

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Pt, Bi ve Ru MONOMETALİK
KATALİZÖRLERİN NANO TASARIM ile SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
ve ALKOL YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nizar ALBOUNI
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK
II. DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

VAN-2019

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Pt, Bi ve Ru MONOMETALİK
KATALİZÖRLERİN NANO TASARIM İLE SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve ALKOL YAKIT PİLİ UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Nizar ALBOUNİ

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK danışmanlığında, Nizar ALBOUNİ tarafından sunulan "KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Pt, Bi ve Ru MONOMETALİK KATALİZÖRLERİN NANO TASARIM İLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ALKOL YAKIT PİLİ UYGULAMALARI" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince/..../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Üye:

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

İmza

Nizar ALBOUNİ

ÖZET

KARBON NANOTÜP DESTEKLİ Pt, Bi ve Ru MONOMETALİK KATALİZÖRLERİN NANO TASARIM İLE SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ALKOL YAKIT PİLİ UYGULAMALARI

ALBOUNI, Nizar

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

Ocak 2019, 37 Sayfa

Bu çalışmada, karbon nanotüp destekli (CNT) Pt, Bi ve Ru katalizörleri metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) elektro-oksidasyon aktivitelerinin araştırılması için sodyum borhidrür (NaBH_4) indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu katalizörler N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon, X-Işını Kırınım (XRD) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivitesini araştırmak için döngüsel voltametre (CV), kronoamperometre (CA), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve doğrusal süpürme voltametri (LSV) gibi elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Pt/CNT katalizörü Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerine göre CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektro-oksidasyonun da daha yüksek aktivite göstermiştir. Pt/CNT katalizörü $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektro-oksidasyonunda CH_3OH ve $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ göre daha iyi bir aktivite sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: Bi, CA, CV, EIS, LSV, Pt, Ru

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of CARBON NANOTUBE SUPPORTED Pt, Bi and Ru MONOMETALIC CATALYSTS WITH NANO DESIGN and APPLICATION of ALCOHOL FUEL CELLS

ALBOUNI, Nizar

M. Sc., Thesis, Chemistry Engineering Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

2nd Supervisor: Assistant Prof. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

January 2019, 37 Pages

In this study, carbon nanotube (CNT) supported Pt, Bi and Ru catalysts are synthesized by sodium borohydride (NaBH_4) reduction for investigate the electro-oxidation activity of methanol (CH_3OH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). These catalysts were characterized by N_2 adsorption-desorption, X-Ray Diffraction (XRD), and transmissive electron microscopy (TEM). To investigate the activity of the catalysts, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and linear sweep voltammetry (LSV) are investigated by electrochemical methods. Pt/CNT catalyst showed high activity in the CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ electro-oxidation compared Bi/CNT and Ru/CNT catalysts. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ electro-oxidation of Pt/CNT catalyst revealed better activity than in CH_3OH and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ electro-oxidation.

Keywords: Bi, CA, CV, EIS, LSV, Pt, Ru



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan sayın Dr. Öğrt. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI'a, tez çalışması ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgileri ile bizlere yardım eden Kimya Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Berdan ULAŞ'a arkadaşlarım Aykut ÇAĞLAR, Ömer Faruk ER ve Fırat SALMAN'a, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2019

Nizar ALBOUNİ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Doğrudan Alkol Yakıt Pili (DAYP)	2
1.1.1. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)	3
1.1.2. Doğrudan etanol yakıt pili (DEYP)	3
1.1.3. Doğrudan etilen glikol yakıt pili (DEGYP)	4
1.2. Elektro-Katalizör	5
1.2.1. Termodinamik	5
1.2.2. Adsorpsiyon	6
1.3. Elektrokimyasal Reaksiyonlar	6
1.3.1. Hidrojen oksidasyonu	6
1.3.2. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)	7
1.3.3. Oksijen indirgeme reaksiyonu	8
1.4. Karbonun Temel Özellikleri ve Rolü	8
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	13
3.1. Pt-Bi-Ru Katalizörlerinin Hazırlanma Metotları	13
3.2. Katalizörler İle Elektrot Hazırlama	14
3.3. Karakterizasyon Ölçümleri	14
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler	14
3.4.1. CV tekniği	16
3.4.2. CA tekniği	16
3.4.3. LSV tekniği	17
3.4.4. EIS tekniği	17

4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	19
4.1.1. N ₂ Adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyon sonuçları.....	19
4.1.2. XRD karakterizasyon sonuçları	20
4.1.3. TEM karakterizasyon sonuçları	21
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar	22
4.2.1. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin CV sonuçları.....	22
4.2.2. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin CA ölçüm sonuçları.....	24
4.2.3. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin LSV sonuçları.....	27
4.2.4. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin EIS sonuçları	28
5. SONUÇ.....	31
KAYNAKLAR.....	33
ÖZ GEÇMİŞ.....	37

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve metal oranları	13
Çizelge 3.2. Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve kullanılan karakterizasyon	14
Çizelge 3.3. Elektrokimyasal ölçümler.....	15
Çizelge 4.1. Pt ,Bi ve Ru katalizörler üzerinde BET ölçümleri.....	20



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1: Doğrudan Alkol Yakıt Pili.....	2
Şekil 3.1: Dönüşümlü Voltametri tekniğine örnek gösterim	18
Şekil 4.1: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin BET deseni.....	21
Şekil 4.2: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin XRD deseni.....	22
Şekil 4.3: a) Pt/CNT, b) Bi/CNT, c) Ru/CNT katalizörlere ait TEM görüntüleri.....	23
Şekil 4.4: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için a) 1 M KOH, b) 1 M KOH+ 1 M CH ₃ OH, c) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₅ OH, (d) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₆ O ₂ alkolar çözeltilerde elde edilen CV.....	25
Şekil 4.5: Pt/CNT katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için a) 1 M KOH, b) 1 M KOH+ 1 M CH ₃ OH, c) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₅ OH, d) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₆ O ₂ alkolar çözeltilerde elde edilen CV.....	26
Şekil 4.6: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M CH ₃ OH çözeltisinde -0.3V elde edilen CA.....	27
Şekil 4.7: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörün yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinde -0.5V elde edilen CA.....	27
Şekil 4.8: Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörün yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₆ O ₂ çözeltisinde -0.5V elde edilen CA.....	28
Şekil 4.9: Pt katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH ve C ₂ H ₆ O ₂ çözeltisinde -0.5V elde edilen CA.....	28
Şekil 4.10: Pt/CNT katalizörünün a) 1 M KOH+ 1 M CH ₃ OH, b) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₅ OH ve c) 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₆ O ₂ içinde farklı sürelerde LSV grafikleri.....	29
Şekil 4.11: Pt/CNT katalizörü modifiye edilen elektrotlar için 1 M KOH + 1 M C ₂ H ₆ O ₂ çözeltisi içinde farklı voltlarda elde edilen Nyquist çizimler.....	30

Şekil 4.12: Pt/CNT katalizörü modifiye edilen elektrotlar için 1 M KOH+ 1 M CH₃OH, 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH, 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ çözeltisi içinde -1 V elde edilen Nyquist grafikleri.....31



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü Voltametri
eV	Elektron Volt
LSV	Doğrusal Süpürme Voltametrisi
M	Molarite
mA	Miliamper
mg	Miligram
ml	Mililitre
mM	Milimol
mV	Milivolt
°C	Santigrat Derece Sıcaklık

Kısaltmalar

Açıklama

Ag	Gümüş
Ar	Argon
BET	Yüzey Alan Ölçüm Cihazı
Bi	Bizmut
C	Karbon
Cl	Klor
CO ₂	Karbondioksit
DAYP	Doğrudan Alkol Yakıt Pilleri
DEYP	Doğrudan Etanol Yakıt Pilleri
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri

Kısaltmalar

Açıklama

EIS

Empedans spektroskopisi

H

Hidrojen

H₂SO₄

Sülfürik Asit

O₂

Oksijen

PEM

Polimer Elektrolit Membran

Pd

Paladyum

Pt

Platin

TEM

Geçirimli Elektron Mikroskobu

XRD

X-ışını Difraksiyon (kırınım) Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Dünyada artan nüfus ve büyüyen sanayiden dolayı enerji ihtiyacı her yıl % 4-5 arasında artmaktadır. Bazı araştırmacılara göre 2050 yılına kadar enerji ihtiyacı yaklaşık % 80 artacaktır. Bu yüzden enerji ihtiyacını karşılamak için alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır. Bu enerji kaynakları arasında yakıt pili, temiz, verimli ve gelecek için umut verici bir yakıttır. Genel anlamda, bir yakıt hücresi, negatif yüklü bir elektrot (anot), pozitif yüklü bir elektrot (katot), bir elektrolit membrandan ve elektrotlardaki reaksiyonları hızlandıran bir katalizörden oluşur (Liu ve ark., 2012; Kumar ve ark., 2018; Ulas ve ark., 2018).

1839'da William Grove, hidrojen ve oksijenden elektrik üretmek için su elektrolizini tersine çevirerek yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibini keşfetti (Hoogers, 2002). Hidrojen anotta oksitlenir ve katot üzerindeki oksijen azalır. böylece hidrojen atomları "iyonize" ve pozitif bir elektrik yükü taşır. Hidroksil grupları katottan anota elektrolit membranı üzerinden taşınır ve elektronlar dış devre üzerinden katoda taşınır. Anot üzerinde oksijen, proton ve elektronlarla reaksiyona girer, su oluşturur. Anot ve katotta elektrokimyasal süreçleri hızlandırmak için katalizör kullanılır (Spiegel, 2007).

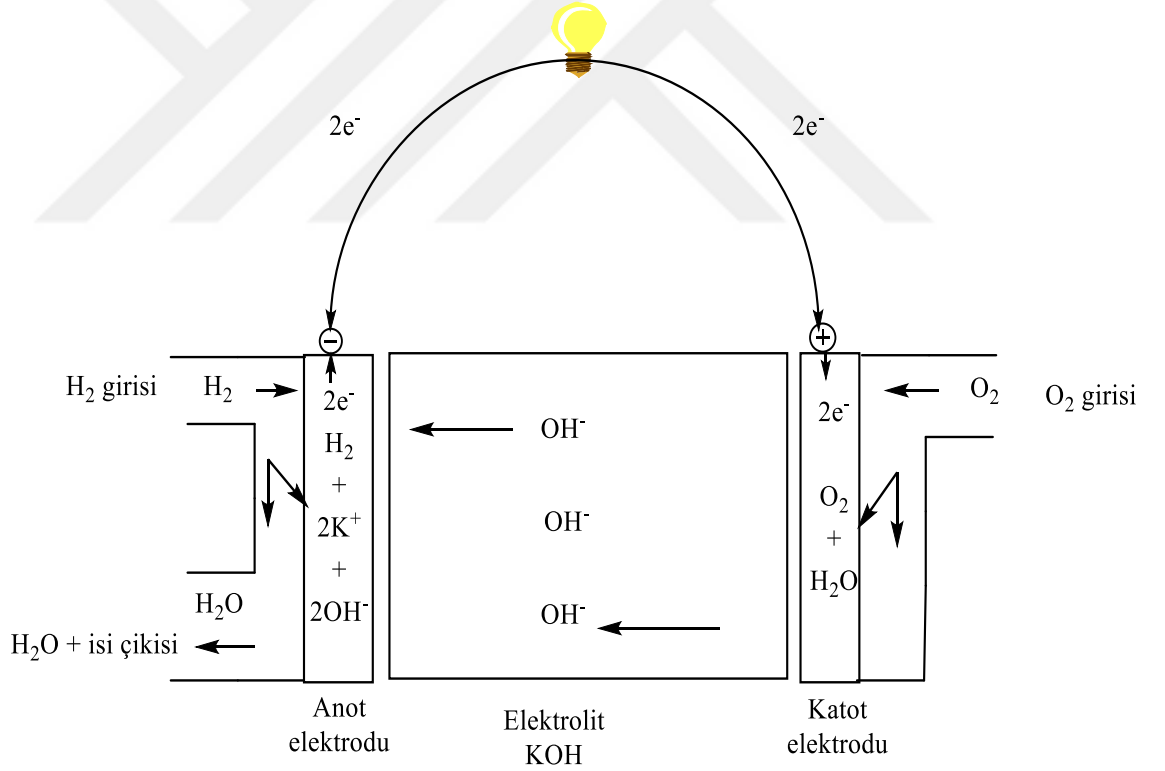
Son dönemlerde bu alanda yapılan çalışmalar yakıt pillerinde ki anot katalizörlerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Anot katalizörleri üzerinde kimyasal reaksiyon sonucu elektrik enerjisi üretmek için ısı kayıplarını minimize edecek yeni çalışmalar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bilim adamları, verimliliği arttırmak için farklı türde ve boyutta yakıt hücresi tasarlama üzerine çalışmışlardır. Yakıt hücresi üzerinde çalışan araştırmacılar, çalışmalarında çoğunlukla elektrolit seçimi ile sınırlandırılmıştır. Yapılan çalışmalarda yakıt hücresi tipleri genellikle elektrolit materyali üzerinde araştırma yapılmıştır. Elektrolit, pozitif ve negatif yüklerle yüklenen elektrotlar arasında bir yük potansiyeli oluşturmak için kullanılan sıvıya verilen isimdir. Günümüzde elektrolit türleri olarak alkali, erimiş karbonat, fosforik asit, proton değişim membranı (PEM) ve katı oksit kullanılmıştır.

Doğrudan Sıvı Yakıt Pilleri (DSYP) yüksek enerji yoğunluğu, basit yapısı, yeniden şarj edilme, depolama ve taşıma kolaylığı nedeniyle umut verici yakıt hücresi çeşididir. DSYP'de en büyük problem, katalizörün yüksek maliyeti oluşturmaktadır.

DSYP’de doğrudan alkol yakıt pili (DAYP), doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP) ve proton değişim membran (PEM) gibi sınıflandırılabilir. Bunlar arasından PEM yakıt hücresi, düşük maliyetli ve yüksek güç yoğunluğuna sahiptir. Bir PEM yakıt hücresi, negatif yüklü bir elektrot (anot), pozitif yüklü bir elektrot (katot) ve bir elektrolit membrandan oluşur. (Spiegel, 2007).

Her yakıt hücresi tipi, diğerlerine kıyasla avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Hiçbiri kömürle çalışan hidroelektrik veya nükleer santraller gibi geleneksel elektrik üretim yöntemlerinin yerini alacak kadar ucuz ve verimli değildir. Bu nedenle elektrokatalizörlerin ve kullanılan yakıtların geliştirilmesini araştırılarak, bu hücreleri geliştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir.

1.1. Doğrudan Alkol Yakıt Pili (DAYP)



Şekil 1.1. Doğrudan alkol yakıt pili.

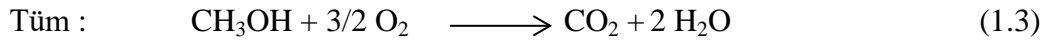
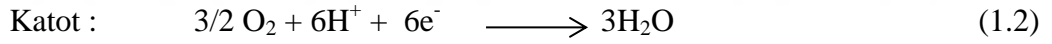
DAYP çalışma prensibi PEM yakıt piline benzer şekilde çalışmaktadır. DAYP genel çalışma prensibi Şekil 1.1’de verilmektedir.

DAYP’de kullanılan sıvı yakıtlar metanol, etanol ve etilen glikol gibi yakıtlardır. Yapılacak çoğu çalışmada yakıtın performansını arttırmak ve ticarileştirmek için daha fazla araştırma gereklidir. Günümüzde, doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYP) ve doğrudan etanol yakıt hücreleri (DEYP), bazı ticari alanlarda kullanımı mevcut iken, diğer DSYP tipleri üzerinde hala araştırma devam edilmektedir (Ong ve ark., 2017).

1.1.1. Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Metanol, hidrojene göre bazı temel avantajlara sahiptir, en önemlisi metanol sıvıdır. Metanol, herhangi bir ön-yenileme işlemi olmaksızın doğrudan sıvı formda anot içine beslenir.

Metanol, iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahiptir, sürekli olarak temin edilebilir, biyolojik olarak parçalanabilir. Ayrıca, ucuz bir yakıttır, depolanması ve taşınması kolaydır. DMYP’de anot, katot ve toplam reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Sahin ve ark., 2013).



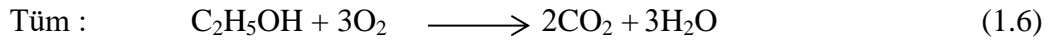
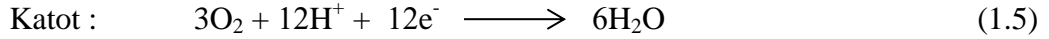
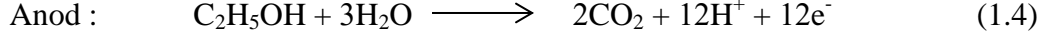
Katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir.

Hidrojen oksidasyon reaksiyonuyla karşılaştırıldığında, metanol oksidasyon reaksiyonu elektro-kataliz hala bir sorundur ve zehirlenme yollarının varlığı bu tür cihazların difüzyonunu güçlü bir şekilde engellemektedir (Lavacchi ve ark., 2013).

1.1.2. Doğrudan etanol yakıt pili (DEYP)

Etanol, depolama ve nakliye, yüksek spesifik enerji ve geniş çaplı kullanılabilirliğinden dolayı ümit veren yakıt pili kaynaklarından biri olarak kabul

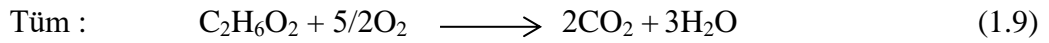
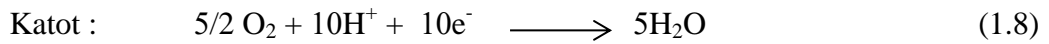
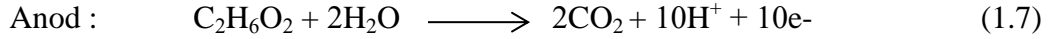
edilmektedir. Ancak C_2H_5OH oksidasyonunda CO_2 'in oluşumu için C-C bağının kırılması ihtiyacı, DEYP'lerin geliştirilmesinde büyük zorluklar oluşturur. Bu nedenle katalizörler üzerinde bu problemi aşmak için araştırmalara devam edilmektedir (Guo ve ark., 2018).



Etanol, metanolden daha yenilenebilir bir yakıt türüdür, çünkü biyokütleden veya şeker içeren tarım ürünlerinden elde edilen hammaddelerden kolaylıkla elde edilebilir (Kamarudin ve ark., 2013).

1.1.3. Doğrudan etilen glikol yakıt pili (DEGYP)

Yakıt hücresine beslenen etilen glikol ideal yakıt olarak kabul edilir.



Bunun nedeni DEGYP diğer farklı yakıt hücrelerle karşılaştırınca daha düşük toksisite, daha az uçuculuk, daha yüksek kaynama noktası, yüksek enerji yoğunluğu yanı sıra elektrik gücü dönüşümünün yüksek verimliliği ile ön plana çıkmaktadır (Yan ve ark., 2018).

Etilen glikol, 2 hidroksil grubu olan bir alkoldür. tek bir hidroksil grubu alkol yakıtına üstün özelliklere sahiptir (Lima ve ark., 2013).

1.2. Elektro-Katalizör

Elektro-kataliz, katalitik materyallerin kullanımıyla reaksiyon mekanizmalarını anlamak ve modifiye etmek için kullanılan elektrokimyanın bir dalıdır. Elektro-kataliz çok eski bir bilimdir. Jaksic ve ark., göre elektro-katalizör arayışı iki ayrı kabuk keşfinden sonra etkili bir şekilde gelişmeye başladı (Jaksic ve ark., 2012).

Elektrokimyasal alanında özellikle son yirmi yılda bir rönesans yaşandı. Yeni nanomateryaller fizik bilimi tarafından keşfedildiğinden ve tasarlandığından beri ilgili özelliklerinin birçoğu elektron transferi, katı hal cihazları veya katalizörler gibi çoğu elektrokimyasal tekniklerle araştırılabilir hale geldi.

1.2.1. Termodinamik

Denklem (2.1) moleküllerin reaksiyonu sonucu su oluşur. Aynı zamanda yakıt olarak hidrojen kullanılan yakıt hücrelerinde meydana gelen genel reaksiyondur. Böyle bir reaksiyonun kendiliğinden olduğu bilinmektedir ($\Delta G = -237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$). Termodinamik tanımlamaya göre ΔG , mekanik çalışmalara dönüştürülebilir reaksiyon tarafından iletilen maksimum enerji miktarıdır. Genel kimyada hem oksijen hem de hidrojenin, temel formda olduğundan oksidasyonları 0 durumunda olduğu bilinmektedir.



Su ortamında hidrojen molekülü, reaksiyon sonucu bir elektronunu kaybederek +1'e yükseltgenirken, oksijen ise iki elektron alarak -2'ye indirgenir. Bu tür reaksiyonlar redoks olarak adlandırılır. Elektrokimyanın önemi, fiziksel olarak farklı bölgelerde meydana gelen oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını ayırmaktır.



Hücre, iki elektrottan oluşur. Oksidasyon reaksiyonu anot elektrodu üzerinde oluşturur. İndirgeme reaksiyonu katot elektrodu üzerinde oluşturur (Sperder ve ark., 2013).

1.2.2. Adsorpsiyon

Elektrokimyasal hücrelerde meydana gelen çeşitli kimyasal adsorpsiyon reaksiyonları vardır. Bu reaksiyonların ilki elektrot yüzeyi ile çözültideki moleküller veya iyonlar arasında meydana gelir. Pratik olarak, adsorpsiyon etkileşimi iyi bir şekilde olmalıdır. Adsorbe edilen madde adsorbentin yüzeyine kuvvetli bağlarla bağlanırsa, aktif siteler kapandığından dolayı katalitik aktivite düşer (Jaksic ve ark., 2007; Laursen ve ark., 2013).

Anot reaksiyonunda, platin ile CO arasında çok güçlü adsorpsiyon etkileşiminden dolayı platin katalizörünün deaktivasyonunu belirleyebilir (Lucas ve ark., 2000; Xu ve ark., 2007; Bevilacqua ve ark., 2012; Laursen ve ark., 2012). Adsorpsiyon zayıf etkileşime bağlı olarak spesifik olabilir. Bu koşullar altında adsorpsiyon genellikle fiziksel adsorpsiyon olarak belirtilir (Hachkar ve ark., 1996; Lucas ve ark., 1999).

1.3. Elektrokimyasal Reaksiyonlar

1.3.1. Hidrojen oksidasyonu

Hidrojen indirgeme, standart potansiyel çizelgesinde referans olarak alınır ve indirgeme potansiyeli standart şartlarda ($\text{pH} = 0$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 kısmi basınç 101,325 Pa) 0 V olarak ayarlanır.

Reaksiyonu dengeden tutmak ve hidrojen oksidasyonu ya da belirli bir oranda indirgemeye devam etmek için, potansiyeli 0'dan farklı olmak zorundadır. Hidrojen oksidasyon ve indirgeme kinetiklerinin soy metallere göre göreceli olarak daha hızlı olduğu bilinmektedir.

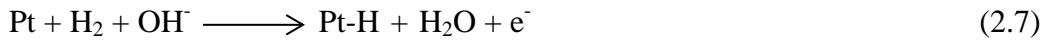
Şu anda, araç uygulamalarında kullanılan reaksiyonlara aday en iyi elektrokimyasal katalizörler Pt, Pd ve Ru gibi metallerin saf halleri veya alaşımlardır (Lavacchi ve ark., 2013).

1.3.2. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)

HOR, hidrojen yakıt hücrelerinde meydana gelen anot reaksiyonudur. Denklem (2.4) asidik ortamda hidrojen oksidasyon reaksiyonu ve Denklem (2.5) alkali ortamdaki reaksiyonu göstermektedir (Conway ve ark., 2002; Sheng ve ark., 2010).



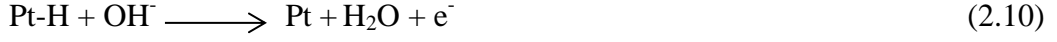
Günümüzde hidrojen oksidasyon reaksiyonunun, Volmer – Tafel ve Volmer-Heyvrosky olmak üzere iki ana yoldan oluştuğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Volmer reaksiyonu esas olarak bir kombine yük aktarımı ve adsorpsiyon adımıdır ama her iki yol için de ilk adım, platin üzerine hidrojenin adsorpsiyonudur. Asidik ve alkali koşullar için sırasıyla denklemler (2.6) ve (2.7) Heyvrosky reaksiyonları verilmektedir (Sheng ve ark., 2010).



Alternatif olarak, Tafel reaksiyonu (Denklem 2.8) oluşabilir. Pt üzerine adsorbe edilen hidrojen, Volmer reaksiyonları yoluyla asidik ortamda üretilen hidrojen iyonlarını veya alkalın içindeki suyu serbest bırakabilir (Denk. 2.8 ve 2.9).

Volmer – Heyvrosky mekanizmasının büyük potansiyeller için daha kullanışlı olduğu kanıtlanmış olup düşük potansiyeller için de Volmer – Tafel tercih edilmektedir (Sheng ve ark., 2010).





Bu tür reaksiyonlar için iyi katalizör arayışının tüm bu unsurları hesaba katması gerekir ancak adsorpsiyon ve desorpsiyon kesinlikle önemli rol oynar. Emilenin (adsorbe edilen) hidrojenin katalizör ile etkileşimi yeterli adsorpsiyon oranını garanti edecek kadar güçlü olmalıdır.

1.3.3. Oksijen indirgeme reaksiyonu

Oksijen indirgeme reaksiyonu birincil elektrokimyasal reaksiyondur. Yakıt hücrelerinin katotunda meydana gelen verimli ve temiz enerji üretimi için umut verici teknolojinin temelini oluşturur. Düşük sıcaklıkta doğrudan alkol yakıt hücrelerinde (DAYP), oksijen indirgeme reaksiyonu geleneksel olarak platin ile katalizlenir çünkü Pt elementel metallerin içerisinde en yüksek aktivite gösterendir.

Pt katalizörlerinin dezavantajı oksijen indirgenme reaksiyonunda, yüksek potansiyel kaybına neden olmaktadır. Bunun önüne geçebilmek için Pt'nin yüksek miktarda kullanılması gerekir. Bu katalizör ile DAYP'lerin ticarileşmesini engelleyen faktörler üzerinde araştırmalar devam etmekle birlikte, daha aktif, ucuz ve istikrarlı bir değişim için araştırmalar sürdürülmektedir. Örnek: Pt, Ru (Sieben ve ark., 2008). ve inorganik bileşikler (Alonso-Vante ve ark., 2002) ve organik bileşikler (Bashyam ve ark., 2011).

1.4. Karbonun Temel Özellikleri ve Rolü

- (I) Yüksek yüzey gözenekliliği (metal atomlarının etkili yapısal yerleşimi).
- (II) Yüksek iletkenliği.
- (III) Aşınma ve zehirlenmeye karşı dayanıklılık.

Ayrıca spesifik yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı, metal parçacık boyutu, nanoyapı, alaşım derecesi gibi yüzey özellikleri katalizörün kalitesini belirleyen parametrelerdir.

Oksijen indirgeme reaksiyonu, (Kabbabi ve ark., 1994) metanol (Yahikoza ve ark., 1991; Frelink ve ark., 1995) ve karbon monoksit oksidasyonunda (Arenz ve ark., 2005; Maillard ve ark., 2007), metal yüzey alanı birimi başına spesifik katalitik

aktivitenin, azalan partikül büyüklüğü ile azaldığı gözlenmiştir (Kinoshita, 1990). Hidrojen ve formik asit oksidasyon reaksiyonları için, spesifik aktivitenin partikül büyüklüğünün azaltılmasıyla arttığı bulunmuştur (Antoine ve ark., 1998; Park ve ark., 2002).





2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Son yıllarda, DAYP'ler portatif güç kaynağı ve elektrikli taşıtlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle en önemli yakıt hücrelerinden biridir, ancak yakıtı aktive etmek için çok verimli katalizörlere ihtiyaç duyulur. Genel olarak elektrokatalitik aktivite, metal parçacıklarının büyüklüğüne ve bunların destekleyici malzeme üzerinde dağılmasına bağlıdır. DAYP'de anot katalizörü olarak Pd ve Pt kullanılmaktadır. Bu tür yakıt hücrelerinde şimdiye kadar yakıtı aktive etmek için farklı katalizörler kullanılmasına rağmen Pt bazlı nanokatalizörlerin, yüksek dayanıklılık ve elektrokatalitik aktivitesi nedeniyle çoğunlukla tercih edilen anot katalizörleridir (Eris ve ark., 2018). Karbon nanotüp ile desteklenen Pt nanoparçacıkların, DMYP'de karbon destek maddesi üzerinde daha yüksek bir maksimum güç yoğunluğu üretebildiğini gösterilmiştir (Yang ve ark., 2008). Pt, aktivitesi ve stabilitesi nedeniyle alkali ortamda DMYP'lerde kullanılmak üzere anot katalizörü olarak kabul kullanılır (Liu ve ark., 2018; Zheng ve ark., 2018). Sieben ve ark., karbon destekli Pt-Ru elektrokatalizörlerinde metanol elektro-oksidasyonunu araştırmışlardır. Hesaplanan aktivasyon enerjisinin, katalizör bileşimi ile değiştiği bulmuşlardır (Sieben ve ark., 2008). Zheng ve ark., DMYP için bir anot katalizörü için geliştiren iki metalik sistemi üzerinde etkisi, yani CeO₂-C ve Pt-Co birleştirmek için yeni bir öneride bulunmuşlardır. CV ve CA sonuçları, Pt-Co/CeO₂-C'nin oksidasyon aktivitesinin ve stabilitesinin, Pt/CeO₂-C ve ticari Pt/C'den daha yüksek olduğunu göstermiştir (Zheng ve ark., 2018). Wang ve ark., çalışmalarında, bimetalik olan PtCo mezo gözenekli nanoküreler (PtCo-MNs) üzerinde çalışmışlardır. Yapılan çalışmada PtCo-MN'ler, hem oksijen indirgeme reaksiyonu hem de Pt-MN'lere ve ticari Pt/C katalizörüne göre metanol oksidasyon reaksiyonu için üstün katalitik aktivite göstermiştir (Wang ve ark., 2018). Daas ve ark., MCM-41'in herhangi bir karbon katkısı olmaksızın metanol ve etanolün elektro-oksidasyonu sırasıyla Pt katalitik aktivitesini artırmadaki rolünün araştırmışlar. Elektrokimyasal çalışmalarda, Pt/MCM-41/C'nin uzun süreli stabilite ve azaltılmış CO-zehirlenmesi ile birlikte kütle aktivitesi açısından Pt/C'den daha iyi bir katalizör olduğunu anlaşılmıştır (Daas ve ark., 2018). Kamarudin ve ark., günümüzde doğrudan etanol yakıt hücrelerinin avantajları, dezavantajları ve geliştirilmesi araştırmaktadır (Kamarudin ve ark., 2013). Cornejo ve

ark., alkali ortamda etanolün elektro-oksidasyonu için hazırlanan Pt-Cu/C elektro-katalizörü için elektrokatalitik aktiviteyi araştırmışlardır. Pt-Cu/C katalizörün ticari Pt/C'ye göre pik akım yoğunluğunun yaklaşık 2 kat daha fazla olduğunu bulmuşlardır (Maya-Conejo ve ark., 2017). Sahin ve ark., Pt katalizörü ile Ru karbon nanotup ile modifiye edilerek etanolün elektro-oksidasyon kinetiği üzerindeki etkisini araştırmak için Pt-Ru/CNT katalizörü sentezlenmiştir. Pt-Ru (25:1) katalizörü en iyi etanol elektrooksidasyon aktivitesi sergilediği göstermiştir. (Sahin ve ark., 2016). Kıvrak ve ark., Pt-M (M=Ag, Ca, Cd, Cs, Cu, Fe, Ir, Mg, Pd, Sn, Zr) bimetalik nanokatalizörlerin, karbon destekleri üzerinde çalışmıştır. Pt-Sn/CNT bimetalik nanokatalizörü en iyi etanol oksidasyon reaksiyonu aktivitesini göstermiştir. Pt-Sn-Cs/C nanokatalizörü, Pt-Sn nanokatalizöre kıyasla daha üstün aktivite göstermektedir (Kıvrak ve ark., 2013). Du ve ark., Pt/Bi katalizörün elektronik yapısı ve heterojen kristal yapısını incelemiştir. Pt/Bi katalizörü etanol oksidasyonuna yönelik elektrokimyasal aktiviteleri test edilmiştir. Özellikle, yapılan $Pt_{95}Bi_5$ 'in, ticari Pt/C katalizörüne göre kıyasla etanol oksidasyonun da yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlar (Du ve ark., 2011). Li ve ark., Pt/Au bimetalik katalizörün elektronik yapısını incelemiştir. Yapılan elektro-kimyasal ölçümler, bimetalik Pt/Au katalizörü kullanılan etken glikol oksidasyon reaksiyonunun, 4856,2 mA/mg'lık kütle aktivitesinin ticari Pt/C'ye göre 4,47 kat daha iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Li ve ark., 2017). Xu ve ark., Pt_3Cu nanokatalizörlerin, 5162,6 mA.mg⁻¹ ve 9,7 mA.cm⁻² spesifik aktiviteleri ile etilen glikol oksidasyonuna karşı çok daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Bu katalizörler ticari Pt/C'ye göre sırasıyla yaklaşık 5.0 ve 5.1 kat daha yüksek bir kütle aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. (Xu ve ark., 2018). Marinho ve ark., PtRh/C ve PtRhNi/C elektro-katalizörlerini alkol indirgeme yöntemi ile hazırlandıktan sonra katalitik aktiviteleri ve stabiliteleri, etilen glikol içeren bir KOH çözeltisi kullanılarak alkali ortamda CV ve CA ile değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, bimetalik elektro-katalizörün, PtRhNi/C'den % 90 daha yüksek bir elektrokatalitik performans ve enerji yoğunluğuna sahip olduğu göstermektedir (Marinho ve ark., 2018). De Lima ve ark., hazırlanan PtRu katalizörünün asit ortamında etilen glikol oksidasyonuna yönelik elektrokimyasal aktiviteleri test edilmiştir. Voltametrik sonuçlar, potansiyel eğrilerin Pt üzerindeki Ru'nun aktifleştirici etkisi ile yaklaşık 0.2 V negatif potansiyellere doğru kaydığını göstermektedir (Lima ve ark., 2003).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında Pt, Bi ve Ru monometalik katalizörlerin sentezi NaBH_4 indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu katalizörler üzerinde etilen glikol, metanol ve etanol elektro-oksidasyon aktivitesi CV, CA, EIS ve LSV ile aktiviteleri üzerinde çalışıldı.

Çizelge 3.1. Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve metal oranları

Sıra No	CNT destekli katalizör	NaBH_4 miktarı	Metal oranı
1	Pt	100 kat	100:0
2	Bi	100 kat	100:0
3	Ru	100 kat	100:0

Bu çalışma kapsamında karbon nanotüp destekli Pt, Bi ve Ru katalizörleri hazırlandı. Kullanılan Pt, Bi ve Ru metallerinin mol miktarının, 100 kat mol değerlerine denk gelen miktarda NaBH_4 kullanıldı. Elektrot yüzeyine 3 mikrolitre katalizör çamuru yüklemesi yapıldı. Bu katalizörler üzerinde metanol elektrooksidasyon ölçümleri 1 M KOH + 1 M CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ elektrooksidasyon ölçümleri 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektrooksidasyon ölçümleri 1 M KOH + 1 M $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ gerçekleştirildi.

3.1. Pt-Bi-Ru Katalizörlerinin Hazırlanma Metotları

Katalizörlerin hazırlanmasında NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Pt katalizör hazırlanırken katı destek malzemesi olan karbon nanotüpün kütlece %10 'u kadar Pt içeren Pt tuzundan alınarak 10 ml su içerisinde Pt tuzu çözüldü. Bu işlemin ardından karışıma karbon nanotüp eklendi. Katalizörler hazırlanırken genellikle 0.1 g CNT destek kullanılarak katalizör hazırlandı. Oluşan karışım 30 dk ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 90 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışıma NaBH_4 eklemesi yapıldıktan sonra 20 dk ultrasonik banyoda ve 40 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Katalizör süzüldü ve yıkandı ve 100°C 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Bi ve Ru sentezi Pt katalizör sentezi ile aynı koşullarda sentezlendi.

3.2. Katalizörler İle Elektrot Hazırlama

İlk olarak 3 mg katalizör, 1 ml nafyon çözeltisi içinde dağıtıldı. Ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca tutuldu. Daha sonra elde edilen katalizör + nafyon karışımından mikro pipet vasıtası ile 3 mikrolitre alınarak 3 mm çapına sahip olan camı karbon (glassy carbon) elektrot yüzeyine damlatıldı. Elektrot yüzeyi kuruduktan sonra katalizörlerin aktivitesi, KOH + CH₃OH, KOH + C₂H₅OH ve KOH + C₂H₆O₂ çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücrede incelendi.

3.3. Karakterizasyon Ölçümleri

Hazırlanan katalizörler BET, XRD ve TEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ve bu katalizörlerin karakterizasyon yöntemleri sırası ile Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Sıra No	CNT destekli Katalizör	NaBH ₄ miktarı	Metal oranı	Karakterizasyon ölçümleri
1	Pt	100 kat	100:0	BET, XRD, TEM
2	Bi	100 kat	100:0	BET, XRD, TEM
3	Ru	100 kat	100:0	BET, XRD, TEM

3.4. Elektrokimyasal Ölçümler

NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlanan 3 adet katalizör sistemi üzerinde elektrokimyasal ölçümler alınmıştır.

Katalizörler üzerinde etilen glikol, metanol ve etanol elektro-oksitleme aktivitesi CV, CA, EIS ve LSV ölçümleri yapılarak incelendi. Ölçümlere ait detaylı bilgi Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Elektrokimyasal ölçümler

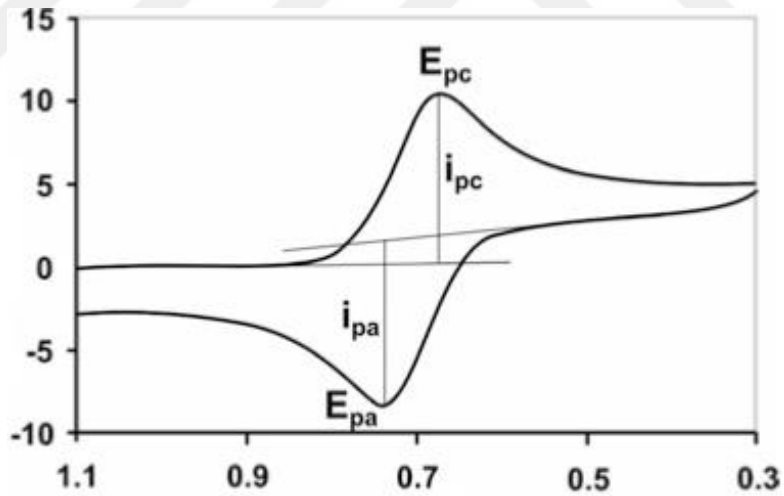
Sıra No	Katalizör	NaBH ₄ miktarı	Elektrot yüzeyine yükleme	Yapılan ölçümler
1	Pt	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{CH₃OH} , CA _{CH₃OH} , LSV _{CH₃OH} EIS _{CH₃OH}
2	Bi	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{CH₃OH} , CA _{CH₃OH}
3	Ru	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{CH₃OH} , CA _{CH₃OH}
4	Pt	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₅OH} , CA _{C₂H₅OH} , LSV _{C₂H₅OH} , EIS _{C₂H₅OH}
5	Bi	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₅OH} , CA _{C₂H₅OH}
6	Ru	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₅OH} , CA _{C₂H₅OH}
7	Pt	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₆O₂} , CA _{C₂H₆O₂} , LSV _{C₂H₆O₂} , EIS _{C₂H₆O₂}
8	Bi	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₆O₂} , CA _{C₂H₆O₂}
9	Ru	100 kat	3 mikrolitre	CV _{KOH} , CV _{C₂H₆O₂} , CA _{C₂H₆O₂}

Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660E potansiyostat cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Camsı karbon çalışma elektrodu her elektrokimyasal çalışmadan önce sırasıyla ile 1 µm, 0,3 µm, 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina tozu ile parlatılmış daha sonra ultrasonik banyoda 10 dk karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Bu elektrot daha sonra sırasıyla distile su ve etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Katalizör ile elektrot yüzeyi kaplandıktan sonra elektrokimyasal işlemlerde kullanılmak üzere elektrokimyasal hücreye daldırıldı. Elektrokimyasal ölçümler farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapıldı. Bu teknikler arasında CV, CA, EIS ve LSV teknikleri bulunmaktadır.

3.4.1. CV tekniği

Dönüşümlü Voltametri tekniği referans elektrotuna göre çalışma elektrotunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektro aktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) aittir. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş (ya da indirgenmiş) elektroaktif türün yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir. Gerilim programı ard arda uygulandığında ise birçok dönüşümlü voltammogram elde edilir. Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağı ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir.



şekil 3.1. Dönüşümlü Voltametri tekniğine örneğ gösterim.

3.4.2. CA tekniği

Kronoamperometri, kimyasal reaksiyonların difüzyon süreçleri ve adsorpsiyon kinetiğini incelemek için kullanılır. Bu teknikte, elektrota potansiyel bir adım uygulanır ve sonuçta ortaya çıkan akım ve zaman gözlemlenir.

3.4.3. LSV tekniği

Eğer tarama, süre boyunca ve sadece bir yönde doğrusal olarak değişen potansiyel ile hücre içinden geçen akımı kaydederken gerçekleştirilirse deney LSV adını alır.

3.4.4. EIS tekniği

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi modifiye elektrotların ara yüzey özelliklerini incelemek için etkili bir yöntemdir. Nyquist eğrisi şeklinde verilmiş tipik bir elektrokimyasal empedans spektrumu daha yüksek frekans bölgesinde yarım daire (elektron transfer kinetiği) ve daha düşük frekans bölgesinde ise doğrusal (difüzyon karakteristiği) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Bu yarım dairenin çapı elektron transfer direncine (RCT) eşittir. Ayrıca bu direnç, yüzeyin elektron transfer direncini göstermektedir. Empedans metodu ile reaksiyon mekanizmasındaki değişikliklerin yanı sıra bu metodun voltamogramda belirlenen farklı potansiyel bölgelerine uygulanması ile de reaksiyondaki hızı hakkında bilgi edinilmesi sağlanmaktadır. Çalışma elektrodu olarak katalizörle modifiye edilmiş camsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Hücrenin içine alkol çözeltisi konulduktan sonra hücre içinden azot gazı geçirilmiştir. Azotla doygun hale getirilmiş ve çalışma süresince çözelti yüzeyinden azot geçirilerek çözeltinin azotla doygun derişimde kalması sağlanmıştır. Metanol, etanol ve etilen glikol elektro-oksitlenmesi çalışma elektrodu 1 M KOH+ 1 M CH₃OH, 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH, 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ çözeltisi içeren hücreye daldırılarak -1.1 V ile 0.4 V potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları çekilmiştir.

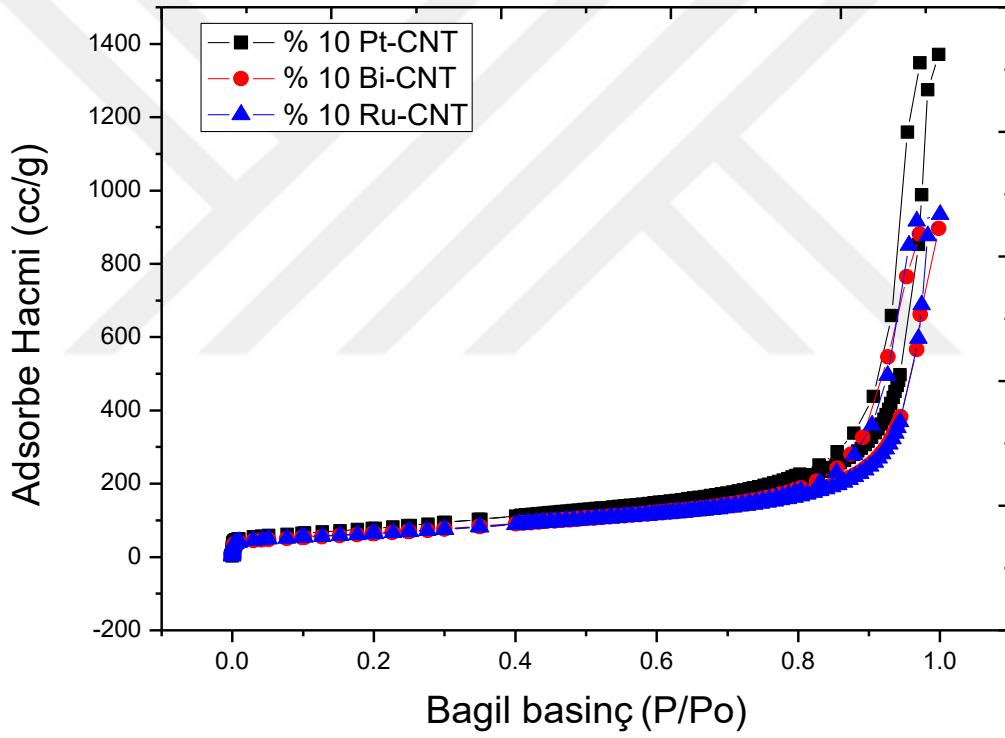


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1. N₂ Adsorpsiyon-desorpsiyon karakterizasyon sonuçları

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin üzerinde N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri.

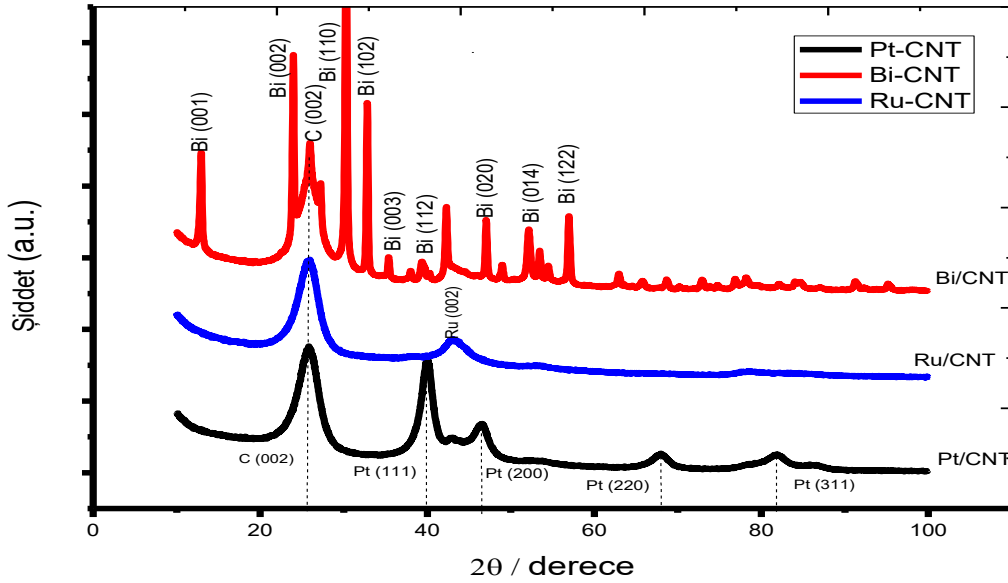
Bu katalizörlerin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi, Pt/CNT katalizörü diğer katalizöre göre daha yüksek BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğüne sahiptir.

Çizelge 4.1. Pt ,Bi ve Ru katalizörler üzerinde BET ölçümleri

Sıra No	CNT destekli katalizör	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cc/g)	Gözenek büyüklüğü (nm)
1	Pt	329.3720	1.9663	23.8802
2	Bi	262.8955	1.0238	15.5785
3	Ru	247.6659	1.3535	21.8607

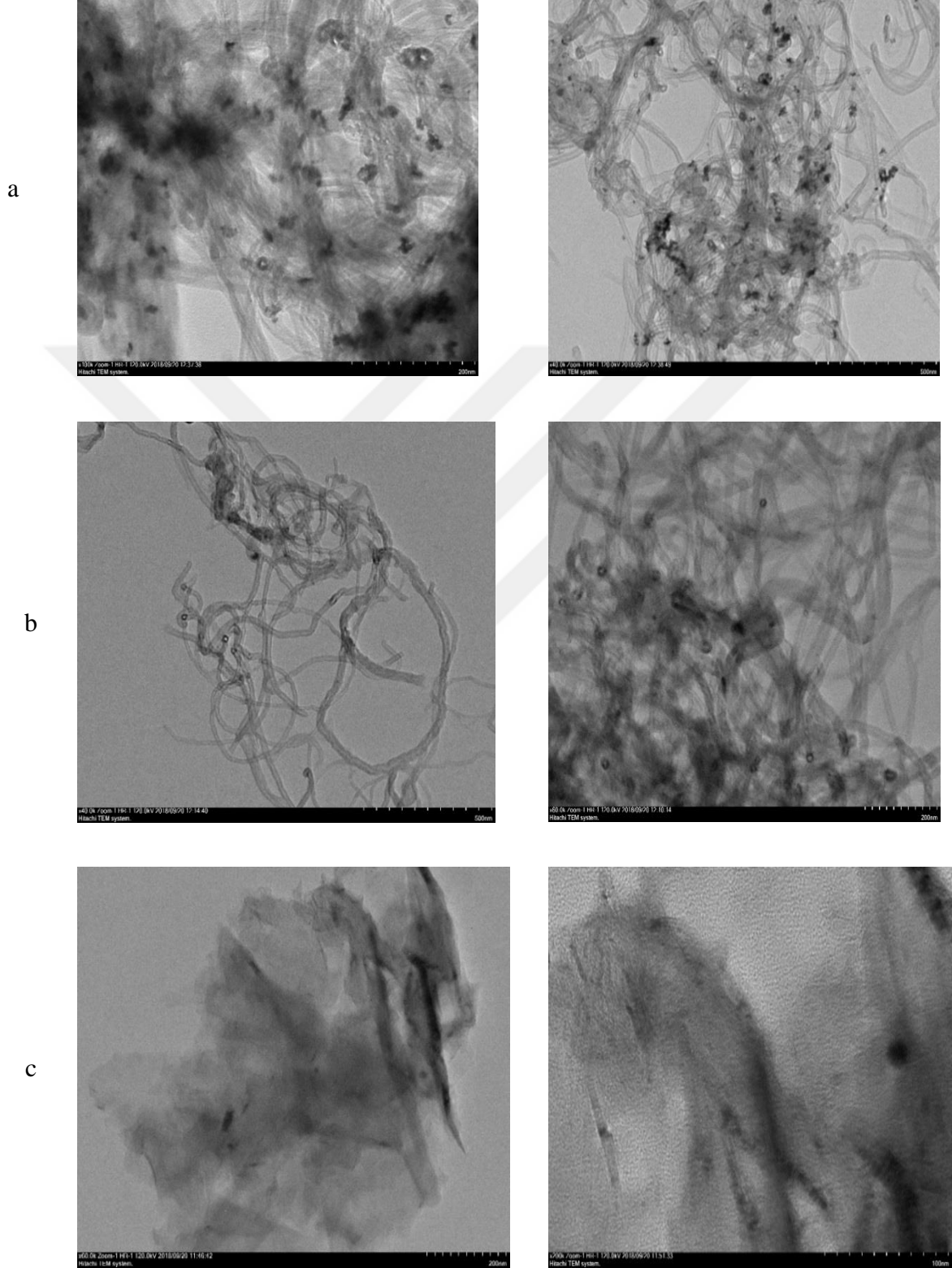
4.1.2. XRD karakterizasyon sonuçları

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin XRD deseni Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu katalizörlerin üçünde de XRD deseninde 26° açı değerinde bir pik görülmektedir. Bu pik hekzagonal karbonun (002) yüzeyine ait yansıma pikidir. Ayrıca, Pt/CNT katalizörün XRD deseninde platinin yüzey merkezli kübik yapısına ait 39.6° (111), 47° (200), 68.5° (220) ve 82° (311) düzlemleri de görülmektedir. Ru/C katalizörün XRD desenine ait 43° (002) düzlem de pik görülmektedir. Bi/C katalizörün XRD desenine ait 12° (001), 24° (002), 31° (110), 34° (102), 35° (003), 38° (112), 48° (020), 52° (014), ve 58° (122) düzlemleri de pikler görülmektedir.



Şekil 4.2. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin XRD çizimleri.

4.1.3. TEM karakterizasyon sonuçları



Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT TEM ölçümleri de Şekil 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.3 a'de Pt/CNT katalizörün TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.3 a'da görüldüğü gibi, CNT yapıları görünmekte ve içerisinde Pt metal nanoparçacıkların tüplerin içerisine dağıldığı görülmektedir.

TEM görüntülerinin bazı kısımlarında oluşan topaklaşma ihmal edilirse genel olarak homojen bir dağılım söz konusudur. Şekil 4.3 b Bi/CNT katalizörün ve Şekil 4.3 c Ru/CNT katalizörün TEM görüntüleri verilmiştir. Burada da CNT tüplerin içerisinde Bi ve Ru metallerin tüpler içerisine yerleştiği görülmektedir.

4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar

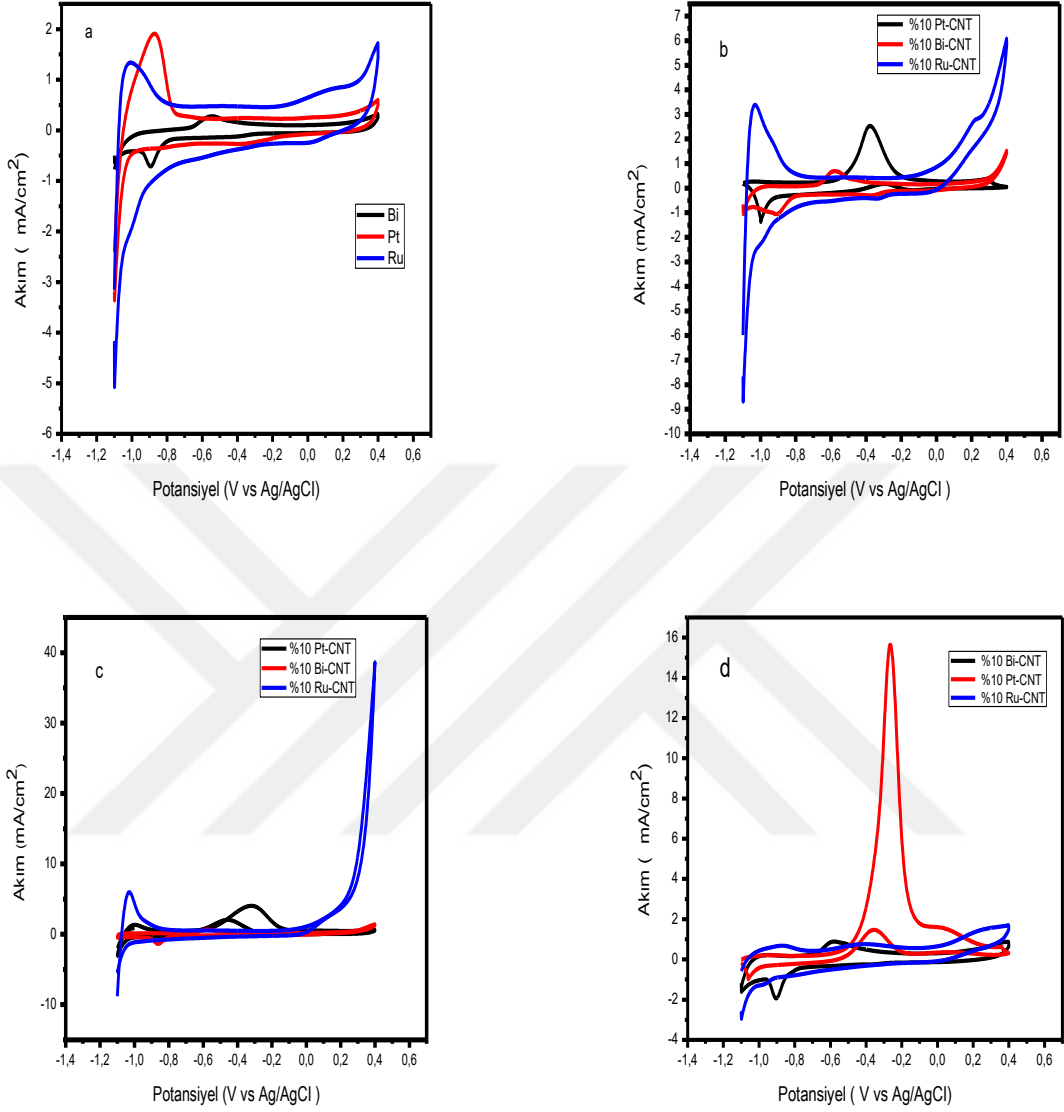
4.2.1. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin CV sonuçları

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin NaBH_4 indirgeme yöntemi ile CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektro-okisitlenmesi için sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin alkol elektro-okisitlenmesi dönüşümlü voltametri ile analiz edildi. Bu katalizörlerin ölçümleri oda sıcaklığında, tarama hızı $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ve $-1.1\sim 0.4$ potansiyel arasında gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerde, elektrot yüzeyi argon gazı ile doyurulmuştur. Bu katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu 1 M KOH çözeltisi içerisinde CV ile ölçülmüştür.

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin dönüşümlü voltametri davranışlarının karşılaştırması Şekil 4.4.a verilmiştir. Hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon piklerinin akım değerleri $\text{Pt/CNT} > \text{Ru/CNT} > \text{Bi/CNT}$ olarak elde edildi.

Çizelge 4.2. Pt/CNT katalizörünün alkol elektro-okisitlenme aktiviteleri

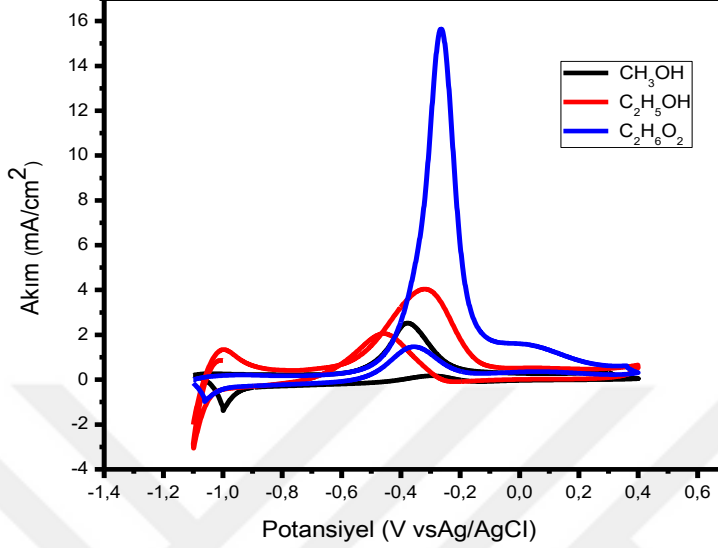
Katalizör	Çözelti	Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Başlangıç Akımı (V)	Tepe Potansiyeli (V)
Pt	Metanol	2.5	-0.5	-0.32
Pt	Etanol	4.5	-0.6	-0.30
Pt	Etilen glikol	15.5	-0.5	-0.28



Şekil 4.4. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için a) 1 M KOH, b) 1 M KOH+ 1 M CH₃OH, c) 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH, d) 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ alkol çözeltilerinde elde edilen CV sonuçları.

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerine ait CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ elektro-oksidlenme aktiviteleri araştırılmıştır. Bu katalizörlerin CV ölçümleri Şekil 4.4’de CH₃OH (b), C₂H₅OH (c) ve C₂H₆O₂ (d) elektrooksidlenme aktiviteleri verilmiştir. Şekil 4.4’ de görüldüğü gibi bütün alkol ölçümlerinde Pt/CNT diğer katalizörlere göre daha iyi aktivite sergilemiştir. Bundan dolayı, Pt/CNT katalizörün alkol elektro-

oksitlenmesinde başlangıç potansiyeli, tepe potansiyeli ve akım yoğunluğu Çizelge 4.2’de verilmiştir.

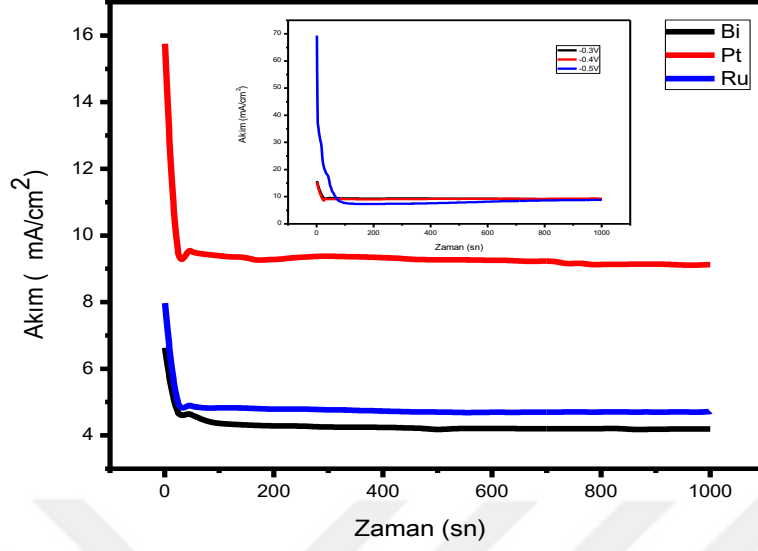


Şekil 4.5. Pt/CNT katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M CH₃OH, 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH ve 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ alkol çözeltilerinde elde edilen CV sonuçları.

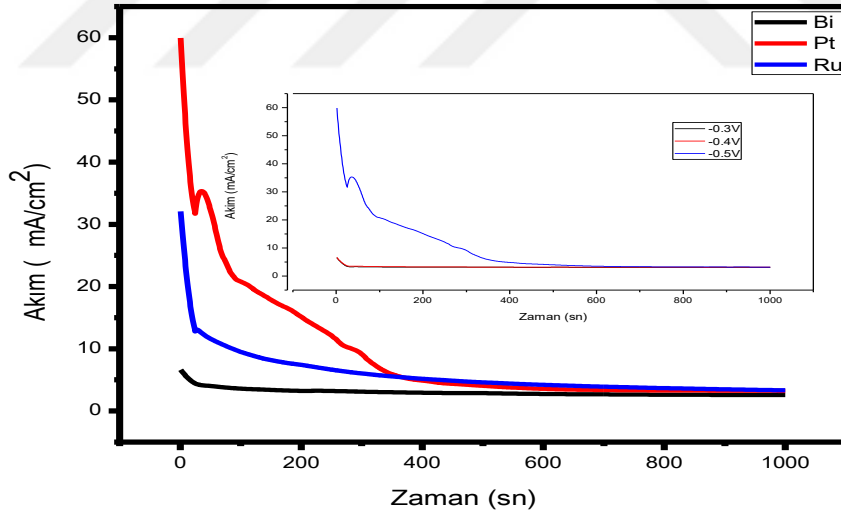
Pt/CNT katalizörü diğer katalizöre göre yüksek aktivite gösterdiği için CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ elektro-oksitlenmesinde karşılaştırması Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi Pt/CNT katalizörü C₂H₆O₂ elektro-oksitlenmesinde aktivitesi 5 ve 7 kat sırasıyla C₂H₅OH ve CH₃OH daha iyi elektro-oksitlenme aktivitesi sergilemiştir.

4.2.2. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin CA ölçüm sonuçları

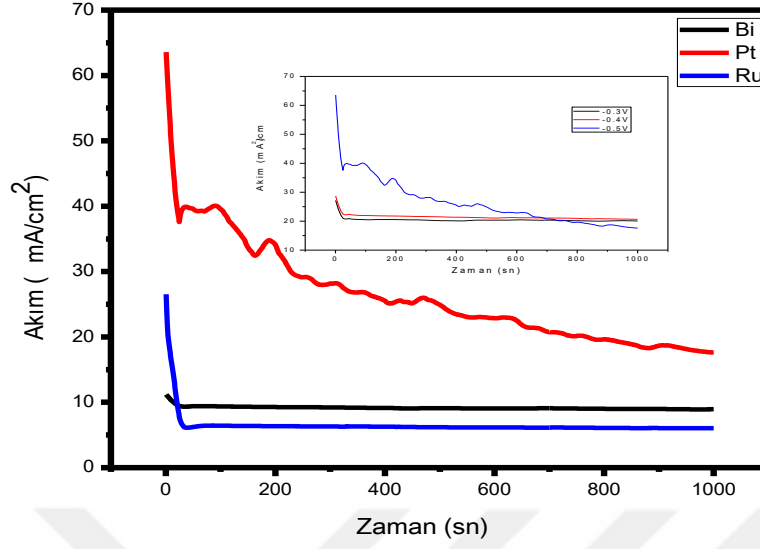
Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin stabilitesi ve kararlılığını belirlemek için kronoamperometrik ölçümler yapıldı. Bu katalizörler CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ çözeltileri içerisinde farklı voltlarda ölçümler yapıldı. Dönüşümlü voltametri sonuçlarında Pt/CNT katalizörü diğer katalizörlere göre daha iyi aktivite gösterdiği için bu katalizörü 3 farklı voltta ölçümleri alındı. En iyi voltlar -0,3 V CH₃OH, -0,5 V C₂H₅OH ve -0,5 V C₂H₆O₂ seçildikten sonra Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT karşılaştırılması Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 verilmiştir.



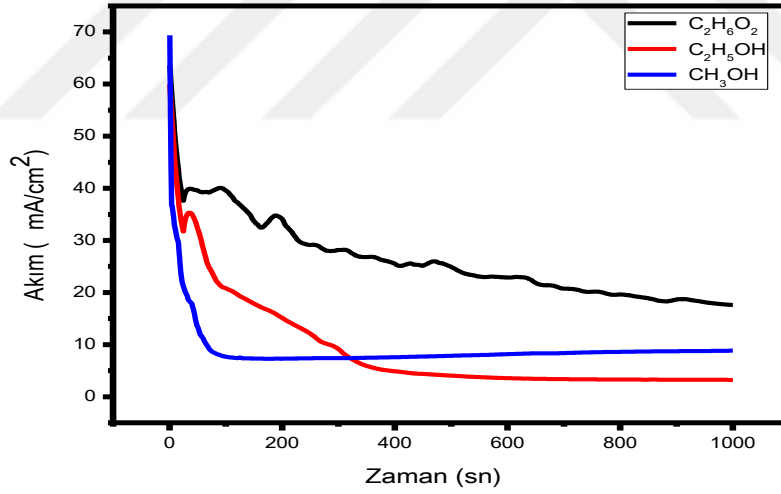
Şekil 4.6. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörün yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde -0.3V elde edilen CA ölçümleri.



Şekil 4.7. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörün yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH çözeltisinde -0.5V elde edilen CA ölçümleri.



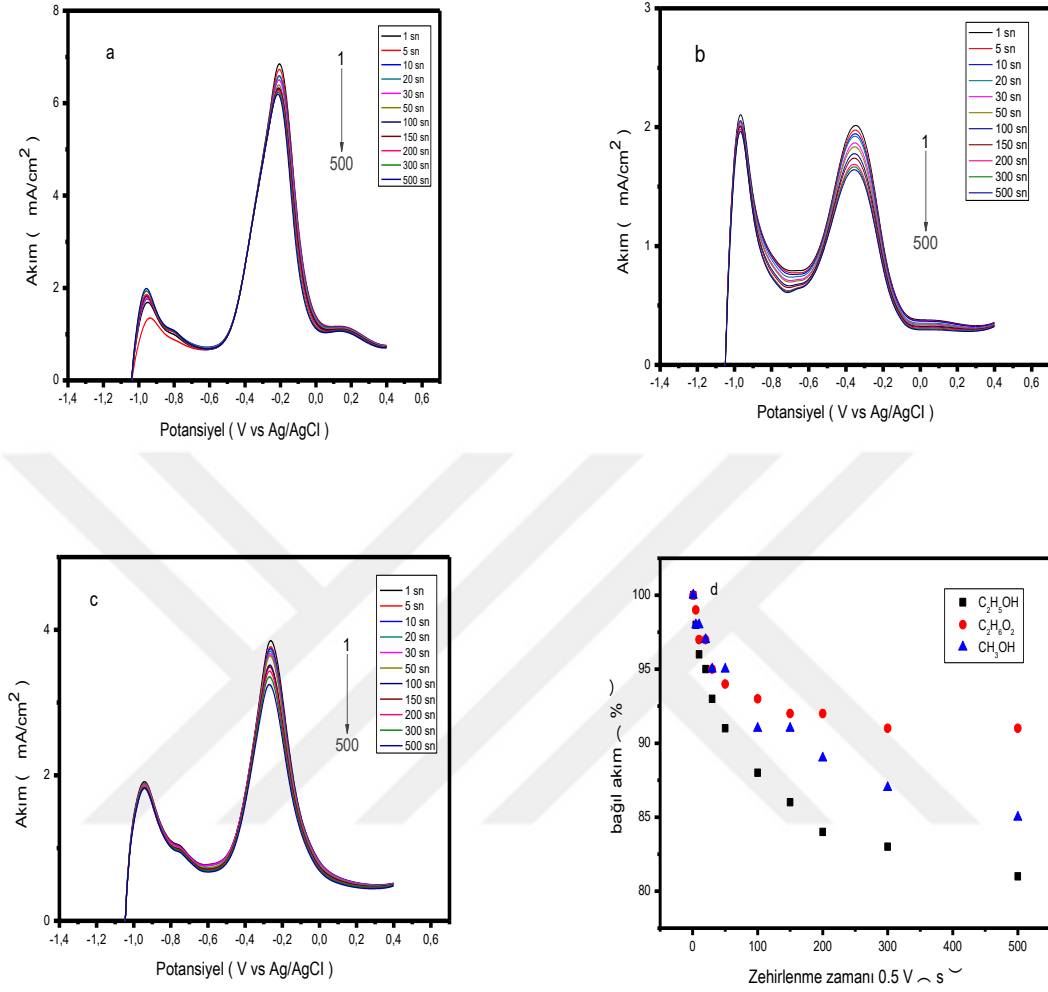
Şekil 4.8. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörün yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 1 M KOH + 1M C₂H₆O₂ çözeltisinde -0.5V elde edilen CA ölçümleri.



Şekil 4.9. Pt katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ çözeltisinde -0.5V elde edilen CA ölçümleri.

Pt/CNT katalizörü diğer katalizöre göre yüksek aktivite gösterdiği için C₂H₅OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ elektro-oksitlemesi için kronoamperometrik karşılaştırması Şekil 4.9'de gösterilmiştir. Şekil 4.9'de görüldüğü gibi Pt/CNT katalizörün dönüşümlü voltametri de olduğu gibi C₂H₆O₂ aktivitesi C₂H₅OH ve C₂H₅OH'e göre daha iyi aktivite sergilediği görülmektedir.

4.2.3. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin LSV sonuçları



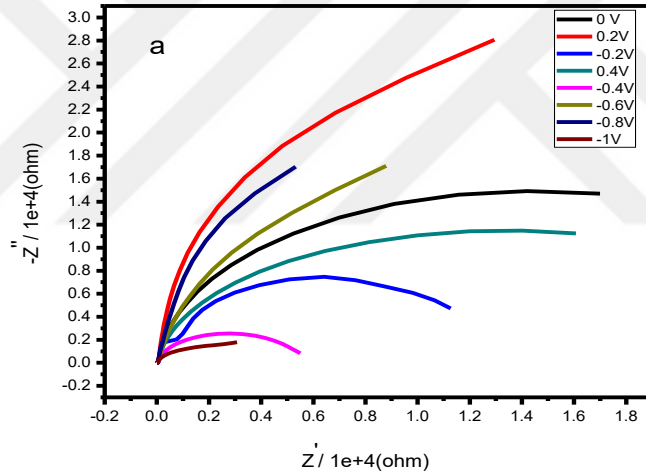
Şekil 4.10. Pt/CNT katalizörünün a) 1 M KOH+ 1 M CH₃OH, b) 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH, c) 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ içinde farklı sürelerde LSV grafikleri ve d) bağlı akım (%) ve CO zehirlenme süresi.

Pt/CNT katalizörü CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ çözeltileri içerisinde zehirlenme direnci, 50 mV.s⁻¹ tarama hızında LSV kullanılarak araştırıldı. Şekil 4.10, Pt/CNT a) 1 M KOH+ 1 M CH₃OH, b) 1 M KOH + 1 M C₂H₅OH, c) 1 M KOH + 1 M C₂H₆O₂ çözeltisi içinde 1-500 sn arasında ön koşullanma yapılarak LSV sonuçları elde edildi. Şekil 4.10 d) Pt/CNT katalizörün CH₃OH, C₂H₅OH ve C₂H₆O₂ çözelti içerisinde bağlı akımları verilmektedir.

Şekil 4.10d'de görüldüğü gibi 500 sn zehirlenmeden sonraki en iyi alkol elektro-oksidadasyonu $C_2H_6O_2$ sergilemiştir. LSV sonuçlarında görüldüğü gibi, Pt/CNT katalizörün kütle aktivitesi, artan ön koşul süresi ile azalmıştır.

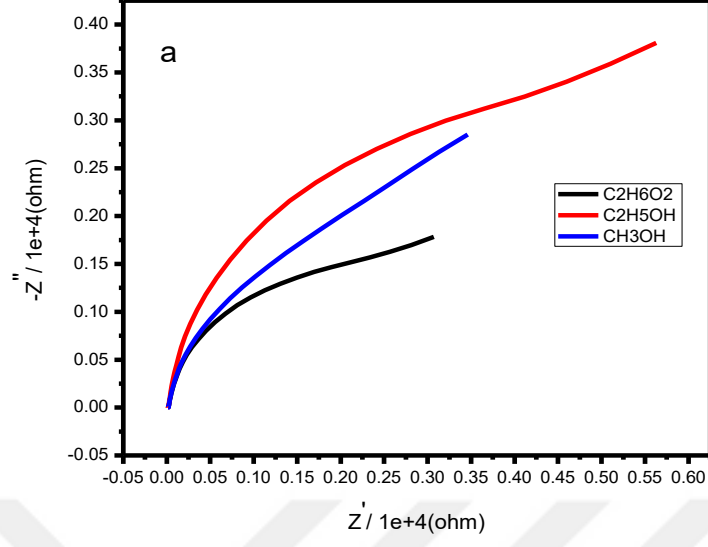
4.2.4. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin EIS sonuçları

EIS sonuçlarından elde edilen Nyquist eğrileri, alkol elektro-oksidadasyonuna karşı en iyi direnci belirlemek için kullanıldı. Pt/CNT katalizörü diğer katalizörlere göre daha iyi aktivite gösterdiği için ve $C_2H_6O_2$ elektro-oksidadasyonun da iyi aktivite sergilediği için bu katalizörü farklı voltlarda ölçümleri alındı (Şekil 4.11). En iyi volt (-1 V) belirledikten sonra CH_3OH , C_2H_5OH ve $C_2H_6O_2$ karşılaştırılması Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. Pt/CNT katalizörü modifiye edilen elektrotlar için 1 M KOH + 1 M $C_2H_6O_2$ çözeltisi içinde farklı voltlarda elde edilen Nyquist eğrileri.

Nyquist eğrilerinde yarım daire çapı azaldıkça, yük transfer direnci azalır ve böylece elektrokatalitik aktivite artar. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, Pt/CNT katalizörü en yüksek elektrokatalitik aktivite $C_2H_6O_2$ elektro-oksidadasyonun da göstermiştir. Elde edilen sonuçlar CV ve CA sonuçları ile de benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.12. Pt/CNT katalizörü modifiye edilen elektrotlar için 1 M KOH+ 1 M CH_3OH , 1 M KOH + 1 M C_2H_5OH , 1 M KOH + 1 M $C_2H_6O_2$ çözeltisi içinde -1 V elde edilen Nyquist eğrileri.



5. SONUÇ

Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin NaBH_4 indirgeme yöntemi ile CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektro-oksidasyonu için sentezlendi. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçlarında, Pt/CNT katalizörü diğer katalizöre göre daha yüksek BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğüne sahip olduğu görüldü. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin TEM ölçümlerinde, CNT gözenekleri içerisinde Pt, Bi ve Ru metal nanoparçacıkların topaklaşmalar ihmal edilirse homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlendi. Bu katalizörlerin alkol elektro-oksidasyonu CV, CA ve EIS ile analiz edildi. Pt/CNT, Bi/CNT ve Ru/CNT katalizörlerin CV, CA ve EIS ölçümlerinde, alınan bütün alkol elektro-oksidasyonlarında Pt/CNT katalizörü en iyi aktiviteye sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca Pt/CNT katalizörü $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve CH_3OH ölçümlerinde en iyi performansı $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 'de sergilediği belirlendi. Pt/CNT katalizörünün CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ çözeltileri içerisinde zehirlenme direnci, LSV kullanılarak araştırıldı ve bu katalizörün 500 sn zehirlenme süresi sonrası $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ elektro-oksidasyonun da en iyi dirence sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak bu tez kapsamında yapılan tüm deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre Pt/CNT katalizörün diğer 2 katalizöre göre $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ortamında daha aktif olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Adzic, R. 1998. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. *Electrocatalysis*, 197.
- Alonso-Vante, N., Malakhov, I. V., Nikitenko, S. G., Savinova, E. R., Kochubey, D. I. 2002. The structure analysis of the active centers of Ru-containing electrocatalysts for the oxygen reduction. An in situ EXAFS study. *Electrochimica Acta*, **47**(22-23): 3807-3814.
- Anderson, A. B., Roques, J., Mukerjee, S., Murthi, V. S., Markovic, N. M., Stamenkovic, V. 2005. Activation energies for oxygen reduction on platinum alloys: Theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(3): 1198-1203.
- Antoine, O., Bultel, Y., Durand, R., Ozil, P. 1998. Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects. *Electrochimica Acta*, **43**(24): 3681-3691.
- Arenz, M., Mayrhofer, K. J., Stamenkovic, V., Blizanac, B. B., Tomoyuki, T., Ross, P. N., Markovic, N. M. 2005. The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **127**(18): 6819-6829.
- Bashyam, R., Zelenay, P. 2011. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *In Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (pp. 247-250).
- Bevilacqua, M., Bianchini, C., Marchionni, A., Filippi, J., Lavacchi, A., Miller, H., Annen, S. P. 2012. Improvement in the efficiency of an OrganoMetallic Fuel Cell by tuning the molecular architecture of the anode electrocatalyst and the nature of the carbon support. *Energy & Environmental Science*, **5**(9): 8608-8620.
- Conway, B. E., Tilak, B. V. 2002. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochimica Acta*, **47**(22-23): 3571-3594.
- Daas, B., Ghosh, S. 2018. Catalytic ability of novel Pt/MCM-41 for fuel cells. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **15**: 987-996.
- Du, W., Su, D., Wang, Q., Frenkel, A. I., Teng, X. 2011. Promotional Effects of Bismuth on the Formation of Platinum-Bismuth Nanowires Network and the Electrocatalytic Activity toward Ethanol Oxidation. *Crystal Growth & Design*, **11**(2): 594-599.
- Eris, S., Daşdelen, Z., Sen, F. 2018. Enhanced electrocatalytic activity and stability of monodisperse Pt nanocomposites for direct methanol fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, **513**: 767-773.
- Frelink, T., Visscher, W., Van Veen, J. A. R. 1995. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **382**(1-2): 65-72.

- Guo, J., Chen, R., Zhu, F.-C., Sun, S.-G., Villullas, H. 2018. New understandings of ethanol oxidation reaction mechanism on Pd/C and Pd₂Ru/C catalysts in alkaline direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, **224**: 602–611.
- Hachkar, M., Napporn, T., Léger, J.-M., B.Beden, Lamy, C. 1996. An electrochemical quartz crystal microbalance investigation of the adsorption and oxidation of CO on a platinum electrode. *Electrochimica Acta*, **41**(17): 2721-2730.
- Hoogers, G. (Ed.). 2002. *Fuel Cell Technology Handbook*. United States of America CRC press.
- Jaksic, J., V. Krstajic, N., M. Vracar, L., G. Neophytides, S., Labou, D., Falaras, P., M.Jaksic, M. 2007. Spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports. *Electrochimica Acta*, **53**(2): s. 349-361.
- Jaksic, M. M., Schmickler, W., Botton, G. 2012. Advances in electrocatalysis. *Advances in Physical Chemistry*, **2012**.
- Kabbabi, A., Gloaguen, F., Andolfatto, F., Durand, R. 1994. Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **373**(1-2): 251-254.
- Kamarudin, M., Kamarudin, S., Masdar, M., Daud, W. 2013. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 9438-9453.
- Kinoshita, K. 1990. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, **137**(3): 845-848.
- Kıvrak, H., Demir, N. C., Şahin, Ö. 2013. Electrocatalytic properties of nanostructured multimetallic Pt-Sn-Cs/C AND Pt-M/C (M= Ag, Ca, Cd, Cs, Cu, Fe, Ir, Mg, Pd, Sn, Zr) direct ethanol fuel cell catalysts. *Selçuk University Journal of Engineering, Science Technology/Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **1**(2): 19-28.
- Kumar, V. S., Satyanarayana, M., Goud, K. Y., Gobi, K. V. 2018. Pd nanoparticles-embedded carbon nanotube interface for electrocatalytic oxidation of methanol toward DMFC applications. *Clean Techn Environ Policy*, **20**: 759–768.
- Laursen, A. B., Varela, A. S., Dionigi, F., Fanchiu, H., Miller, C., Trinhammer, O. L., Dahl, S. 2012. Electrochemical hydrogen evolution: Sabatier's principle and the volcano plot. *Journal of Chemical Education*, **89**(12): 1595-1599.
- Lavacchi, A., Miller, H., Vizza, F. 2013. *Nanotechnology in Electrocatalysis for Energy*. New York: Springer.20.
- Li, S., Xu, H., Yan, B., Zhang, K., Wang, J., Wang, C., Yang, P. 2017. Facile construction of satellite-like PtAu nanocrystals with dendritic shell as highly efficient electrocatalysts toward ethylene glycol oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **80**: 607–613.
- Liang, Z., Zhao, T., Xu, J., Zhu, L. 2009. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media. *Electrochimica Acta*, **54**(8): 2203-2208.
- Lima, R. d., Paganin, V., Iwasita, T., Vielstich, W. 2003. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. *Electrochimica Acta*, **49**: 85–91.

- Liu, Y., Li, S., Zhang, Y., Liu, W., Wang, J. 2018. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt-Pd nanoparticles supported on honeycomb-like porous carbons in alkaline media. *J Solid State Electrochem*, **22**: 817–824.
- Liu, Z., Shi, Q., Peng, F., Wang, H., Yu, H., Li, J., Wei, X. 2012. Enhanced methanol oxidation activity of Pt catalyst supported on the phosphorus-doped multiwalled carbon nanotubes in alkaline medium. *Catalysis Communications*, **22**: 34–38.
- Lucas, C. A., Markovic, N. M., Ross, P. N. 1999. structural effects induced by CO adsorption on Pt–bimetallic surfaces. *Surface Review and Letters*, **6**(05): 917–922.
- Lucas, C., Markovic, N., Grgur, B., Ross, P. 2000. Structural effects during CO adsorption on Pt–bimetallic surfaces: I. The Pt(100) electrode. *Surface Science*, **448**(2-3): 65-76.
- Lucas, C. A., Marković, N. M., Ross, P. N. 2000. Structural effects during CO adsorption on Pt-bimetallic surfaces. II. The Pt (111) electrode. *Surface Science*, **448**(2-3): 77-86.
- Maillard, F., Savinova, E. R., Stimming, U. 2007. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **599**(2): 221-232.
- Marinho, V. L., Pocrifka, L. A., Passos, R. R. 2018. Electrochemical study of PtRh/C and PtRhNi/C electrocatalysts for ethylene glycol oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **22**(5): 1517-1524.
- Maya-Cornejo, J., Carrera-Cerritos, R., Sebastian, D., Ledesma-García, J., Arriaga, L., Arico, A., Baglio, V. 2017. PtCu catalyst for the electro-oxidation of ethanol in an alkaline direct alcohol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 27919-27928.
- Ong, B., Kamarudin, S., Basri, S. 2017. Direct liquid fuel cells: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(15): 10142-10157.
- Park, S., Xie, Y., Weaver, M. J. 2002. Electrocatalytic pathways on carbon-supported platinum nanoparticles: comparison of particle-size-dependent rates of methanol, formic acid, and formaldehyde electrooxidation. *Langmuir*, **18**(15): 5792-5798.
- Sahin, O., Kivrak, H. 2013. A comparative study of electrochemical methods on Pt-Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 901-909.
- Sahin, O., Duzenli, D., Kivrak, H. 2016. An ethanol electrooxidation study on carbon supported Pt-Ru nanoparticles for direct ethanol fuel cells. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **38**: 628-634.
- Sheng, W., Gasteiger, H. A., Shao-Horn, Y. 2010. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, **157**(11): B1529-B1536.
- Sieben, J., Duarte, M., Mayer, C. 2008. Supported Pt and Pt–Ru catalysts prepared by potentiostatic electrodeposition for methanol electrooxidation. *J Appl Electrochem*, **38**: 483–490.
- Speder, J., Zana, A., Spanos, I., Kirkensgaard, J., Mortensen, K., Arenz, M. 2013. On the influence of the Pt to carbon ratio on the degradation of high surface area

- carbon supported PEM fuel cell electrocatalysts. *Electrochemistry Communications*, **34**: 153–156.
- Spiegel, C. 2007. *Designing and Building Fuel Cells*, **87**. New York: Mcgraw-hill.
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., Kivrak, H. 2018. Composition Dependent Activity of PdAgNi Alloy Catalysts for Formic Acid Electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**: 47-57.
- Wang, H., Yu, H., Li, Y., Yin, S., Xue, H., Li, X., Wang, L. 2018. Direct synthesis of bimetallic PtCo mesoporous nanospheres as efficient bifunctional electrocatalysts both oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction. *Nanotechnology*, **29**: 175403.
- Xu, Y., Shao, M. H., Mavrikakis, M., Adzic, R. R. 2009. *Recent Developments In The Electro catalysis of The O₂ Reduction Reaction*, Chap.9: 271-315. Wiley: Chichester, UK.
- Xu, H., Liu, C., Song, P., Wang, J., Gao, F., Zhang, Y., Du, Y. 2018. Ethylene Glycol Electrooxidation Based on Pentangle-Like PtCu Nanocatalysts. *Chemistry–An Asian Journal*, **13**(6): 626-630.
- Xu, C., kang Shen, P., Liu, Y. 2007. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *Journal of Power Sources*, **164**(2): 527-531.
- Yahikozawa, K., Fujii, Y., Matsuda, Y., Nishimura, K., Takasu, Y. 1991. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for oxidation of methanol and formic acid in aqueous solutions. *Electrochimica Acta*, **36**(5-6): 973-978.
- Yan, B., Xu, H., Zhang, K., Li, S., Wang, J., Shi, Y., Du, Y. 2018. Cu assisted synthesis of self-supported PdCu alloy nanowires with enhanced performances toward ethylene glycol electrooxidation. *Applied Surface Science*, **434**: 701–710.
- Yang, C., Wang, D., Hu, X., Dai, C., Zhang, L. 2008. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube (MWCNTs)-supported Pt-Ru catalyst for methanol electrooxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, **448**: 109–115.
- Zheng, Y., Qiao, J., Yuan, J., Shen, J., Wang, A.-j., Huang, S. 2018. Controllable synthesis of PtPd nanocubes on graphene as advanced catalysts for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 4902-4911.
- Zheng, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Ni, H., Sun, Y., Lou, Y., Lu, Y. 2018. Application of Pt-Co nanoparticles supported on CeO₂-C as electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Materials Letters*, **221**: 301–304.

ÖZ GEÇMİŞ

1992'de ŞAM/Merkez'de doğdu. 2009 yılında LYS ile ŞAM Üniversitesi Fen Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2014 yılında ŞAM Üniversitesi Fen Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü'den mezun oldu. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

