüntülerinin kaydedilmesi için kullanılan Pt disk elektrot ile aynı yüzey alanına sahip kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır. PGE üzerine kaplanan PVF-PPy polimer kompozit filminin SEM görüntülerinden edilen bulgulara göre polimer filminin katalizör destek malzemelerinde tercih edildiği gibi gözenekli bir yapıda olduğu ve elektrot yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

-Kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleriyle optimum koşullarda hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörlerinin SEM görüntüleri açıkça görüldüğü üzere Pt partiküllerinin polimer film yüzeyinde düzgün dağıldığı ve yüzey alanı oldukça yüksek ve nano boyutta katalizörlerin elde edildiği anlaşılmıştır.

-SEM görüntüleri kaydedilen Pt/PVF-PPy katalizör sisteminin bileşiminin saptanması için enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDS) yöntemi kullanılmıştır. Kimyasal indirgeme ile hazırlanmış katalizör sistemi için kaydedilen elementel haritalama ve ilgili EDS spektrumu verilmektedir. Her bir element için elde edilen dağılımlar incelendiğinde hazırlanan katalizörün homojen yapıda olduğu saptaması desteklenmekte, Pt nanopartiküllerinin ve polimer kompozit filmine immobilize edildiği de EDS spektrumundan anlaşılmaktadır.

-Farklı miktarlarda Pt içeren ve kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Pt/PVF-PPy katalizörleri için 10^5 ile 10^{-2} Hz frekans aralığında kaydedilen EIS spektrumları verilmiştir. Elektrot yüzeyine kaplanan filmler için Nyquist grafiklerinden bulunan (Z'' vs. Z') yarım dairelerin çapları, elektrot yüzeyinde oluşan yük-transfer direncinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Alınan bulgular karşılaştırıldığında en yüksek direncin 100 döngü Pt immobilize edilmiş olan katalizörde elde edildiği gözlemlenirken, en düşük direncin optimum koşul olan 80 döngü Pt immobilize edilmiş olan katalizörde olduğu görülmüştür. Bu bulgular da, çalışmanın önceki kısımlarında saptanan optimum koşulları desteklemekte ve elektrot yüzeyinin düzgün modifiye edildiğini ortaya koymaktadır.

-Literatürde yer alan bazı iletken polimer destekli Pt nanokatalizörlerinin Pt/PVF-PPy katalizörü ile karşılaştırması yapılmış ve Pt/PVF-PPy katalizörünün benzer çalışmalara göre daha yüksek formik asit (FA) yükseltgenme akımı gösterdiği gözlemlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akçayöz, D., Köken, K., Kunt, G., Müldür, B., Saykal, S. G. 2010. Elektron mikroskopun tıpta kullanım alanları.
- Aso, B. C., Kunitake, T., Nakashima, T. 1969. Cationic polimerization and copolimerization of vinilferrocene, die makromolekulare chemie, 124,232-240.
- Canlı, F. 2005. Amperometric determination of ascorbic acid (vitamin C) by poly(vinylferrocene)-polypyrrole modified platinum electrode. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Çekirdek, P. 2005. Voltametik metodlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Dehri, İ., Erbil, M. 2000. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corrosion science, 42: 969-978.
- Del Valle, M. A., Diaz, F. R., Bodini, M. E., Pizarro, T., Cordova, R., Gomez, H., Schrebler, R. 1998. Polythiophene, polyaniline and polypyrrole electrodes modified by electrodeposition of Pt and Pt+Pb for formic acid electrooxidation. Journal of Applied Electrochemistry. 28, 943.
- Del Valle, M. A., Gacitua, M., Diaz, F. R., Armijo, F., Soto, J. 2012. Chemical synthesis and characterization of polyaniline derivatives. substituent effect on solubility and conductivity. Portugaliae Electrochim Acta 71, 277.
- Del Valle, M. A., Salgado, R., Armijo, F. 2014. PEDOT nanowires and platinum nanoparticles modified electrodes to be assayed in formic acid electro-oxidation. International Journal of Electrochemistry. Sci. 9, 1557.
- Demir, N. 2008. Pirokülün elektropolimerizasyon kinetigi ve polipirrol / polianilin kompozit materyallerinin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
- El-Moghny, A., Muhammad G., Alalawy, H. H. 2017. Conducting polymers inducing catalysis: Enhanced formic acid electro-oxidation at a Pt/polyaniline nanocatalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 11166-11176
- Erbil, M. 1987. Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi. Doğa, 3: 100-111
- Galal, A. 1998. Electrochemistry and characterization of some organic molecules at "microsize" conducting polymer electrodes. Electroanalysis. 10: 121-126.
- Gülce, H. 1993. Polivinilferrosen modifiye elektrodunun sulu ve susuz ortamlardaki elektrokimyasal davranışı. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Karaosmanoğlu F., Çetinkaya M., 2003. Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri. Enerji 2023 Derneği.
- McMullan D., 2006. Scanning electron microscopy 1928-1965. Scanning, vol. 17, no. 3, pp. 175-185.
- Ramirez, M.R.A., del Valle, M.A. 2017. Enhancement of electrodes modified by electrodeposited PEDOT-nanowires with dispersed Pt nanoparticles for formic acid electro-oxidation. Journal Applied Polymer Sci.7, 44723.

- Selvaraj, V., Alagar, M., Sathish Kumar, K. 2007. Synthesis and characterization of metal nanoparticles-decorated PPY-CNT composite and their electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75, 129-138.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Elektroanalitik kimyaya giriş : enstrümantal analiz. Çeviri editörleri ; Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık. Ankara, 639-673.
- Skoog, D. A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch S.R. 2007. Analitik kimyanın temelleri. Çeviri editörleri; Kılıç, E., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık. Ankara, 665-704.
- Smith, K.C.A., Oatley, C.W. 1955. The scanning electron microscope and its fields of application. *British Journal of Applied Physics*, vol.6, pp. 391-399.
- Sönmez Çelebi, M., Pekmez, K., Özyörük, H., Yıldız, A. 2008. Preparation and physical/electrochemical characterization of Pt/poly(vinylferrocenium) electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 183, 8-13.
- Umana, M., Rolinson, D. R., Nowak, R., Daum, P., Murray, R. W.1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferricenium. *Surface science*, 101, 295.
- Wang, L.X., Li, X-G., Yang, Y-L. 2001. Preparation Properties and Applications of Polypyrroles. *Reactive & Functional Polymers*, 47: 125-139.
- Yu, X., Pickup, P.G. 2008. Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC). *Journal of Power Sources*, 182, 124-132.
- Zor, S., Yakar, E. 2005. Polipirol kaplanmış alüminyumun farklı anyon içeren asidik çözeltilerdeki korozyon davranışının incelenmesi. Kocaeli Üniversitesi. BABP-Proje No: 2005/063

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşe Nur YILMAZ
Doğum Yeri : TİREBOLU
Doğum Tarihi : 06.02.1990
Yabancı Dili : İngilizce
E-mail : ayse61nur61@hotmail.com

Öğrenim Durumu :

Derece	Bölüm/ Program	Üniversite	Yıl
Lisans	KİMYA	GİRESUN ÜNİVERSİTESİ	2009
Y. Lisans	ANALİTİK KİMYA	ORDU ÜNİVERSİTESİ	2013

İş Deneyimi:

Görev	Görev Yeri	Yıl
KİMYAGER	FİSKOBİRLİK EFİT.A.Ş	2015