

**T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANALİTİK KİMYA BİLİM DALI**

**ELEKTROKİMYASAL HAZIRLANAN PLATİN NANOPARÇACIK
MODİFİYE METAL OKSİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI
VE KARAKTERİZASYONU: OKSİJEN VE FORMALDEHİTİN
ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

Mustafa Ali GÜNGÖR

**Danışman
Doç. Dr. Süleyman KOÇAK**



MANİSA-2020

**Mustafa Ali
GÜNGÖR**

**ELEKTROKİMYASAL HAZIRLANAN PLATİN NANOPARÇACIK MODİFİYE
METAL OKSİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU: 2020
OKSİJEN VE FORMALDEHİTİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**

TEZ ONAYI

Mustafa Ali GÜNGÖR tarafından hazırlanan "**ELEKTROKİMYASAL HAZIRLANAN PLATİN NANOPARÇACIK MODİFİYE METAL OKSİT ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU: OKSİJEN VE FORMALDEHİTİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞININ İNCELENMESİ**" adlı tez çalışması 11/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarıyla savunulmuştur.

Danışman **Doç. Dr. Süleyman KOÇAK**

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Doç. Dr. Nüket TİRTOM**

Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi **Dr. Öğr. Üyesi K. Volkan ÖZDOKUR**

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Mustafa Ali GÜNGÖR



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
TABLO DİZİNİ	VIII
TEŞEKKÜR.....	X
ÖZET.....	XI
ABSTRACT.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Yakıt Pili Teknolojisi	3
2.1.1. Yakıt Pili Çalışma Prensipleri.....	3
2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri	5
2.1.3. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları.....	7
2.1.4. Yakıt Pillerinin Önemi.....	9
2.2. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonu (ORR)	10
2.2.1. Oksijenin İndirgenme Mekanizmasının Kullanım Alanları	10
2.3. Formaldehit	11
2.3.1. Formaldehit Kullanım Alanları.....	11
2.4. Karbon Nanotüp (CNT).....	11
2.4.1. Karbon Nanotüp Çeşitleri	12
2.4.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri	14
2.4.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	15
2.5. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri	15
2.5.1. Rutenyum Oksitinin Genel Özellikleri	16
2.5.2. Tellür Oksitinin Genel Özellikleri	16
2.5.3. Mangan Oksitinin Genel Özellikleri.....	17
2.6. Elektrokatalitik Aktivite	18
2.7. Voltammetri.....	20
2.7.1. Çalışma Elektrodu	20
2.7.2. Referans Elektrotlar	21
2.7.3. Yardımcı(Karşı) Elektrot.....	21
2.7.4. Voltammetri Uyarma Sinyalleri	22
2.7.5. Elektrokimyasal Kütle Aktarım Yolları	22
2.7.6. Döngüsel Voltammetri.....	23
2.7.7. Doğrusal Taramalı Voltammetrisi (LSV).....	24
2.7.8. Diferansiyel Puls Voltammetrisi (DPV).....	24
2.7.9. Kronoamperometri (CA)	24
2.8. Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)	25
2.9. Literatür Taraması	25
2.10. Tezin Amacı	27
3. DENEYSEL KISIM.....	28
3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar	28
3.2. Karbon Nanotüplerin Hazırlanması.....	29
3.3. Yöntem	29
3.3.1. CNT/GC Elektrot Yüzeyinin Hazırlanması.....	29
3.3.2. Metal Çözeltilerinin Hazırlanması.....	29
3.3.2.1. RuCl ₃ Hazırlanması	29

3.3.2.2. TeO ₂ Hazırlanması.....	29
3.3.2.3. MnSO ₄ Hazırlanması	29
3.3.3. Metal oksitlerin (RuOx-TeOx ve TeOx-MnOx) Hazırlanması	30
3.3.4. Pt Nanoparçacık Modifikasyonu	30
3.4. Oksijenin İndirgenme Davranışı	31
3.5. Formaldehitin Elektrokimyasal Davranışı.....	31
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	32
4.1. Oksijenin İndirgenme Davranışının Modifiye Elektrotlarda İncelenmesi	32
4.2. Modifiye Elektrotların HRTEM Yüzey Karakterizasyonu	33
4.3. CNT Miktarı Optimizasyonu.....	35
4.4. pH Optimizasyonu.....	35
4.5. pH 2’de Farklı Asit Ortamları	38
4.6. Metal Derişiminin Mol Oranları Optimizasyonu.....	41
4.7. Metal Oksitlerin Pulsu ve Döngüsel Kaplı Karşılaştırılması	43
4.8. Metal Oksit Karışımlarının Pulsu Birikim Döngü Sayısı.....	44
4.9. Metal Oksitlerin PD Potansiyel Aralığı Optimizasyonu	45
4.10. Pt ⁴⁺ Derişim Çalışması	47
4.11. Pt Nanoparçacık Döngü Sayısı.....	49
4.12. Çözeltide Oksijen Doyurum Süresi	50
4.13. ORR Tarama Hızı.....	51
4.14. Amperometrik Kararlılık.....	58
4.15. ORR için Tafel Grafikleri.....	59
4.16. O ₂ Elektron Sayısı	61
4.17. Modifiye Elektrotlarda ORR Davranışı	63
4.18. Modifiye Elektrotlarda Formaldehitin Elektrokimyasal Davranışı.....	65
4.19. Formaldehit için NaOH Derişimi	66
4.20. Formaldehit Derişim Artışı	68
4.21. Formaldehit Optimum Elektrot Kıyaslaması	71
4.22. Formaldehit Amperometrik Kararlılık	73
4.23. Formaldehit Tarama Hızı	74
4.24. Formaldehit Tafel Eğrileri.....	80
4.25. Formaldehit Derişimi ve Kalibrasyon (LSV).....	83
4.26. Örnek Uygulama	86
4.26.1. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) ile Örnek Uygulama ve Geri Kazanım.....	86
5. SONUÇ ve YORUM	91
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
Au	Altın
C	Derişim (mM)
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Döngüsel Voltammetri
D	Difüzyon Katsayısı (cm^2/s)
DMF	Dimetil Form Amit
DPV	Diferansiyel Puls Voltammetrisi
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
F	Faraday sabiti, 96500 C
GCE	Camımsı Karbon Elektrot
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
i	Ölçülen faradaik akım
id	Difüzyon Akımı
LSV	Doğrusal Taramalı Voltammetri
MeOx	Karışık Değerlikli Metal Oksit
Mn	Mangan
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
n	Mol başına alınıp verilen elektron sayısı
ORR	Oksijenin İndirgenme Tepkimesi
Pa	Paskal, basınç birimi
PD	Pulslu Kaplama
Pt	Platin
PtNP	Platin Nanoparçacık
Ru	Rutenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
Te	Tellür
T	Sıcaklık
t	Zaman (s)
v	Tarama hızı (V/s)
ΔE	Puls genliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine değişik dönüşüm yolları [8]...	3
Şekil 2.2. Yakıt pilinin çalışma prensibi ve reaksiyonları [8].....	4
Şekil 2.3. Yakıt pilinin şematik görünümü [9]	4
Şekil 2.4. Yakıt pili çeşitleri [9].....	6
Şekil 2.5. Yakıt pili ve bazı diğer kaynakların 1000 kW'lık bir enerji eldesinde çevreye saldığı emisyon değerleri kıyaslaması [12, 13]	7
Şekil 2.6. Yakıt pilleri performansının diğer enerji dönüşüm sistemleriyle karşılaştırılması [12].....	8
Şekil 2.7. Oksijenin indirgenme reaksiyon mekanizmaları [17].....	10
Şekil 2.8. Karbonun allotropları, a) elmas, b) grafit, c) fulleren, d) karbon nanotüp [22]	12
Şekil 2.9. Grafen düzleminin kıvrılması ile karbon nanotüp oluşumu [25].....	12
Şekil 2.10. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp [25]	13
Şekil 2.11. Metal nanoparçacıkların maliyeti [49].....	18
Şekil 2.12. Volkan eğrisi [50]	19
Şekil 2.13. Üçlü elektrot sistemi (Deneysel sistem) [51].....	20
Şekil 2.14. Voltammetride kullanılan uyarma sinyalleri [25].....	22
Şekil 2.15. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım yolları [55, 56].....	23
Şekil 2.16. Döngüsel voltammetride potansiyelin zamanla değişim grafiği ve voltammogram [57].....	23
Şekil 2.17. Diferansiyel puls voltammetrisi [58]	24
Şekil 2.18. TEM çalışma prensibi [60]	25
Şekil 3.1. RuOx-TeOx/CNT/GCE ve TeOx-MnOx/CNT/GCE yüzeylerinin hazırlanması, A) zamanla puls potansiyel değişimi, B) zamanla akım değişimi	30
Şekil 3.2. 1mM H ₂ PtCl ₆ çözeltisinin elektrot yüzeylerine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması.....	31
Şekil 4.1. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotun HRTEM görüntüleri	33
Şekil 4.2. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotun HRTEM görüntüleri.....	34
Şekil 4.3. RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrot için farklı CNT miktarlarının O ₂ pik akımına etkisi	35
Şekil 4.4. a) PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ indirgenmesine farklı pH'daki döngüsel voltammogram, b) I-pH grafiği, c) E-pH grafiği.	36
Şekil 4.5. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ indirgenmesine farklı pH'daki döngüsel voltammogram, b) I-pH grafiği, c) E-pH grafiği.	37
Şekil 4.6. a) pH 2 HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ ortamındaki PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE'de O ₂ indirgenmesinin döngüsel voltammogramı, b) Asit türü-akım, c) Asit türü- Potansiyel.....	39
Şekil 4.7. a) pH 2 HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ ortamındaki PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE'de O ₂ indirgenmesinin döngüsel voltammogramı, b) Asit türü-akım, c) Asit türü- Potansiyel.....	40
Şekil 4.8. a) Sabit 15 döngü Pt döngü sayısında çeşitli Te:Mn mol oranında elde edilmiş PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotlarda O ₂ indirgenme voltammogramı, b) O ₂ Akım-(Te:Mn) mol oranı.	41
Şekil 4.9. a) Sabit 15 döngü Pt döngü sayısında çeşitli Ru:Te mol oranında elde edilmiş PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotlarda O ₂ indirgenme voltammogramı, b) O ₂ Akım-(Ru:Te) mol oranı.....	42

Şekil 4.10. Pulslu birikim(PD) ve döngüsel voltammetri (CV) ile kaplanmış elektrotlarda O ₂ nin davranışının kıyaslaması a) TeOx-MnOx/CNT/GCE, b) RuOx-TeOx/CNT/GCE	43
Şekil 4.11. a) Farklı PD kaplama döngü sayısında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği....	44
Şekil 4.12. a) Farklı PD kaplama döngü sayısında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği	45
Şekil 4.13. a) Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği.....	46
Şekil 4.14. a) Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği	46
Şekil 4.15. a) Farklı Pt ⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Pt ⁴⁺ Derişim grafiği	47
Şekil 4.16. a) Farklı Pt ⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotun elektrotta O ₂ 'nin CV davranışı b) I-Pt ⁴⁺ Derişim grafiği	48
Şekil 4.17. a) Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotun I-Pt döngü sayısı grafiği, b) E-Pt döngü sayısı grafiği	49
Şekil 4.18. a) Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotun I-Pt döngü sayısı grafiği, b) E-Pt döngü sayısı grafiği	50
Şekil 4.19. Oksijen doyurum süresinin optimizasyonu a) PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE b) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE.....	51
Şekil 4.20. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	52
Şekil 4.21. RuOx-TeOx/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	53
Şekil 4.22. PtNP/RuOx-TeOx/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	54
Şekil 4.23. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	55
Şekil 4.24. TeOx-MnOx/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	56
Şekil 4.25. PtNP/TeOx-MnOx/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v ^{1/2} grafiği	57
Şekil 4.26. pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin GCE ve modifiye elektrotlardaki kronoamperogramları (TeOx-MnOx).....	58
Şekil 4.27. pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin GCE ve modifiye elektrotlarda kronoamperogramları (RuOx-TeOx).....	59
Şekil 4.28. a) modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinin voltamogramları, b) Elektrotların Tafel grafikleri (Te-Mn)	60
Şekil 4.29. a) modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinin voltamogramları, b) Elektrotların Tafel grafikleri (Ru-Te)	60

Şekil 4.30. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun $t^{-1/2}$ -J grafiği.....	62
Şekil 4.31. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodun $t^{-1/2}$ -J grafiği.....	62
Şekil 4.32. Modifiye elektrotların oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışları (TeOx-MnOx).....	63
Şekil 4.33. Modifiye elektrotların oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışları (RuOx-TeOx).....	64
Şekil 4.34. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki Formaldehitin döngüsel voltammogramı	66
Şekil 4.35. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki Formaldehitin döngüsel voltammogramı	67
Şekil 4.36. a) PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodunun derişim artışı voltammogramı, b) Derişim-Akım grafiği.....	68
Şekil 4.37. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodunun derişim artışı voltammogramı, b) derişim-akım grafiği.....	70
Şekil 4.38. 0.01 M Formaldehitin GCE ve TeOx-MnOx modifiye elektrotlarda döngüsel voltammogramı	71
Şekil 4.39. GCE ve RuOx-TeOx modifiye elektrotların 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri voltammogramlar	72
Şekil 4.40. 0,1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin yalın ve TeOx-MnOx modifiye elektrotlarda kronoamperomogramları	73
Şekil 4.41. 0,1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin yalın ve RuOx-TeOx modifiye elektrotlarda kronoamperomogramları	74
Şekil 4.42. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	75
Şekil 4.43. RuOx-TeOx/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	76
Şekil 4.44. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	77
Şekil 4.45. TeOx-MnOx/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	78
Şekil 4.46. CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	79
Şekil 4.47. Yalın (GCE) elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) $I-v^{1/2}$ grafiği.	80
Şekil 4.48. a) 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesinin voltammogramları (5 mV/s), b) TeOx-MnOx modifiye elektrotların Tafel grafikleri.....	81
Şekil 4.49. a) 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesinin voltammogramları (5 mV/s), b) RuOx-TeOx modifiye elektrotların Tafel grafikleri.....	82
Şekil 4.50. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE’de formaldehitin LSV’si (formaldehit:1, 10, 20, 100, 200, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 μ M), b) Kalibrasyon grafiği.....	84
Şekil 4.51. a) PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE’de formaldehitin LSV’si (formaldehit:100, 200, 400, 600, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 μ M), b) Kalibrasyon grafiği	85

Şekil 4.52. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0.012, 0.018, 0.024, 0.030 M) formaldehitin voltammogramları, b) Standart katma grafiği	87
Şekil 4.53. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0.018, 0.030, 0.036, 0.042 M) formaldehitin voltammogramları, b) Standart katma grafiği	88
Şekil 4.54. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/RuO-TeO _x /CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0.024, 0.042, 0.048, 0.054 M) formaldehitin voltammogramları, b) standart katma grafiği	89
Şekil 4.55. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/RuO-TeO _x /CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0,012, 0,024, 0,03, 0.036 M) formaldehitin voltammogramları, b) standart katma grafiği.....	90



TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Yakıt pillerinin karşılaştırılması ve bazı özellikleri.....	6
Tablo 2.2. Çoklu ve tekli karbon nanotüp arasındaki farklılıklar [28].....	13
Tablo 2.3. Karbon nanotüpün özellikleri ve grafit ile karşılaştırılması.....	14
Tablo 2.4. Literatür taraması anot ve katot için çeşitli materyaller geliştirilmesi.....	26
Tablo 4.1. O ₂ 'nin farklı pH değerlerindeki potansiyel ve akımları.....	38
Tablo 4.2. pH 2 asit türleri potansiyel ve akımları.....	41
Tablo 4.3. PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrot için Te:Mn mol oranında elde edilen elektrotlardaki O ₂ 'nin pik potansiyel ve akım değerleri.....	42
Tablo 4.4. PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrot için Ru:Te mol oranında elde edilen elektrotlardaki O ₂ 'nin pik potansiyel ve akım değerleri.....	43
Tablo 4.5. TeO _x -MnO _x /CNT/GCE ve RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrotları için pulslu ve döngüsel kaplanan elektrotlarda O ₂ 'nin akım ve potansiyel değerleri.....	44
Tablo 4.6. PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodun metal kaplama döngülerine O ₂ için akım ve potansiyel değerleri.....	44
Tablo 4.7. PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrodun metal kaplama döngülerine O ₂ için akım ve potansiyel değerleri.....	45
Tablo 4.8. Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodun O ₂ için akım ve potansiyel değerleri.....	46
Tablo 4.9. Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodun O ₂ için akım ve potansiyel değerleri.....	47
Tablo 4.10. Farklı Pt ⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT /GCE elektrodun oksijene verdiği akım ve potansiyel değerleri.....	47
Tablo 4.11. Farklı Pt ⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrodun oksijene verdiği akım ve potansiyel değerleri.....	48
Tablo 4.12. Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodunun oksijenin pik akım ve potansiyel değerleri.....	49
Tablo 4.13. Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrodunun oksijenin pik akım ve potansiyel değerleri.....	50
Tablo 4.14. Elektrotların oksijen doyurum sürelerindeki akımları.....	51
Tablo 4.15. Modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinde elde edilen tafel doğru denklemleri ve R ² değerleri(Te-Mn) ..	60
Tablo 4.16. Modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinde elde edilen tafel doğru denklemleri ve R ² değerleri(Ru-Te) ...	61
Tablo 4.17. Modifiye elektrotların ORR'ye verdiği pik ve potansiyel değerleri (TeO _x -MnO _x)	63
Tablo 4.18. Modifiye elektrotların ORR'ye verdiği pik ve potansiyel değerleri (RuO _x -TeO _x)	64
Tablo 4.19. PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki akım ve potansiyel değerleri.....	67
Tablo 4.20. PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki akım ve potansiyel değerleri.....	67
Tablo 4.21. PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE elektrodunun farklı formaldehit derişiminde akım ve potansiyel değerleri.....	69
Tablo 4.22. PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE elektrodunun farklı formaldehit derişiminde akım ve potansiyel değerleri.....	71

Tablo 4.23. TeOx-MnOx modifiye elektrotların 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri akım ve potansiyel değerleri	72
Tablo 4.24. RuOx-TeOx modifiye elektrotların 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri akım ve potansiyel değerleri	73
Tablo 4.25. TeOx-MnOx modifiye elektrotların 5 mV/s tarama hızında Tafel eğrilerinin kalibrasyon denklemleri ve R ² değerleri.....	82
Tablo 4.26. RuOx-TeOx modifiye elektrotların 5 mV/s tarama hızında Tafel eğrilerinin kalibrasyon denklemleri ve R ² değerleri.....	83
Tablo 4.27. Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeOx-MnOx/CNT/ GCE de % geri kazanım değerleri (n=3).....	88
Tablo 4.28. Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/RuOx-TeOx/CNT/ GCE de % geri kazanım değerleri (n=3).....	90



TEŞEKKÜR

Değerli bilgilerini benimle paylaşan, bana zamanını ayırıp her türlü yardımda bulunan, gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağım sayın hocam Doç.Dr. Süleyman KOÇAK'a

Benim buralara gelmemde çok büyük emek sahibi olan, hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve Atatürk ilke ve inkılaplarına bağlı bir insan yetiştiren annem Hediye GÜNGÖR ve babam Yakup GÜNGÖR'e

Çalışmamın önemini artıran ve değerine değer katan 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Bursunda "*Hidrojen ve Yakıt Pilleri*" Alanında destekleyen TÜBİTAK BİDEB'e teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa Ali GÜNGÖR
Manisa, 2020

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Elektrokimyasal Hazırlanan Platin Nanoparçacık Modifiye Metal Oksit Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu: Oksijen ve Formaldehitin Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi

Mustafa Ali GÜNGÖR

**Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Süleyman KOÇAK

Son yıllarda enerjiye olan talep hızla artmaktadır. Bu talebi karşılayacak alternatif enerji kaynaklarından biri olan yakıt pilleri, çevre dostu, yüksek verimliliği, sürdürülebilir olması nedeniyle tercih edilmektedir. Yakıt pillerinde katotda oksijenin indirgenme tepkimesi ve anotta formaldehidin yükseltgenmesi ile enerji üretilebilir, bu konuda karbon nanotüpler, metal nanoparçacıklar ve bunların metal-metaloksit kompozitlerinin kullanımı yaygın olarak araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, nanoyapılı tellür, mangan ve rutenyum oksit karışımı (RuO_x - TeO_x , TeO_x - MnO_x) filmler, karbon nanotüp (CNT) üzerine pulslu birikim (PD) tekniği ile biriktirilmiş ve sonra bu yüzeye Pt nanoparçacık modifiye edilmiştir. Modifiye elektrotlar, Döngüsel Voltammetri (CV), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskop (HRTEM) ile karakterize edildi. Katot reaksiyonu için oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi, anot reaksiyonu için formaldehitin elektrokimyasal yükseltgenmesi voltammetri ile incelendi.

Deneysel çalışmalarda, fosfat ortam pH'ı (2-12), asit türleri, metal oksit karışım mol oranı, pulslu biriktirme potansiyeli, Pt^{4+} derişimi ve döngü sayısı, O_2 doyurum süresi, tarama hızı, kronoamperometri, O_2 elektron sayısı vb. parametreler optimize edildi. $PtNP/RuO_x$ - TeO_x /CNT/GCE ve $PtNP/MnO_x$ - TeO_x /CNT/GCE elektrotlarda oksijenin indirgenmesi pH 2 $HClO_4$ asit, formaldehitin yükseltgenmesi için 0,1 M NaOH seçildi. Kalibrasyon grafiklerinden $PtNP/RuO_x$ - TeO_x /CNT/GCE için çalışma aralığı 1-50000 μM olarak bulundu ve Belirtme alt sınırı (LOD) 0.5 μM olarak hesaplandı. $PtNP/TeO_x$ - MnO_x /CNT/GCE için çalışma aralığı 100-60000 μM bulundu ve Belirtme alt sınır (LOD) 50 μM olarak hesaplandı.

Gerçek örnek analizi için Gediz Nehri örneğindeki formaldehit tayini $PtNP/RuO_x$ - TeO_x /CNT/GCE ve $PtNP/TeO_x$ - MnO_x /CNT/GCE elektrotlarda test edildi. Formaldehitin geri kazanım aralığı % 99 ile % 101 arasında bulundu.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, rutenyum-tellür oksit, tellür-mangan oksit, Pt nanoparçacık, formaldehit, ORR, yakıt pili, sensör.

2020, 100 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Electrochemical Preparation and Characterization of Platinum Nanoparticle Modified Metal Oxide Electrodes: Investigation of Electrochemical Behavior Oxygen and Formaldehyde

Mustafa Ali GÜNGÖR

**Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KOÇAK

The demand for energy has been increasing rapidly in recent years. Fuel cells, which are one of the alternative energy sources to meet this demand, are preferred because of their environmental friendliness, high efficiency and sustainability. Fuel cells can produce energy by reducing oxygen at the cathode and oxidizing formaldehyde at the anode. The use of carbon nanotubes, metal nanoparticles and metal-metaloxide composites for the modification of electrodes has been widely researched in recent years.

In this study, nanostructured tellurium, manganese and ruthenium oxide mixture (RuO_x-TeO_x, TeO_x-MnO_x) binary films were deposited on the carbon nanotube (CNT) by pulsed deposition (PD) technique and then Pt nanoparticles were modified on this surface. Modified electrodes were characterized by Cyclic Voltammetry (CV), High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM). Electrochemical reduction of oxygen for cathode reaction, electrochemical oxidation of formaldehyde for anode reaction were investigated by voltammetry.

In experimental studies, phosphate buffer pH (2-12), acid types, metal oxide mole ratio, pulse potential, Pt⁴⁺ concentration and number of cycles, O₂ saturation time, scan rate, chronoamperometry, O₂ electron number etc. parameters are optimized. At the PtNPs/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE and PtNPs/MnO_x-TeO_x/CNT/GCE electrodes, was chosen as pH 2 HClO₄ acid for ORR, 0.1 M NaOH for formaldehyde. The working range for PtNPs/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE was found as 1-50000 µM and Limit of detection (LOD) was calculated as 0.5 µM. The working range for the PtNPs/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE was 100-60000 µM and LOD was calculated 50 µM.

For real sample analysis, the determination of formaldehyde in Gediz River was tested on PtNPs/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE and PtNPs/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE. The recovery of formaldehyde was between 99% and 101%.

Keywords: Carbon nanotubes, ruthenium-tellurium oxide, tellurium-manganese oxide, Pt nanoparticles, ORR, formaldehyde, fuel cell, sensor.

2020, 100 pages

1.GİRİŞ

Son yıllarda enerjiye olan talebin artması, fosil yakıtlarının tükenmesi ve çevre kirliliği yaratması nedeniyle araştırmacılar yenilenebilir enerji sistemlerine yönelmiştir. Düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimli sistemlerin geliştirilmesiyle; yakıt pilleri, güneş pilleri süper kondansatörler, sensör gibi alanlarda yeni araştırmalar yürütölmektedir. Daha az emisyonu sahip, ekonomik, sürdürülebilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarından biri yakıt pilleridir [1].

Oksijenin indirgenme reaksiyonları canlıların yaşamsal süreçlerinde ve enerji dönüşümlerinde yüksek önem arz etmektedir. Bu yüzden oksijenin indirgenmesi yakıt hücreleri için çok önemlidir. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta oksijen 4 elektron vererek suya dönüşür. İkinci basamakta oksijen 2 elektron vererek önce hidrojen peroksite ve sonra tekrardan 2 elektron vererek suya dönüşür. Oksijenin indirgenme tepkimesi asidik ortamda kademeli olarak indirgenmektedir [2].

Metanolün yükseltgenmesiyle formaldehit elde edilir. Formaldehit sağlık açısından oldukça tehlikeli, renksiz, keskin kokulu, zehirli bir gazdır [3]. Formaldehitin elektrokimyasal yükseltgenmesi çift fonksiyonlu olarak yürür. Yakıt pillerinde anodik bölgede yakıt olarak kullanılabilir [4].

Karbon nanotüpler (CNT'ler), küçük boyutlarda geniş yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik, kimyasal stabilite ve önemli mekanik mukavemet gibi özelliklere sahip karbon nanoyapı malzemelerinin bir türüdür [5].

Geçiş metal oksitleri, bol kaynakları ve düşük maliyetleri nedeniyle çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Katalitik elektrot yüzeylerinin geliştirilmesi için kullanılan birkaç malzemedenden biri geçiş metal oksitleridir [4]. Rutenyum, mangan ve tellür oksitler yüksek kapasitans, elektronik ve katalitik özellikleri nedeniyle kompozit elektrotlarda kullanılabilirler. Bu metal oksitlerle karışık valent metal oksit yapıldığında daha iyi bir katalitik aktivite elde edilebilmektedir [4,6,7].

Bu tez projesinde camımsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine karbonnanotüp (CNT) modifiye edildi. Bu yüzeye metal oksitler (RuO_x-TeO_x, TeO_x-MnO_x) elektrokimyasal tekniklerden voltammetri kullanılarak pulslu biriktirildi. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve TeO_x-MnO_x/CNT/GCE yüzeylerine döngüsel voltammetri (CV) tekniğiyle platin nanopartiküller (PtNPs) kaplandı. Bu yüzeylerde (PtNPs/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE, PtNPs/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE) katodik bölgede oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışı incelendi. Ardından geliştirilen bu elektrodun katalitik etkinliği yakıt pillerine aday bir yakıt olan formaldehitin yükseltgenme tepkimesinde incelendi. Ayrıca modifiye yüzeyler geçirimli elektron mikroskop (TEM) kullanılarak karakterize edildi. Böylece elektrot yüzeyinde ilk defa metal nanoparçacık ve metal oksit karışımları birlikte sentezlenerek ORR'ye olan elektrokatalitik etkisi araştırıldı.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Pili Teknolojisi

Yakıt pilleri 1839 da keşfedilmiştir. 1930'lu yıllara kadar araştırma geliştirme çalışmaları sürmüştür. 1950'li yıllarda NASA'nın uzay çalışmalarında yakıt pillerini kullanmasıyla çok ilgi görmeye başlamıştır. Günümüzde de temiz bir enerji kaynağı olduğu için araştırma geliştirme çabaları devam etmektedir.

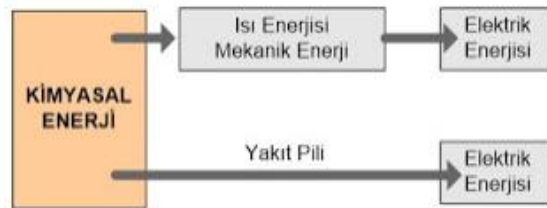
1839 yılında Grove, elektrolizin tersi bir işlemle elektrik üretilebileceğini inceleyerek ilk yakıt pili gaz bataryasını icat etti. 1959 yılında Bacon elektrikli testereyi ve kaynak makinesini çalıştıran yakıt pili yığını yaptı.

1950-1960 yılların da NASA'nın uzay araçlarında yakıt pillerini kullanmasıyla polimer elektrolit yakıt pillerinin (PEM) araştırılma geliştirilmesine başlandı. 1960 yılında Gemini uzay mekiğinde General Electric (GE) şirketi tarafından geliştirilen Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEM) kullanıldı. PEM yakıt pilleri nafion zarının geliştirilmesiyle yeni bir döneme girmiştir.

Son yıllarda yakıt pilleri; traktör, arabalar, tren, denizaltı, uçak, güç santralleri, elektronik cihazlar vb. sektörlerde kullanılmakta ve araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

2.1.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi

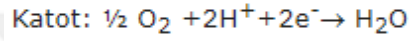
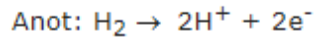
Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren alternatif enerji kaynaklarından biridir. Bu olay sırasında hiçbir enerji dönüşümüne gerek duyulmaz.



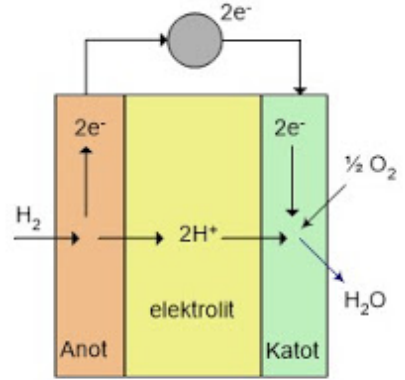
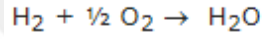
Şekil 2.1. Kimyasal enerjinin elektrik enerjisine değişik dönüşüm yolları [8]

Bir yakıt pili, anot ve katottan oluşmaktadır. Anot için hidrojen gerekmektedir. Katotta ise oksijen beslemesi gerekir. Anot ve katot arasındaki bağlantı iyon iletici elektrolitlerle sağlanmaktadır. Yakıt pillerinde elektrik akımı elektronlarla sağlanır. Enerji dönüşümü hava ve yakıt (H) sağlandıkça sürekli devam eder.

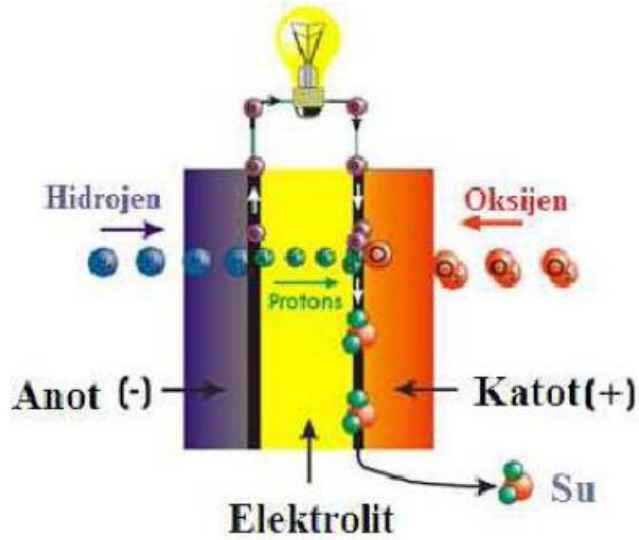
Reaksiyonlar:



Toplam reaksiyon:



Şekil 2.2. Yakıt pilinin çalışma prensibi ve reaksiyonları [8]



Şekil 2.3. Yakıt pilinin şematik görünümü [9]

2.1.2. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pillerini üç ayrı şekilde sınıflandırabiliriz. Bunlar; çalışma sıcaklığı, kullanılan elektrolit çeşidi ve kullanılan hidrojenin elde edilme şeklidir.

A) Çalışma sıcaklığına göre yakıt pilleri;

- a) Düşük çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (25-100 °C)
- b) Orta çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (100-500 °C)
- c) Yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (500-1000 °C)
- d) Çok yüksek çalışma sıcaklığında çalışan yakıt pilleri (1000 °C üzeri)

B) Kullanılan elektrolit çeşidine göre yakıt pilleri;

- a) Sıvı elektrolitler
- b) Erimiş elektrolitler
- c) Katı elektrolitler

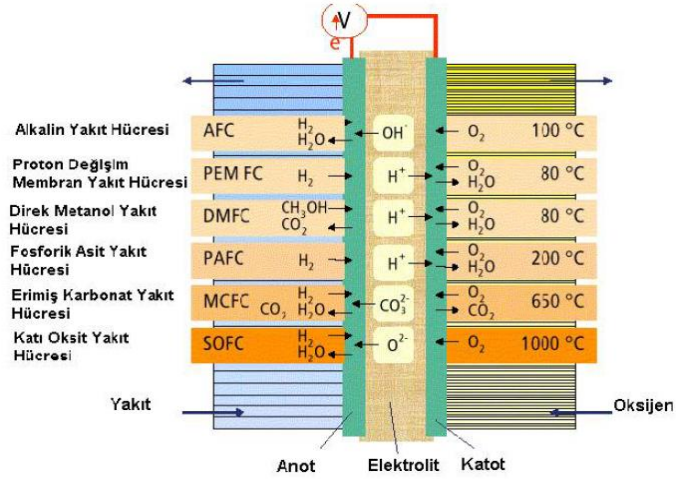
C) Kullanılan hidrojenin elde edilme şekline göre yakıt pilleri;

- a) Direkt sağlanan hidrojeni kullanan yakıt pilleri
- b-i) Dolaylı olarak hidrojen sağlanan yakıt pilleri**

b-ii) Reformer yoluyla elde edilen hidrojeni kullanan yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilirler [10].

Ancak uygulamada en çok kullanılan yakıt pilleri şunlardır:

- Alkalin Yakıt Pili
- Fosforik Asit Yakıt Pili
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili
- Katı Oksit Yakıt Pili
- Direk Metanol Yakıt Pili
- Proton Değişim Membran Yakıt Pili [11]



Şekil 2.4. Yakıt pili çeşitleri [9]

Tablo 2.1. Yakıt pillerinin karşılaştırılması ve bazı özellikleri [12]

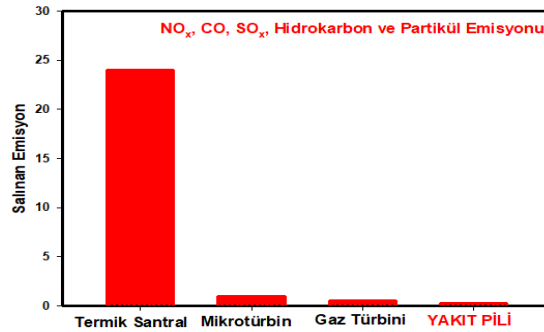
	PEMYP	DMYP	FAYP	EKYP	KOYP	AYP
Elektrolit	İyon değişim membran	İyon değişim membran	Konsantre H_3PO_4 çözeltisi	Alkali karbonat karışımı	İtiryum kararlı zirkonyum	KOH çözeltisi
Çalışma sıcaklığı, °C	70-100	80-90	200-220	600-650	650-1000	80-90
İyon	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}	OH^-
Elektrolit yapısı	Katı	Katı	İmmobilize sıvı	İmmobilize sıvı	Katı	Sıvı
Pil donanımı	Karbon yada metal bazlı	Karbon yada metal bazlı	Grafit bazlı	Paslanmaz çelik	Seramik	Karbon yada metal bazlı
Katalizör	A:Pt, K:Pt	A:Pt-Rb, K:Pt	A:Pt, K:Pt	A:Ni/CrO, K:NiO	A:Ni/YSZ, K:SrLaMn	A:Ni/Pt, K:Pt/NiO
Kojenerasyon ısı	Düşük kalite	Düşük kalite	Düşük kalite	Yüksek	Yüksek	---
Elektrik verimi, %	40-50	30-40	40-45	50-60	50-60	55-60
Güç yoğunluğu, mW/cm^2	380-1350	100-600	80-190	10-150	15-500	70-810
Yakıt kaynağı	Hidrojen yada yakıt dönüştürücü	Metanol	Hidrojen yada yakıt dönüştürücü	Seçilmiş bir yakıt yada yakıt dönüştürücü	Bütün yakıtlar, direk beslenme	Hidrojen
Yakıt ıslahı	Pil dışı		Pil dışı	Pil içi	Pil içi	Pil dışı
Anot gazı	Hidrojen		Hidrojen	Hidrojen, metan	Hidrojen, metan	Hidrojen
Katot gazı	Saf oksijen veya hava		Havadan oksijen	Havadan oksijen	Havadan oksijen	Saf oksijen

Uygulama	Askeri sistemler, ulaşım araçları	Taşınabilir cihazlar	Güç üretim tesisleri	Güç üretim tesisleri	Küçük ve büyük güç üretim tesisleri	Uzay çalışmaları, ulaşım araçları
Avantaj	Düşük sıcaklık, ulaşımda hemen çalıştırma imkanı, yüksek verim, kompleks ısı değiştirici gerekmesi	Yakıt dönüştürücü gerekmez, daha az karmaşık, daha hafif, dönüştürücü maliyeti daha ucuz	Düşük sıcaklıkta çalışma ve hemen çalıştırma imkanı	CO'e duyarlı değil, en çok geliştirilen tür, gaz türbiniyle birlikte kullanım	Isı enerjisi kaynağı, yüksek verim, ve düşük ağırlık, CO'e duyarlı değil	Yüksek verim, anot ve katotta platine gerek yok
Dezavantaj	Isı enerji kaynağı olarak kullanılmaz	Membrandan yakıt geçiş ve düşük performans	CO'e duyarlı ve H ₂ S ppm seviyesinde olmak	Güç üretim tesisleri MW lar düzeyinde	Üretim uzun, devreye alma uzun ve çok ince seramik elektrolit üretimi	Yakıt olarak saf hidrojen ve oksijen kullanımı

2.1.3. Yakıt Pillerinin Avantaj ve Dezavantajları

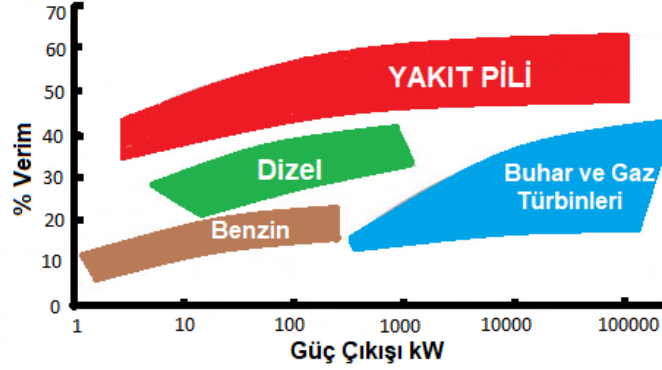
Yakıt pilleri enerji sektöründe çoğu avantajlarından dolayı önemli bir pay sahibi olabilir.

Düşük Emisyon: Günlük hayatta kullanılabilen yakıt pilleri, zararlı gaz salınımını çok az yaptığı için çevreci alternatif enerji kaynaklarından biridir. Çevre kirliliğini minimum seviyelere indiren, enerji veriminin yüksek olduğu, temiz ve sürdürülebilir enerji sağlayan yakıt pili teknolojisine son yıllarda ilgi artmıştır.



Şekil 2.5. Yakıt pili ve bazı diğer kaynakların 1000 kW'lık bir enerji eldesinde çevreye saldırdığı emisyon değerleri kıyaslaması [12, 13]

Yüksek Verim: Yakıt pilleri enerjiyi elektrokimyasal yöntemle elde ettiği için verim yüksektir. Yakıt pillerinde verim diğer yakıtlı motorlara göre iki kat yüksektir.



Şekil 2.6. Yakıt pilleri performansının diğer enerji dönüşüm sistemleriyle karşılaştırılması [12]

Güvenilirlik ve Güçlü Enerji: Yakıt pilleri kesintisiz ve temiz enerji sağlar. Buda elektrik ve güç kesintilerinden etkilenmemesine neden olur. Bu yüzden çevreci ve yüksek kalitede enerji üretirler.

Yakıt Esnekliği: Yakıt pilleri genellikle yakıt olarak hidrojeni kullanır. Hidrojenin eldesinde maliyeti ve depolanması gibi sıkıntılar vardır. Günümüzde bununla ilgili çalışmalar sürdürülmektedir. Hidrojen elektrik yardımıyla yenilenebilir diğer kaynaklardan da üretilebilmektedir. Yakıt pillerinde yakıt düzenleyicisi kullanılarak fosil yakıtlar, alkoller, hidrokarbon içermeyen bor bileşikleri veya atıklardan elde edilen bataklik gazı, metan, biyokütle yakıt olarak kullanılabilir.

Modülerlik, Ölçeklenebilirlik, Esnek Konumlandırma: Yakıt pilleri istenilen boyutlarda bir yığın haline gelebilirler. Bu yüzden endüstrinin her alanına uygun hale gelebilmektedirler. Hareketli parça içermemeleri sessiz olmaları nedeniyle insan sağlığına zararlı değildir ve insanların yaşadıkları yerlerin yakınlarında kullanılabilirler. Herhangi hava ve coğrafi koşullardan etkilenmedikleri için her yerde ve her alanda kullanılabilirler [14].

Yakıt pillerinin avantajları olduğu kadar bazı dezavantajları da vardır. Bunlar;

- Yakıt pilleri, ileri teknoloji ve bilgi isteyen sistemlerdir.
- Alternatif enerji kaynaklarındaki sistemlerden biraz pahalıdır. Yakıt pillerde kullanılan bazı rutenyum, platin gibi metallerin, bazı membranların ve yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin pahalılığından kaynaklı bir maliyet yükü vardır. İyi bir verimle çalışan yakıt pili yapmak için çok zaman ve paraya ihtiyaç vardır.
- Yakıt olarak hidrojenin depolanması, taşınması ve maliyeti önemli bir sorundur. Ancak yakıt olarak hidrojen kaynaklı hidrokarbonlarda kullanılabilir [15].
- Sıcaklık yakıt pillerinde ki dezavantajlardan biridir. Bazı yakıt pilleri yüksek sıcaklıkta çalışılarda bu sıcaklık yakıt pilinin verimini düşürmektedir.

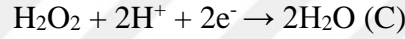
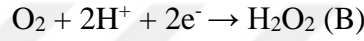
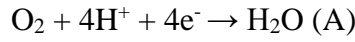
2.1.4. Yakıt Pillerinin Önemi

Yakıt pilleri alternatif enerji kaynaklarından bir tanesidir. Gün geçtikçe artan teknolojik gelişmeler insanoğlunun yaşamı boyunca ihtiyaç duyduğu enerjiye duyulan önemi arttırmaktadır. Bu arz talep meselesinde maaliyeti, istenilen özellikleri arzu edilen boyutta karşılaması ve temiz enerji sınıfında olması gibi vb. nedenlerle yakıt pilleri araştırılma konusu olmuştur. Tabiki de bu ihtiyaç insanoğlunun çağın gereklerine ayak uydurmaya çalışırken kullandığı ve yenilenebilir olmayan fosil rezerv yakıtlarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu fosil yakıtların kullanımından kaynaklı ortaya çıkan gazların oluşturduğu sera gazı etkisi nedeniyle daha çevreci bir enerji kaynağı olan yakıt pillerinin önemini göstermektedir.

Ülkemizin çağın gerektirdiği teknolojiye ayak uydurması için enerji alanında yakıt pilleri önemli bir yer tutmaktadır. Bunu daha iyi anlayabilmek için TÜBİTAK MAM kurumunun kendi sitesindeki şu yazıyı kaynak gösterebiliriz; “Yakıt pilleri üretimi ülkemizin ileri enerji teknolojileri konusunda iddia sahibi olabilmesi, enerji kaynaklı çevre kirliliğinin azaltılması sonucu yaşam kalitesinin artırılması, enerji sektörünün Avrupa Birliği'nin çevre mevzuatına uyum süreci ve dışa bağımlılığın azaltılması açısından önemli bir teknoloji konusudur.” [16].

2.2. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonu (ORR)

Oksijenin indirgenme reaksiyonları canlıların yaşamsal süreçlerinde ve yakıt hücrelerinin enerji dönüşümlerinde çok önemlidir. Oksijenin indirgenme tepkimesi yakıt hücrelerinin katot kısmında gerçekleşir. Yakıt pillerinde katoda oksijen elektroduda denmektedir. Oksijenin indirgenmesi genellikle iki basamakta gerçekleşir. O₂(oksijen) 4e⁻ indirgenerek suya dönüşebilir(A) yada O₂(oksijen) 2e⁻ ile indirgenerek hidrojen peroksit(B) dönüşüp, hidrojen peroksitte 2 elektron indirgenerek suya(C) dönüşebilir. Aprotik ve alkali çözeltilerde oksijen 1 elektron ile süperoksit dönüşür [17].



Şekil 2.7. Oksijenin indirgenme reaksiyon mekanizmaları [17]

Yakıt pillerinde oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi çok önemli olduğu için son yıllarda yaygın bir çalışma alanı bulmuştur. Oksijenin indirgenme mekanizması ve kinetiği çeşitli katot materyalleri ve elektrotları kullanılarak incelenmektedir. Bu reaksiyonları gerçekleştirmek için yüksek katalitik aktiviteye sahip olan karbon elektrotların geliştirilmesine çalışılmaktadır. Termodinamik sınırlar içinde oksijenin 4 elektronlu indirgenmesini başarmak zordur ve oksijenin indirgenme oranını arttırmak için genellikle katalizör olarak karbon üzerine metal kompleksleri tutturulmuş elektrotlar kullanılır.

2.2.1. Oksijenin İndirgenme Mekanizmasının Kullanım Alanları

Oksijenin indirgenme tepkimesi önemi nedeniyle birçok teknoloji ve endüstriyel proseste çalışılmıştır. Genel de su elektrolizi, metal hava pilleri, yakıt hücreleri, alkali bataryalar, ozon üretimi ve sensör gibi birçok yenilenebilir enerji teknolojisinin merkezinde yer almaktadır [18].

2.3. Formaldehit

Formaldehit, metanolün yükseltgenmesiyle elde edilir. Sağlık açısından oldukça tehlikeli bir maddedir. Suda iyi çözünen, oda şartlarında hızla gaz haline geçebilen, renksiz, keskin kokulu, yanabilen, zehirli bir gazdır [19].

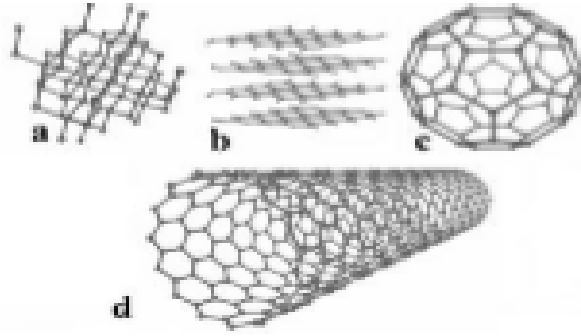
Formaldehitin elektrokimyasal yükseltgenmesi çift fonksiyonlu olarak yürür. Yakıt pillerinin anot kısmı yakıt elektrodu diyede geçer. Bu yüzden anot kısmında hidrojen kaynağı gerekmektedir. Bu hidrojen kaynaklarından biride formaldehit olduğu için yakıt pillerinin anot kısmında yakıt kaynağı olarak kullanılabilir.

2.3.1. Formaldehit Kullanım Alanları

Organizmanın doğal yapısında da bulunan madde endüstride boya, plastik malzemeler, yalıtım malzemeleri yapımında, günlük hayatta kullanılan temizlik ürünlerinde, mobilyada, halılarda ve tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca diş hekimliğinde kaplamaların yapımında, laboratuvarlarda kadavraların tespitinde kullanılmaktadır. Yaygın kullanımına rağmen insan sağlığına zararlı etkileri de vardır [20]. Yakıt olarak da yakıt pillerinde formaldehit kullanılmaktadır. Formaldehit anotta hidrojen kaynağı olarak yakıt görevi görmektedir.

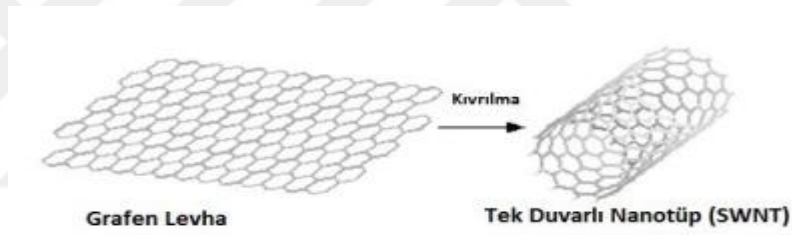
2.4. Karbon Nanotüp (CNT)

Teknolojinin gelişmesiyle çok küçük boyutlarda maddelerin eldesi ve uygulamaları önem kazanmıştır. Nanoteknoloji genellikle 1-100 nm aralığındaki boyutları incelemektedir. Nanoparçacıklar küçük boyutlarda olmalarına rağmen geniş yüzey alanlarına sahip oldukları için birçok alanda kullanılmaktadır. Bu özelliğinden ötürü bulk malzemelere oranla nanoparçacıkların kütle ve ısı transferi daha iyidir. İşte bu özellikleri sayesinde nanoparçacıklar sensörler, yakıt pilleri ve enerji depolama alanlarında oldukça önem arz etmektedir [21]. Karbon atomunun farklı değerlik bağı oluşturmasından dolayı çeşitli formları vardır. Grafit, fulleren, elmas, karbon fiber ve karbon nanotüpler karbonun çeşitli formlarındandır.



Şekil 2.8. Karbonun allotropları, a) elmas, b) grafit, c) fulleren, d) karbon nanotüp [22]

1991 yılında Sumia Iijima fullerenlerin ark buharlaştırılma sentezi sırasında ilk tüp şeklindeki maddeler olan karbon nanotüpleri keşfetmiştir [23]. Grafen tabakasının silindir şeklinde yuvarlanmasıyla oluşan rulo görünümünde içi boş yapılara karbon nanotüp denir (Şekil 2.9) [24].



Şekil 2.9. Grafen düzleminin kıvrılması ile karbon nanotüp oluşumu [25]

Karbon nanotüpler nanoboyutta olmasına rağmen geniş yüzey alanları, yüksek gerilme dirençleri, dayanıklılık, elektrik ve termal özellikleri gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle sensör, kapasitör, yakıt hücreleri, kompozit malzemeler, katalizör ve nanomalzemelerde kullanılmıştır [25].

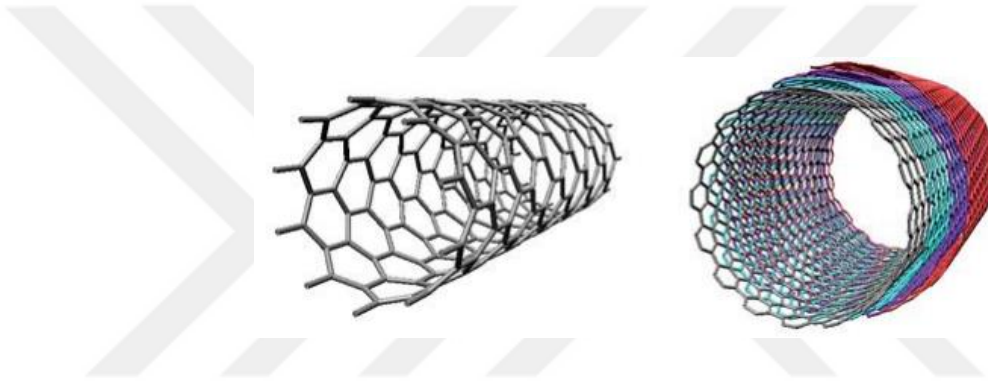
2.4.1. Karbon Nanotüp Çeşitleri

Karbon nanotüpler, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olmak üzere duvar sayılarıyla sınıflandırılabilir.

Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) bir tane grafen katmanının silindirik hale getirilmesiyle elde edilen yapıdır [26]. Genelde 1 nm çapına sahip ve uzunlukları çok büyük olabilir. Tek duvarlı karbon nanotüp 3 farklı tasarımla

oluşturulabilir. Bunlar; koltuk, zigzag ve kiraldır. Tabiki de bu tasarımlar grafen tabakasının rulo haline getirilmesiyle ilgilidir. Bu tasarımlar nanotüpün elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. Koltuk tasarımı metalik iken, diğer tasarımlar nanotüpü yarı iletken hale getirmektedir [27].

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) birden fazla grafen katmanının silindir şeklinde sarılarak iç içe geçmesi ile elde edilen yapıdır [26]. Tek duvarlılara göre çapları oldukça yüksektir ve yüzey alanları oldukça geniştir. Endüstriyel açıdan MWCNT mal edilmesi daha ucuz olduğu için SWCNT'ye göre daha çok kullanılmıştır. Ancak tek duvarlı karbon nanotüpler çok duvarlılara göre daha iyi elektronik, termal ve mekanik özellik göstermektedir.



Şekil 2.10. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp [25]

Tablo 2.2. Çoklu ve tekli karbon nanotüp arasındaki farklılıklar [28]

SWCNT	MWCNT
Tek bir grafen tabakası	Birden çok grafen tabakası
Katalizör sentezi için gereklidir.	Katalizör ile üretilebilir.
Toplu üretim, kontrollü büyüme ve atmosferik koşullar nedeniyle zordur.	Toplu sentezi kolaydır.
Zayıf saflık	Yüksek saflık
Kusur riskleri işlevselleştirme sırasında daha fazladır.	Kusur riski daha azdır ve eğer oluşursa geliştirilebilir.
Tek grafen tabakası sayesinde kolayca bükülebilir.	Çoklu tabaka nedeniyle kolay bükülmez.
Vücutta daha az birikme	Vücutta daha çok birikme

2.4.2. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Kimyasal Özellikleri

Karbon nanotüpler, grafen tabakasından daha reaktiftir. Bu reaktivliğin nedeni ise π orbitalleri ve geometrik piramidleşmedir [29].

Elektriksel Özellikleri

Karbon nanotüplerin yapısı nanotüpün ne kadar iletken olduklarını belirler. Karbon nanotüpteki atomların yapısı, iletken elektronlar ve atomlar arası çarpışmalar en aza indirildiğinde o karbon nanotüp çok iletkendir. Elektron taşınması sadece tüpün eksenine boyunca olmaktadır [29].

Grafen levhasının yuvarlanma şekline göre nanotüplerin iletkenliği değişir.

- Kiral nanotüp metal veya yarı iletken özellik gösterir.
- Zigzag nanotüpler yarı iletken özellik gösterir.
- Koltuk nanotüp iletken özellik gösterir.

Mekanik özellikleri

Karbon nanotüpler çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Çelikten daha hafif olmalarına rağmen yaklaşık 100 kat daha sağlamdırlar. İşte bu sağlamlık kafes yapısı içindeki birbirine kuvvetli bağlanmış C-C bağlarından kaynaklanmaktadır [30]. Karbon nanotüpler kırılmadan oldukça uzayabilme özelliğine sahiptirler ve eski şekline geri dönebilirler [31].

Tablo 2.3. Karbon nanotüpün özellikleri ve grafit ile karşılaştırılması [32]

ÖZELLİKLER	SWCNTs	MWCNTs	GRAFİT
Özgül Ağırlık	0.8 g/cm ³	1.8 g/cm ³	2.26 g/cm ³
Elastik Modülü	~1 TPa	~0.3-1 TPa	1 TPa
Dayanıklılık	50-500 GPa	10-60 GPa	-
Özdirenç	5-50 $\mu\Omega$ cm	5-50 $\mu\Omega$ cm	50 $\mu\Omega$ cm
Termal İletkenlik	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Termal Kararlılık	>700 C havada 2800 C vakumda	>700 C havada 2800 C vakumda	450-650 °C havada
Spesifik Yüzey Alanı	~ 400-900 m ² /g	~200-400 m ² /g	

2.4.3. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüpler, nano boyutları, geniş yüzey alanları, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde geniş kullanım alanına sahiptir.

- Geniş yüzey alanları ve iletkenlikleri dolayısıyla süper kapasitörler ve katalizörler için iyi bir elektrot malzemesi yapımında, yakıt hücrelerinde, elektrokimya alanında yaygın kullanılır.
- Atomik kuvvet mikroskopunun ucunda,
- Ortamdaki gaz oranı değişimlerini algılayabilmesinden dolayı gaz dedektörlerinde
- Yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle hidrojen depolamada,
- Vücut içerisinde belirli yapıları takip edebilmesi sebebiyle kanser hücrelerinin tanımlanabilmesi ve ilacın doğrudan kanserli hücreye ulaştırılmasında,
- Katkı maddesi olarak dayanımı ve esnekliği artırmada;
- Çelikten daha dayanıklı ve elastikiyeti sebebiyle kurşun geçirmez yelekler ve dayanıklı malzemelerde kullanılmaktadır [33].

2.5. Geçiş Metallerinin Genel Özellikleri

Metal oksitler (MO) benzersiz optik, elektriksel ve manyetik özellikleri nedeniyle yaygın olarak çalışılmıştır [34-35]. Nano boyutlu metal oksitler, kataliz, enerji depolama, yarı iletkenler ve nanotıp gibi çok yönlü uygulamalarından dolayı geniş ilgi görmüştür. Metal oksitler, güvenli ve çevresel olması nedeniyle kolay bir şekilde sentezlenebilirler [34-36]. Metal oksitler, aktif faz destekleri olarak yaygın olarak kullanılan en önemli katı katalizör kategorilerinden birini temsil eder [37]. Asit-baz ve redoks özellikleri nedeniyle, metal oksitler heterojen kataliz için yaygın olarak kullanılmaktadır. Her türlü metal oksit katalizörü arasında, birden fazla metal katyonu içerenler, karışık metal oksitler olarak bilinir. Farklı metal oksitlerin karıştırılmasıyla, yeni stabil bileşikler oluşturulabilir ve bunların bazıları, tek bileşenli metal oksitlere kıyasla katalitik aktivitede önemli bir gelişme sergileyebilir.

- Geçiş metalleri d orbitalindeki elektronları verebilmelerinden ötürü birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.

- Metalin kendisi ya da bileşikleri ile yapmış olduğu kompleks çoğunlukla katalitik etki gösterir.
- Değerlik orbitallerindeki elektronlarının dağılımı ve sayısına göre genellikle paramanyetik özellik gösterirler.
- Gruptaki tüm elementler metalik özellik gösterir.
- Cıva hariç tüm elementler parlak, sert ve yüksek erime noktasına sahiptir.
- Genellikle bileşikleri renklidir.
- Çok farklı sayıda oksidasyon basamaklarına sahiptirler [38].

2.5.1. Rutenyum Oksitin Genel Özellikleri

Rutenyum, sert, kırılğan, açık gri renkli, çok değerli nadir bir elementtir. Çok fonksiyonlu bir malzeme grubu olarak rutenyum bazlı materyaller rutenyum dioksit (RuO_2) ve bunların kompozitlerini içerir. Rutenyum güzel bir katalizör malzemesi olarak kullanılır. Rutenyum esaslı malzemelerin verimliliği çeşitli faktörlere bağlıdır, fakat bunların genel performansı yüzey alanın kuvvetiyle alakalıdır. Son on yılda, süperkapasitörlerde en çok kullanılan rutenyum bazlı elektrot malzemesi yüksek teorik kapasitesi nedeniyle RuO_2 'di. Yine de, RuO_2 nispeten pahalıdır. Bu nedenle, birçok araştırmacı, süperkapasitörlerin maliyetini azaltmak için RuO_2 elektrot malzemeleri üzerine çalışmaktadır. RuO_2 'nin elektrokimyasal kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanılmasının birçok avantajı vardır. Rutenyum malzemeler iyi bir katalizör malzemesi olarak kullanılır. RuO_2 , karbondan yaklaşık on kat daha yüksek olan 150 ila 250 mikroyarad/ cm^2 'lik yüksek bir kapasitansa sahiptir [39]. Rutenyum oksit ölçüm cihazlarında, elektro kaplamalarda, elektrik kontaklarında, yük transferi yüksek olduğu için süper kapasitörlerde aktif madde olarak, film tabakalarında kullanılır [40, 41].

2.5.2 Tellür Oksitin Genel Özellikleri

Tellür parlak, gri renkli, katı, kırılğan, yarı iletken bir yarı metaldir. Tellür atomu yüksek hacimli bir atom olması Te-C bağlarının polarizasyonunu kolaylaştırır. Te-C bağı tipik olarak nükleofilik reaktiflere karşı yüksek bir reaktivite sergiler. Son yıllarda tellür oksitlerin yüksek sıcaklıklarda yüksek iletkenlik gösterdiği görülmüştür. İstenilen ürünlerin seçiciliğini artırmak için genelde kullanılır. +4 oksidasyon durumunda hidrojen soyutlama rolünde, +6 oksidasyon durumunda ise

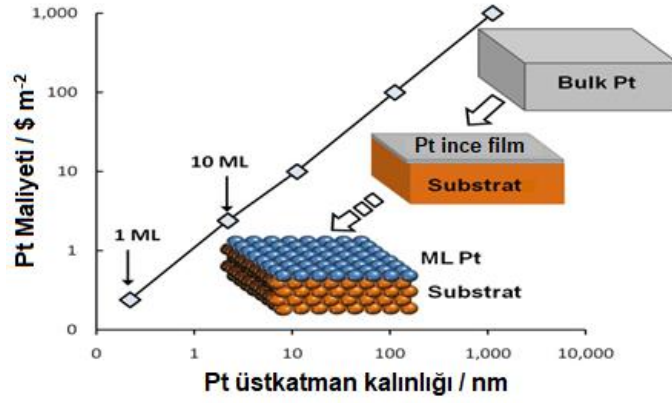
seçici oksijen veya azot yerleştirme rolünde kullanılır. Tellür iyi bir katalizör malzemesidir. Katalizör olarak kullanımında en büyük dezavantajı düşük oksidasyon durumunda uçuculuğudur [42-43].

2.5.3. Mangan Oksitin Genel Özellikleri

Mangan (Mn), 7B grubundan grimsi metal renge sahip, sert, kırılğan, toz haline getirilebilen bir geçiş metalidir. Hacim merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Yakıt pillerinde elektrik ve ısıyı iletibildikleri için elektrot malzemesi olarak kullanılabilir. MnO_2 ; düşük maliyete, yüksek stabiliteye, değişken oksidasyon basamağına (0, +1, +2, +3, +4, +5, +6 ve +7), çevre dostu ve üstün elektrokimyasal performansa sahiptir. Li/MnO_2 ve Zn/MnO_2 pillerinde elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. Bu pillerde elektrolitik yolla sentezlenen MnO_2 yapıları kimyasal üretime göre daha iyi performans sergilemektedir [44-45]. MnO_2 katmanlarının oksijenle etkileşimi ORR üzerinden izlenen enzimatik tepkimeler için de uygun bir platform oluşturduğundan, bu oksit katmanına dayalı oksidaz enziminin katalizlediği tepkimelere uygun olarak nötral ve zayıf bazik ortamlarda çok sayıda biyosensör çalışması yürütülmüştür [46].

Metal oksitler kimyasal ve fiziksel özelliklerinde ötürü ilgi çekmektedirler. İletkenlik ve elektriksel özelliklerinden dolayı kullanım alanları oldukça geniştir. Geniş yüzey alanlarından dolayı metal oksitler kataliz konusunda ilgi odağı olmuştur [47]. Metal oksit bileşikleri farklı değerliklerde buldukları için elektrokatalitik uygulamalarda yaygın bir biçimde kullanılır. Nano boyutta kaplanarak ince film oluşturulur ve böylece topraklanma önlenir [46].

Metal oksitleri ince film şeklinde kaplamak için kimyasal buhar biriktirme, püskürtme, sol-jel gibi pek çok yöntem uygulanırken, son zamanlarda elektrokimyasal birikim yöntemi ile de oksit filmler hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden elektrokimyasal birikim yöntemi çok ekonomik ve uygulaması kolaydır [48]. Bulk metalleri kaplamak maliyeti arttırdığı için nanoboyutta biriktirme önem kazanmıştır. Hem ekonomik hemde daha iyi bir katalitik etki göstermektedir.

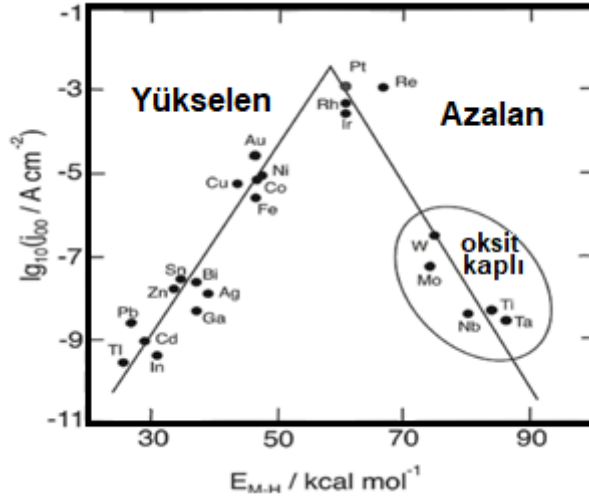


Şekil 2.11. Metal nanoparçacıkların maliyeti [49]

Elektrokimyasal pulslu birikim tekniği diğer yöntemlere göre daha homojen ince oksit filmler oluşturduğundan üstündür. Pulslu birikim tekniğiyle metal biriktirirken tarama hızı ve potansiyel aralığı gibi vb. parametreler ayarlanabilir. Bu yüzden istediğimiz potansiyelde ya da potansiyel değiştirilerek metal karışımları elektrokimyasal yöntemlerle oluşturulabilir. Hangi oksidasyon basamaklarında oldukları XPS ile bulunabilir [46].

2.6. Elektrokatalitik Aktivite

Elektrokatalitik aktivite katalizörün yüzey alanı ve yapısal özelliklerine bağlı olarak değişir. Katalizör kimyasal reaksiyonların hızlarını değiştiren maddelerdir. Yakıt hücrelerinde katalizör görevi gören yüzey alanını gözenekli yapıya katarak veya katalizörün tanecik boyutu küçültülerek elektrokatalitik aktivite artırılabilir. İyi bir katalizör **Sabatier ilkesine** göre atom ve moleküllere **orta kuvvette** bağlanan katalizördür. Elektrokatalizörün amacı daha düşük aktivasyon enerjisinde, daha yüksek akım yoğunluğu ile daha hızlı, düşük aşırı gerilimlerde yüksek verimli olmasıdır. Elektrokimyasal tepkimelerde adsorpsiyon enerjisi ne çok düşük ne de çok yüksek olması istenilir. Eğer adsorpsiyon enerjisi çok düşükse desorpsiyon basamağı yavaş ilerler ya da adsorpsiyon enerjisi çok yüksek ise adsorpsiyon işlemi yavaşlar ve hız tayin basamağına dönüşür. Yani katalizör; ürünleri desorplamayacak kadar kuvvetli, atom ve molekülleri aktive etmeyecek kadar zayıf bağlanmalıdır. Burada bağlanma enerjisi ve aktivite arasındaki ilişkiyi volkan eğrisi ile gösterebiliriz.



Şekil 2.12. Volkan eğrisi [50]

Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, Volkan eğrisine göre aktivite soy metaller ile artarken yüzeydeki hidrojen çıkışı sırasında kaplanan metal oksitler ile azalır. Yani metal oksitler tepkime hızını büyük oranda azaltmaktadır.

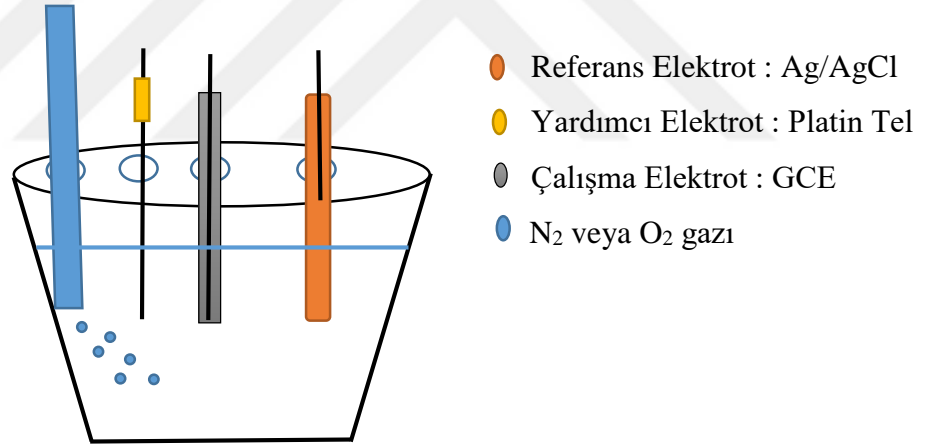
Katalizör olarak yükseltgenme basamağının değişebileceği geçiş metallerini kullanabiliriz. Tek bileşenli metalik katalizörler yetersiz ve maliyeti yüksektir. Bu yüzden ikili veya çok bileşenli metalik katalizörlere yoğunlaşmıştır. Yapılan ilk çalışmalarda soy metal alaşımlarından istenilen sinerji elde edilememiştir. Geçiş metallerinin d orbitalleri tam dolmamıştır ve böylece adsorblanan madde ile bağ yapabilirler. Değerlik bağ kuramında intermetalik bileşiklerin dış kabuğu elektronca zengin olan ve yalnız başına katalitik aktivite gösteren geçiş metallerinin *hiper d* orbitalleri ile dış kabuğu elektronca fakir olan ve yalnız başına zayıf katalitik aktivite gösteren geçiş metallerinin *hipo d* orbitallerinin birleşmesiyle *hipo-hiper d* birleşmesi ile bir sinerji elde edilmektedir.

Bu tez çalışmasında hiper olarak Pt gibi yüksek katalitik aktivite gösteren metallerin nanoparçacıkları, hipo olarak düşük katalitik aktivite gösteren (RuOx-TeOx, TeOx-MnOx) metallerin oksitleri bir araya getirilerek oksijenin indirgenme tepkimesi ve formaldehitin elektrokatalitik etkisi araştırılmıştır [50].

2.7. Voltammetri

Voltammetri; çalışma elektrodunun polarize olduğu durumda, değişen potansiyellere karşılık akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemdir. Elde edilen $I=f(E)$ grafiğindedir voltammogram denir. Voltammetride 3'lü elektrot sistemi (Şekil 2.13) kullanılır. Bunlar; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği bir başka deyişle yükseltgenme indirgenme (redoks) olaylarının gerçekleştiği çalışma elektrodu, potansiyeli sabit olan ve diğer elektrotlarla kıyaslamak için kullanılan referans elektrot ve elektronlar için havuz oluşturup akımın geçmesini sağlayan yardımcı elektrottur [51,52].

Voltammetri analitik uygulamaların yanı sıra fiziko, biyokimya ve anorganik kimyada, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının araştırılmasında, modifiye elektrotların yüzeylerinde elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında ve yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılır.



Şekil 2.13. Üçlü elektrot sistemi (Deneysel sistem) [51]

2.7.1. Çalışma Elektrodu

Çalışma elektrodu; indirgenme-yükseltgenme olaylarının gerçekleştiği yani elektrokimyasal olayın olduğu elektrottur. Camımsı karbon (GC), civa film elektrot (MFE), asılı civa damlası elektrot (HMDE), platin (Pt), altın (Au) voltammetride en çok kullanılan çalışma elektrotlarıdır. Çalışma elektrodu; iletken olmalı, potansiyel aralığında inert olmalı, negatif potansiyel sınırı yüksek olmalı, istenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilir ve kolay işlenebilir olmalıdır.

Sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot olduğundan bunların kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Çalışma elektrotların potansiyel çalışma aralıkları farklıdır. Çalışma aralığı; elektrolit türüne, kullanılan elektrot türüne, çözücüye ve pH'a bağlıdır. Anodik sınırı çözücünün veya elektrot materyalinin yükseltgenmesi belirler. Katodik sınırı destek elektrolitin indirgenmesi veya hidrojenin oluşumu belirler.

Karbon Elektrot: Voltammetride en çok kullanılan çalışma elektrotudur. Bu karbonun elektriksel direncinin ve artık akımın düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Karbon geniş bir çalışma potansiyel aralığına ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip olduğu için iyi bir elektrot parçasıdır. Karbon; grafit pasta, film, lif ve camımsı karbon gibi değişik formlarda elektrokimyasal uygulamalarda kullanılır.

Modifiye Elektrot: Kullanılan elektrotların elektrokimyasal ve diğer özelliklerinin geliştirip değiştirilerek çalışma koşullarının pozitifleştirilmesiyle elde edilen elektrotlardır. Elektrokimyasal analiz tekniklerinde analizlerdeki üstünlükleri nedeniyle çok tercih edilmektedir. Çeşitli iletken madde yüzeylerini kimyasal değişime uğratarak yeni yüzeyler oluşturulur.

2.7.2. Referans Elektrotlar

Deney sırasında potansiyeli sabit olan karşılaştırma görevi gören polarizlenmeyen elektrotur. Referans elektrot olarak; gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl(doy. KCl)), standart hidrojen elektrot (SHE), doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılır. İdeal bir referans elektrotun potansiyeli zamanla değişmemeli, tersinir olmalı, Nerst eşitliğine uymalı, küçük akım değişimleriyle potansiyeli değişmemeli ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmemelidir [51, 52].


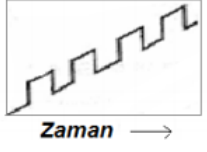
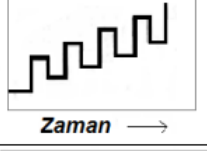
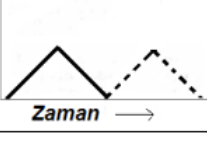
2.7.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

Üçüncü elektrot, yardımcı elektrot veya karşıt elektrot olarakta bilinir. Görevi elektronlar için havuz oluşturup akımın geçmesini sağlamaktır. İki elektrotlu sistemlerde polarlanmayan referans elektrot üzerinden yüksek akım geçerse polarlanır. Ayrıca çözeltinin direnci yüksek olduğunda bu direnci yenmesi için potansiyel değişir. Çalışma elektrodu potansiyelinin yanılmasıyla voltammogramlar

bozulur. Bu sorunun çözümü çalışma ve referans elektrotun yanına yardımcı elektrot konarak giderilir. Yardımcı elektrot olarak genellikle soy metaller kullanılır. En çok platin tel, tungsten ve grafit kullanılır [53, 54].

2.7.4. Voltammetri Uyarma Sinyalleri

Voltammetride 4 tip uyarma sinyalleri en çok tercih edilir. Şekil 2.14'te bu uyarma sinyalleri görülmektedir.

İsim	Dalga Şekli	Voltammetrinin Tipi
(a) Doğrusal taramalı		Polarografi Hidrodinamik voltametri
(b) Diferansiyel puls		Diferansiyel puls polarografisi
(c) Kare dalga		Kare dalga voltametrisi
(d) Üçgen		Dönüşümlü voltametri

Şekil 2.14. Voltammetride kullanılan uyarma sinyalleri [25]

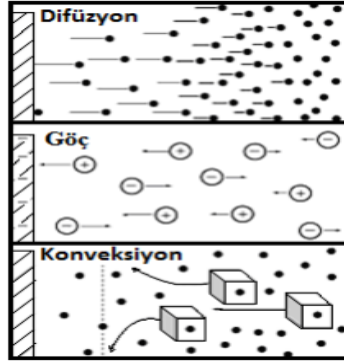
2.7.5. Elektrokimyasal Kütle Aktarım Yolları

Voltammetri hücresindeki çözelti içerisindeki iyonlar ve moleküller ana çözültiden elektrot yüzeyine migrasyon (göç), konveksiyon (karıştırma) ve difüzyon ile taşınmaktadır (Şekil 2.15).

Migrasyon (Göç): İyonlar ile yüklü elektrotlar arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanan iyon göçüdür.

Konveksiyon: Çözeltinin akışında meydana gelen değişimler, sıcaklık ve karıştırma sonucunda ortaya çıkan mekanik harekettir.

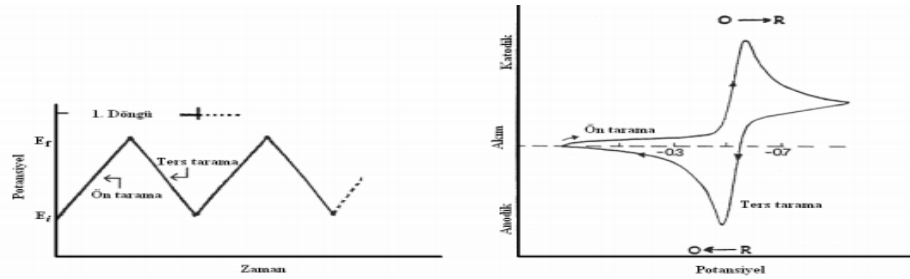
Difüzyon: Türlerin derişim farkından dolayı çok yoğun ortamdan az yoğun ortama yaptıkları kütle aktarım hareketidir.



Şekil 2.15. Elektrokimyasal olaylarda kütle aktarım yolları [55, 56]

2.7.6. Döngüsel Voltammetri

Döngüsel voltammetri (CV), voltammetri teknikleri içinde elektrokimyasal tepkimeler için kalitatif bilgi veren en yaygın kullanılan tekniktir. Döngüsel voltammetri indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarının incelenmesinde, aktif türün elektrot yüzeyine adsorbe olup olmadığını, akımın difüzyon kontrollü olup olmadığını, reaksiyon ara ürünün gözlenmesinde kullanılır. Bu teknik potansiyel ileri yönde tarandıktan sonra tekrar başladığı konuma geri taranması sırasında akım ölçülmesine dayanır. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi zamanla başlangıç potansiyeli E_i 'den E_f 'ye doğru tarandıktan sonra tekrardan E_f 'den E_i 'ye aynı hızda taranmasından oluşur. Bu oluşan ve Şekil 2.16'da görülen üçgen aynı zamanda bir döngüyü temsil etmektedir. Belirli bir zamanda çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin sonucu ölçülen akım grafiğine voltammogram denilmektedir [52].



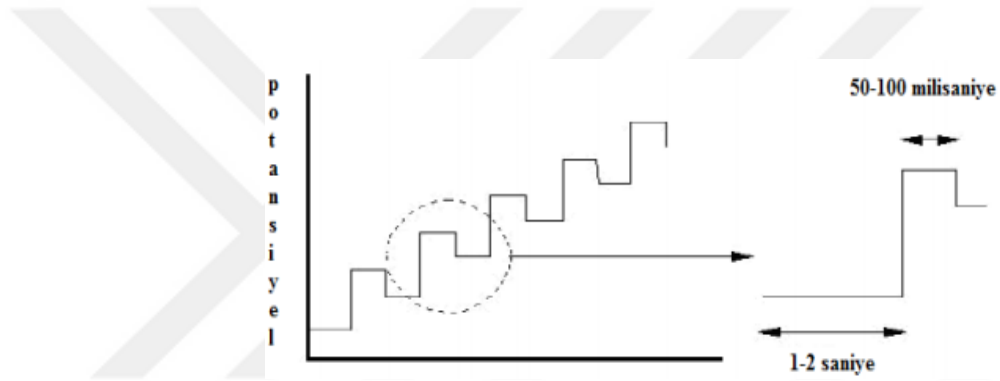
Şekil 2.16. Döngüsel voltammetride potansiyelin zamanla değişim grafiği ve voltammogram [57]

2.7.7. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV)

Doğrusal taramalı voltammetri klasik uyarma sinyali. Uygulanan potansiyel zamanla doğrusal olarak lineer artar. Böylece hücre içerisindeki akım zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen potansiyel-akım eğrileri elektrodun türüne göre değişir.

2.7.8. Diferansiyel Puls Voltammetrisi (DPV)

Diferansiyel pulsta artan doğru akım potansiyeline, sabit genlikli pulslar bindirilir. Puls uygulamasından önce ve puls uygulamasından sonra fark alınıp akım ölçülür. Potansiyel-akım grafiğine geçilir. Puls genliklerinin ve potansiyelin ayarlanması ile duyarlık artırılabilir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Diferansiyel puls voltammetrisi [58]

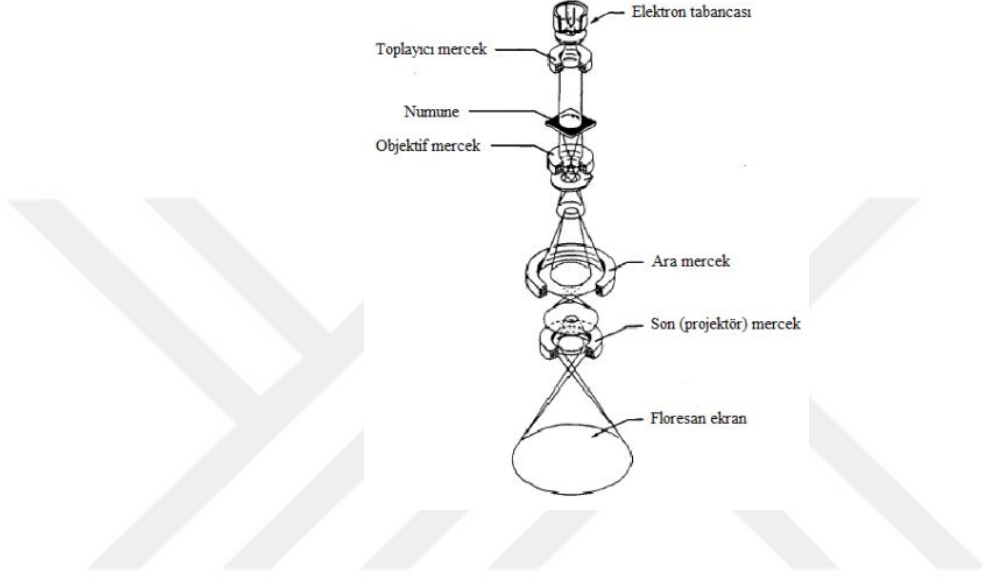
2.7.9. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri kontrollü potansiyel tekniklerinden biridir. Bu teknik hücre içerisindeki çözeltiye daldırılmış çalışma elektrodunun potansiyelinin birden değiştirilmesi ile akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniktir. Kronoamperometride akım-zaman ve potansiyel-zaman grafikleri çizilir.

Bu teknik; çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısının hesaplanmasında, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılır [59].

2.8. Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM)

Numune yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçebilir veya kırınabilirler. Kırınımına uğrayan elektronlar malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verirken, numuneden geçen elektronlar ise hem atomik yapı hemde malzeme morfolojisi hakkında bilgi verir. TEM ile numunenin iki boyutlu ve detaylı görüntüsü elde edilir.



Şekil 2.18. TEM çalışma prensibi [60]

2.9. Literatür Taraması

Son yıllarda Mn ve Mo karma oksit bir arada pulslu biriktirildikten sonra Pt nanoparçacıklarla modifiye edilmiştir [4, 46]. SEM görüntüsünde çok değerlikli metal oksitlerden MnOx ve MoOx karışımlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu metal oksit film yüzeyinde Pt nanoparçacıklar da homojen bir dağılım göstermiştir. Geliştirilen bu elektrot yakıt pillerinde kullanılabilecek bir yakıt olan formaldehitin kullanımında test edilmiştir. Pulslu birikimle oluşturulan karma metal oksitlerin Pt nanoparçacıklarla sinerjik etkileşimi sayesinde formaldehitin yükseltgenme pik potansiyeli oldukça negatife (-0.17 V) kaydığı gözlenmiştir. Metal-Metaloksit elektrodun oksijenin indirgenme reaksiyonu (ORR) üzerine de katalitik etkinliği söz konusudur ve bu özelliğinden yararlanılarak, modifiye yüzeyin bakteri esaslı biyosensör geliştirmede platform olarak kullanımı çalışılmıştır. Literatürde çeşitli modifiye elektrot materyallerindeki H₂O₂ ve ORR üzerine elektrokatalitik etkinlik Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Literatür taraması anot ve katot için çeşitli materyaller geliştirilmesi

Elektrot	Analit	Hangi Ortam	Ep	Kay.
GCE/MoOx-MnOx/Pt.	Formaldehit	0. 1 M NaOH	-0. 17V	[4]
Mn ₂ O ₃ /karbon kompozit	ORR	1 M NaOH	0. 85 V	[61]
ErGO/Pd-Mn ₂ O ₃	ORR	0. 5 M Fosfat Tamp.(pH 5)	-1. 5V	[62]
CoOx-CoP/Au	ORR	0. 1 M HClO ₄	0. 22 V.	[63]
Co-N/C-800 ve Co/CoO/Co ₃ O ₄ -N/C	ORR	0. 1 M KOH	-1~0 V -0. 8-0V	[64]
Mn-Fe oxide	OOR	0. 1 M Na ₂ SO ₄	1. 2 V / -1. 2 V	[65]
PtNi/Mn ₂ O ₃ , PtNi/(Mn ₂ O ₃ -TiO ₂) PtNi/(Mn ₂ O ₃ -NiO)	ORR	2 M NaOH	-0. 25 / 1. 55 V	[66]
GCE/MnOx-MoOx/Pt	ORR	pH 7. 0 Fosfat Tamp.		[67]
PyOx-IL-Pt-MnOx/GCE	ORR	0. 01 M H ₂ SO ₄	+0. 2V	[46]
WS ₂ /C	ORR	0. 1 M KOH	0. 78 V	[68]
Au-CuNPs/GCE	H ₂ O ₂	2 M Fosfat Tamp.(pH 7. 2)		[69]
rGO/MnFe ₂ O ₄ /GCE	H ₂ O ₂	NaOH	-0. 35 V	[70]
RGO/histidin-CuNPs/GCE	H ₂ O ₂	Nötr-0. 1 NaOH	-0. 3V	[71]
Au/rGO/SPE.	H ₂ O ₂	0.1 M Fosfat Tamp.(pH 7.4)	-0. 8 / +0. 6 V	[72]
AgNLS-CuNPs/GCE	H ₂ O ₂	0. 05 M Fosfat Tamp.(pH 7)	-0. 4 V	[73]
Co-NSCNTs	ORR	0. 5 M H ₂ SO ₄	0. 047V	[74]
PdNPs N-rGO	ORR	0. 1 M KOH	0. 91V	[75]
HRP/rGO-SbNPs/GCE	H ₂ O ₂	0. 1 M Fosfat Tamp.(pH 7)	-0. 15 V	[76]

2.10. Tezin Amacı

Bu tez projesinde $MnSO_4$, $RuCl_3$ ve TeO_2 bileşiklerinden çıkarak elektrokimyasal pulslu birikim ile ikili metal oksitler camımsı karbon ve karbon nanotüp yüzeylerine biriktirilip, bu yüzeye Au, Pt vb. metal nanoparçacıklar modifiye edilecektir. Elde edilen modifiye elektrotta voltammetrik teknikler kullanılarak oksijenin indirgenme davranışı ayrıca formaldehitin yükseltgenme davranışı incelenecektir. Böylece yakıt pillerindeki anot ve katot tepkimeleri için elektrot materyali geliştirilecektir.

Modifiye elektrot malzemeleri, Yüksek çözünürlüklü Geçirimli elektron mikroskop (HRTEM), kullanılarak karakterize edilecektir. Ayrıca bu elektrotta formaldehitin duyarlı tayini hedeflenmektedir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Projede kullanılacak cihaz Potansiyostat/galvonostat özellikte olan voltammetri (Autolab PGSTAT101) cihazı ve üçlü elektrot sisteminden oluşmaktadır. Camımsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi sulu Al_2O_3 ile parlatma işlemi yapıldıktan sonra, ultrasonik banyoda yüzeydeki partiküller ve adsorbe olmuş gazlar giderilir. Referans elektrot olarak $Ag/AgCl$ (doymuş KCl) ve yardımcı elektrot olarak Pt tel kullanıldı. Saf azot gazı (%99,999) destek elektrolitteki oksijeni gidermek için kullanıldı. Saf oksijen gazı (%99,99) oksijenin indirgenme tepkimesi için kullanıldı. Metal oksitler için $MnSO_4$, $RuCl_3$ ve TeO_2 bileşiklerinden çıkılarak elektrokimyasal olarak sentezlendi. Elektrot yüzeylerin karakterizasyonu için HRTEM (JEOL JEM 2100F) cihazı kullanıldı.

Kimyasallar;

- MWCNT (%75 > saflık, 7-15nm, Sigma Aldrich)
- DMF(Carlo Erba)
- $RuCl_3 \cdot x.H_2O$ (%40, MA:101.07 Sigma Aldrich)
- TeO_2 (%98, MA:159.61 g/mol, Sigma)
- $MnSO_4 \cdot H_2O$ (MA:169.01 g/mol, Sigma)
- H_3PO_4 (%85-88, Sigma Aldrich)
- $HAuCl_4$
- H_2PtCl_6
- NaOH (Merck)
- $HClO_4$ (Merck)
- H_2SO_4
- HCl
- HNO_3
- CH_2O

3.2. Karbon Nanotüplerin Hazırlanması

Çok duvarlı karbon nanotüpten (MWCNT) belirli bir miktar tartılıp behere alınır. Isıtıcı üzerinde azar azar derişik HNO₃ eklenip sürekli karıştırıldı. Ayrıca bu katım işlemleri sırasında karbon nanotüpün kurumamasına dikkat edildi. Son katım yapıldıktan sonra buharlaşan asitle beraber yaklaşık 0.5 mL kalan çözelti soğumaya bırakıldı. 8 kez her defasında 5 mL ultra saf su eklenerek yıkama işlemi yapılarak ortamdaki HNO₃ uzaklaştırıldı. 60 °C sıcaklıktaki etüvde yaklaşık 24 saat boyunca kurutuldu. Kuruduktan sonra 0.05 gram karbon nanotüp tartıldı üzerine 5 mL dimetil formamit (DMF) ilave edildi ve 2 saat boyunca ultrasonik banyoda tutuldu. Her kullanımdan önce hazırlanan karbon nanotüp DMF çözeltisi 10 dakika ultrasonik banyoda tutuldu [77].

3.3. Yöntem

3.3.1. CNT/GC Elektrot Yüzeyinin Hazırlanması

Camımsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi sulu Al₂O₃ ile parlatma işlemi yapıldıktan sonra, ultrasonik banyoda yüzeydeki partiküller ve adsorbe olmuş gazlar giderilir. 0,1 M sülfürik asit çözeltisinde 5 dakika sabit 1,0 V potansiyelde GC elektrodu tutuldu. Bu işlem her ölçümden önce tekrarlandı. GC elektrodu yüzeyine hazırlanan CNT çözeltisinden 10 µL damlatılır ve IR lamba altında 15 dakika boyunca çözelti kurutulurak CNT/GC elektrotu hazırlandı.

3.3.2. Metal Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.2.1. RuCl₃ Hazırlanması

RuCl₃.H₂O tuzundan yola çıkarak 10⁻² M 25 mL 0.1 M Na₂SO₄ varlığında hazırlandı ve 1.0 mM'a seyreltildi.

3.3.2.2. TeO₂ Hazırlanması

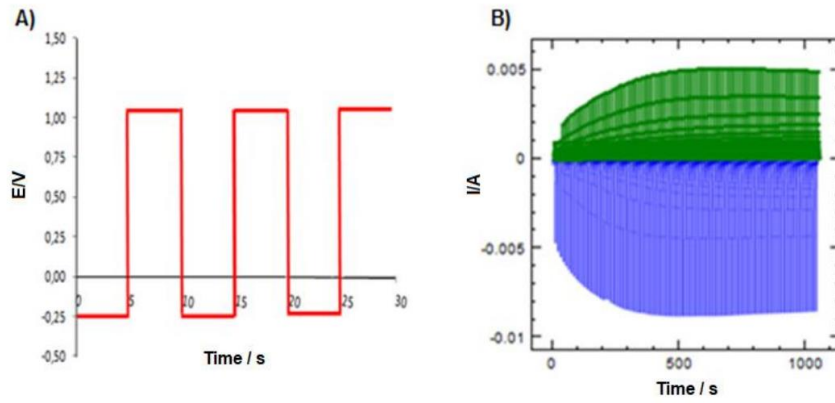
TeO₂ katısından çıkılarak 10⁻² M 25 mL 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde ısıtılarak hazırlandı. Sonra 250 µL der. Nitrik asit eklenerek çözüldü.

3.3.2.3. MnSO₄ Hazırlanması

MnSO₄.H₂O tuzundan 20 mM 10mL olacak şekilde 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisinde hazırlandı

3.3.3. Metal Oksitlerin (RuO_x-TeO_x ve TeO_x-MnO_x) Hazırlanması

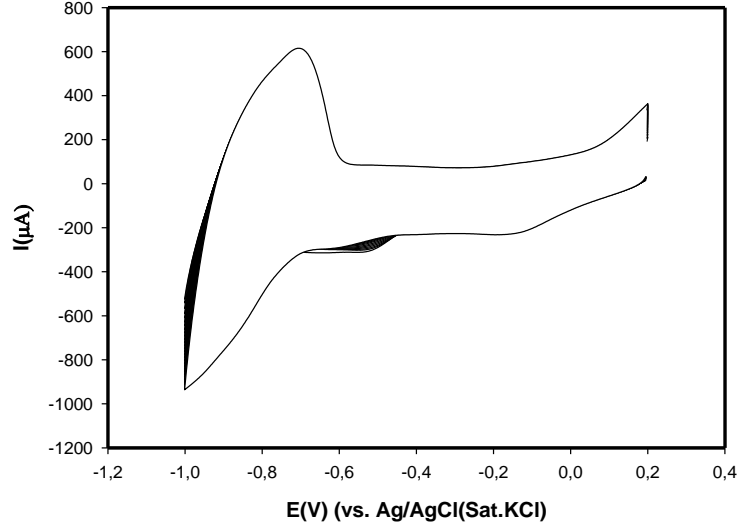
1.0 mM RuCl₃ ve 1.0 mM TeO₂ olacak şekilde hazırlanan karışımdan 10 mL voltammetrik hücreye eklenir. Çalışma elektrodu olarak CNT/GC hazırlandı ve bu çözeltiliye daldırıldı. 3'lü elektrot sisteminde pulslu birikim (PD) ile (+0.2V,-0.9V) potansiyel aralıklarında 100 döngü biriktirildi. Şekil 3.1.A-B'deki gibi elektrokimyasal yöntemle metal oksitler yüzeye kaplanarak (RuO_x-TeO_x)/CNT/GC ve (TeO_x-MnO_x)/CNT/GC elektrodu hazırlandı.



Şekil 3.1. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve TeO_x-MnO_x/CNT/GCE yüzeylerinin hazırlanması, **A)** zamanla puls potansiyel değişimi, **B)** zamanla akım değişimi.

3.3.4. Pt Nanoparçacık Modifikasyonu

RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotların yüzeyine 1.0 mM H₂PtCl₆ çözeltisi +0.2V ile -1.0V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında döngüsel voltammetri ile 15 döngü kaplanarak PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotları hazırlandı. Yüzey ultra saf su ile dikkatli bir şekilde yıkandı.



Şekil 3.2. 1 mM H_2PtCl_6 çözeltisinin elektrot yüzeylerine 15 döngü CV tekniği ile kaplanması

3.4. Oksijenin İndirgenme Davranışı

Voltammetrik hücreye 10 mL 0.01 M pH 2 perklorik asit eklendi. Ortamdan çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için 5 dakika N_2 gazı geçirilip zeminin döngüsel voltammogramı alındı. Sonra çözeltiden 10 dakika O_2 gazı geçirilir ve hazırlanan elektrotlar (PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE) ayrı ayrı çözeltiliye daldırılıp 50 mV/s tarama hızında +0.8V ile -0.6V potansiyel aralıklarında voltammogramları kaydedildi.

3.5. Formaldehitin Elektrokimyasal Davranışı

Anodik bölgede hücreye 10 mL 0.1 M sodyum hidroksit eklendi. Çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözeltiden 5 dakika N_2 gazı geçirilir ve hazırlanan elektrotlar (PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE) çözeltiliye daldırılır. 50 mV/s tarama hızında +0.8V ile -0.6V potansiyel aralığında CV tekniği ile formaldehitin elektrokimyasal davranışı incelendi.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Oksijenin İndirgenme Davranışının Modifiye Elektrotlarda İncelenmesi

- 1) GCE yüzeyinde oksijenin indirgenme davranışı incelendi.
- 2) GCE yüzeyinde CNT kaplanarak oksijenin indirgenme davranışı incelendi.
- 3) CNT/GCE yüzeyine RuOx-TeOx ve TeOx-MnOx metal oksitler modifiye edildi ve optimum derişimde oksijenin indirgenme tepkimesi incelendi.
- 4) RuOx-TeOx/CNT/GCE ve TeOx-MnOx/CNT/GCE yüzeyine PtNP modifiye edilerek oksijenin indirgenme davranışı incelendi

Kullanılan elektrot kısaltmaları aşağıdaki gibidir;

- Yalın GCE, CNT/GCE
- RuOx-TeOx/CNT/GCE
- TeOx-MnOx/CNT/GCE
- PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE
- PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE

Bu elektrotlarda oksijenin pik akımındaki artış ve indirgenme pik potansiyelindeki potansiyeldeki pozitif kayma dikkate alındı.

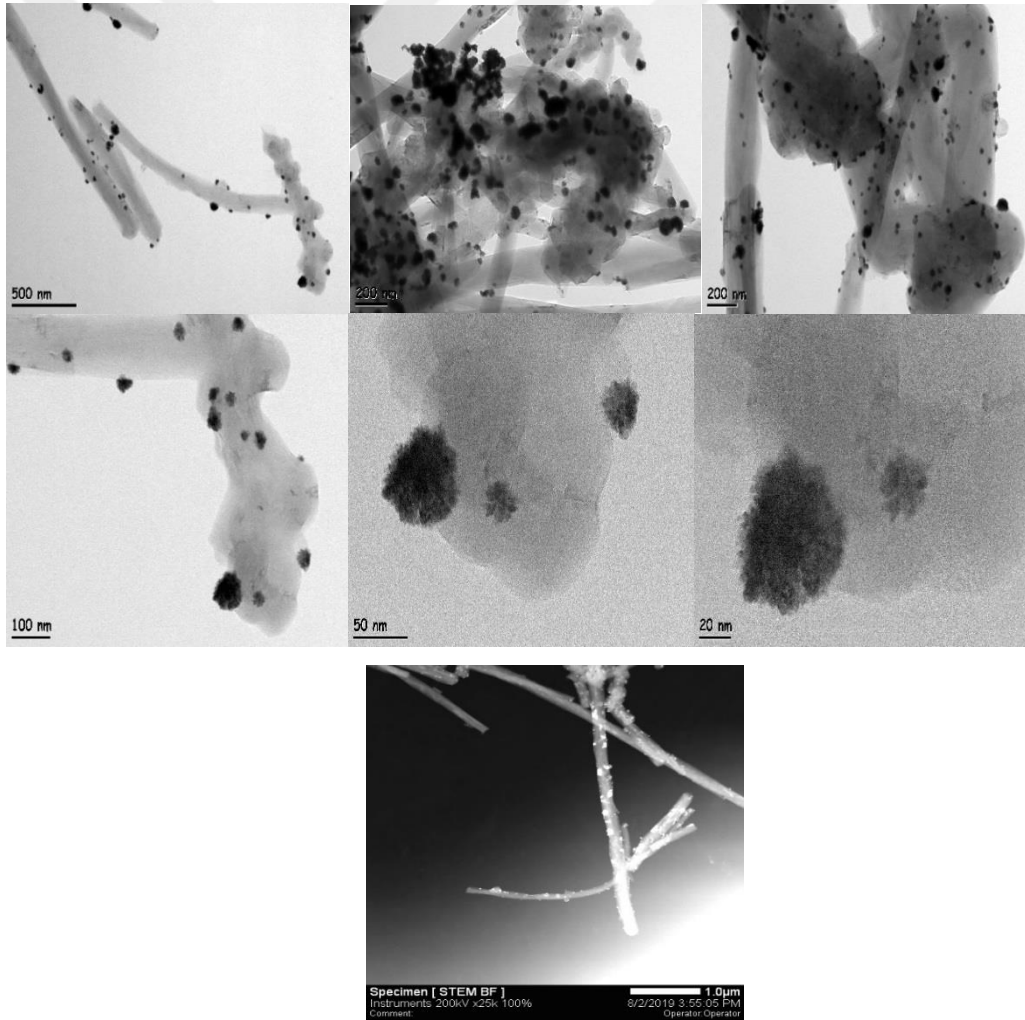
Bu elektrotların oluşturulmasında çeşitli parametreler optimize edildi. Oksijenin indirgenmesi test maddesi olarak kullanıldı. Bu parametreler;

- Ortam pH'ının belirlenmesi, Ortam için asit seçimi (HClO₄, HNO₃, HCl, H₂SO₄), RuOx-TeOx ve TeOx-MnOx metal derişim mol oranları,
- Metal oksitlerin pulslu ve döngüsel voltammetrik kaplaması,
- Metal oksit döngü sayısı, Metal oksitlerin çalışma potansiyel aralığı,
- PtNP çözelti derişimleri, PtNP döngü sayısı, Tarama hızı,
- Oksijenin doyurum süresi, Tafel çalışması, Amperometrik Kararlılık,
- Amperometrik teknikle O₂ elektron sayısının tespiti,
- O₂'nin HClO₄ ortamında elektrotların karşılaştırılması, gibi parametrelerde optimum koşullar belirlenerek çalışılmıştır.

4.2. Modifiye Elektrotların HRTEM Yüzey Karakterizasyonu

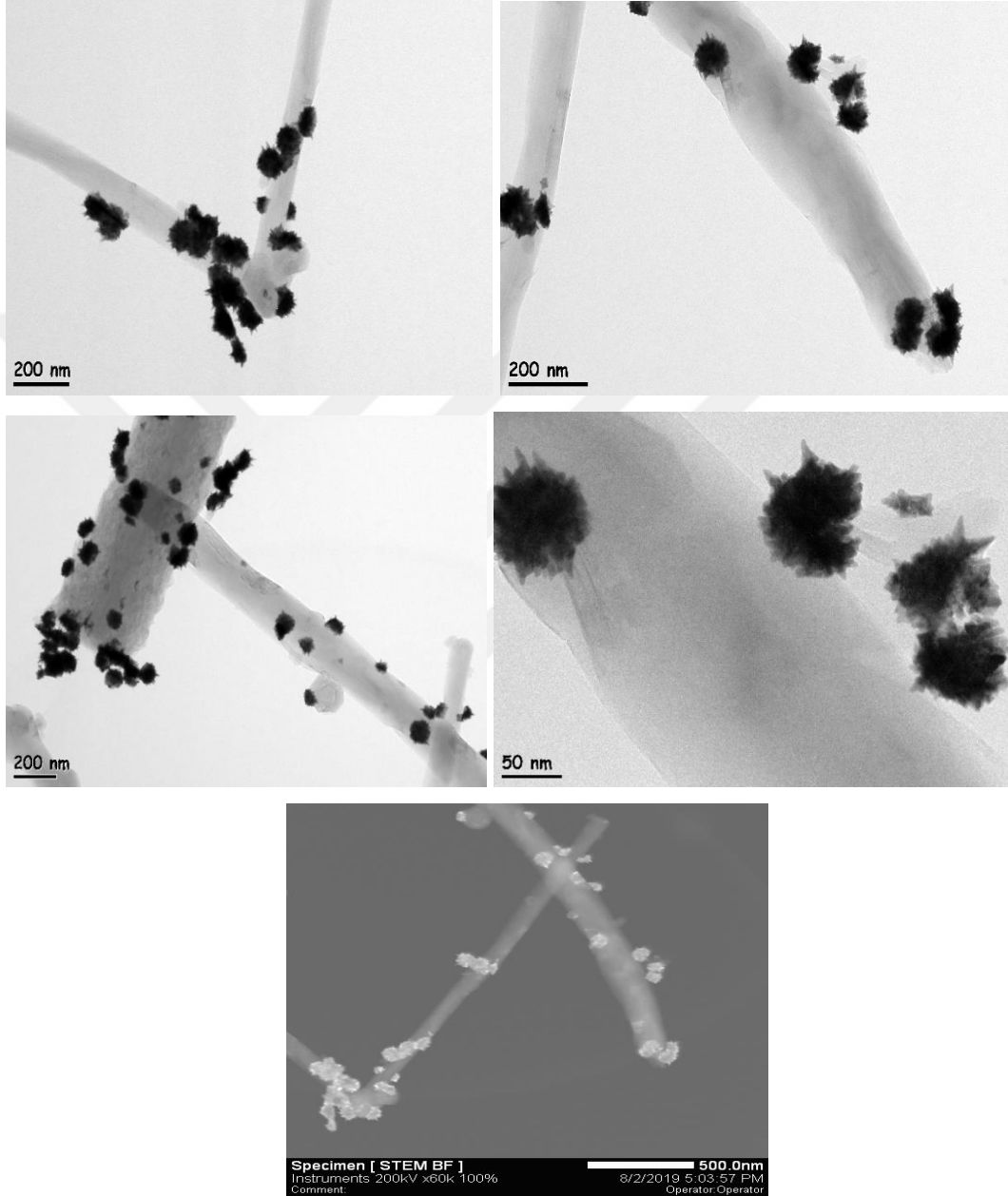
Hazırlanan Pt nanoparçacık kaplı metaloksit PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotları GCE üzerinden sıyrılarak 1 mL yüksek saflıktaki metanol içine dağıtıldı. Bu örnekler bakır gritler üzerine damlatılarak örnek hazırlandı ve HRTEM görüntüleri alındı.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi karbon nanotüpler üzerine metal oksitlerin kaplandığı görülmektedir. Metal oksitlerin yumak şeklinde CNT yüzeyine dağıldığı görülmektedir. Pt Nanoparçacıklar ise siyah renkli görülen ve RuO_x-TeO_x/CNT yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. Pt nanoparçacıklar nano kümeler şeklinde oluşmuştur ve boyutları yaklaşık 50 nm'dir.



Şekil 4.1. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotun HRTEM görüntüleri

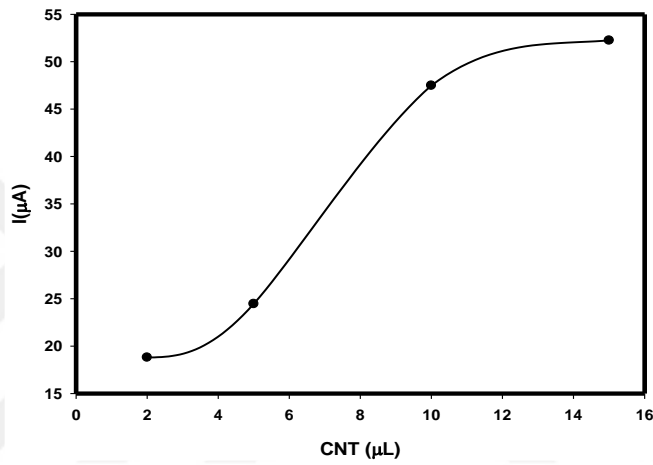
Şekil 4.2’de görüldüğü gibi karbon nanotüpler üzerine metal oksitlerin kaplandığı görülmektedir. Pt Nanoparçacıklar ise siyah renkli görülen ve TeOx-MnOx/CNT yüzeyine homojen bir şekilde dağılmıştır. Pt nanoparçacıklar nano kümeler şeklinde oluşmuştur ve boyutları yaklaşık 50 nm’dir.



Şekil 4.2. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotun HRTEM görüntüleri

4.3. CNT Miktarı Optimizasyonu

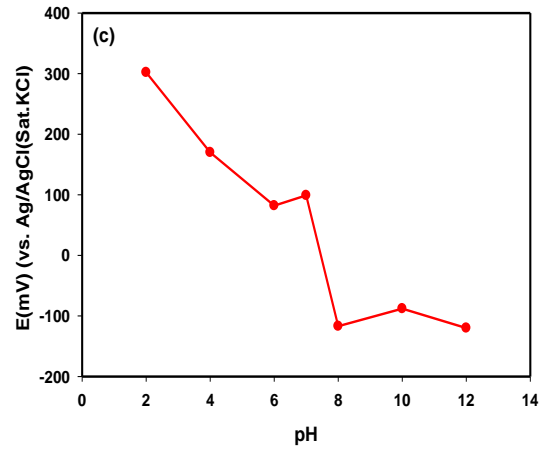
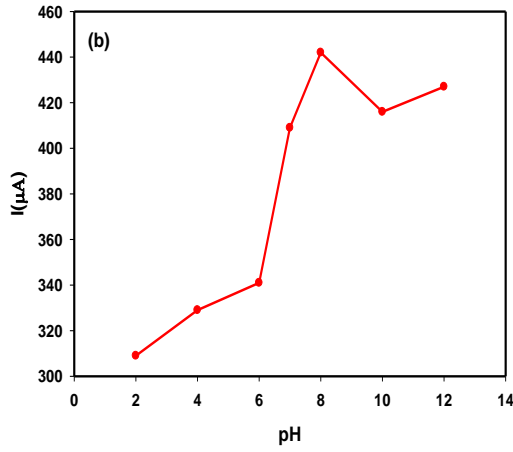
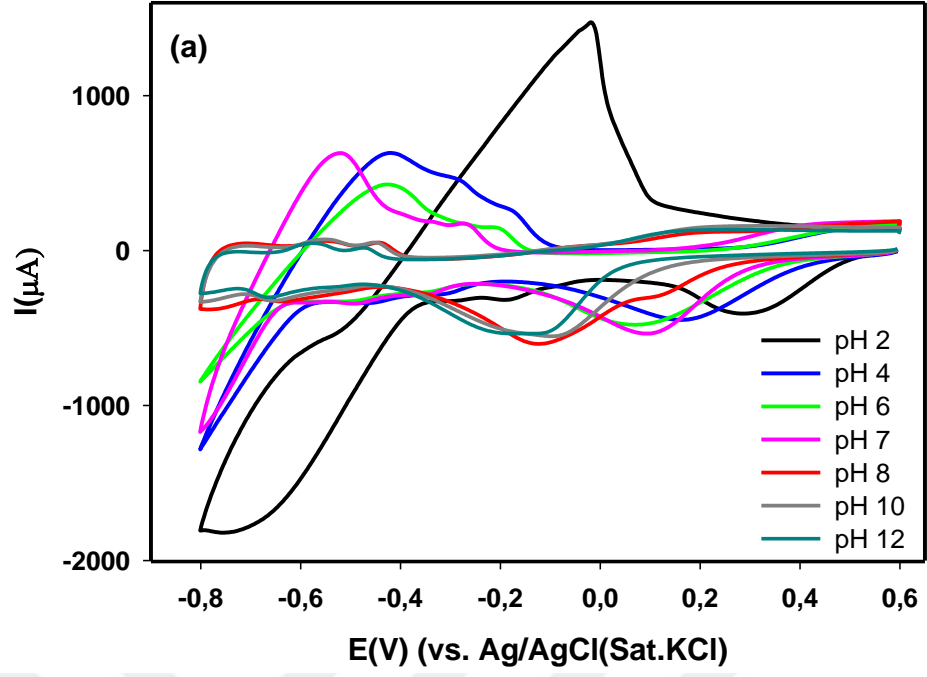
Yalın GCE yüzeyine farklı hacimlerde (2, 5, 10, 15 μL) CNT damlatılarak IR ışık altında kurutuldu. Bu yüzeye RuOx-TeOx ve TeOx-MnOx pulslu birikim ile kaplandı. Voltammetrik hücreye 10 mL pH 7 fosfat ortamı ilave edildi ve zemin voltammogramı kaydedildi. Daha sonra bu çözelti 10 dakika O₂ gazı ile doyuruldu ve voltammogramı kaydedildi. Şekil.4.3’de görüldüğü gibi 10 μL CNT’de oksijene ait akım maksimum oldu. Bu nedenle optimum CNT damlatma hacmi 10 μL olarak seçildi.



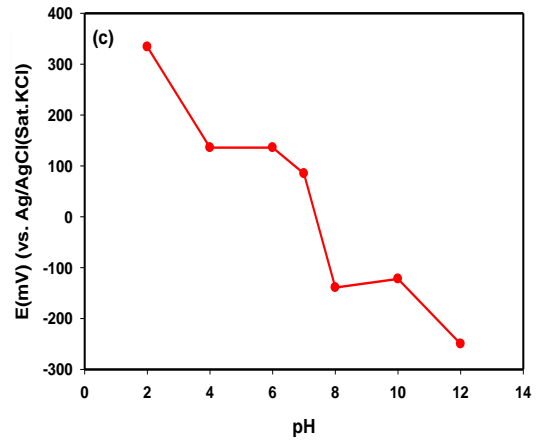
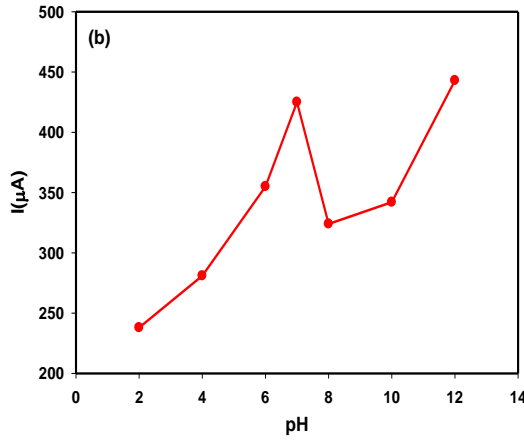
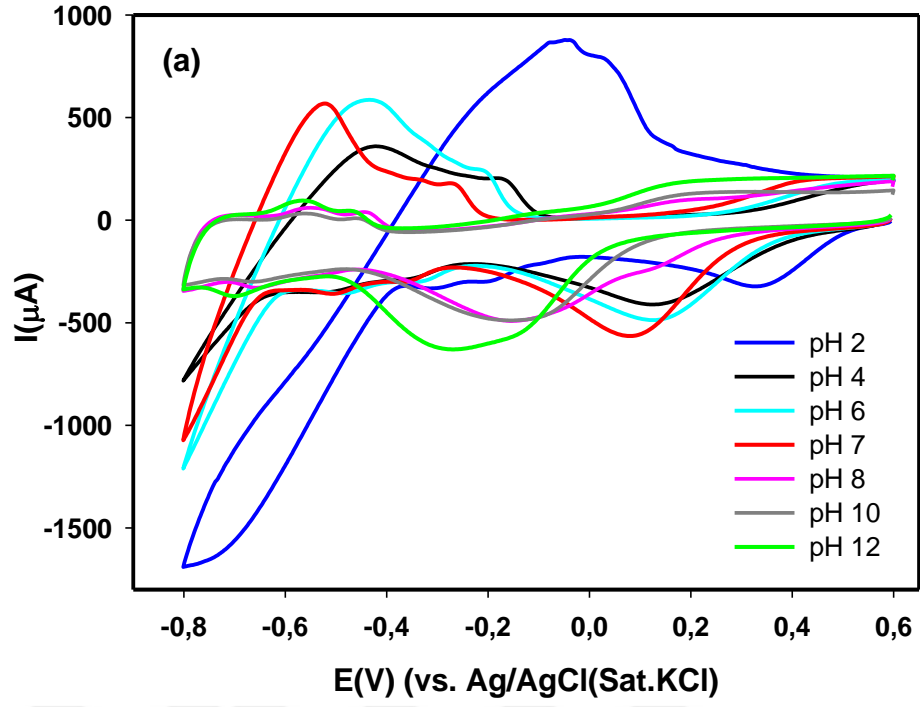
Şekil 4.3. RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrot için farklı CNT miktarlarının O₂ pik akımına etkisi

4.4. pH Optimizasyonu

0,1 M fosfat ortamı pH 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12 olacak şekilde hazırlandı. Yalın elektrot üzerine karbon nanotüp modifiye edilip metal oksit karışımları kaplanmış ve bu yüzeye Pt nanoparçacık kaplanarak elektrotlar PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE ve PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE hazırlandı. Bu elektrotlardan 10 dakika oksijen gazı geçirilerek voltammogramlar alındı. pH çalışmasında Şekil 4.4’de görüldüğü gibi PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrot için pH 2’de oldukça pozitif potansiyele kaymıştır. Bu nedenle pH 2 optimum seçilmiştir. Benzer şekilde PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta da optimum pH 2 belirlenmiştir (Şekil 4.5). Oksijenin indirgenmesi ne kadar pozitive kaydırılırsa pil çalışma elektromotor kuvvetinin artacağı açıktır.



Şekil 4.4. a) PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotta O₂ indirgenmesine farklı pH'daki döngüsel voltammogram, b) I-pH grafiği, c) E-pH grafiği.



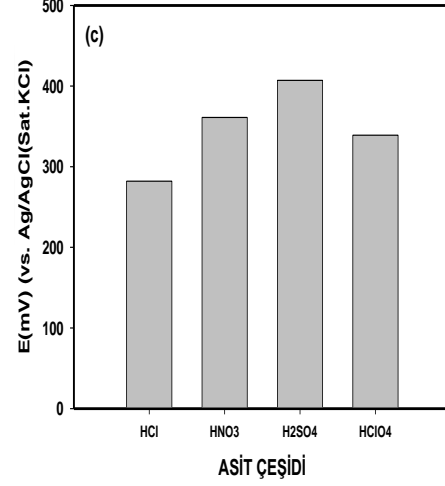
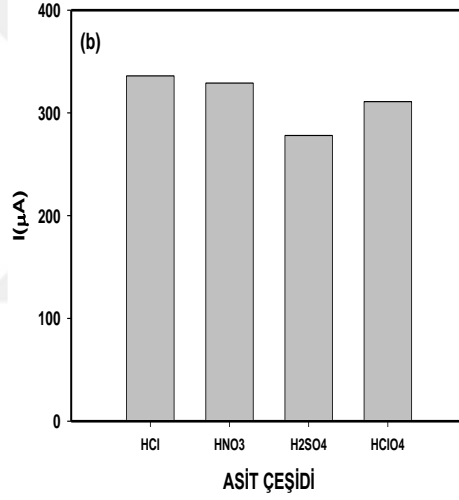
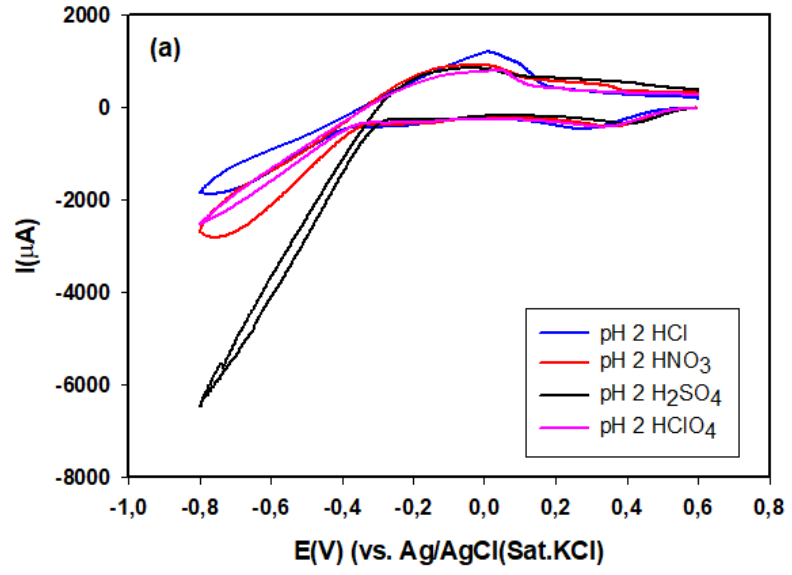
Şekil 4.5. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta O₂ indirgenmesine farklı pH'daki döngüsel voltammogram, b) I-pH grafiği, c) E-pH grafiği.

Tablo 4.1. O₂'nin farklı pH değerlerindeki potansiyel ve akımları

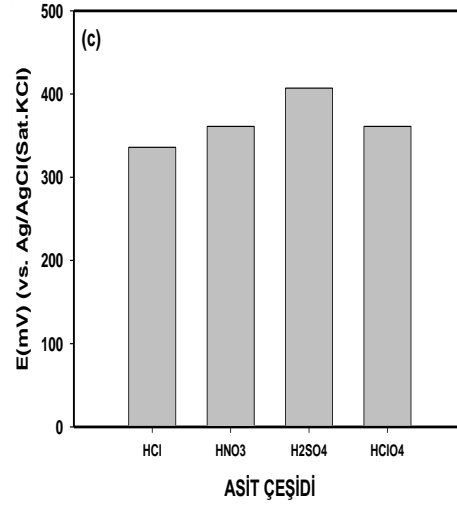
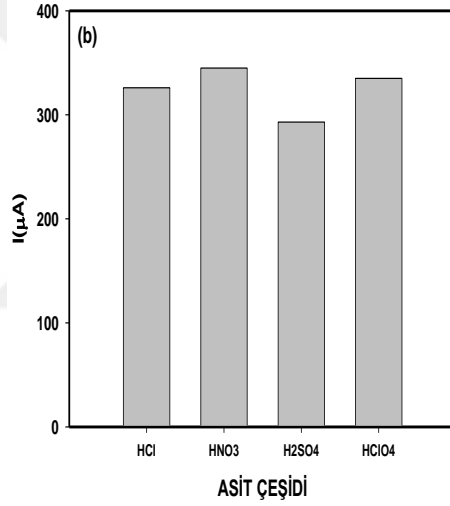
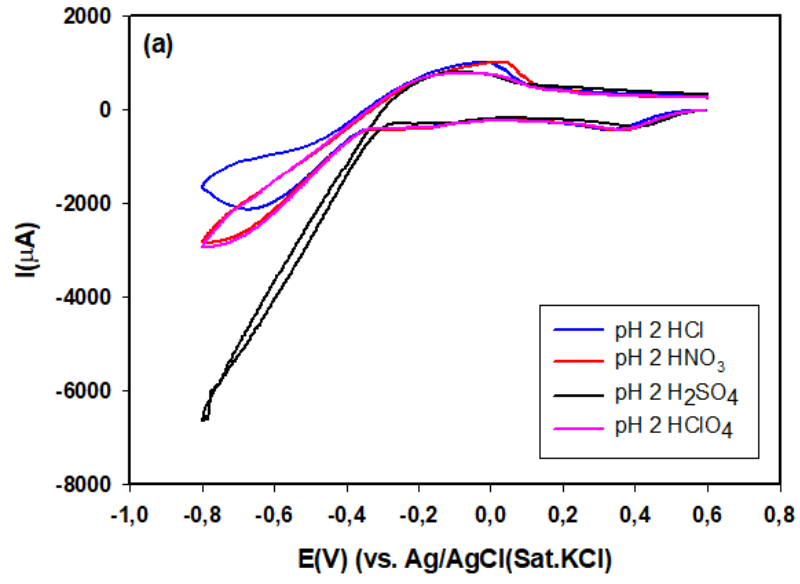
Elektrot	pH	I(μ A)	E(mV)
PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE	2	309	302
	4	329	170
	6	341	82
	7	409	99
	8	442	-177
	10	416	-88
	12	427	-120
PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE	2	238	334
	4	281	136
	6	355	136
	7	425	85
	8	324	-139
	10	342	-122
	12	443	-250

4.5. pH 2'de Farklı Asit Ortamları

O₂ potansiyelini en pozitive kaydıran pH 2 seçilmiştir. pH 2 olan farklı asit ortamları 10 dakika O₂ ile doyurularak voltammogramı alındı (Şekil.4.6 ve 4.7). Bu amaçla, nitrik asit, sülfürik asit, hidroklorik asit ve perklorik asit ortamı seçildi. Modifiye elektrotlarda oksijenin indirgenmesi incelendiğinde optimum ortam olarak perklorik asitli ortam seçildi.



Şekil 4.6. a) pH 2 HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ ortamındaki PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE'de O₂ indirgenmesinin döngüsel voltammogramı, b) Asit türü-Akım, c) Asit türü- Potansiyel



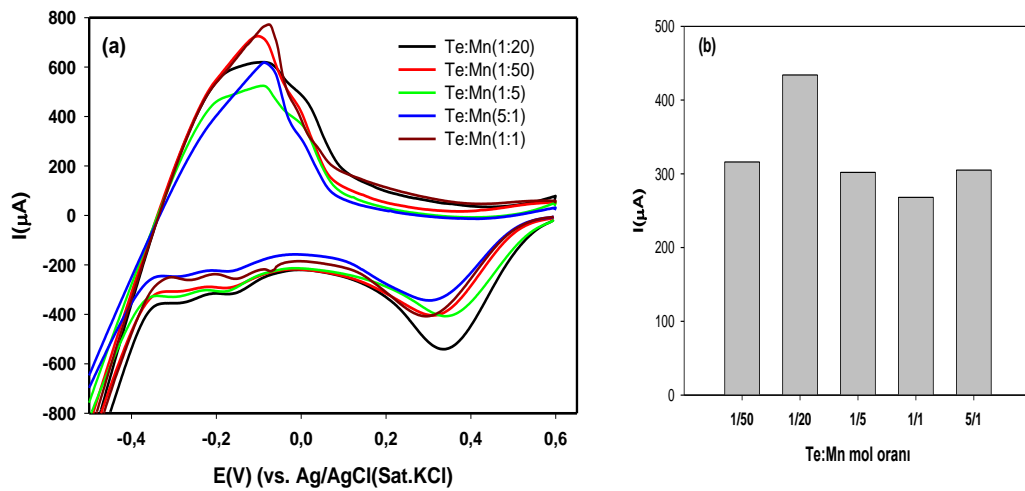
Şekil 4.7. a) pH 2 HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ ortamındaki PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE'de O₂ indirgenmesinin döngüsel voltammogramı, b) Asit türü-Akım, c) Asit türü- Potansiyel

Tablo 4.2. pH 2 asit türleri potansiyel ve akımları

Elektrot	I(μ A)	E(mV)	pH 2 asit türleri
PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	336	282	HCl
	278	407	H ₂ SO ₄
	329	361	HNO ₃
	311	339	HClO ₄
PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	326	336	HCl
	293	407	H ₂ SO ₄
	345	361	HNO ₃
	335	361	HClO ₄

4.6. Metal Değişiminin Mol Oranları Optimizasyonu

TeO₂ ve MnSO₄ bileşiklerinden çıkılarak bileşikteki metallerin çeşitli mol oranlarında (Te:Mn, 1:50, 1:20, 1:5, 1:1, 5:1) çözeltileri hazırlanmıştır. Yalın elektrot üzerine CNT modifiye edildikten sonra bu mol oranlarındaki ikili karışımlara tek tek elektrot daldırılarak pulslu birikim ile kaplandı. Her bir metal oksit yüzeyine Pt nanoparçacıklar modifiye edilerek hazırlandı. Ayrı bir hücrede pH 2 HClO₄ çözeltisinden 10 dakika oksijen geçirilip döngüsel voltammogramı alındı. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi, Te:Mn derişim mol oranı 1:20’de oksijen için en yüksek akım elde edilmiştir (Tablo 4.3). Bundan sonraki çalışmalarda 1:20 seçilmiştir.

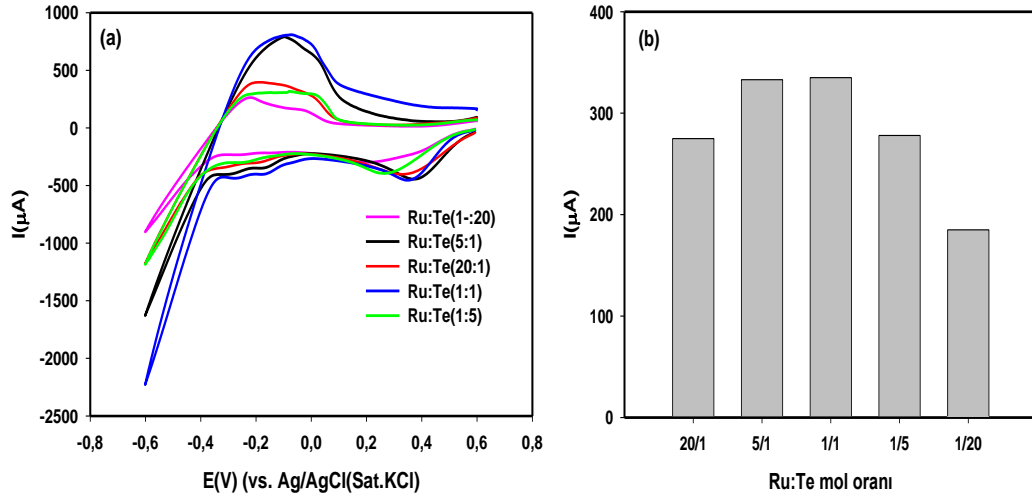


Şekil 4.8. a) Sabit 15 döngü Pt döngü sayısında çeşitli Te:Mn mol oranında elde edilmiş PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotlarda O₂ indirgenme voltammogramı, b) O₂ Akım-(Te:Mn) mol oranı.

Tablo 4.3. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrot için Te:Mn mol oranında elde edilen elektrotlardaki O₂'nin pik potansiyel ve akım değerleri

Elektrot (PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE)	I(μA)	E(mV)
Te(1 mM) – Mn(50 mM)	316	304
Te(1 mM) – Mn(20 mM)	434	341
Te(1 mM) – Mn (5 mM)	302	319
Te (1 mM) – Mn (1 mM)	268	312
Te (5 mM) – Mn (1 mM)	305	348

RuCl₃ ve TeO₂ bileşiklerinden çıkılarak bileşikteki metallerin çeşitli mol oranlarında (Ru:Te, 1:20, 1:5, 1:1, 5:1, 20:1) çözeltileri hazırlanmıştır. Yalın elektrot üzerine CNT modifiye edildikten sonra bu mol oranlarındaki ikili karışımlara elektrot daldırılarak pulslu birikim ile kaplandı. Her bir metal oksit yüzeyine Pt nanoparçacıklar modifiye edilerek hazırlandı. Ayrı bir hücrede pH 2 HClO₄ çözeltisinden 10 dakika oksijen geçirilip döngüsel voltammogramı alındı. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, Ru:Te derişim mol oranı 1:1'de oksijen için en yüksek akım elde edilmiştir (Tablo 4.4). Bundan sonraki çalışmalarda 1:1 mol oranı seçilmiştir.



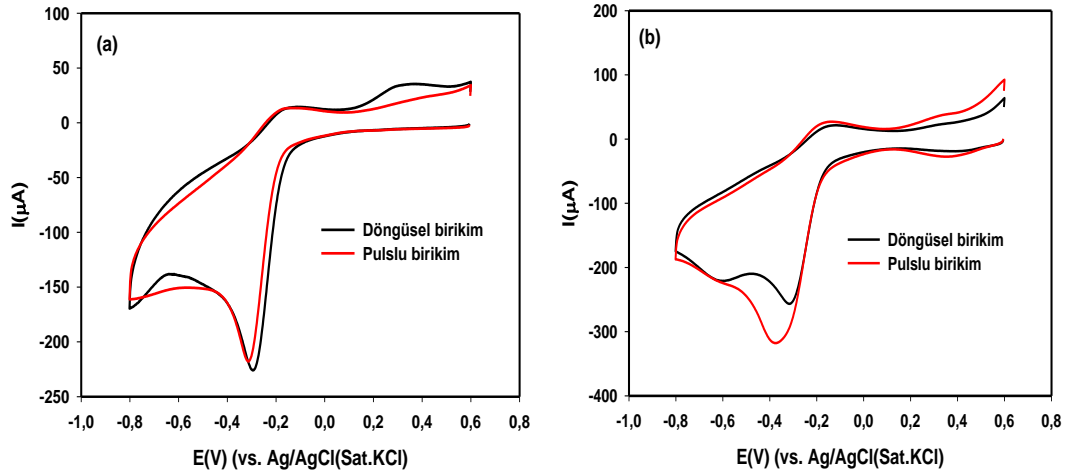
Şekil 4.9. a) Sabit 15 döngü Pt döngü sayısında çeşitli Ru:Te mol oranında elde edilmiş PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotlarda O₂ indirgenme voltammogramı, b) O₂ Akım-(Ru:Te) mol oranı.

Tablo 4.4. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrot için Ru:Te mol oranında elde edilen elektrotlardaki O₂'nin pik potansiyel ve akım değerleri

Elektrot (PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE)	I(μA)	E(mV)
Ru(1 mM) – Te(20 mM)	185	228
Ru(1 mM) – Te(5 mM)	278	275
Ru(1 mM) – Te(1 mM)	335	360
Ru(5 mM) – Te(1 mM)	332	375
Ru(20 mM) – Te(1 mM)	275	343

4.7. Metal Oksitlerin Pulslu ve Döngüsel Kaplı Karşılaştırılması

Yalın (GCE) elektrotun üzerine 10 mL CNT damlatıp IR lamba altında kurutup modifiye ettik. Metal oksit karışımlarını pulslu ve döngüsel kapladık. Bu elektrotları 10 dakika oksijene doyurup ölçüm aldık. Elektrotların oksijenin indirgenme tepkimesine verdikleri yanıtı baktığımızda Şekil 4.10'dan da anlaşılacağı üzere pulslu kaplamanın daha iyi yanıt verdiği görülmüştür. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodunda pulslu depositionda daha yüksek akım görülmüştür. TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunda akımlar birbirine yakın olduğu için bu bölge içinde pulslu birikim tercih edilmiştir.



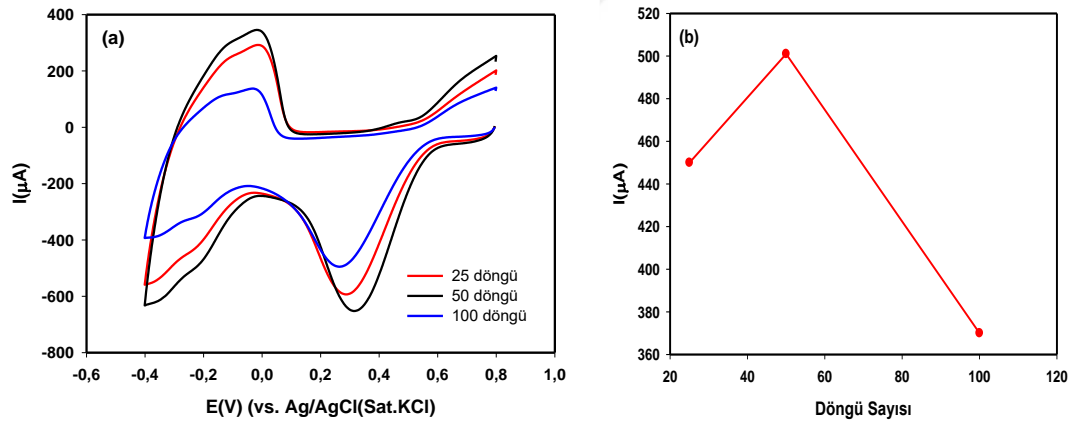
Şekil 4.10. Pulslu birikim (PD) ve döngüsel voltammetri (CV) ile kaplanmış elektrotlarda O₂'nin davranışının kıyaslaması **a)** TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, **b)** RuO_x-TeO_x/CNT/GCE

Tablo 4.5. TeO_x-MnO_x/CNT/GCE ve RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotları için pulslu ve döngüsel kaplanan elektrotlarda O₂'nin akım ve potansiyel değerleri

Elektrot	PD		CV	
	I(μA)	E(mV)	I(μA)	E(mV)
RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	223	-361	127	-291
TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	154	-311	152	-288

4.8. Metal Oksit Karışımlarının Pulslu Birikim Döngü Sayısı

Yalın (GCE) elektrot üzerine CNT süspansiyonu damlatıldı ve kurutuldu. Sonra oluşturulan CNT/GCE elektrot TeO_x-MnO_x oksit (1:20) karışım çözeltisine daldırılıp 25, 50, 100 döngü pulslu kaplanarak hazırlandı. Bu metal oksit biriktirilen her bir elektrot yüzeyine 15 döngü sayısında platin nanopartiküller biriktirildi. Bu kompozit elektrotun döngüsel olarak oksijenin indirgenme tepkimesine verdiği yanıt incelendi. Şekil 4.11'de görüldüğü gibi PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrot için 50 döngü de en yüksek akım elde edildi.

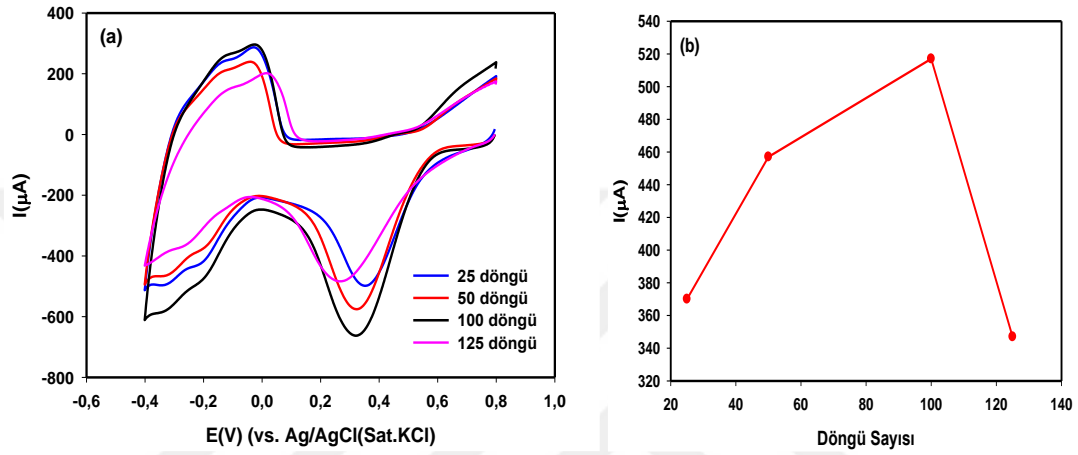


Şekil 4.11. a) Farklı PD kaplama döngü sayısında oluşturulan PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotta O₂'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği

Tablo 4.6. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodun metal kaplama döngülerine O₂ için akım ve potansiyel değerleri

PD döngü sayısı (TeO _x -MnO _x)	I(μA)	E(mV)
25 döngü	450	295
50 döngü	501	324
100 döngü	370	273

Yalın (GCE) elektrot üzerine CNT süspansiyonu damlatıldı ve kurutuldu. Sonra oluşturulan CNT/GCE elektrot RuO_x-TeO_x oksit (1:1) karışım çözeltisine daldırılıp 25, 50, 100, 125 döngü pulslu kaplanarak hazırlandı. Bu metal oksit biriktirilen her bir elektrot yüzeyine 15 döngü sayısında platin nanopartiküller biriktirildi. Şekil 4.12’de görüldüğü gibi PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE için 100 döngü de en yüksek O₂ akımı bulunmuştur.



Şekil 4.12. a) Farklı PD kaplama döngü sayısında oluşturulan PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotta O₂'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği

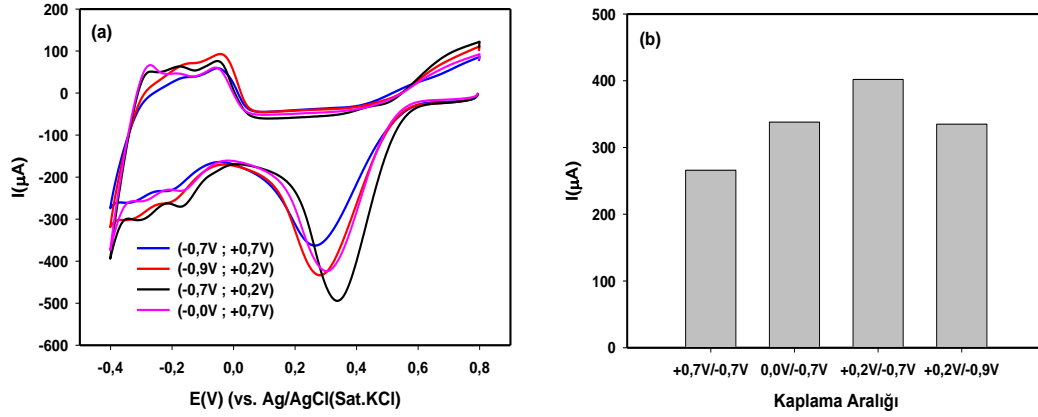
Tablo 4.7. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodun metal kaplama döngülerine O₂ için akım ve potansiyel değerleri

PD döngü sayısı (RuO _x -TeO _x)	I(μA)	E(mV)
25 döngü	370	356
50 döngü	457	326
100 döngü	517	326
125 döngü	347	277

4.9. Metal Oksitlerin PD Potansiyel Aralığı Optimizasyonu

CNT/GCE yüzeyine TeO_x-MnO_x karışımı kaplanırken pulslu birikim için potansiyel aralığı optimize edildi. Bunun için farklı aralıklar da (0,0 V,-0,7 V), (+0,7 V , -0,7 V), (+0,2 V, -0,7V), (+0,2 V, -0,9 V) pulslu birikim sağlandı. 15 döngü sayısında Pt nanoparçacık biriktirildikten sonra oksijenin indirgenme tepkimesine verdiği yanıtlar alındı. Şekil 4.13’de görüldüğü gibi en yüksek akım +0,2V dan -0,7V

aralığında kaplandığında elde edildi. Modifiye elektrot yüzeyi $-0,7V$ 'den daha negatifte doğru gidildiğinde oksijenin akım yanıtları düşmeye başladı.

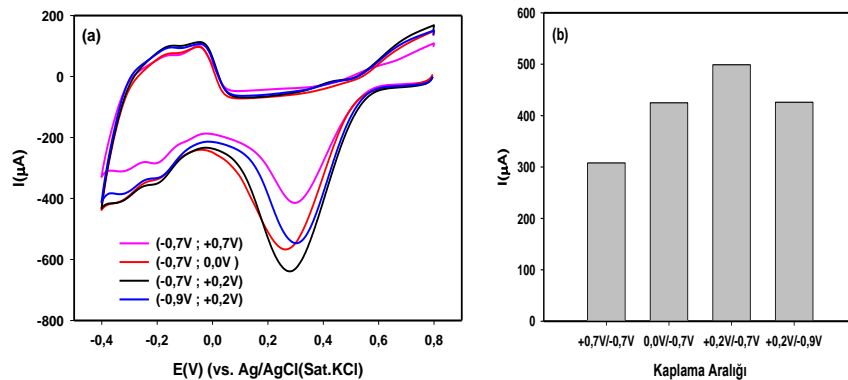


Şekil 4.13. a) Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O_2 'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği

Tablo 4.8. Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun O_2 için akım ve potansiyel değerleri

PD potansiyel aralığı	I(μA)	E(mV)
$(-0,7V ; +0,7V)$	266	273
$(-0,7V ; 0,0V)$	338	307
$(-0,7V ; +0,2V)$	402	341
$(-0,9V ; +0,2V)$	335	287

Benzer şekilde RuOx-TeOx metal oksit karışımı pulslu (0,0 V, -0,7 V) , (+0,7 V , -0,7 V) , (+0,2 V, -0,7V) , (+0,2 V, -0,9 V) potansiyel aralıklarında kaplandı. Pt nanopartikül biriktirildikten sonra oksijenin indirgenme tepkimesine verdiği döngüsel ölçüm alındı. Şekil 4.14'de görüldüğü gibi en yüksek akım sonuç $+0,2V$ dan $-0,7 V$ aralığında kaplandığında bulundu.



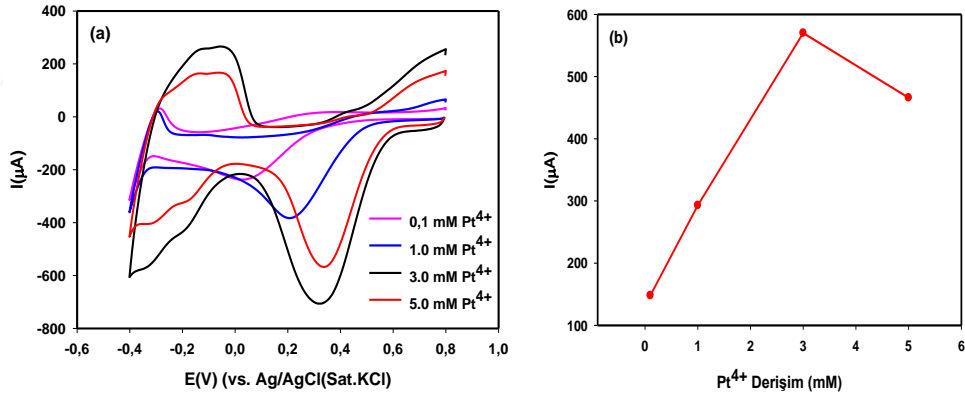
Şekil 4.14. a) Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta O₂'nin CV davranışı b) I-Döngü sayısı grafiği

Tablo 4.9. Farklı PD kaplama potansiyel aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun O₂ için akım ve potansiyel değerleri

PD potansiyel aralığı	I(µA)	E(mV)
(-0,7V ; +0,7V)	308	302
(-0,7V ; 0,0V)	425	273
(-0,7V ; +0,2V)	500	285
(-0,9V ; +0,2V)	426	310

4.10. Pt⁴⁺ Derişim Çalışması

0.1 mM, 1.0 mM, 3.0 mM, 5.0 mM Pt⁴⁺ çözeltileri hazırlandı. TeOx-MnOx/CNT/GCE yüzeyine PtNP çözeltiden CV ile biriktirildi. Sonra döngüsel voltammetri ile bu elektrotların oksijene verdikleri yanıtlar karşılaştırıldı. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodu için 3 mM Pt çözeltisi en yüksek akımı verdi.

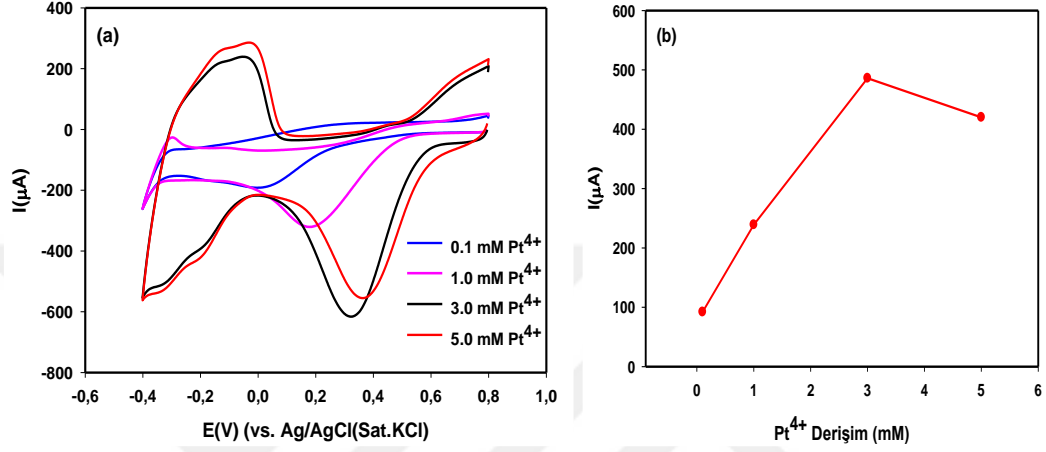


Şekil 4.15. a) Farklı Pt⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta O₂'nin CV davranışı b) I-Pt⁴⁺ Derişim grafiği

Tablo 4.10. Farklı Pt⁴⁺ derişim aralığında oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun oksijene verdiği akım ve potansiyel değerleri

PtNP için Pt ⁴⁺ Derişimi	I(µA)	E(mV)
0.1 mM Pt ⁴⁺	148	43
1.0 mM Pt ⁴⁺	293	214
3.0 mM Pt ⁴⁺	570	333
5.0 mM Pt ⁴⁺	466	341

Benzer şekilde farklı derişimde 0,1 mM, 1 mM, 3 mM, 5 mM Pt⁴⁺ çözeltilerinde RuOx-TeOx/CNT/GCE yüzeyine PtNP hazırlandı. Döngüsel voltammetri de oksijene verdikleri sinyaller karşılaştırıldı. Şekil 4.16’da görüldüğü gibi PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodu için 3 mM Pt çözeltilisi en yüksek akımı verdi.



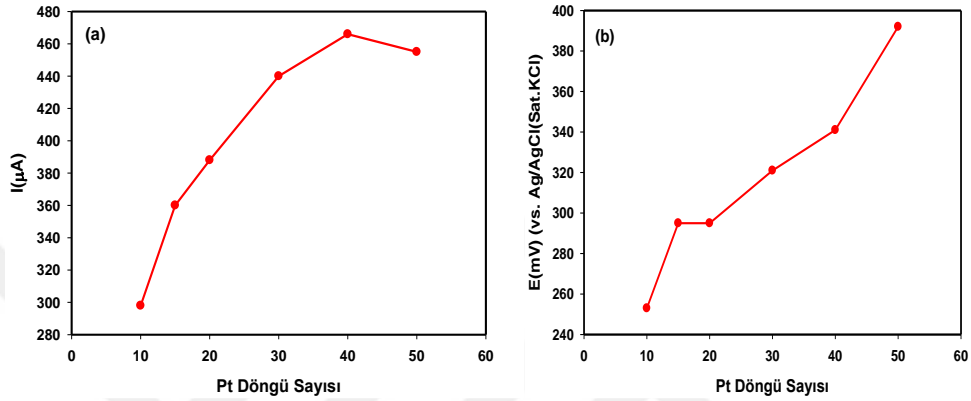
Şekil 4.16. a) Farklı Pt⁴⁺ derişim aralğında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotun elektrotta O₂'nin CV davranışı b) I-Pt⁴⁺ Derişim grafiği

Tablo 4.11. Farklı Pt⁴⁺ derişim aralğında oluşturulan PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodun oksijene verdiği akım ve potansiyel değerleri

PtNP için Pt ⁴⁺ Derişimi	I(µA)	E(mV)
0.1 mM Pt ⁴⁺	92	261
1.0 mM Pt ⁴⁺	239	187
3.0 mM Pt ⁴⁺	486	331
5.0 mM Pt ⁴⁺	420	370

4.11 Pt Nanoparçacık Döngü Sayısı

CNT/GCE yüzeyine TeOx-MnOx karışımı kaplandıktan sonra yüzeyine 3 mM Pt⁴⁺ çözeltisinden döngüsel voltametri ile farklı döngü sayılarında (10, 15, 20, 30, 40, 50) kaplama yapıldı. Bu elektrodun oksijenin indirgenme tepkimesine verdikleri yanıt Şekil 4.17’de görüldüğü gibi PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodu için 40 döngü Pt kaplanması seçildi.

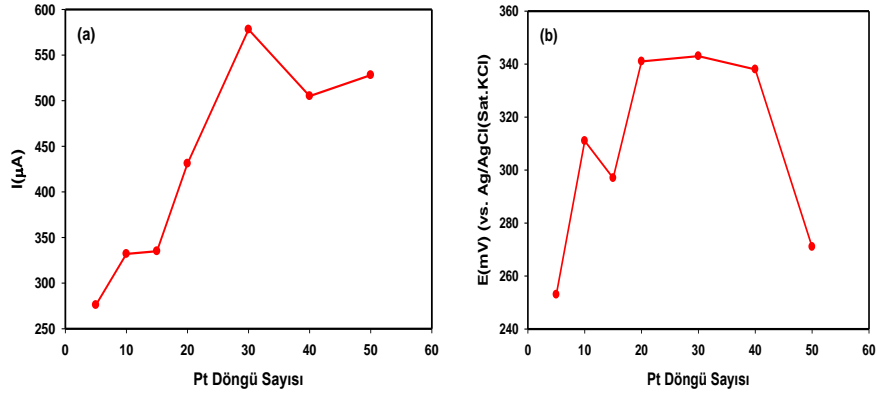


Şekil 4.17. a) Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun I-Pt döngü sayısı grafiği, b) E-Pt döngü sayısı grafiği

Tablo 4.12. Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodunun oksijenin pik akım ve potansiyel değerleri

PtNP için döngü Sayısı	I(µA)	E(mV)
10	298	253
15	360	295
20	388	295
30	440	321
40	466	341
50	455	392

Benzer şekilde PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE içinde Pt⁴⁺ döngü sayısı çalışılmıştır. Bu elektrodun oksijenin indirgenme tepkimesine verdikleri yanıt Şekil 4.18’de görüldüğü gibi PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodu için 30 döngü Pt kaplanması seçildi.



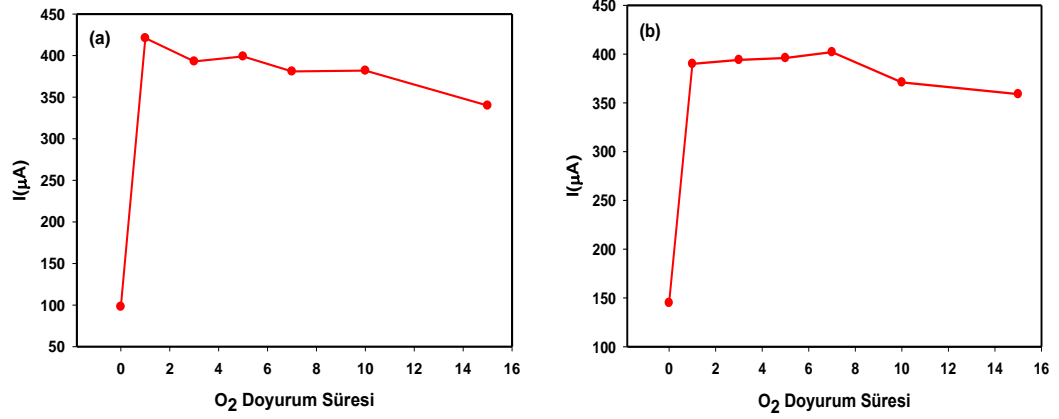
Şekil 4.18. a) Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotun I-Pt döngü sayısı grafiği, b) E-Pt döngü sayısı grafiği

Tablo 4.13. Farklı Pt döngü sayısı ile oluşturulan PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodunun oksijenin pik akım ve potansiyel değerleri

PtNP için döngü Sayısı	I(μA)	E(mV)
5	276	253
10	332	311
15	335	297
20	431	341
30	578	343
40	505	338
50	528	271

4.12. Çözeltide Oksijen Doyurum Süresi

Hazırlanan modifiye PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE ve PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotlar voltammetrik hücredeki 10 mL 0,01 M HClO₄ çözeltisinden 5 dakika azot gazı geçirilip ölçüm alındı. Ardından 1, 3, 5, 7, 10 ve 15 dakika oksijen gazı geçirildi. Şekil 4.19’da görüldüğü gibi 7 dakika da oksijenin doyma derişimine ulaşılmaktadır. Bundan dolayı oksijen doyurum süresi 7 dakika olarak alınmıştır.



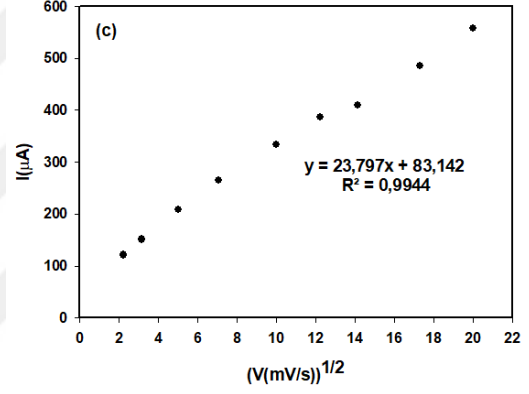
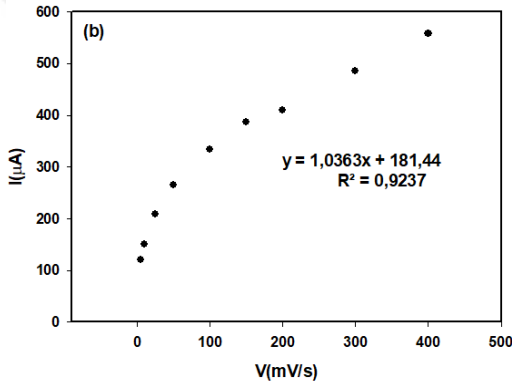
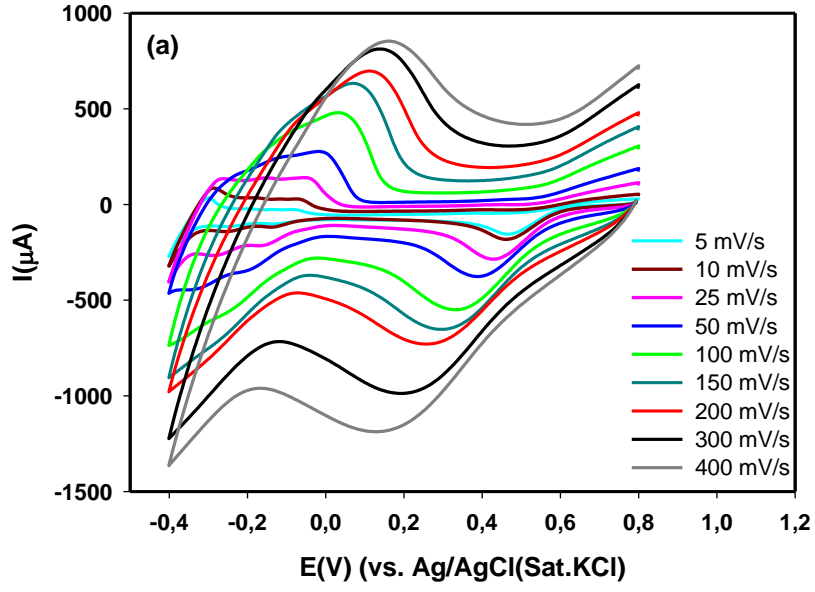
Şekil 4.19. Oksijen doyurum süresinin optimizasyonu a) PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE b) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE

Tablo 4.14. Elektrotların oksijen doyurum sürelerindeki akımları

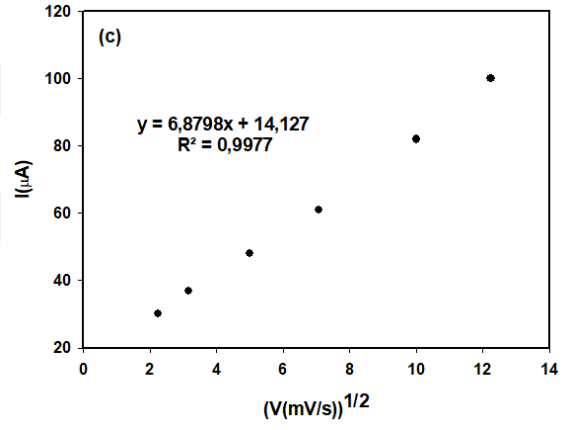
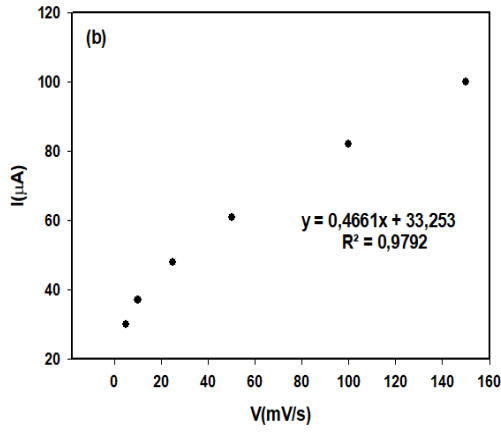
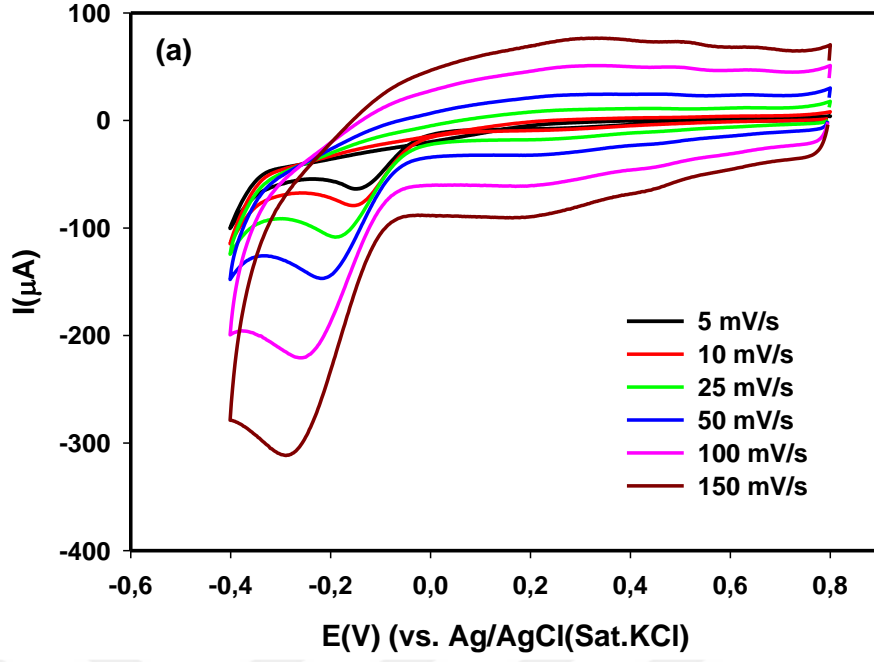
PtNP/RuOxTeOx/CNT/GCE		PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE	
O ₂ Doyurum Süresi (Dakika)	I (μA)	O ₂ Doyurum Süresi (Dakika)	I (μA)
0	145	0	98
1	390	1	421
3	394	3	393
5	396	5	399
7	402	7	381
10	371	10	382
15	359	15	340

4.13. ORR Tarama Hızı

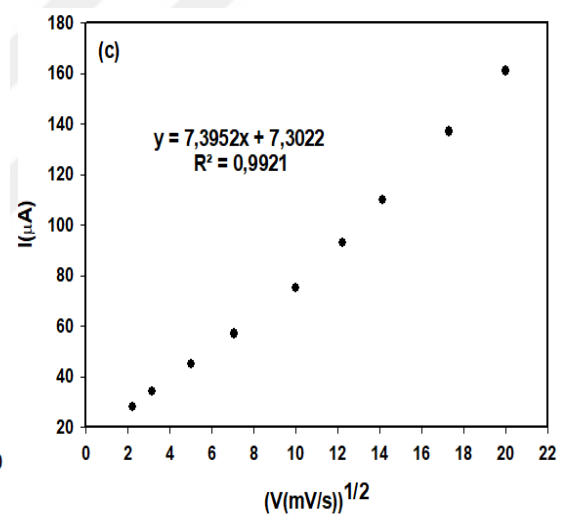
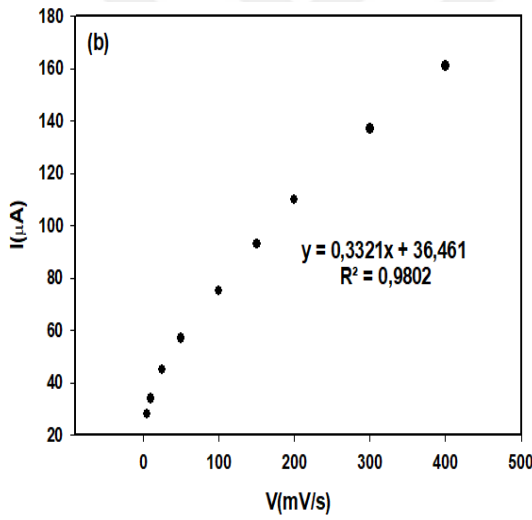
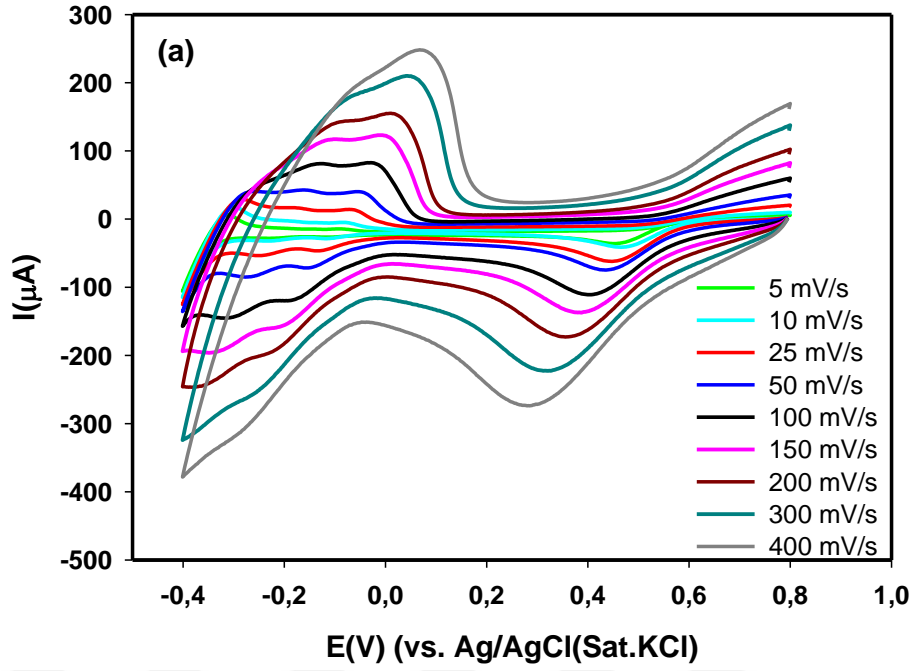
Modifiye edilen elektrotlar farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400 mV/s) pH 2 0,01 M perklorik asit tamponu ortamında 7 dakika doyurulan oksijen için elektrokimyasal olarak incelendi. (RuOx-TeOx)/CNT/GCE, PtNP/(RuOx-TeOx)/GCE, PtNP/(RuOx-TeOx)/CNT/GCE, (TeOx-MnOx)/CNT/GCE, PtNP/(TeOx-MnOx)/GCE, PtNP/(TeOx-MnOx)/CNT/GCE elektrotlarda oksijenin indirgenme pikinin akımı ile tarama hızının karekökü doğrusal artış göstermektedir. Bu yüzden akımın elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü olduğu gözlemlendi (Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25).



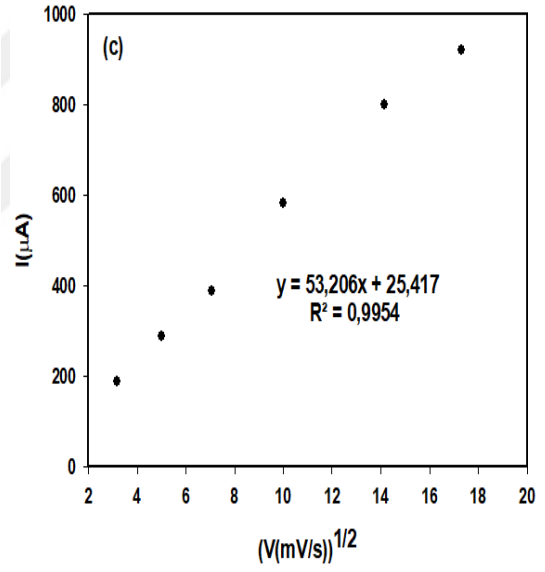
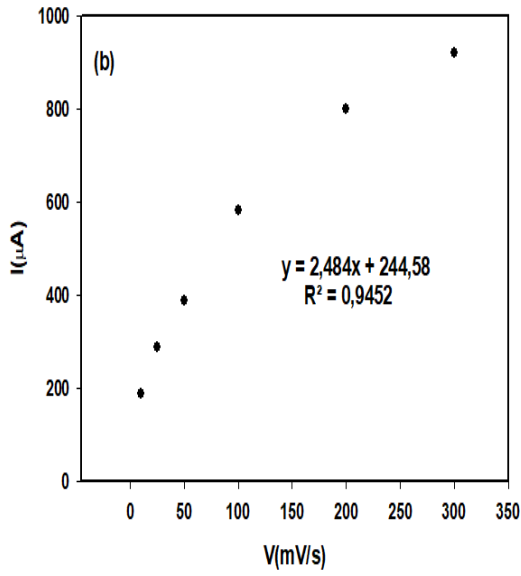
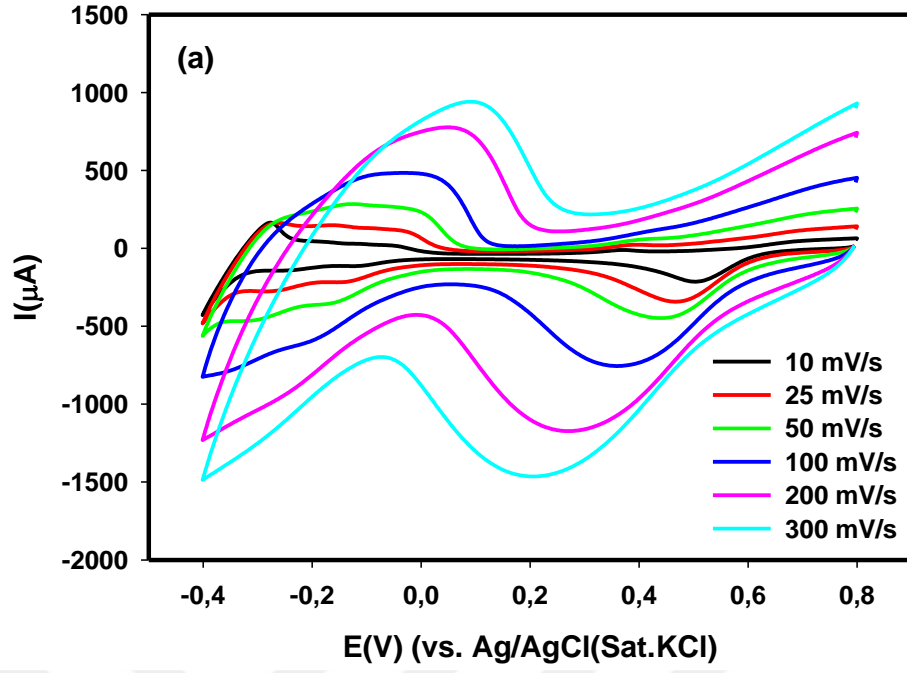
Şekil 4.20. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin **a)** Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, **b)** I-v grafiği, **c)** I-v^{1/2} grafiği



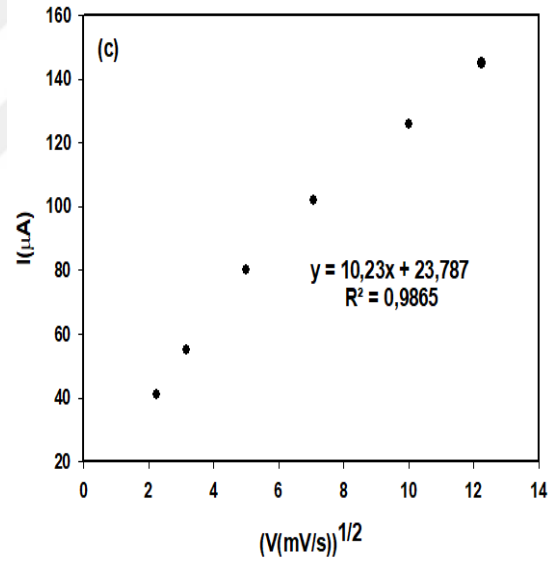
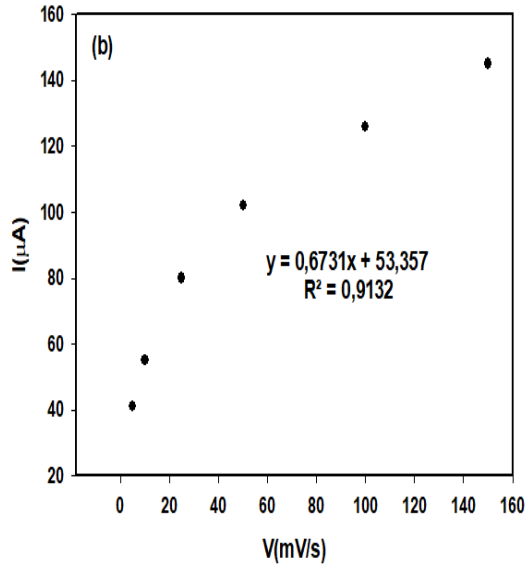
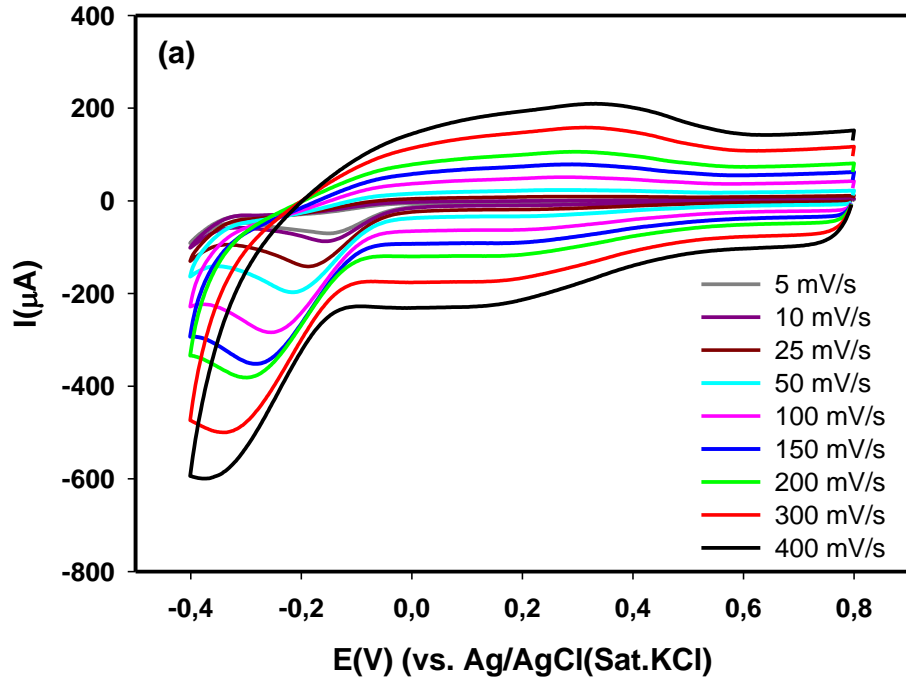
Şekil 4.21. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği



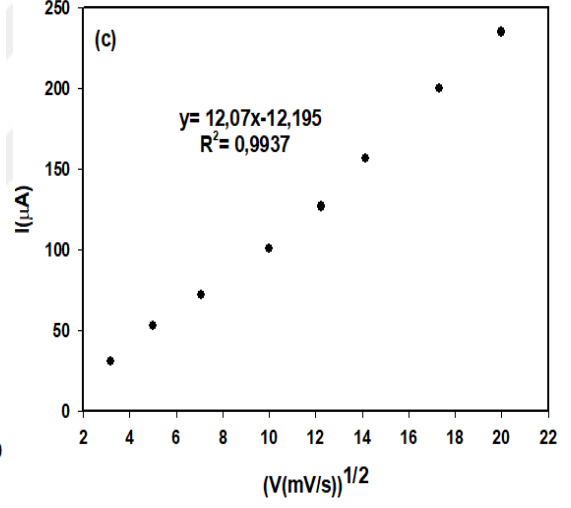
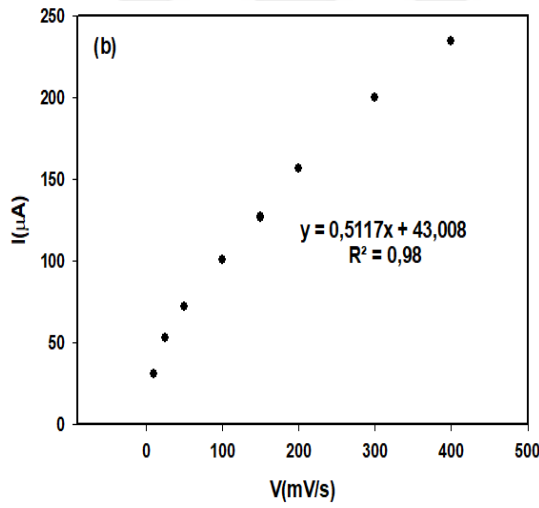
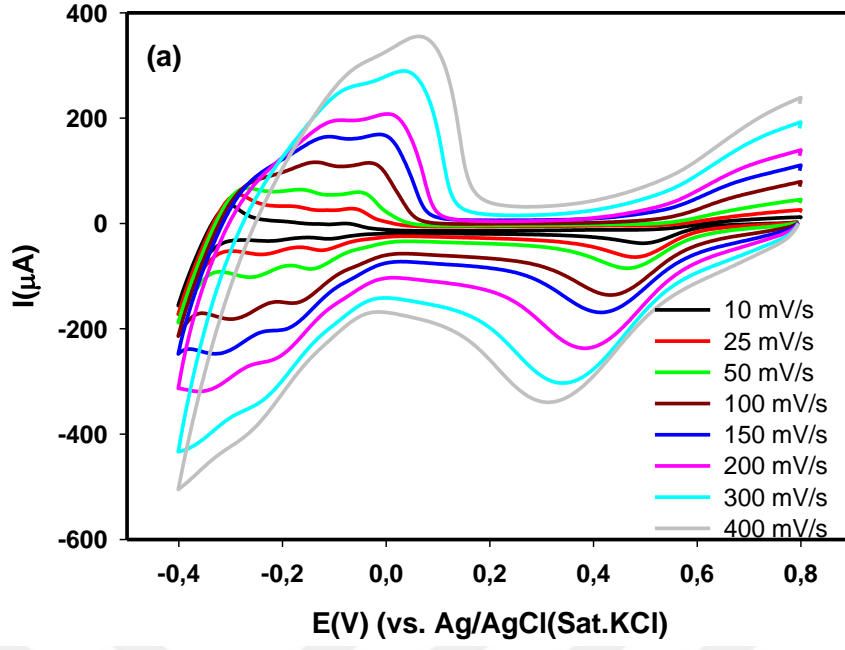
Şekil 4.22. PtNP/RuO_x-TeO_x/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin a) Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği



Şekil 4.23. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin **a)** Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, **b)** v-I grafiği, **c)** v^{1/2}-I grafiği



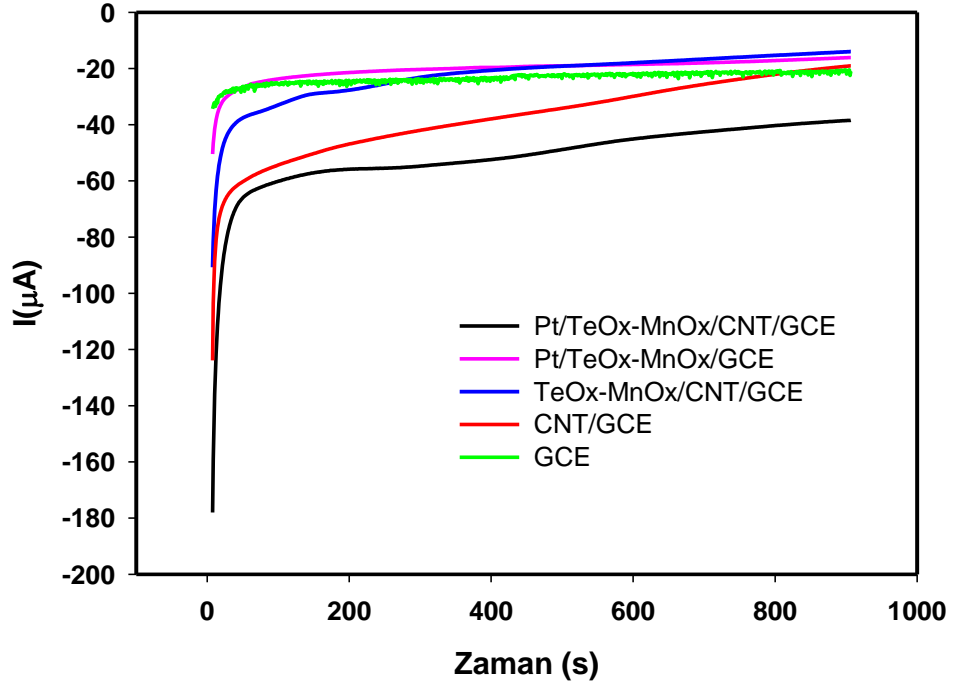
Şekil 4.24. TeO_x-MnO_x/CNT/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin **a)** Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, **b)** I-v grafiği, **c)** I-v^{1/2} grafiği



Şekil 4.25. PtNP/TeO_x-MnO_x/GCE modifiye elektrotta 0.01 M pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin **a)** Farklı tarama hızlarındaki voltammogramları, **b)** I-v grafiği, **c)** I-v^{1/2} grafiği

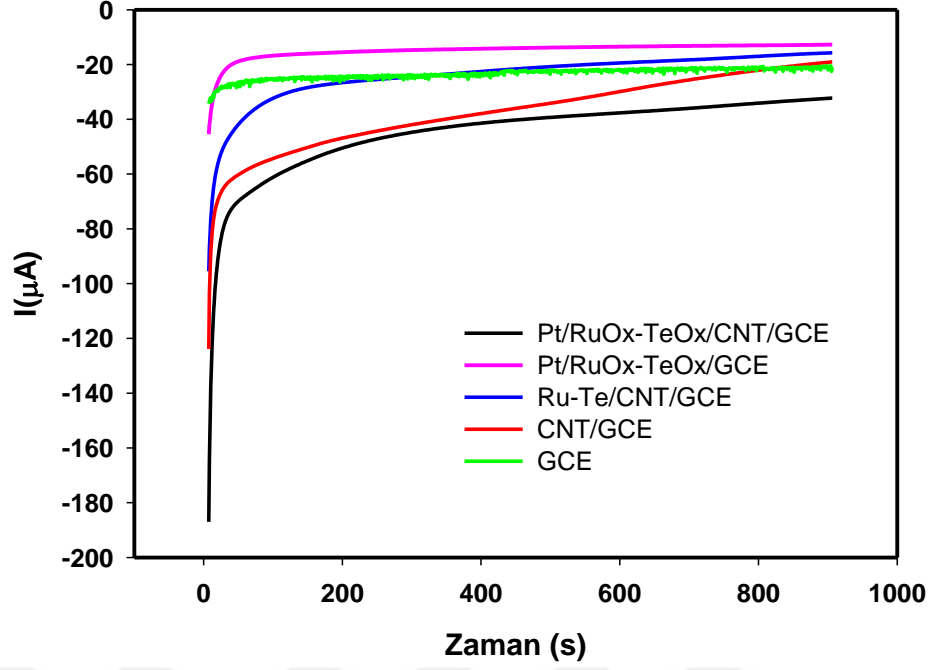
4.14. Amperometrik Kararlılık

Yalın GCE ve modifiye elektrotların zamanla akım performanslarındaki değişimi incelemek için Şekil 4.26’da görüldüğü gibi kronoamperometri tekniği kullanıldı. pH 2 perklorik asit çözeltisinde 900 s süresince doyurulmuş oksijenin optimize edilen indirgenme potansiyellerindeki elektrotlarda akım değişimleri ölçüldü. 900 s boyunca modifiye elektrotların akımında herhangi bir azalma gözlenmedi. En yüksek akım PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrotta görüldü.



Şekil 4.26. pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin GCE ve modifiye elektrotlardaki kronoamperomogramları (TeOx-MnOx)

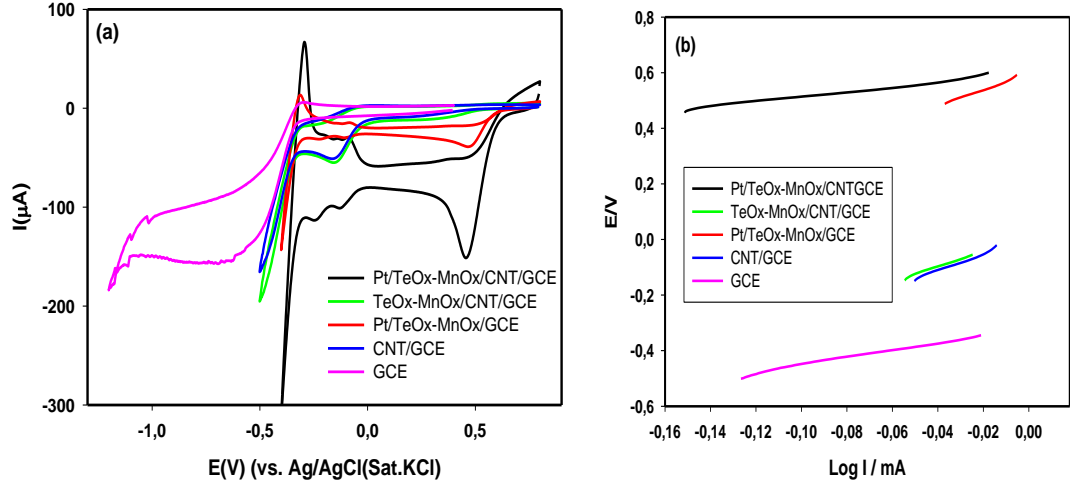
Benzer şekilde Şekil 4.27’de görüldüğü gibi 900 s süresince pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin optimize edilen indirgenme potansiyellerindeki elektrotlarda akım değişimleri ölçüldü. 900 s boyunca modifiye elektrotların akımında herhangi bir azalma gözlenmedi. En yüksek akım PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta görüldü.



Şekil 4.27. pH 2 perklorik asit tamponunda oksijenin GCE ve modifiye elektrotlarda kronoamperogramları (RuOx-TeOx)

4.15. ORR için Tafel Grafikleri

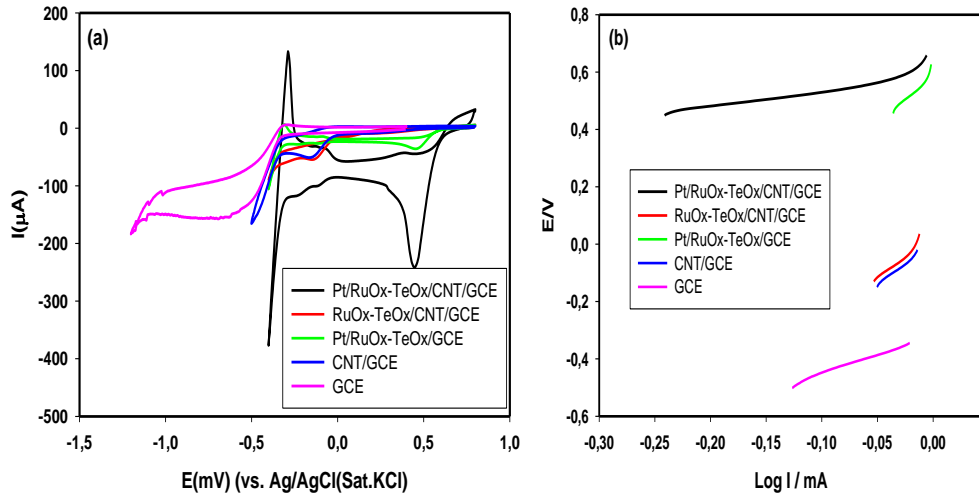
Oksijenin indirgenme tepkimesinin incelendiği elektrotların tafel eğrileri çizildi. Bunun için elektrotlar hazırlanıp 7 dakika oksijen geçirildikten sonra 5 mV/s tarama hızında elektrotların oksijene karşı döngüsel voltammogramları alındı. Bu voltammogramlarda pikin olduğu yerden pikin tepesine kadar olan yer alınarak geri kalan kısımlar atıldı. Bu bölgeye uygulanan gerilim ile akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği grafikler elde edildi. Bu grafiklere bakıldığında en düşük eğime sahip elektrotlar PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE olduğu ortaya çıktı. Bu düşük tafel eğimi seçkin dayanıklılık ve ORR'ye karşı elektrotların mükemmel bir elektrokatalitik aktivite sergilediğini gösterir. Çünkü küçük tafel eğimi daha güçlü kinetik etki ile ORR için daha hızlı reaksiyon hızını temsil etmektedir. Bu sayede ORR için elektron taşınımının bu iki elektrotta ideal olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. a) modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinin voltammogramları, b) Elektrotların Tafel grafikleri (Te-Mn)

Tablo 4.15. Modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinde elde edilen tafel doğru denklemleri ve R^2 değerleri (Te-Mn)

ELEKTROT	DENKLEM	R^2
GCE	$y = 1,3558x - 0,3173$	$R^2 = 0,9916$
CNT/GCE	$y = 3,1207x + 0,0126$	$R^2 = 0,9884$
TeOx-MnOx/GCE	$y = 2,8266x + 0,0149$	$R^2 = 0,992$
PtNP/TeOx-MnOx/GCE	$y = 2,9991x + 0,5994$	$R^2 = 0,99$
PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE	$y = 0,922x + 0,6051$	$R^2 = 0,9891$



Şekil 4.29. a) modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinin voltammogramları, b) Elektrotların Tafel grafikleri (Ru-Te)

Tablo 4.16. Modifiye elektrot yüzeylerde 5 mV/s tarama hızında oksijenin indirgenmesinde elde edilen tafel doğru denklemleri ve R² değerleri (Ru-Te)

ELEKTROT	DENKLEM	R ²
GCE	y = 1,3558x - 0,3173	R ² = 0,9916
CNT/GCE	y = 3,1207x + 0,0126	R ² = 0,9884
RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	y = 3,5401x + 0,0541	R ² = 0,9579
PtNP/RuO _x -TeO _x /GCE	y = 4,1392x + 0,6071	R ² = 0,9592
PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	y = 0,5588x + 0,5898	R ² = 0,9897

4.16. O₂ Elektron Sayısı

Oksijenin indirgenme tepkimesinin elektroanalitik çalışılması sırasında oksijenin 2 elektron mu yoksa 4 elektronla mı indirgendiği hesaplamak için Cottrell Denkleminde yararlanıldı. Bunun için modifiye elektrotlar hazırlandı oksijene doyurup 900 saniye kronoamperometrik teknikle 0,01 M HClO₄ ortamında çekildi. Alınan sonuçlar Cottrell Denklemi kullanılarak hesaplandı.

$\dot{I} = n.F.A.C.D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2}$ bu denklemde akım yoğunluğu (\dot{I}/A) ile $t^{-1/2}$ grafiği çizildi. Bu grafiğin eğimi (m);

$m = n.F.C.D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2}$ eşit olmalıdır. Bu denklemdeki değerlerden derişim ve difüzyon katsayısı değerlerini ortama ve pH'a yakın olduğu için [78] yayından alındı.

$$\dot{I} = n.F.A.C.D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2} \cdot t^{-1/2}$$

$$F = 96485.10^3 \text{ (mA/s. mol)}$$

$$A = 0.07 \text{ cm}^2$$

$$C = 1.1 \times 10^{-6} \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$$

$$D = 7.6 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$\pi = 3.14$$

$$n = ?$$

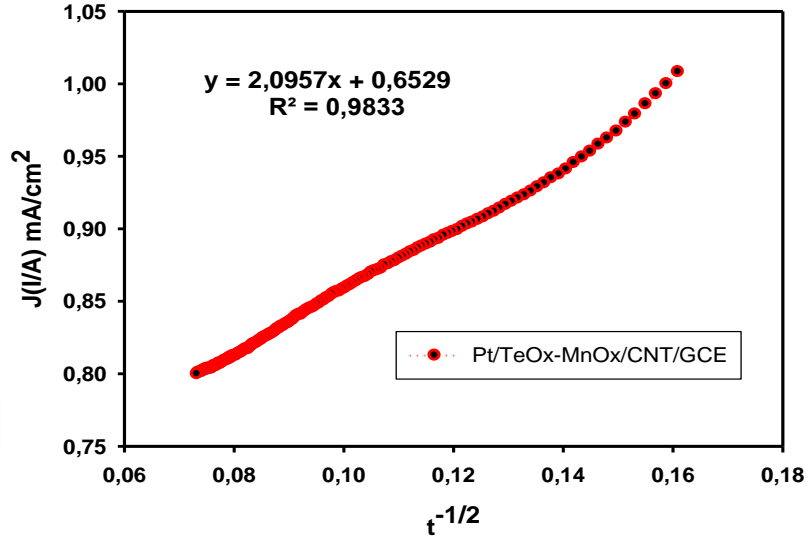
Yukarıdaki Cottrell denkleminde $t^{-1/2}$ 'ye karşı akım yoğunluğu ($J=I/A$) grafiğinin eğimi (m);

$m = n.F.C.D^{1/2} \cdot \pi^{-1/2}$ denkleminde yukarıdaki değerleri koyup n'yi yalnız bırakılır ve n değeri kaç elektron sayısı ile indirgendiğini göstermektedir.

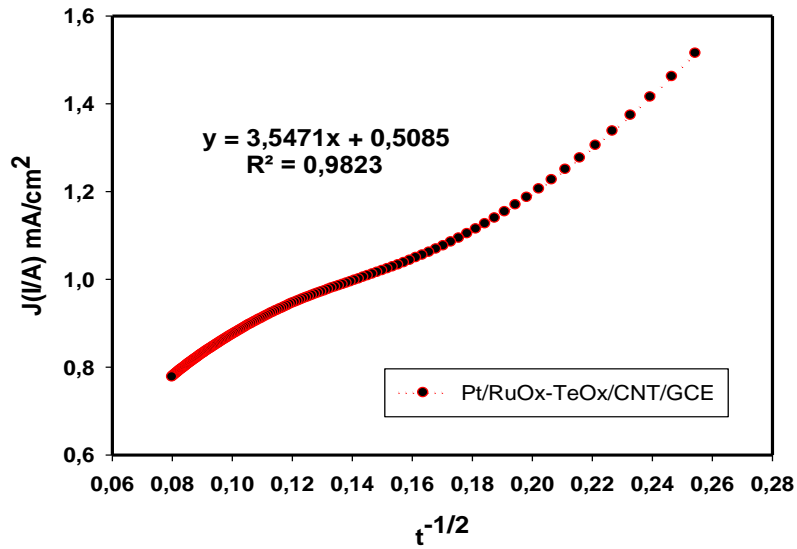
Şekil 4.30'un eğimi 2.0957 çıkmıştır. Bunu Cottrell'den çıkan eğim değeri yerine yazılırsa,

$$2,0957 = n \cdot 96485 \cdot 10^3 \text{ (mA/s. mol)} \cdot 1.1 \times 10^{-6} \text{ (mol/cm}^3\text{)} \cdot [7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}]^{1/2} \cdot (3.14)^{-1/2}$$

$n = 4.03$ çıktı. Buda bize PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodunda oksijen 4 elektron vererek indirgenmekte olduğunu gösterir.



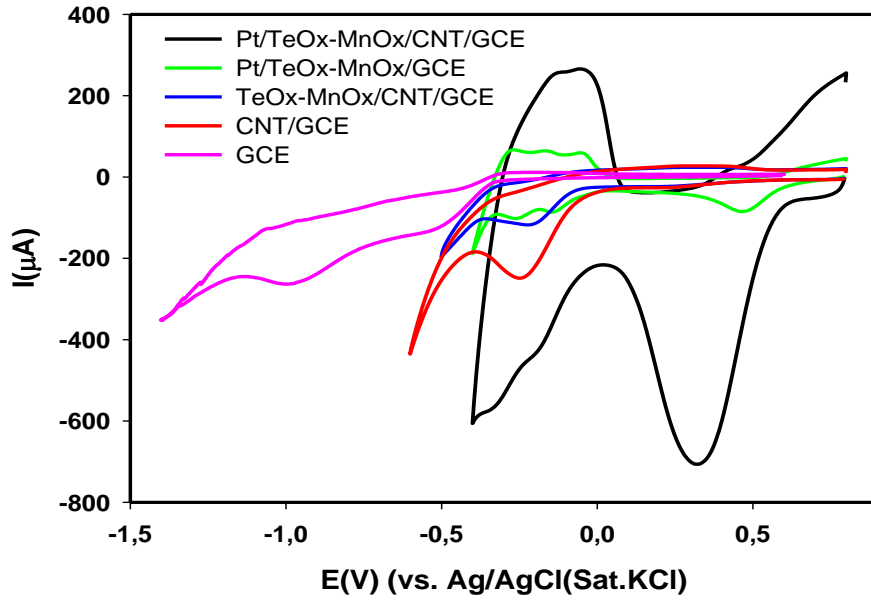
Şekil 4.30. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE elektrodun $t^{-1/2}$ -J grafiği



Şekil 4.31. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodun $t^{-1/2}$ -J grafiği

4.17. Modifiye Elektrotlarda ORR Davranışı

GCE, CNT/GCE, TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, için oksijenin indirgenme tepkimesinde elde edilen döngüsel voltammogramlar verilmiştir. Görüldüğü üzere yalın elektrotun optimum şartlarda modifikasyonundan sonra en iyi elektrot PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE olduğu görülmektedir. Yalın elektroda göre 0.83 V pozitif bölgeye ve akımda yalın elektroda göre 530 μ A arttığı görülmüştür.

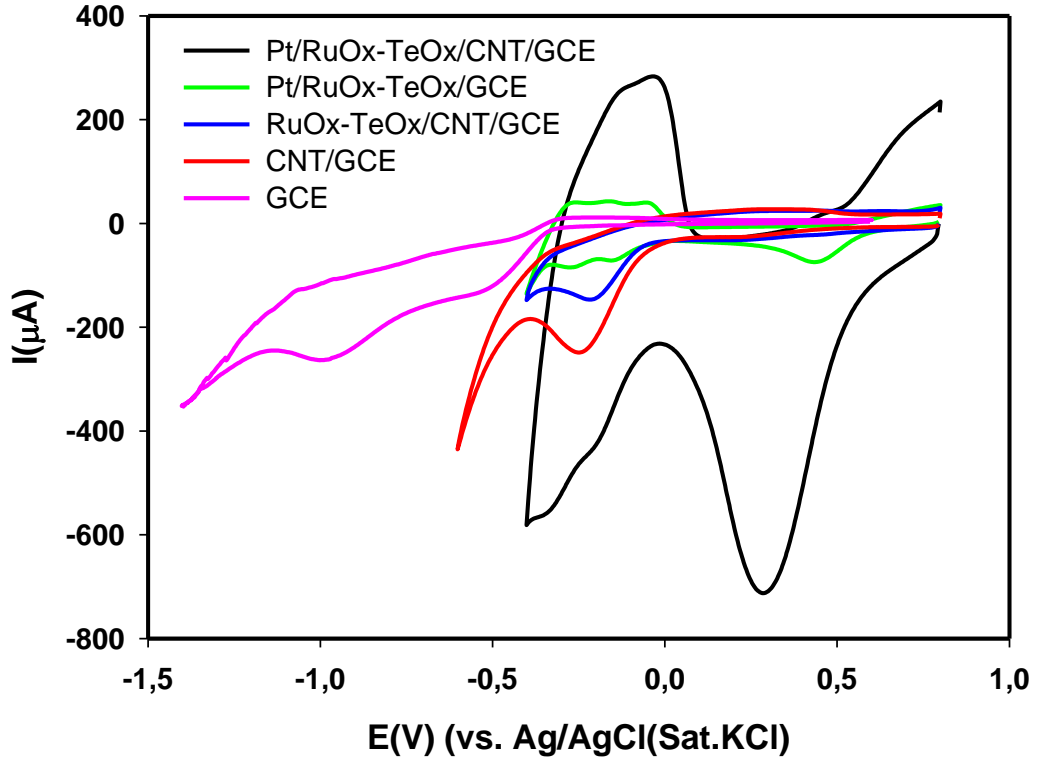


Şekil 4.32. Modifiye elektrotların oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışları (TeO_x-MnO_x)

Tablo 4.17. Modifiye elektrotların ORR'ye verdiği pik ve potansiyel değerleri (TeO_x-MnO_x)

Modifiye Elektrotlar	I(μ A)	E(mV)
GCE	44	-506
CNT/GCE	120	-233
TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	51	-206
PtNP/TeO _x -MnO _x /GCE	67	467
PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	570	331

Şekil. 4.33’de GCE, CNT/GCE, RuOx-TeOx/CNT/GCE, PtNP/RuOx-TeOx/GCE, PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE, için oksijenin indirgenme tepkimesinde elde edilen döngüsel voltammogramlar verilmiştir. Görüldüğü üzere yalın elektrotun optimum şartlarda modifikasyonundan sonra en iyi elektrot PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE olduğu görülmektedir. Yalın elektroda göre 0.8 V pozitif bölgeye ve akımda yalın elektroda göre 508 μA arttığı görülmüştür.



Şekil 4.33. Modifiye elektrotların oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışları (RuOx-TeOx)

Tablo 4.18. Modifiye elektrotların ORR’ye verdiği pik ve potansiyel değerleri

Modifiye Elektrotlar	I(μA)	E(mV)
GCE	44	-506
CNT/GCE	120	-233
RuOx-TeOx/CNT/GCE	61	-203
PtNP/RuOx-TeOx/GCE	57	436
PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE	552	294

4.18. Modifiye Elektrotlarda Formaldehitin Elektrokimyasal Davranışı

Elektrokimyasal olarak anodik bölgede formaldehitin yükseltgenmesi çalışılmıştır.

1. GCE yüzeyinde formaldehitin yükseltgenmesinin elektrokimyasal davranışı incelendi.
2. GCE yüzeyinde CNT kaplanarak formaldehitin yükseltgenmesinin elektrokimyasal davranışı incelendi
3. CNT/GCE yüzeyine PtNP biriktirilerek formaldehitin elektrokimyasal davranışı incelendi.
4. CNT/GCE yüzeyine RuO_x-TeO_x ve TeO_x-MnO_x(karışım) metal oksitleri modifiye edildi ve optimum derişimde formaldehitin yükseltgenmesi incelenmiştir.
5. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve TeO_x-MnO_x/CNT/GCE yüzeyine PtNP modifiye edilerek formaldehitin yükseltgenme davranışı incelendi

Formaldehitin yükseltgenmesinin ;

- Yalın GCE
- CNT/GCE
- PtNP/CNT/GCE
- RuO_x-TeO_x/CNT/GCE
- TeO_x-MnO_x/CNT/GCE
- PtNP/ RuO_x-TeO_x/CNT/GCE
- PtNP/ TeO_x-MnO_x/CNT/GCE

pik akımı ve yükseltgenme pik potansiyeli incelenerek potansiyelde ki kayma ve pik akımında ki artışlar karşılaştırıldı.

Çeşitli parametrelerin formaldehitin yükseltgenmesinin elektrokimyasal yükseltgenmesine olan etkileri incelendi. Bu parametreler;

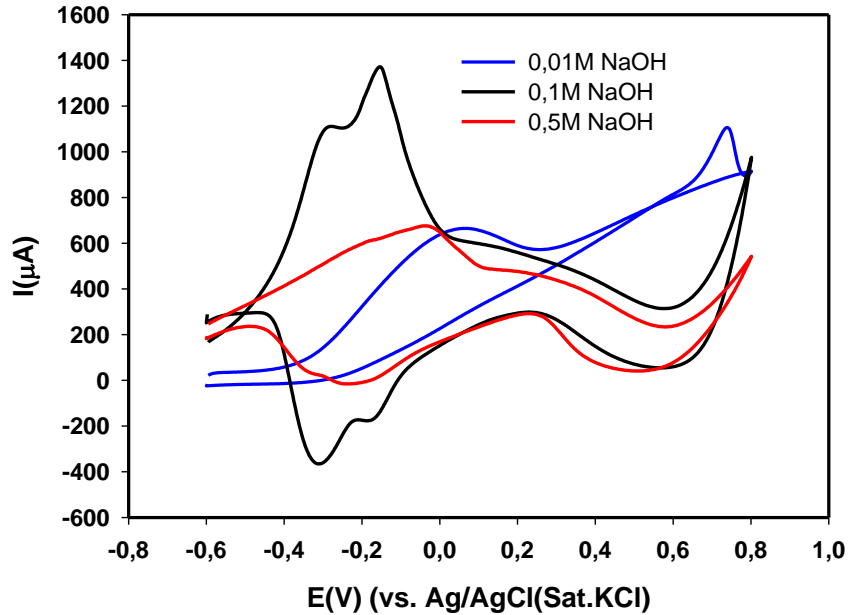
- NaOH derişiminin belirlenmesi
- Derişim artışı
- Tarama hızı
- Tafel eğrileri

- Amperometrik Kararlılık
- Optimum koşullarda formaldehitin NaOH ortamında GCE, CNT/GCE, PtNP/CNT/GCE, RuO_x-TeO_x/CNT/GCE, TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, PtNP/RuO_x-TeO_x/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/GCE, PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE gibi çeşitli elektrotların karşılaştırılması,

gibi parametrelerde optimum koşullar belirlenerek çalışılmıştır.

4.19. Formaldehit için NaOH Derişimi

Formaldehitin elektrokimyasal incelenmesi farklı derişimdeki NaOH ortamında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca formaldehit için 0,01 M pH 2 HClO₄ ortamında da çalışılmış ve pik akımlarında istenilen artış gözlenmemiştir. Bu yüzden NaOH'lı ortam tercih edilmiştir. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrot 0.01-0.5 M NaOH'lı ortama 1 M'lık formaldehit ara stoktan 0,01 M formaldehit olacak şekilde eklenip yükseltgenmesine davranışı döngüsel voltammetri ile incelenmiştir. Şekil 4.34'de görüldüğü gibi 0,1 M NaOH ortamında en yüksek pik akımı alındığı için bu ortamda çalışılmıştır.

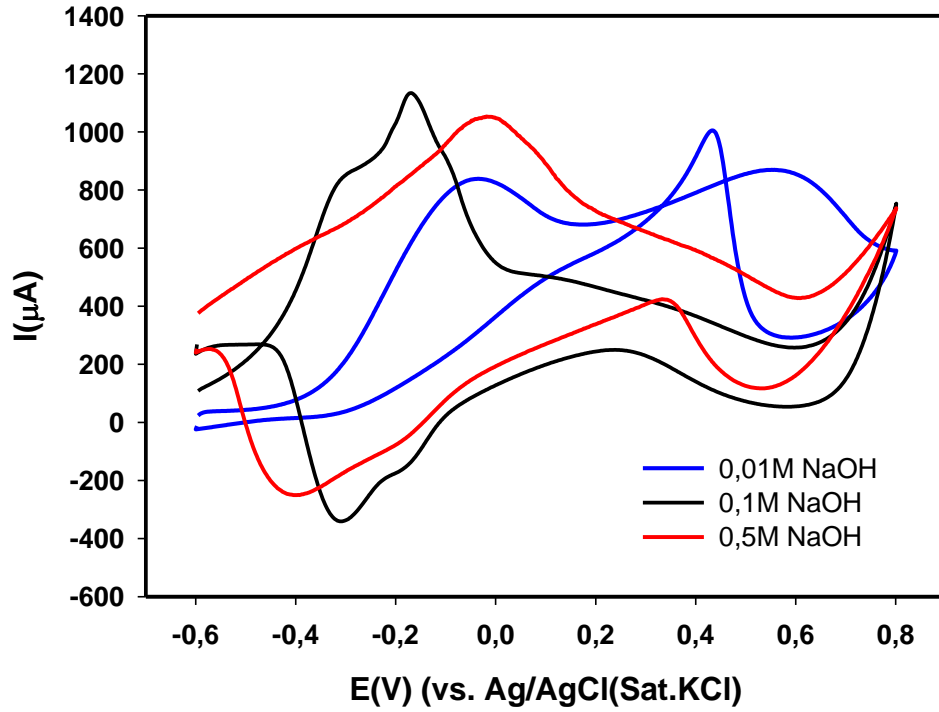


Şekil 4.34. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki Formaldehitin döngüsel voltammogramı

Tablo 4.19. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki akım ve potansiyel değerleri

NaOH Derişimi / M	I(μ A)	E(mV)
0,05 M	290	10,3
0,1 M	865	-182,5
0,5 M	431	-36,0

Benzer şekilde PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotta aynı derişim aralığında çalışıldı. Şekil 4.35’de görüldüğü gibi 0,1 M NaOH ortamda en iyi akım alındığı için bu ortamda çalışılmıştır.



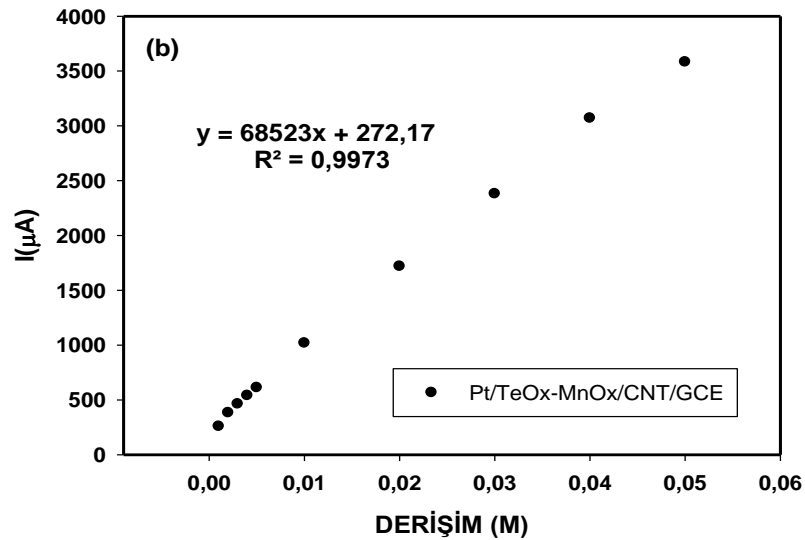
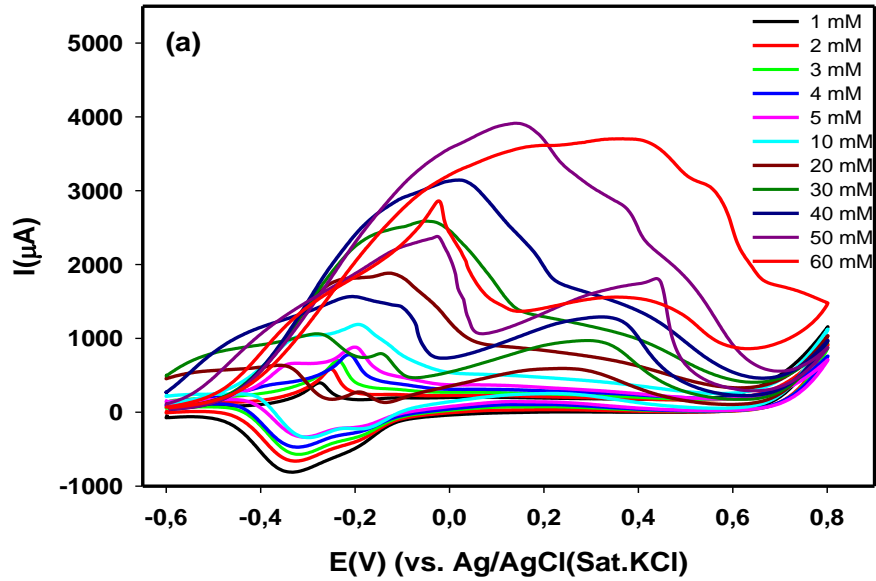
Şekil 4.35. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki Formaldehitin döngüsel voltammogramı

Tablo 4.20. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı NaOH derişimindeki akım ve potansiyel değerleri

NaOH Derişimi / M	I(μ A)	E(mV)
0,05 M	446	-68
0,1 M	925	-168
0,5 M	626	-19

4.20. Formaldehit Derişim Artışı

0.1 M NaOH ortamında 5 dakika azot gazı geçirildi. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrod daldırıldı. Ardından formaldehitten 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 µL eklenip döngüsel olarak formaldehitin yükseltgenmesinin elektrokimyasal davranışı incelendi. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodu için 500 µL'den sonra pikin bozulduğu görülmüştür.

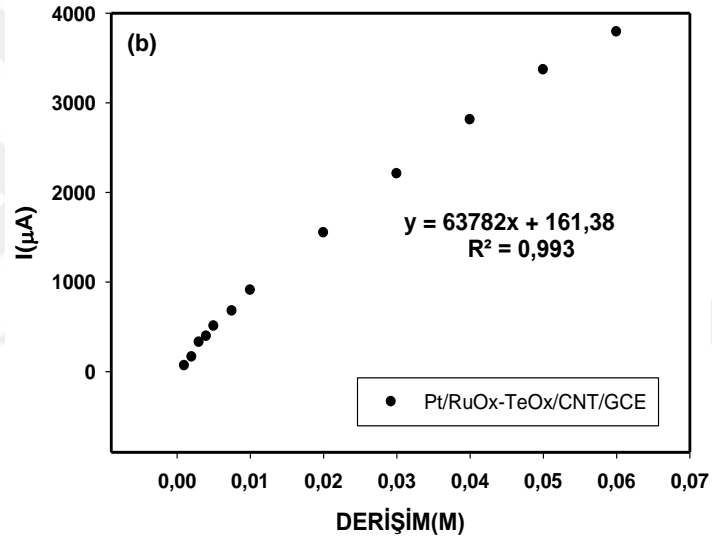
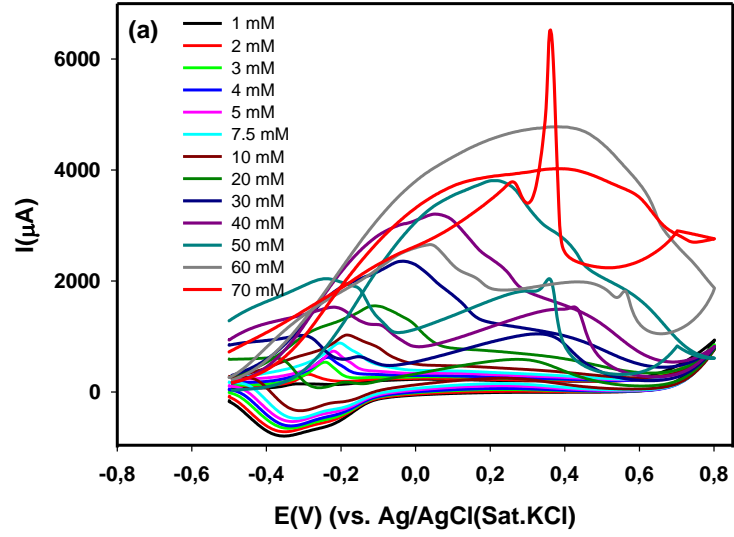


Şekil 4.36. a) PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunun derişim artışı voltammogramı, b) Derişim-akım grafiğı

Tablo 4.21. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı formaldehit derişiminde akım ve potansiyel değerleri

Formaldehit Derişimi(M)	I(μA)	E(mV)
0,001 M	259	-275
0,002 M	383	-251
0,003 M	463	-236
0,004 M	540	-214
0,005 M	612	-202
0,01 M	1019	-192
0,02 M	1719	-129
0,03 M	2380	-53
0,04 M	3070	13
0,05 M	3583	137
0,06 M	2622	162

Benzer şekilde PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodu için de formaldehit derişim artışı çalışıldı. Kompozit elektrotlarımız 0,06 M'ye kadar çalışmaktadır.



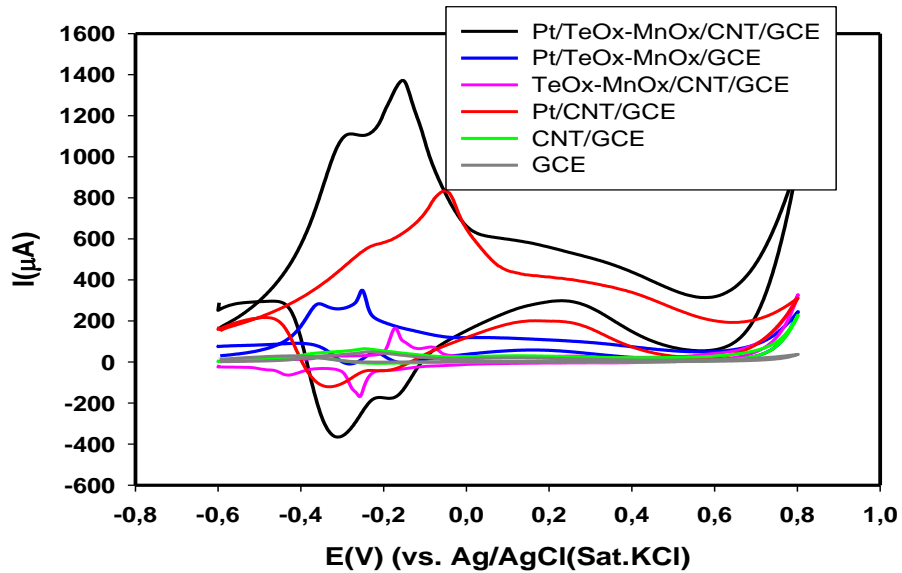
Şekil 4.37. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodunun derişim artışı voltammogramı, b) derişim-akım grafiği

Tablo 4.22. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrodunun farklı formaldehit derişiminde akım ve potansiyel değerleri

Formaldehit Derişimi(M)	I(μ A)	E(mV)
0,001 M	46	-319
0,002 M	112	-305
0,003 M	328	-244
0,004 M	394	-229
0,005 M	507	-219
0,0075 M	660	-205
0,01 M	908	-168
0,02 M	1549	-111
0,03 M	2207	-41
0,04 M	2810	49
0,05 M	3367	103
0,06 M	3791	247
0,07 M	2773	123

4.21. Formaldehit Optimum Elektrot Kıyaslaması

0,1 M NaOH çözeltilisine 0.01 M formaldehit eklenerek GCE, CNT/GCE, PtNP/CNT/GCE, TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotlarında döngüsel voltammogramı alındı. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrodunun en iyi akımı verdiği görüldü.

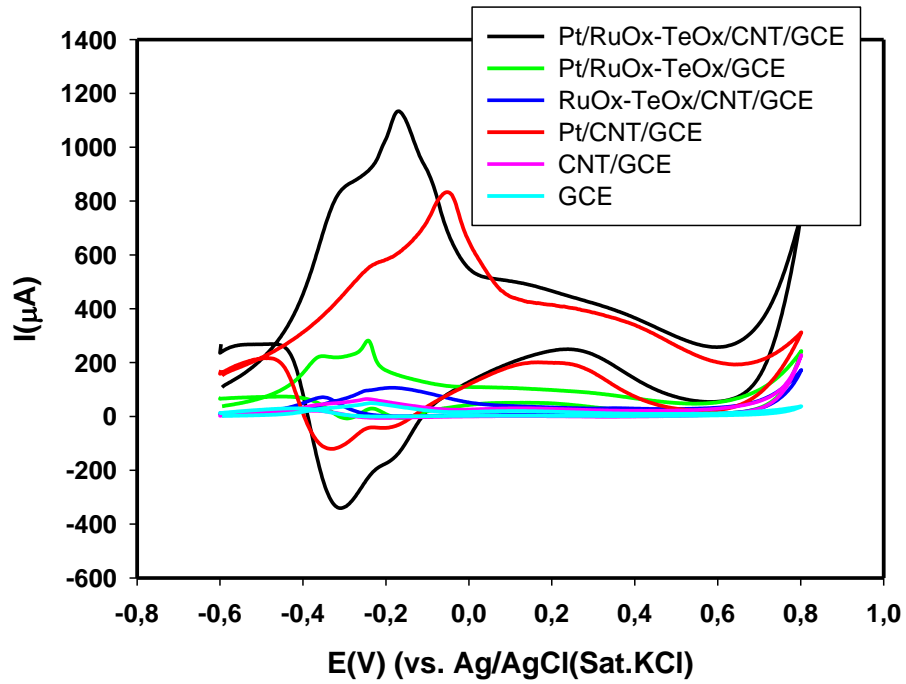


Şekil 4.38. 0.01 M Formaldehitin GCE ve TeO_x-MnO_x modifiye elektrotlarda döngüsel voltammogramı

Tablo 4.23. TeOx-MnOx modifiye elektrotların 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri akım ve potansiyel değerleri

Elektrot	I(μ A)	E(mV)
GCE	39	-236
CNT/GCE	44,5	-243
PtNP/CNT/GCE	645	-53
TeOx-MnOx/CNT/GCE	140	-170
PtNP/TeOx-MnOx/GCE	316	-251
PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE	1187	-153

Benzer şekilde diğer GCE, CNT/GCE, PtNP/CNT/GCE, RuOx-TeOx/CNT/GCE, PtNP/RuOx-TeOx/GCE, PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotlarında her bir elektrodun formaldehitin yükseltgenmesine verdiği cevaplar kıyaslandı. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrodunun en iyi akımı verdiği görüldü.



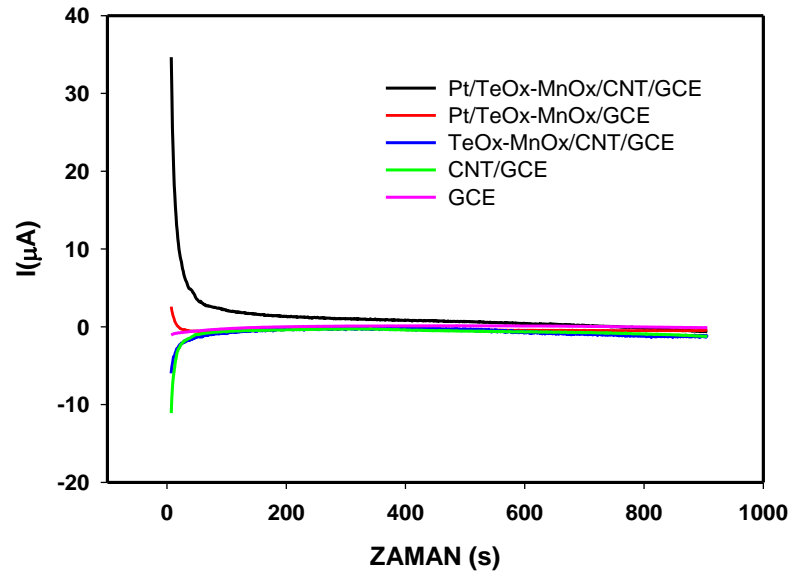
Şekil 4.39. GCE ve RuOx-TeOx modifiye elektrotların 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri voltammogramlar

Tablo 4.24. RuO_x-TeO_x modifiye elektrotlarının 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesine verdikleri akım ve potansiyel değerleri

Elektrotlar	I(μA)	E(mV)
GCE	39	-236
CNT/GCE	44,5	-243
PtNP/CNT/GCE	645	-53
RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	92	-190
PtNP/RuO _x -TeO _x /GCE	239	-243
PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	1174	-151

4.22. Formaldehit Amperometrik Kararlılık

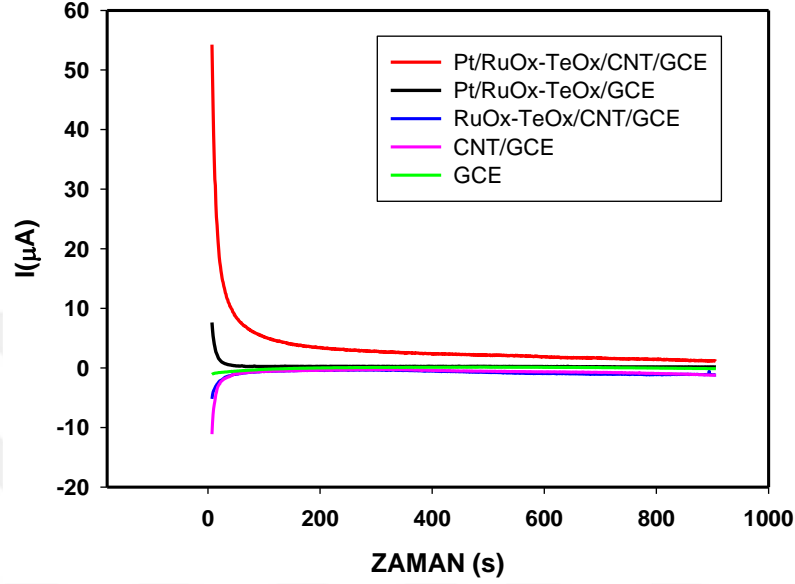
Yalın GCE ve modifiye elektrotların zamanla akım performanslarındaki değişimi incelemek için Şekil 4.40'da görüldüğü gibi kronoamperometri tekniği kullanıldı. GCE, CNT/GCE, TeO_x-MnO_x/CNT/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/GCE, PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotları 900 s süresince 0,1 M NaOH'da 0.01 M formaldehitte optimize edilen yükseltgenme potansiyellerindeki elektrotlarda akım değişimleri ölçüldü. En yüksek akım PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotta görüldü.



Şekil 4.40. 0,1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin yalın ve TeO_x-MnO_x modifiye elektrotlarda kronoamperogramları

Benzer şekilde GCE, CNT/GCE, RuO_x-TeO_x/CNT/GCE, PtNP/RuO_x-TeO_x/GCE, PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotları 900 s süresince 0,1 M

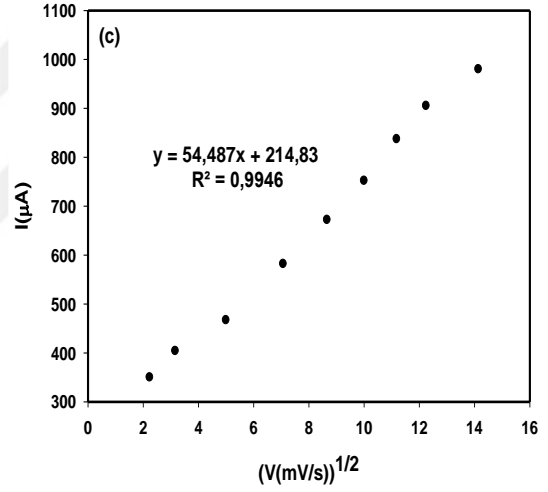
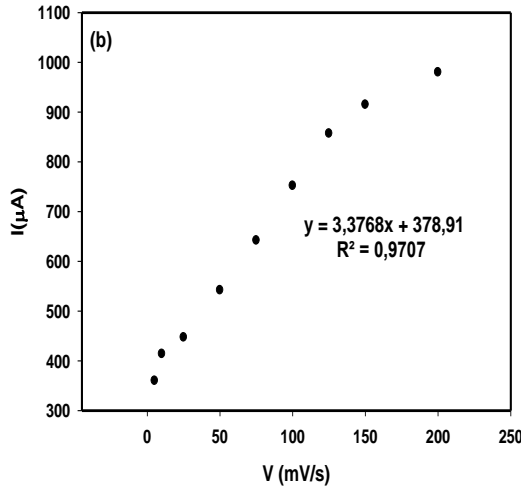
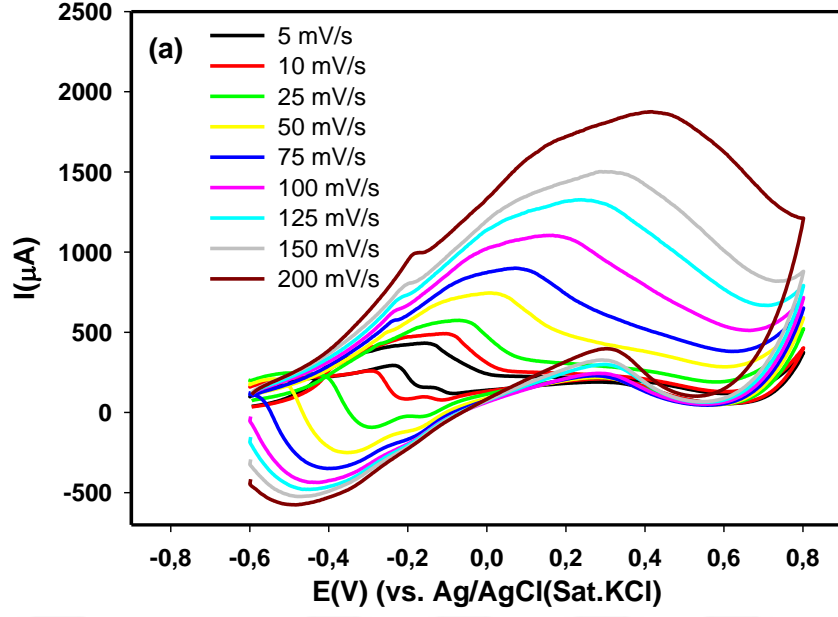
NaOH'da 0,01 M formaldehitte optimize edilen yükseltgenme potansiyellerindeki elektrotlarda akım değişimleri ölçüldü. 900 s boyunca modifiye elektrotların akımında herhangi bir azalma gözlenmedi. En yüksek akım PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE elektrotta görüldü.



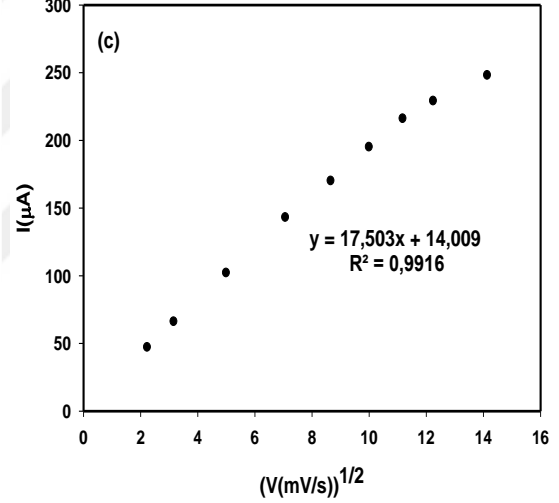
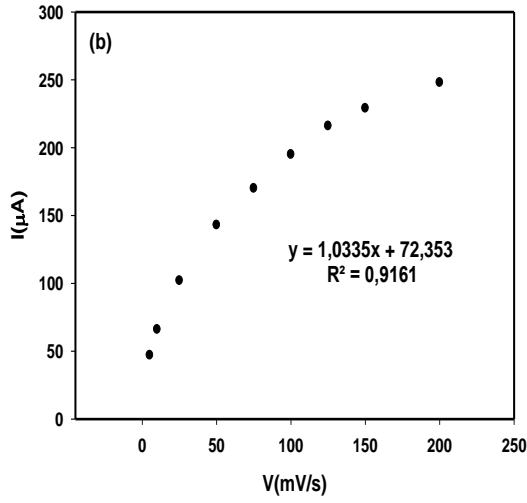
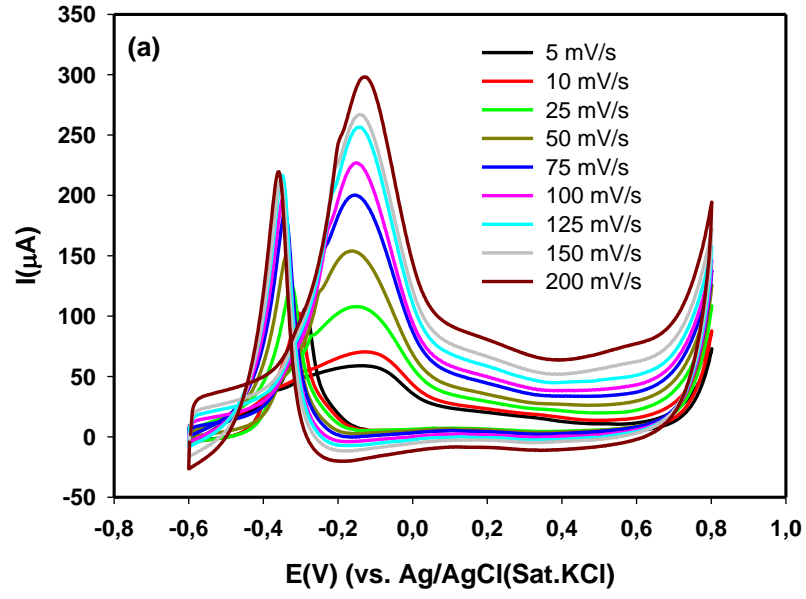
Şekil 4.41. 0,1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin yalın ve RuOx-TeOx modifiye elektrotlarda kronoamperogramları

4.23. Formaldehit Tarama Hızı

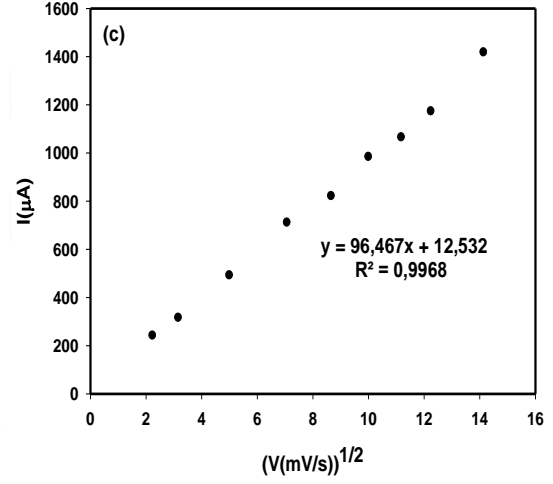
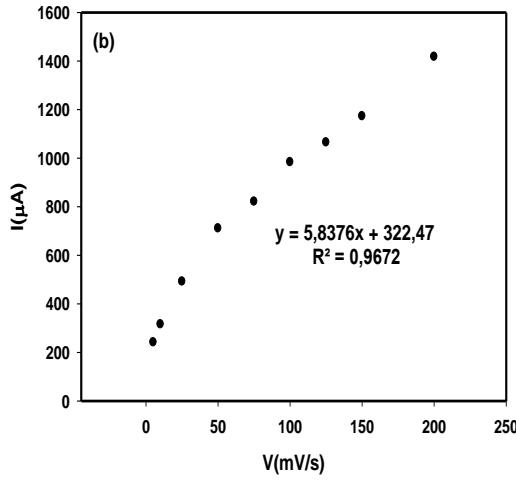
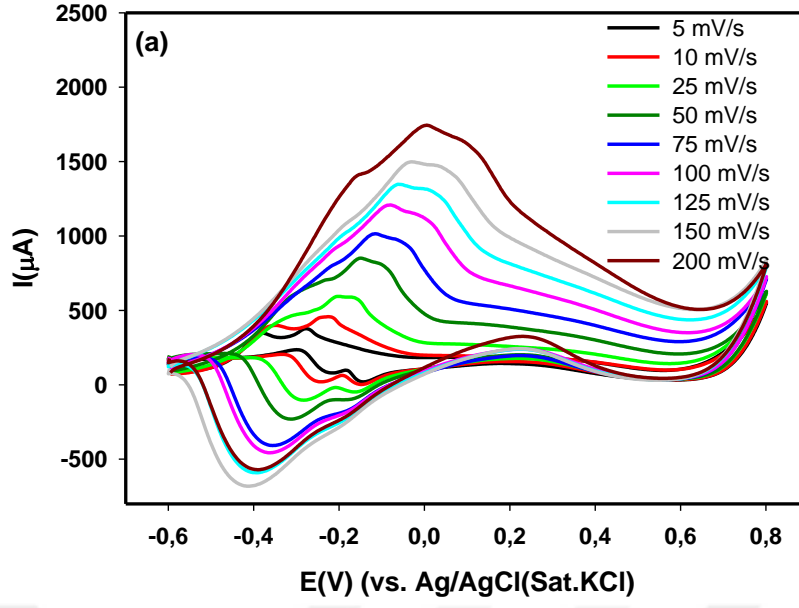
0,1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M Formaldehitin döngüsel voltammogramı farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 200 mV/s) incelendi. (RuOx-TeOx)/CNT/GCE, PtNP/(RuOx-TeOx)/GCE, PtNP/(RuOx-TeOx)/CNT/GCE, (TeOx-MnOx)/CNT/GCE, PtNP/(TeOx-MnOx)/GCE, PtNP/(TeOx-MnOx)/CNT/GCE elektrotlarda formaldehitin yükseltgenme pikinin akımı ile tarama hızının karekökü doğrusal artış göstermektedir. Bu yüzden akımın elektrot yüzeyinde difüzyon kontrollü olduğu gözlemlendi (Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44, Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47).



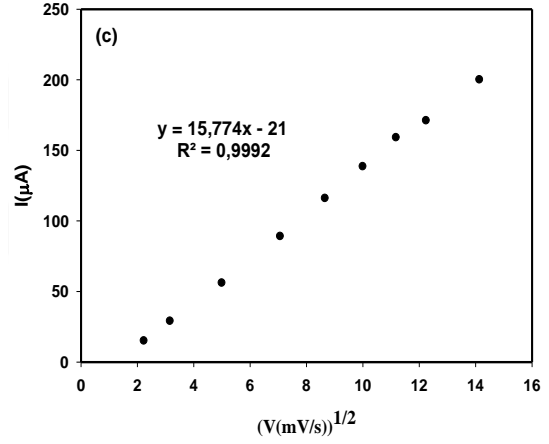
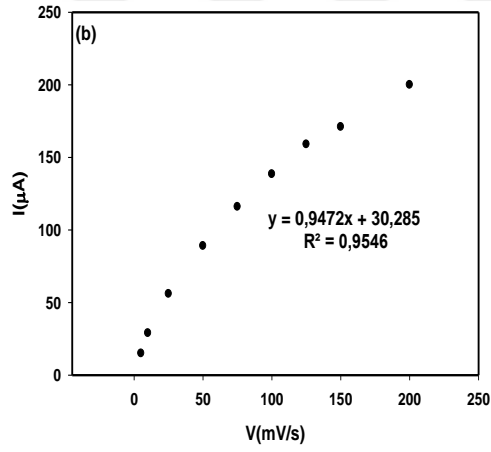
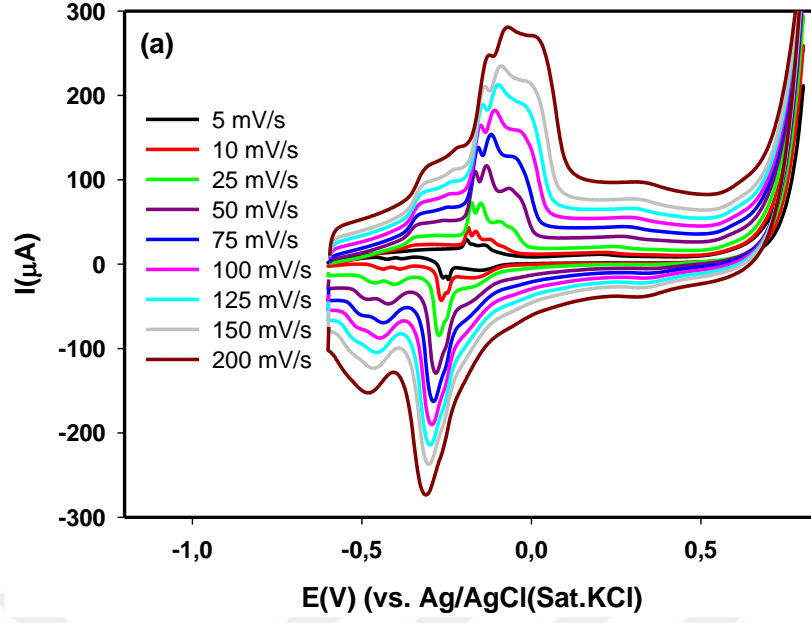
Şekil 4.42. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği.



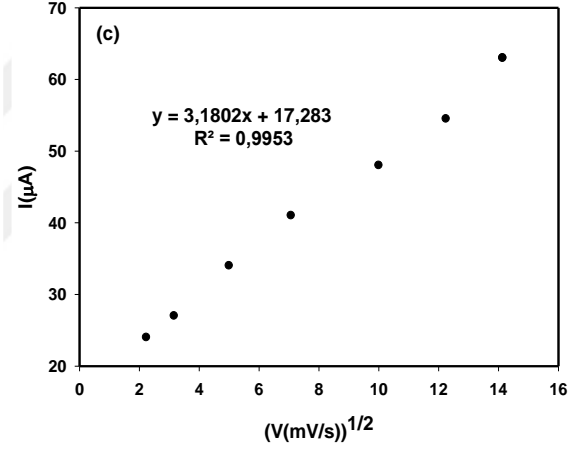
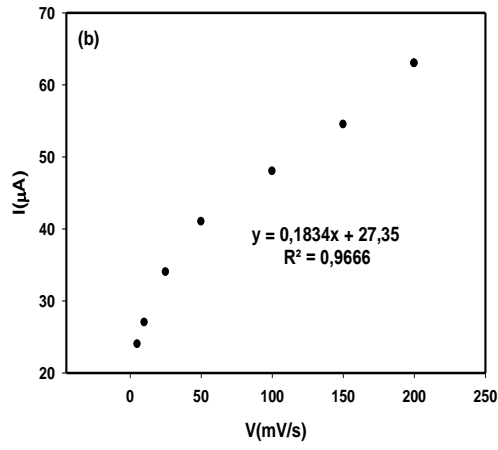
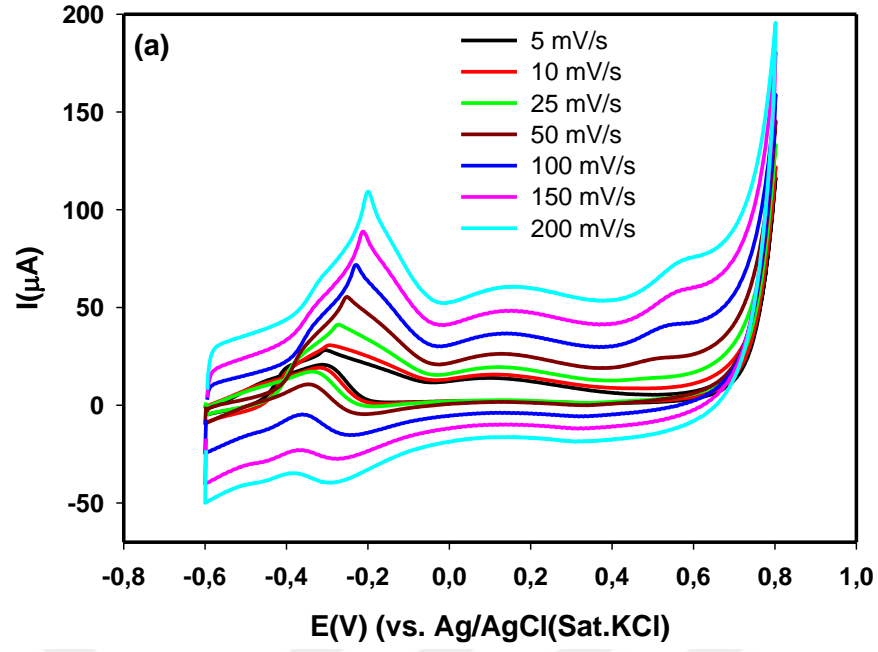
Şekil 4.43. RuO_x-TeO_x/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği



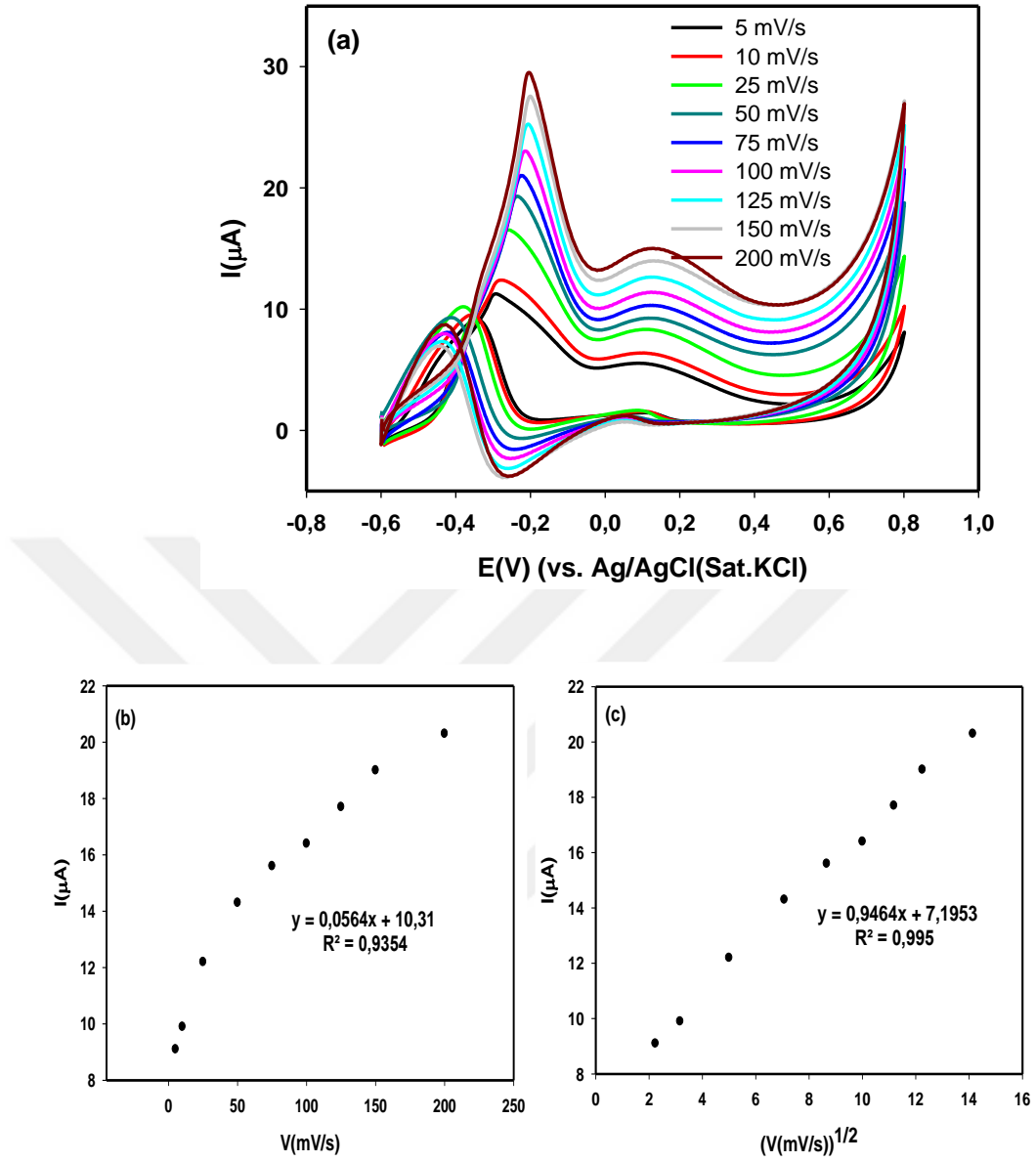
Şekil 4.44. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği



Şekil 4.45. TeO_x-MnO_x/CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin **a)** tarama hızı voltammogramları, **b)** I-v grafiği, **c)** I-v^{1/2} grafiği.



Şekil 4.46. CNT/GCE modifiye elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I-v^{1/2} grafiği

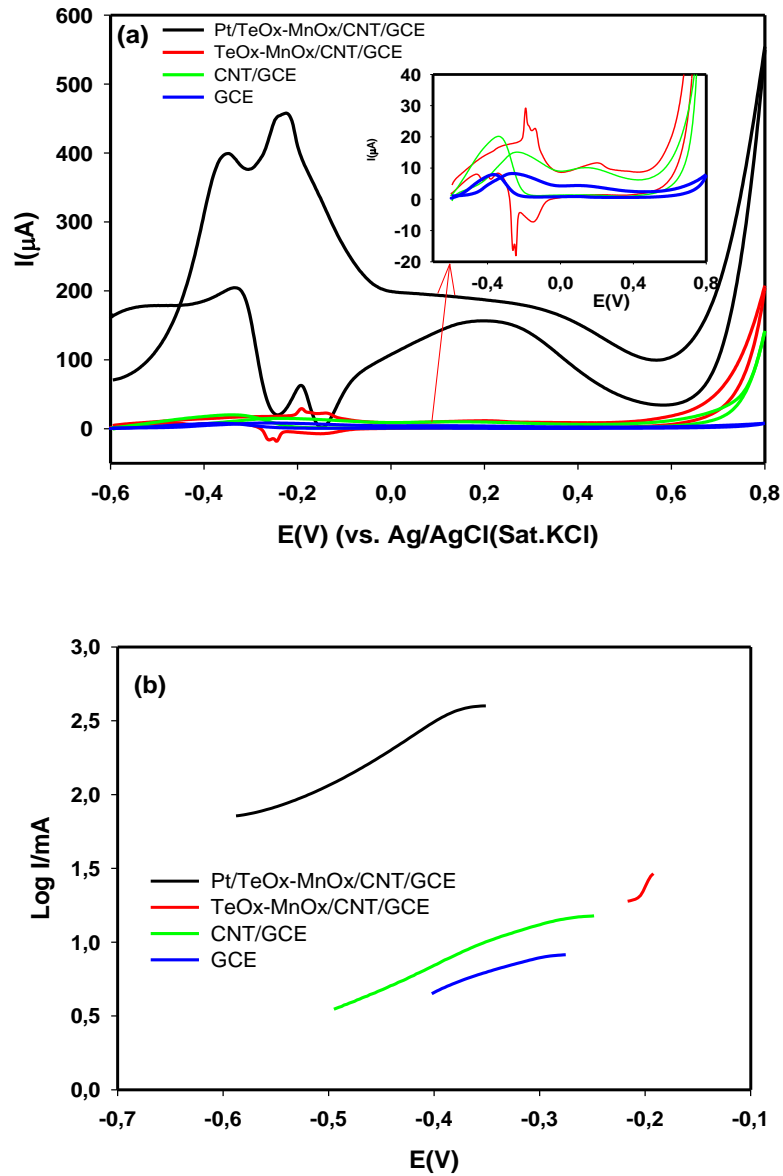


Şekil 4.47. Yalın (GCE) elektrotun 0.1 M sodyum hidroksit ortamında 0.01 M formaldehitin a) tarama hızı voltammogramları, b) I-v grafiği, c) I- $v^{1/2}$ grafiği

4.24. Formaldehit Tafel Eğrileri

Formaldehitin yükseltgenmesinin incelendiği elektrotların tafel eğrileri çizildi. Bunun için elektrotlar hazırlanıp 0,1 M 10 mL NaOH olan hücreye 0.01 M olacak şekilde 1 M'lik formaldehit stoğundan 100 μL katıldı. 2 dakika karışması için azot gazı geçirildi. Sonra 5 mV/s tarama hızında elektrotların formaldehitin yükseltgenmesine karşı elektrokimyasal döngüsel voltammogramları alındı. Bu voltammogramlar pikin olduğu yerden pikin tepesine kadar olan kısım alınarak geri

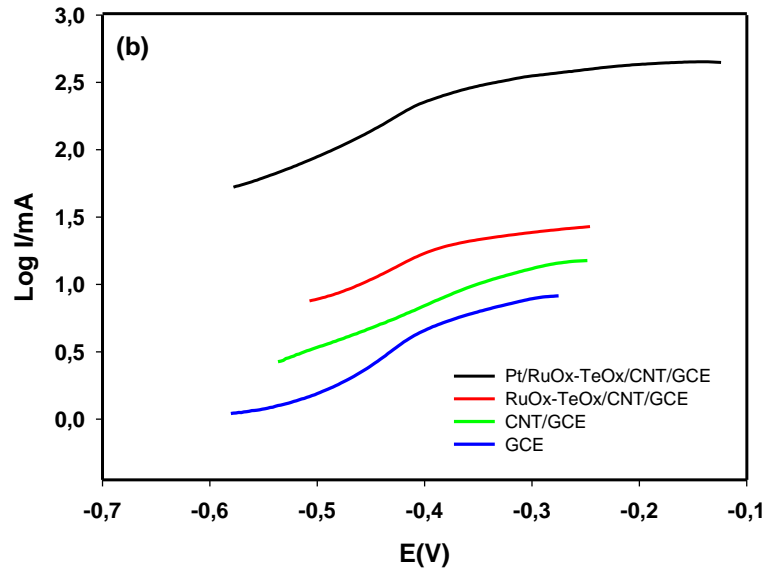
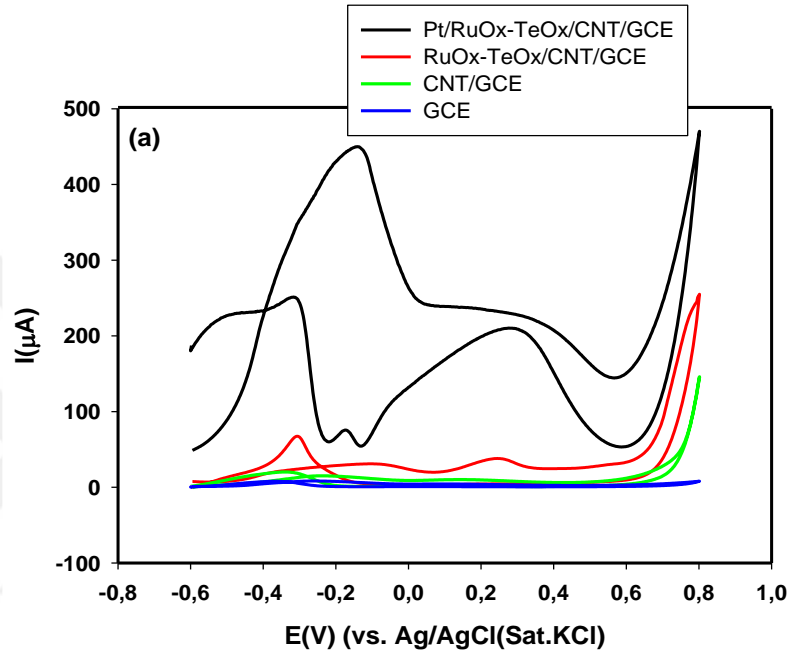
kalan kısımlar atıldı. Bu bölgeye uygulanan potansiyel ile akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği grafikler elde edildi. Bu grafiklere bakıldığında en düşük eğime sahip elektrotlar PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GCE ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE olduğu ortaya çıktı. Bu düşük tafel eğimi seçkin dayanıklılık ve formaldehite karşı elektrotların mükemmel bir aktivite sergilediğini gösterir. Çünkü küçük tafel eğimi daha güçlü kinetik etki ile formaldehitin yükseltgenmesi için daha hızlı reaksiyon hızını temsil etmektedir. Bu sayede formaldehitin yükseltgenmesi için elektron taşınımının bu iki elektrotta ideal olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.48. a) 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesinin voltammogramları (5 mV/s), b) TeOx-MnOx modifiye elektrotların Tafel grafikleri

Tablo 4.25. TeO_x-MnO_x modifiye elektrotların 5 mV/s tarama hızında Tafel eğrilerinin kalibrasyon denklemleri ve R² değerleri

ELEKTROT	DENKLEM	R ²
GCE	$y = 3,5568x + 2,0085$	R ² = 0,9699
CNT/GCE	$y = 2,787x + 1,9457$	R ² = 0,9841
TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	$y = 8,3041x + 3,0441$	R ² = 0,9115
Pt/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	$y = 2,4948x + 3,3572$	R ² = 0,9092



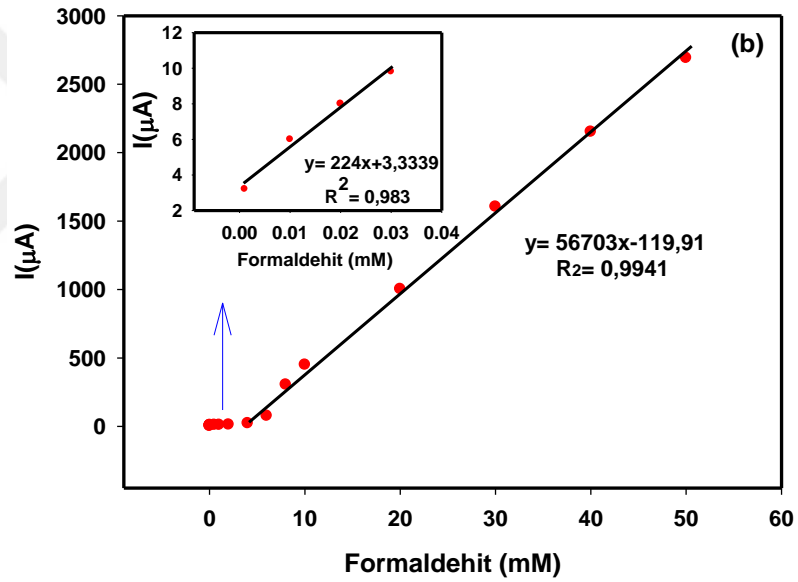
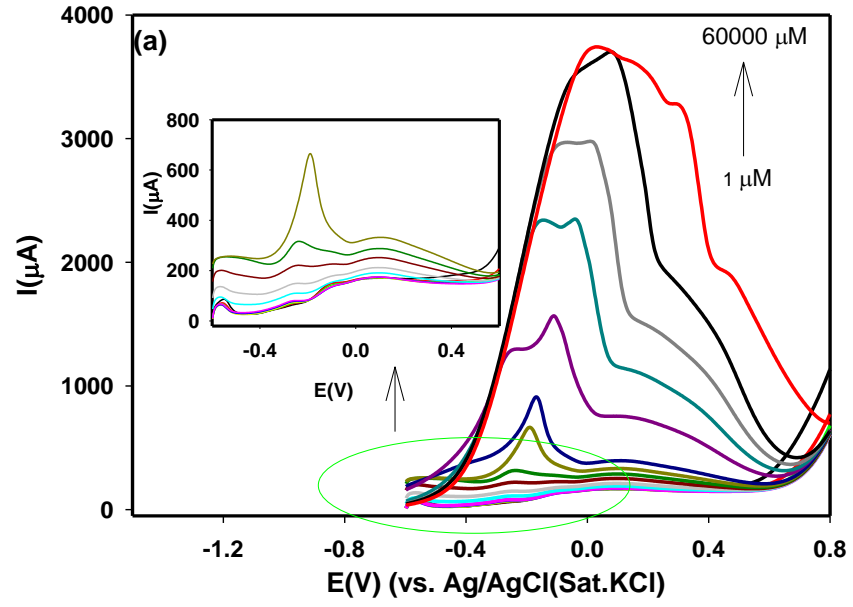
Şekil 4.49. a) 0.01 M formaldehitin yükseltgenmesinin voltammogramları (5 mV/s), b) RuO_x-TeO_x modifiye elektrotların Tafel grafikleri

Tablo 4.26. RuO_x-TeO_x modifiye elektrotların 5 mV/s tarama hızında Tafel eğrilerinin kalibrasyon denklemleri ve R² değerleri

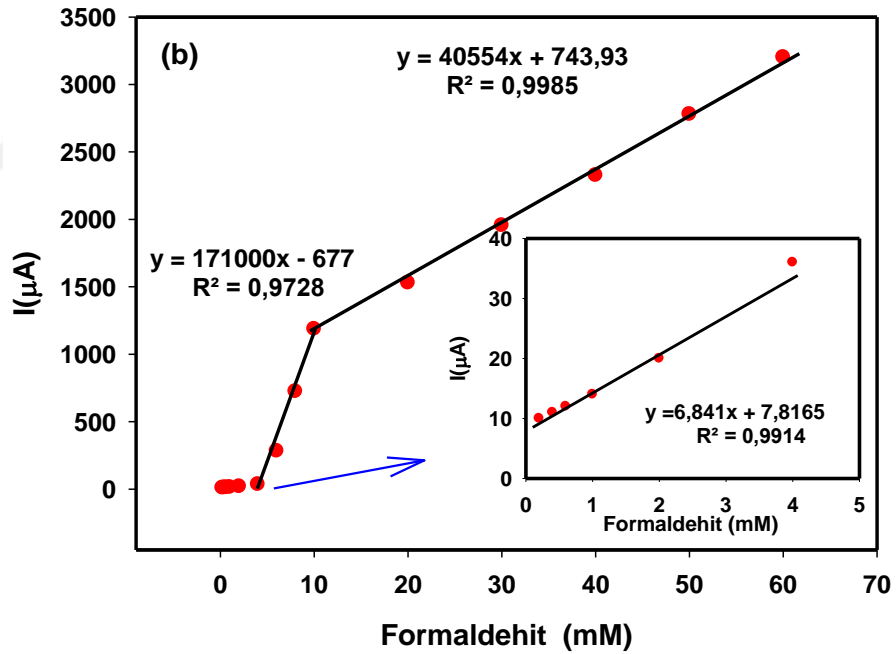
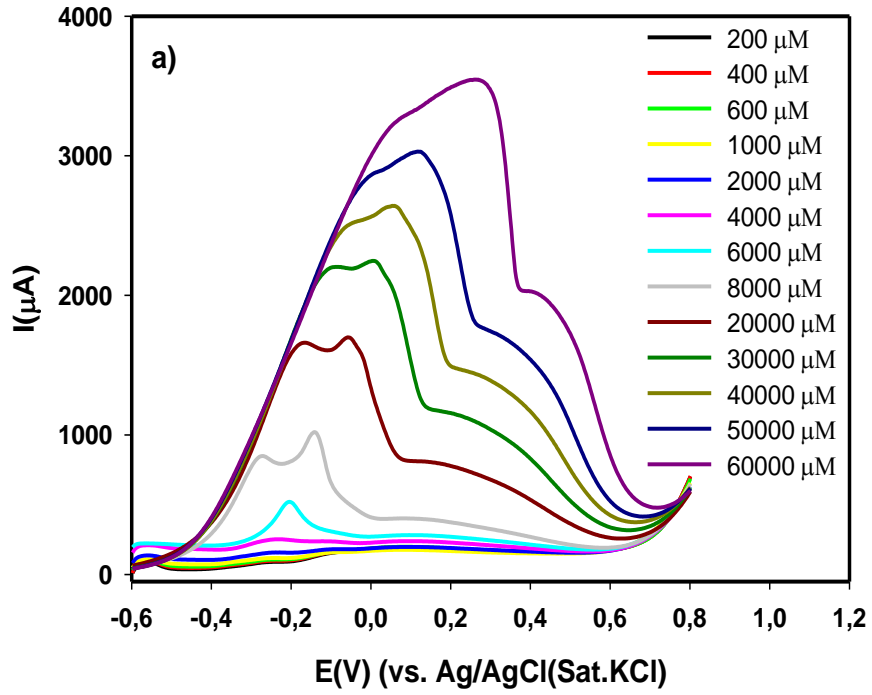
ELEKTROT	DENKLEM	R ²
GCE	$y = 3,6735x + 2,0789$	R ² = 0,9794
CNT/GCE	$y = 2,9759x + 2,024$	R ² = 0,996
RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	$y = 2,2515x + 2,0707$	R ² = 0,9303
PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	$y = 2,1939x + 3,1131$	R ² = 0,9038

4.25. Formaldehit Derişimi ve Kalibrasyon (LSV)

PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GC'de formaldehit tayini için Doğrusal Taramalı voltammetri (LSV) yöntemi kullanıldı. Her iki elektrot -0.6V ile +0.8V potansiyel aralığında ve 1-60000 µM arası formaldehit derişimleri için 50mV/s tarama hızında pik akım değerleri ölçüldü ve kalibrasyon grafikleri çizildi. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrot için çalışma aralığı 1-50000 µM aralığında bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 0,5 µM olarak hesaplandı (Şekil 4.50). PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrot için çalışma aralığı 100-60000 µM aralığında bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 50 µM olarak hesaplandı (Şekil 4.51).



Şekil 4.50. a) PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GCE’de formaldehitin LSV’si (formaldehit:1, 10, 20, 100, 200, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 μM), b) Kalibrasyon grafiği

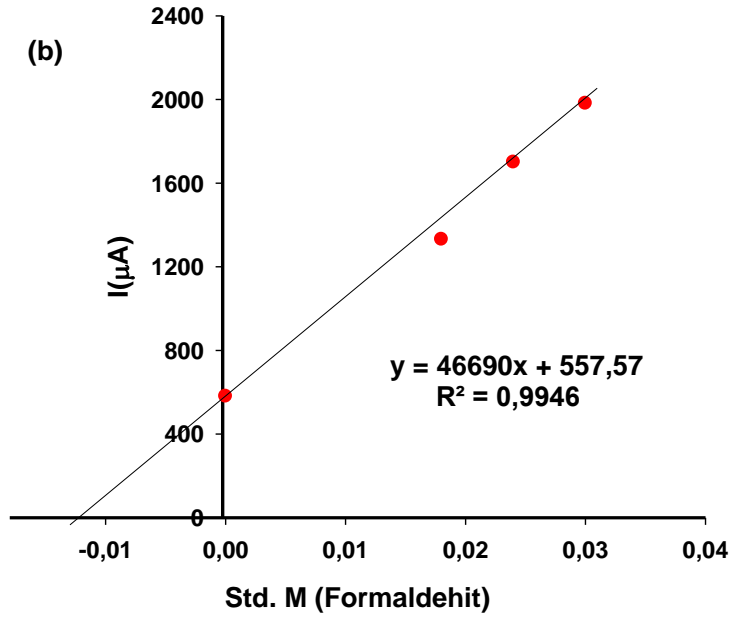
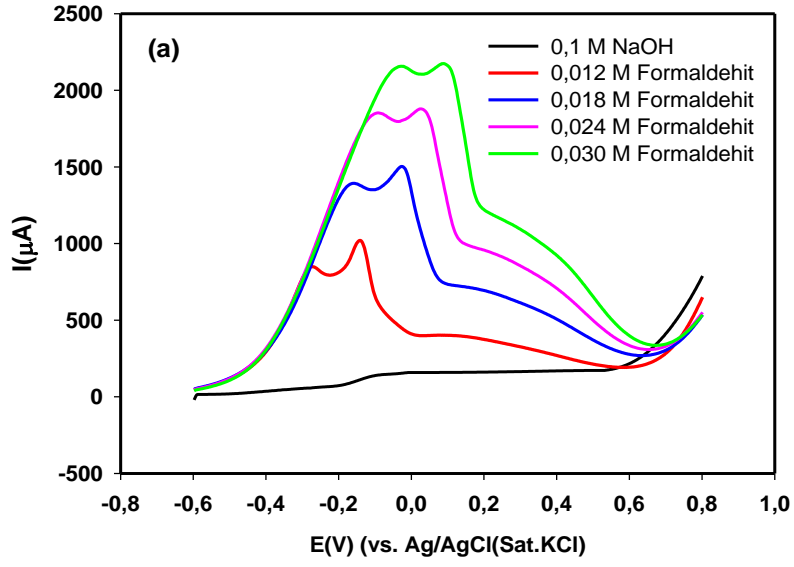


Şekil 4.51. a) PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE'de formaldehitin LSV'si (formaldehit:100, 200, 400, 600, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 10000, 20000, 30000, 40000, 50000, 60000 μM), b) Kalibrasyon grafiği

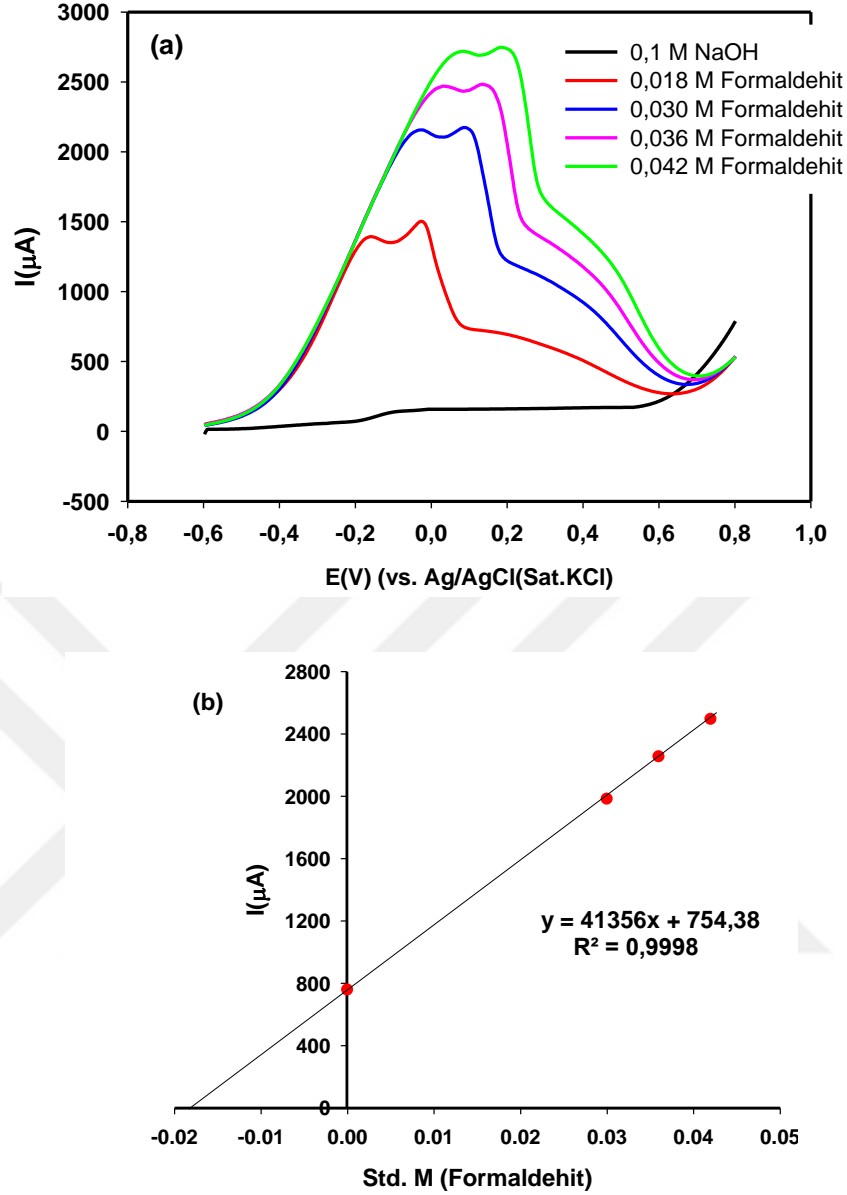
4.26. Örnek Uygulama

4.26.1. Doğrusal Taramalı Voltammetri (LSV) ile Örnek Uygulama ve Geri Kazanım

Geliştirilen elektrotlarda Formaldehit tayini ve geri kazanım çalışmaları için Manisa yakınından geçen Gediz Nehrinden su örneği alındı. Alınan örneğin pH 7.9 ve iletkenlik değeri 1.50 mS olarak ölçüldü ve +4 °C'de saklandı. Örnek membran filtreden süzülerek analize hazır hale getirildi. PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotlarda 0,1 M NaOH ortamında doğrusal taramalı voltammetri tekniği ile standart katma yöntemiyle formaldehit tayini yapıldı. Bu denemeler farklı derişimlerde 3 kez tekrarlandı. Gediz Nehri örneğinde formaldehit saptanmadı. Daha sonra bu örnek ortamına belli derişimlerde formaldehit katılarak geri kazanım çalışmaları yapıldı. Yapılan denemelerden elde edilen derişim ve akım değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55).



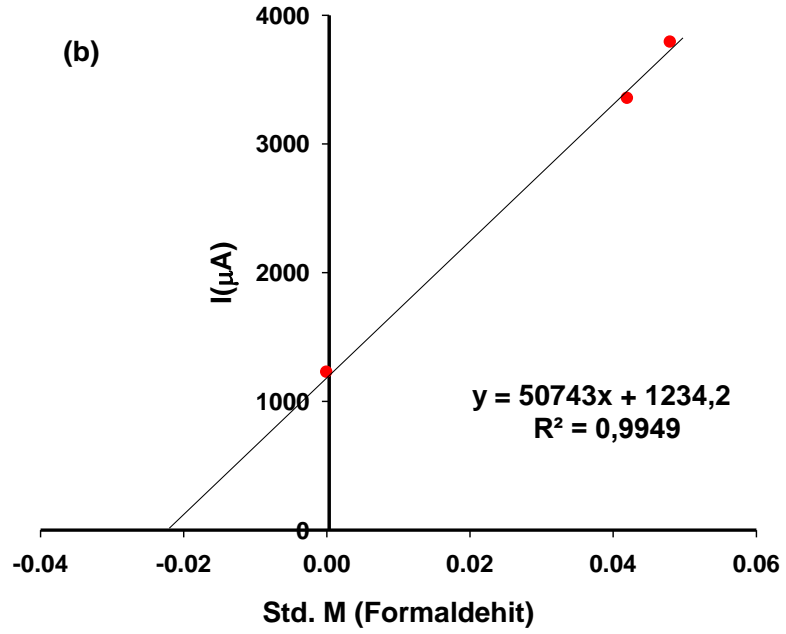
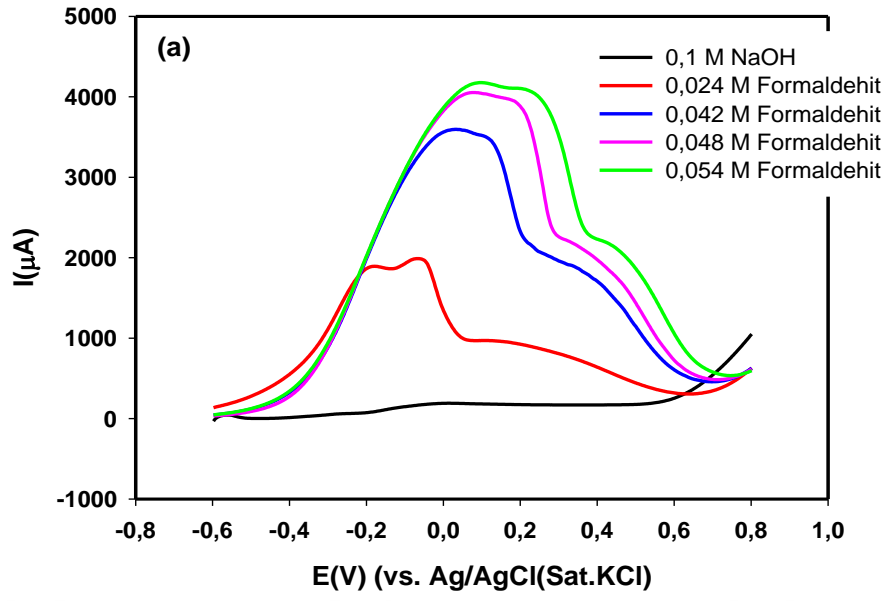
Şekil 4.52. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0,012, 0,018, 0,024, 0,030 M) formaldehitin voltammogramları, **b)** Standart katma grafiği



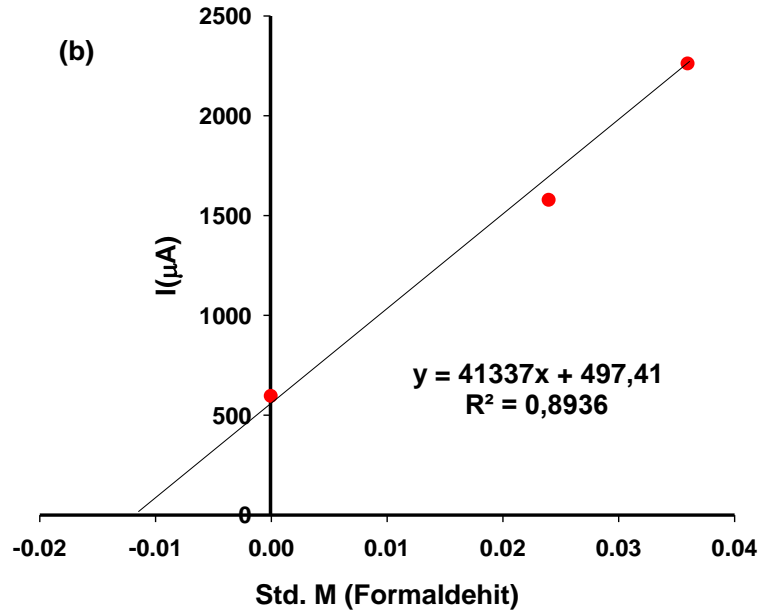
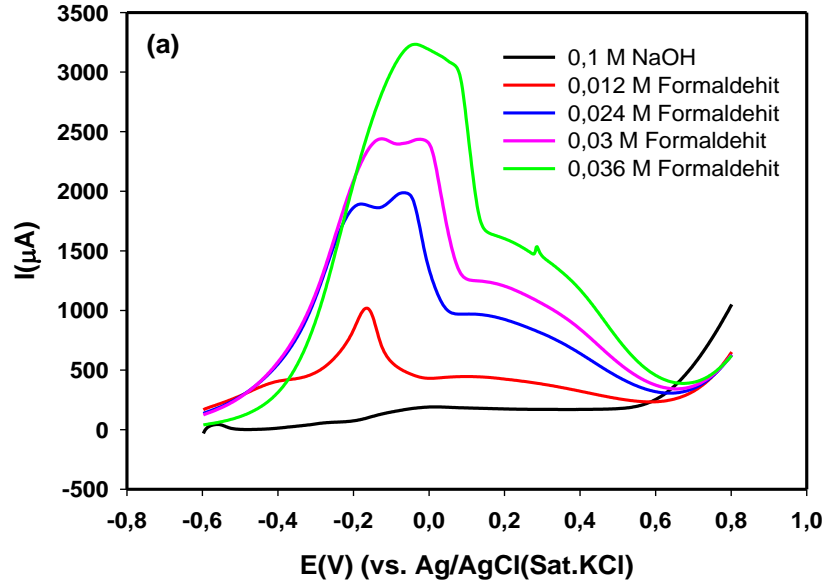
Şekil 4.53. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0,018, 0,030, 0,036, 0.042 M) formaldehitin voltammogramları, b) Standart katma grafiği

Tablo 4.27. Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE de % geri kazanım değerleri (n=3)

Elektrot	Eklenen (M)	Bulunan	Geri Kazanım	RSD
PtNP/TeO _x -MnO _x /CNT/GCE	0,0120	0,0119	% 99,167	0,6
	0,0180	0,0182	%101,339	1,1



Şekil 4.54. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/RuO-TeO_x/CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0,024, 0,042, 0,048, 0,054 M) formaldehitin voltammogramları, b) Standart katma grafiği



Şekil 4.55. a) Gediz Nehrinden alınan su örneğinde PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrotta 0,1 M NaOH ortamına farklı derişimlerde katılan (0.012, 0.024, 0.030, 0.036 M) formaldehitin voltammogramları, b) Standart katma grafiği

Tablo 4.28. Gediz Nehrinden alınan su örneğinin PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE de % geri kazanım değerleri (n=3)

Elektrot	Derişim(M)	Bulunan	Geri Kazanım	RSD
PtNP/RuO _x -TeO _x /CNT/GCE	0,012	0,01203	% 100,25	0,5
	0,024	0,02432	% 101,34	0,6

5. SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada GCE yüzeyine CNT, metal oksit ve metal nanoparçacıklar modifiye edilerek asidik çözeltide oksijenin indirgenme tepkimesinin elektrokimyasal davranışı, alkali çözeltide formaldehitin elektrokimyasal davranışı incelendi. Oksijenin indirgenmesine ait olan pik potansiyelini pozitif yönde kaydırılması ve yakıt pilinde enerji verimi artışı ile oksijenin tayini ve aynı elektrotların formaldehite karşı verdikleri mükemmel akım artışı ile formaldehit tayini için duyarlı bir elektrot materyali geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında optimum CNT miktarı 10 μ L seçildi. Şekil 4.3'de olduğu gibi oksijen doyurum süresi optimum 7 dakika seçildi. Sonra metal oksitlerin oksijenin indirgenmesine karşı verdikleri katalitik etki incelendi. Bu metallere rutenyum oksit seçildi. İki metal oksit birarada iken daha iyi elektrokatalitik etki verdiği için Rutenyumun yanına çeşitli metal oksit eklenip oksijenin indirgenmesine verdikleri yanıtlardan en iyi elektrokatalitik etki gösteren RuOx-TeOx ve TeOx-MnOx ikili çifti seçildi. Bu metal çiftleri için mol oranları RuOx:TeOx (1:1 mM) ve TeOx:MnOx (1:20 mM) olarak belirlendi.

Metal oksitler ve metal nanoparçacıklar ile modifiye edilen elektrotların yüzey karakterizasyonları HRTEM ile yapıldı. Metal oksitler elektrot yüzeyine homojen bir şekilde dağılarak elektrot yüzeyinde geniş bir yüzey alanı oluşturduğu görülmektedir. Pt nanoparçacıkların metal oksit yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı ve nanoparçacıkların ortalama 50 nm olduğu görülmektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

RuOx-TeOx/CNT/GCE ve TeOx-MnOx/CNT/GCE yüzeyleri Pt nanoparçacık ile modifiye edilerek hipo- hiper d etkileşiminden kaynaklı bir sinerji elde edildi. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi TeOx-MnOx/CNT/GC elektrodun pik akımı 51 μ A iken PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC elektrotta akım 570 μ A çıktı. TeOx-MnOx/CNT/GC elektrodun pik potansiyeli -206 mV iken PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC elektrotta +331 mV'ye kaymıştır. PtNP/(TeOx-MnOx)/CNT/GC elektrot oksijenin indirgenme pik potansiyelini yalın GCE'ye göre **831 mV negatif yöne** kaydırmıştır.

Şekil 4.33’de görüldüğü gibi RuOx-TeOx/CNT/GC elektrodun pik akımı 61 µA iken PtNP/RuOx-TeOx /CNT/GC elektrotta akım 552 µA çıktı. RuOx-TeOx/CNT/GC elektrodun pik potansiyeli -203 mV iken PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC elektrotta +294 mV’a kaymıştır. PtNP/(RuOx-TeOx-/CNT/GC elektrot oksijenin indirgenme pik potansiyelini yalın GCE’ye göre **801 mV negatif yöne** kaydırmıştır. Bu elektrotların yakıt pilinde katot olarak kullanılabilceği ortaya çıkmıştır.

Farklı pH değerlerinde oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC elektrotlarda çalışıldı. Oksijenin indirgenme pik akımında en iyi pH 7 fosfat tamponu ortamı, pik potansiyelinin pozitif kaymasında pH 2 bulundu. Anotta formaldehitin yükseltgenmesi için bazik bölgede çalışıldı (Şekil 4.4 ve Şekil 4.5). ORR için seçilen pH 2 0,01 M HClO₄ ortamı seçildi. PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC için optimum Pt derişimi 3 mM (Şekil 4.15), optimum döngü sayısı 30 döngü (Şekil 4.17) seçildi. PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC elektrot için optimum Pt derişimi 3 mM (Şekil 4.16), optimum döngü sayısı 40 döngü (Şekil 4.18) seçildi.

Elektrotların karşılaştırılması, Tablo 4.17’de görüldüğü gibi oksijenin indirgenme pik akımları dikkate alındığında yalın GC elektroda göre, CNT/GC elektrotta pik akımı 2.7 kat, TeOx-MnOx/CNT/GC elektrotta 1.16 kat, PtNP/TeOx-MnOx/GC elektrotta yaklaşık 1.52 kat ve PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC elektrotta 12.9 kat artış gözlemlendi. Tablo 4.18’e bakıldığında yalın GC elektroda göre RuOx-TeOx/CNT/GC elektrotta 1.38 kat, PtNP/RuOx-TeOx/GC elektrotta yaklaşık 1.29 kat ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC elektrotta 12.5 kat artış gözlemlendi. Oksijen tayini için en iyi elektrotlar PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC seçildi.

Elektrokatalitik etkinliği belirleyen bir diğer yol Tafel grafiklerinde eğimlerin karşılaştırılmasıdır. Burada ORR’ye karşı en düşük eğim PtNP/TeOx-MnOx/CNT/GC ve PtNP/RuOx-TeOx/CNT/GC elektrotlarında elde edildi (Şekil 4.28 ve Şekil 4.29). Buda bize bu elektrotların ORR’ye karşı mükemmel bir aktivite ve güçlü kinetik etki gösterdiği anlaşılmıştır.

Oksijenin indirgenme tepkimesinde kaç elektron vererek indirgendığını bulmak için Cottrell eşitliği kullanıldı. Bunun için $t^{-1/2}$ 'ye karşılık akım yoğunluğu grafiği çizilerek Şekil 4.30'da görüldüğü gibi PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GC elektrotta ORR 4 elektron vererek indirgendığı hesaplandı.

Anot yakıtı olarak metanol ve formaldehit denendi. Formaldehit daha iyi sonuç verdiği için formaldehit seçildi. ORR'de en iyi akımı veren bazik bölge burada kullanıldı. Bunun için alkali çözelti 0,1 M NaOH seçildi (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35).

Kalibrasyon grafiklerinden PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE elektrot için çalışma aralığı 1-50000 µM olarak bulundu. Belirtme alt sınırı (LOD) 0,5 µM olarak hesaplandı. PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrot için çalışma aralığı 100-60000 µM bulundu. Belirtme alt sınır (LOD) 50 µM olarak hesaplandı. (Şekil 4.50 ve Şekil 4.51).

PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotların tafel grafiklerinde eğimleri en küçük çıktı. Buda bize formaldehitin yükseltgenme tepkimelerinin hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde gerçekleştiği ve elektron taşınımının hızlı olduğunu gösterdi (Şekil 4.48 ve Şekil 4.49).

Gerçek örnek analizi olarak Gediz Nehri örneğindeki formaldehit tayini PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotlarda test edildi. Formaldehitin geri kazanım aralığı RuO_x-TeO_x elektrodu için % 100 ile % 101, TeO_x-MnO_x elektrodu için ise % 99 ile % 101 bulundu.

Bu verilerden çıkaracağımız sonuç, yakıt pilinde anot ve katot elektrot olarak kullanılabilen PtNP/RuO_x-TeO_x/CNT/GCE ve PtNP/TeO_x-MnO_x/CNT/GCE elektrotlar geliştirilmiştir. Katotda oksijenin indirgenmesi ve anotta formaldehitin yükseltgenmesi için bu elektrotların yüksek enerji sağlanması açısından kullanılabilirliği ortaya konmuştur. Ayrıca aynı elektrotların formaldehit tayini için seçici ve duyarlı bir yöntem geliştirilerek Gediz Nehrinden alınan su numunelerine uygulanmış ve geri kazanım çalışmaları yapılarak analitik validasyonları başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu modifiye elektrot yüzeyi formaldehit sensör platformları olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Nigam, P.S., Singh, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2011, 37, 52–68.
- [2] Yavuz, E., Özdokur, K.V., Çakar, İ., Koçak, S., Ertaş, F.N. Electrochemical preparation, characterization of molybdenum-oxide/platinum binary catalysts and its application to oxygen reduction reaction in weakly acidic medium. *Electrochimica Acta*. 2015, 151, 72–80.
- [3] Casanova, M., Heck, H. d. A., Janszen, D., Shaham, J., Bomstein, Y., Meltzer, A., Ribak, J. Comments on DNA-protein crosslinks, a biomarker of exposure to formaldehyde - In vitro and in vivo studies by Shaham et al. [1], *Carcinogenesis*. 1996, 17, 2097.
- [4] Özdokur, K.V., Tatlı, A.Y., Yılmaz, B., Koçak, S., Ertaş, F.N. Development of pulsed deposited manganese and molybdenum oxide surfaces decorated with platinum nanoparticles and their catalytic application for formaldehyde oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016, 41, 5927–5933.
- [5] Trojanowicz, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *TrAC - Trends Analytical Chemistry*. 2006, 25, 480-489.
- [6] Koçak, S., Aslışen, B., Koçak, Ç.C. Determination of hydrazine at a platinum nanoparticle and poly(Bromocresol Purple) modified carbon nanotube electrode. *Analytical Letters*. 2016, 49, 990-1003.
- [7] Koçak, S., Aslışen, B. Hydrazine oxidation at gold nanoparticles and poly(bromocresol purple) carbon nanotube modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, 196, 610–618.
- [8] http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/6_70.html
- [9] www.substech.com
- [10] Şenol, R., Üçgül, İ. Yakıt pili teknolojisindeki gelişmeler ve taşıt uygulanabilirliğinin incelenmesi. *Mühendis Makina*. 2006, 47, 37–50.
- [11] Arshad, A., Ali, H.M., Habib, A., Bashir, M.A., Jabbal, M., Yan, Y. Energy and exergy analysis of fuel cells: A review. *Thermal Science and Engineering Progress*. 2019, 9, 308–321.
- [12] U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia, 2000, 1-10 s.
- [13] <http://www.hendesedergisi.com/yazardetay/34-88-yakit-pilleri.aspx>
- [14] Larminie, J., Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, İngiltere, 2003, 22-24 s.
- [15] Erdener, H., Erkan, S., Eroğlun, E., Gür, N., Şengül, E. *Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen*. ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Çankaya, Ankara, 2013, 105 s.
- [16] <http://ee.mam.tubitak.gov.tr/tr/arastirma-alanlari/yakit-pili-teknolojileri>

- [17] Çakar, İ., Özdokur, K.V., Demir, B., Yavuz, E., Demirkol, D.O., Koçak, S., Timur, S., Ertaş, F.N. Molybdenum oxide/platinum modified glassy carbon electrode: A novel electrocatalytic platform for the monitoring of electrochemical reduction of oxygen and its biosensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013, 185, 331-336.
- [18] Lee, J., Jeong, B., Ocon, J.D. Oxygen electrocatalysis in chemical energy conversion and storage technologies. *Current Applied Physics*. 2013, 13, 309-321.
- [19] Smith, A.E. Formaldehyde. *Occupational Medicine*. 1992, 42, 83-88.
- [20] Ünsaldı, E., Çiftçi, M.K. Formaldehit kullanım alanları, risk grubu, zararlı etkileri ve koruyucu önlemler. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. 2010, 21, 71-75 s.
- [21] Thomas, V., Namdeo, M., Mohan, Y. M., Bajpai, S. K., Bajpai, M. Review on polymer hydrogel and microgel metal nanocomposites: A facile nanotechnological approach. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2008, 45, 107–119.
- [22] Arı, O., Görgün, A.R., Kaya, A., Coşkun, Ö., Kaya, İ. Karbon nanotüp malzeme ile tasarlanan heliks antenlerin performans parametrelerinin incelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Teknik Bilimler Dergisi*. 2012, 2, 1-7 s.
- [23] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991, 354, 56–58.
- [24] Kuchibhatla, S.V.N.T., Karakoti, A.S., Bera, D., Seal, S. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*. 2007, 52, 699-913.
- [25] Aslışen, B. Metal Nanoparçacık ve İletken Polimer Modifiye Karbon Nanotüp Elektrotta Hidrazinin Elektrokimyasal Davranış. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2014, 109 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [26] Karaca, S. Metal Nanoparçacık Modifiye Rutenyum-Vanadyum Oksit Kompozit Elektrotların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Hidrazin Tayinine Uygulaması. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Manisa, 2019, 101 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [27] Büyük, M. Karbon Nanotüp Üretiminde Metal Katalizörün Taban Malzemeye Tutunma Etkileri. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2017, 116 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [28] Pitroda, J., Jethwa, B., Dave, S.K. A critical review on carbon nanotubes. *International Journal of Constructive Research in Civil Engineering*. 2016, 2, 36-42.
- [29] Han, J. Carbon Nanotubes Science and Applications. Ed: Meyya Meyyappan, CRC Press, New York, 2005, 2-21 s.
- [30] De Heer, W.A., Martel, R. Industry sizes up nanotubes. *Physics World*. 2000, 13, 49-53.
- [31] Liew, K.M., Wong, C.H., Tan, M.J. Buckling properties of carbon nanotube

- bundles. *Applied Physics Letters*. 2005, 87.
- [32] Xie, X.L., Mai, Y.W., Zhou, X.P. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Material Science and Engineering: R: Reports*. 2005, 49, 89-112.
- [33] Balasubramanian, K., Burghard, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*. 2005, 1, 180–192.
- [34] McHale, J. M., Auroux, A., Perrotta, A.J., Navrotsky, A., Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *Science*. 1997, 277, 788-791.
- [35] Wang, L., Vu, K., Navrotsky, A., Stevens, R., Woodfield, B.F., Boerio-Goates, J. Calorimetric study: surface energetics and the magnetic transition in nanocrystalline CoO. *Chemistry of Materials*. 2004, 16, 5394-5400.
- [36] Medeiros-Ribeiro, G., Bratkovski, A.M., Kamins, T.I., Ohlberg, D.A.A., Williams, R.S. Shape transition of germanium nanocrystals on a silicon (001) surface from pyramids to domes. *Science*. 1998, 279, 353-355.
- [37] Gawande, M.B., Pandey, R.K., Jayaram, R.V. Role of mixed metal oxides in catalysis science-versatile applications in organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*. 2012, 2, 1113-1125.
- [38] Erdik, E. *Temel Üniversite Kimyası. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993, 599 s.*
- [39] Park, B.O., Lokhande, C.D., Park, H.S., Jung, K.D., Joo, O.S. Electrodeposited ruthenium oxide (RuO₂) films for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Science*. 2004, 39, 4313-4317.
- [40] Mills, A. Heterogeneous redox catalysts for oxygen and chlorine evolution. *Chemical Society Reviews*. 1989, 18, 285.
- [41] Wyckoff, R. *Crystal Structures*. Wiley 2. ed., 1963.
- [42] Petragnani, N., Stefani, H.A. *Tellurium in Organic Synthesis(Second Edition)*. Academic Press, 2007, 1-2 s.
- [43] Fan, Y., Jiang, L., Yang, J., Jiang, Y., Liu, F. The electrochemical behavior of tellurium on stainless steel substrate in alkaline solution and the illumination effects. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016, 771, 17-22.
- [44] Hassan, H.B., Hamid, Z.A., El-Sherif, R.M. Electrooxidation of methanol and ethanol on carbon electrodeposited Ni-MgO nanocomposite. *Chinese Journal of Catalysis*. 2016, 37, 616-627.
- [45] Lee, S.H., Lee, H., Cho, M.S., Nam, J.D., Lee, Y. Morphology and composition control of manganese oxide by the pulse reverse electrodeposition technique for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1, 14606-14611.
- [46] Özdokur, K.V., Demir, B., Yavuz, E., Ulus, F., Erten, Ç., Aydın, İ., Demirkol, D.O., Pelit, L., Timur, S., Ertaş, F.N. Pyranose oxidase and Pt-MnOx bionanocomposite electrode bridged by ionic liquid for biosensing applications. *Sensors and Actuators B*. 2014, 197, 123-128.

- [47] Esen, B. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2011, 73 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [48] Koçak, S., Ertaş, F.N., Dursun, Z. Electrochemical deposition and behavior of mixed-valent molybdenum oxide film at glassy carbon and ITO electrodes. *Applied Surface Science*. 2013, 265, 205–213.
- [49] Esposito, D.V., Chen, J.G. Monolayer platinum supported on tungsten carbides as low-cost electrocatalysts: opportunities and limitations. *Energy & Environmental Science*. 2011, 4, 3900-3912.
- [50] Özdokur, K.V., Koçak, S., Ertaş, F.N. *Advanced Coating Materials*. Ed: Liang Li, Qing Yang, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2019, 275–313 s.
- [51] Skoog, D.A., West, M.D., Holler, J.F., Crouch, R.S. *Analitik Kimya Temel İlkeleri (Esmâ Kılıç, Hamza Yılmaz Çev. Ed., 8. Basım)*. Ankara, Bilim Yayıncılık, 706 s.
- [52] Tural, H., Gökçel. İ., Ertaş, F.N. *Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler*. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir, Türkiye, 2010, 339 s.
- [53] Şen, S. Tetra Sodyum; 3-[[4-[[4-[(6-Amino-1Hidroksi-3-Sülfonato-2-Naftilazo)]-6-Sülfonato-1-Naftil]Azo]-1-Naftil]Azo] Naftalin-1,5 Disülfonat (Direct Blue 71)'ın Elektrokimyasal İndirgenme Davranışının Belirlenmesi. Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Giresun, 2014, 74 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [54] Orbay, A. Gümüş Elektrot Üzerinde Sodyum Borhidrür Elektroyükseltgenmesinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 2013, 47 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [55] Demir, Ü., Gökçel, H.İ. 1. Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, İzmir-Bornova, 2010.
- [56] Göver, T. 6-(Ferrosenil)Hegzantiyol'ün Altın Elektrot Yüzeyindeki Elektrokimyasal Etkisinin ve Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2011, 60 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [57] Karabilgin, E.E. Camsı Karbon Elektrot Yüzeyinde 4-Nitro-1-Naftilaminin Elektrokimyasal Oksidasyonu ile Yeni Bir Modifiye Elektrot Hazırlanması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 2012, 62 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [58] Yılmazgüç, B. Telmisartan'ın Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Yöntemle Tayini. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2008, 81 s. (Yüksek Lisans Tezi).
- [59] Wang, J. *Analytical Electrochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 2000.
- [60] Şirin, H. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuokzan) (POSS) Esaslı Nanokompozit Endüstriyel Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu. Kocaeli

Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 2012, 113 s. (Yüksek Lisans Tezi).

- [61] Ryabovaa, A.S., Bonnefontc, A., Simonovd, P.A., Dintzera, T., Ulhaq-Bouillete, C., Bogdanovab, Y.G., Tsirlinab, G.A., Savinovaa, E.R. Further insights into the role of carbon in manganese oxide/carbon composites in the oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochimica Acta*. 2017, 246, 643-653.
- [62] Yasmin, S., Cho, S., Jeon, S. Electrochemically reduced graphene-oxide supported bimetallic nanoparticles highly efficient for Oxygen Reduction Reaction with excellent methanol tolerance. *Applied Surface Science*. 2018, 434, 905-912.
- [63] Cheng, N., Kutz, R., Kemna, C., Wieckowski, A. Enhanced ORR activity of cobalt porphyrin co-deposited with transition metal oxides on Au and C electrodes. The ORR threshold data. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2013, 705, 8–12.
- [64] Xu, G., Xu, G.C., Ban, J.J., Zhang, L., Lin, H., Qi, C.L., Sun, Z.P., Jia, D.Z. Cobalt and cobalt oxides N-codoped porous carbon derived from metal-organic framework as bifunctional catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018, 521, 141-149.
- [65] Bhandary, N., Ingole, P.P., Basu, S. Electrosynthesis of Mn-Fe oxide nanopetals on carbon paper as bi-functional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43, 3165-3171.
- [66] Martins, M., Sljuki, B., Sequeira, C.A.C., Soylu, G.S.P., Yurtcan, A.B., Bozkurt, G., Sener, T., Santos, D.M.F. PtNi supported on binary metal oxides: Potential bifunctional electrocatalysts for low-temperature fuel cells. *Applied Surface Science*. 2018, 428, 31-40.
- [67] Özdokur, K.V., Demir, B., Atman, E., Tatlı, A.Y., Yılmaz, B., Demirkol, D.O., Koçak, S., Timur, S., Ertaş, F.N. A novel ethanol biosensor on pulsed deposited MnOx-MoOx electrodedecorated with Pt nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016, 237, 291-297.
- [68] Huang, H., Zhang, X., Zhang, Y., Huang, B., Cai, J., Lin, S. Facile synthesis of laminated porous WS₂/C composite and its electrocatalysis for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 1-8.
- [69] Gowthaman, N.S.K., Shankar, S., John, S.A. Substrate catalyzed formation of Au-Cu bimetallic nanoparticles as electrocatalyst for the reduction of dioxygen and hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018, 812, 37-44.
- [70] Madhura, T.R., Viswanathan, P., Kumar, G.G., Ramaraj, R. Nanosheet-like manganese ferrite grown on reduced graphene oxide for non-enzymatic electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017, 792, 15-22.
- [71] Devasenathipathy, R., Kohilarani, K., Chen, S.M., Wang, S.F., Wang, S.C.,

- Chen, C.K. Electrochemical preparation of biomolecule stabilized copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the sensitive and selective determination of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta*. 2016, 191, 55-61.
- [72] Dhara, K., Ramachandran, T., Nair, B.G., Babu T.G.S. Au nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of disposable nonenzymatic hydrogen peroxide sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2016, 764, 64-70.
- [73] Devasenathipathy, R., Liu, Y.X., Yang, C., Rani, K.K., Wang, S.F. Simple electrochemical growth of copper nanoparticles decorated silver nanoleaves for the sensitive determination of hydrogen peroxide in clinical lens cleaning solutions. *Sensors and Actuators B*. 2017, 252, 862-869.
- [74] Li, H., Huang, Y., Zhou, H., Yang, W., Li, M., Huang, Z., Fu, C., Kuang, Y. One step in-situ synthesis of Co@N, S co-doped CNTs composite with excellent HER and ORR bi-functional electrocatalytic performances. *Electrochimica Acta*. 2017, 247, 736-744.
- [75] Ejaz, A., Jeon, S. The individual role of pyrrolic, pyridinic and graphitic nitrogen in the growth kinetics of Pd NPs on N-rGO followed by a comprehensive study on ORR. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, 43, 5690-5702.
- [76] Silwana, B., Van der Horst, C., Iwuoha, E., Somerset, V. Evaluation of a reduced graphene oxide antimony nanocomposite horseradish peroxidase biosensor matrix for hydrogen peroxide. *Procedia Technology*. 2017, 27, 172-176.
- [77] Bakır, Ç.C., Şahin, N., Polat, R., Dursun, Z. Electrocatalytic reduction of oxygen on bimetallic copper-gold nanoparticles multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2011, 662, 275-280.
- [78] Metrohm Autolab B.V., Oxygen reduction reaction with the Rotating Ring Disk Electrode. *Autolab Application Note EC14*. 2016, 3.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa Ali GÜNGÖR
Doğum Yeri ve Yılı : İzmir, 1994
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : maligungor9435@gmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Şehit Ali Karaoğlan Lisesi
Lisans : Ege Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2012-2017
Yüksek Lisans : Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2017-2020

Mesleki Deneyim

Seko Kimya 05/2017-07/2017
Ege Eloksal Metal Kaplama Sanayi 08/2017-09/2017
A.H.B.V.Ü. Polatlı FEF(Araştırma Görevlisi) 2019-..... (halen)

Yayınları

- [1] Güngör, M.A., Özalp, Ö., Arar, Ö. Removal of tripolyphosphate from water by ion exchange resins. Desalination and water treatment. 2017, 88, 279-285.
- [2] Güngör, M.A., Özalp, Ö., Çicek, A., Arar, Ö., Arda, M. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by citrate loaded anion exchange and weakly acidic chromatographic resins. 3rd International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 12 - 15 Eylül, 2017, İzmir (Sözlü Bildiri)