

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ALKOL YAKIT PİLLERİ: ENERJİ  
ETKİNLİĞİNİ ARTIRACAK YENİ KİRALLIKLERİNE GÖRE AYRILMIŞ (6,5 ve 7,6)  
KARBON NANOTÜP BAZLI NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Özlem KARATEPE

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Şubat – 2016

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ALKOL YAKIT PİLLERİ: ENERJİ  
ETKİNLİĞİNİ ARTIRACAK YENİ KİRALLİKLERİNE GÖRE AYRILMIŞ (6,5 ve 7,6)  
KARBON NANOTÜP BAZLI NANOMALZEMELERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI

Özlem KARATEPE

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

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Şubat – 2016

**KABUL VE ONAY SAYFASI**

Özlem KARATEPE'nin YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ALKOL YAKIT PİLLERİ: ENERJİ ETKİNLİĞİNİ ARTTIRACAK YENİ KİRALLİKLERİNE GÖRE AYRILMIŞ (6,5 ve 7,6) KARBON NANOTÜP BAZLI NANO MALZEMELERİN SENTEZİ VE UYGULAMALARI” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

08/02/2016

Üye : Doç. Dr. Fatih ŞEN

Üye : Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan SERT

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../2016 gün ve .....Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının %15 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Özlem KARATEPE

**YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ALKOL YAKIT PİLLERİ: ENERJİ  
ETKİNLİĞİNİ ARTIRACAK YENİKİRALLIKLERİNE GÖRE AYRILMIŞ (6,5 ve 7,6)  
KARBON NANOTÜP BAZLI NANO MALZEMELERİN SENTEZİ VE  
UYGULAMALARI**

Özlem KARATEPE

Biyokimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

**ÖZET**

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan yakıt pilleri, çevresel kirlilik oranının düşük olması, enerji üretim veriminin oldukça yüksek olması ve iklim şartlarından etkilenmemesi gibi özelliklerden dolayı geleceğin en önemli enerji sistemleridir. Çeşitli yakıt pilleri vardır. Alkol yakıt pili ailesinin en önemli ferdi olan, doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) küçük kapasiteli, taşınabilir enerji üretimi için en uygun yakıt pillerinden biri olarak görülmektedir. Fakat bu yakıt pillerinin pratikte kullanılması için nanokatalizörlere gereksinim vardır. Bu tez çalışmasında saf karbon atomlarından oluşan, hem dayanıklı hemde esnek olan, benzersiz elektriksel ve ısısal özelliğe sahip olan karbon nanotüpleri kiralliklerine göre ayırarak destek olarak kullanılması ile Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörleri tekrarlanabilir ve kolay bir yöntem olan sonokimyasal indirgeme yöntemi ile oda sıcaklığında sentezlendi. Hazırlanan nanokatalizörler X-Işını Kırınımı (XRD), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), Ultraviyole Spektrofotometresi (UV-Vis), Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kronoamperometri (CA) teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Bu katalizörlerin katalitik ve elektrokatalitik performansları metanol oksidasyonu için incelendi. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT, Pt(0)/PA(6,5)(7,5)CNT katalizörlerinin metanol için sırasıyla 0,47V'de 28,76 mA cm<sup>-2</sup>, 0,46V'de 49,10 mA cm<sup>-2</sup>, 0,73V'de 130,04 mA cm<sup>-2</sup> akım verdikleri görüldü. Katalizörlerin kendi aralarında kıyaslandığında en iyi aktiviteyi Pt(0)/PA(6,5)(7,6)CNT'nin verdiği ve literatürle kıyaslandığında da oldukça yüksek aktiviteye sahip olduğu anlaşıldı. Platin nanopartiküllerin destek olarak kullanılan (6,5) ve (7,6) karbon nanotüpler üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını ve ortalama parçacık boyutlarının 2-3 nm arasında olduğu TEM ile gösterildi.

**Anahtar Kelimeler:** Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), Elektrokimyasal aktiviteler, Nanokatalizör, Platin nanopartiküller, Karbon Nanotüp, Kiral.

**NEW GENERATION OF ALCOHOL FUEL CELLS AS A SOURCE OF ENERGY:  
SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF NEW-CHIRALITY (6,5 AND 7,6) CARBON  
NANOTUBE-BASED NANOMATERIALS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF  
THEIR ENERGY**

Özlem KARATEPE

Biochemistry Department, M. S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih ŞEN

**SUMMARY**

Fuel cells which are one of the most important renewable energy sources are the most important features of energy systems due to the low rate of environmental pollution, very high energy generation efficiency and no need any climatic conditions. There are various types of fuel cells. Direct methanol fuel cells (DMFC) which is the most important member of the family of alcohol fuel cell, is seen as one of the most suitable energy converters for portable power generation. However, some of the nanomaterials should be used as catalysts for practical use of fuel cells. For this purpose, in this study, single chirality carbon nanotube decorated Pt nanoparticles (Pt(0)/ PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT and Pt(0)/ PA@(6,5)(7,6)CNT) have been reproducibly and easily synthesized by using sonochemical reduction method as heterogeneous catalysts at room temperature. The prepared nanocatalysts have been characterized by X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Ultraviolet Spectroscopy (UV), Cyclic Voltammetry (CV) and Chronoamperometry (CA) techniques. Besides, electrocatalytic performance of these catalysts were also examined towards methanol oxidation reactions. The catalytic activity of Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT and Pt(0)/PA(6,5)(7,5)CNT have been found to be 28.76 mA cm<sup>-2</sup> at 0.47 V, 49.10 mA cm<sup>-2</sup> at 0.46 V and 130.04 mA cm<sup>-2</sup> at 0.73V, respectively. All prepared catalysts have been homogeneously distributed on the carbon nanotubes and their average particle sizes were found to be 2-3 nm by the help of TEM.

**Keywords:** Direct methanol fuel cells (DMFCs), Electrochemical activities, Nanocatalyst, Platinum nanoparticles, Carbon nanotube, Chiral.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam süresince beni yönlendiren, tezimin gerçekleştirilmesinde, çalışmalarımın her anında bilgi birikimiyle beni destekleyen, tecrübe ve güler yüzüyle çalışmalarına ışık tutan yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarına destek olan, sevgisini esirgemeyen Gaye BAŞKAYA, Esmâ ERKEN, Handan PAMUK, Yunus YILDIZ ve Sen Research Group (SRG) üyesi olan yüksek lisans ve lisans öğrencilerine her konuda yaptıkları yardımlar için teşekkür ederim.

TÜBİTAK, 213M448 nolu proje ile araştırmayı desteklemiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Yüksek Lisans Burs Programı ile maddi desteğini esirgemeyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Malzemelerin karakterizasyonunda Dumlupınar Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (İLTEM) ve Düzce Üniversitesi Merkez Laboratuvarına (DUBİT) teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde şüphesiz en büyük katkıları ve emeği olan, Lisans ve Yüksek lisans öğrenimim boyunca bana maddi, manevi destek olan ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen değerli annem Nurcan Şaduman KARATEPE, babam Hasan KARATEPE ve kardeşlerim Zeynep Ecrin, Alican ve Özge KARATEPE'ye teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	v
SUMMARY .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2. YAKIT PİLLERİ .....	3
2.1. Yakıt Pillerinin Avantajları .....	3
2.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları.....	3
2.3. Yakıt Pillerinin Tarihi Gelişimi.....	3
2.4. Yakıt Pili Uygulamaları .....	5
2.5. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensipleri.....	6
2.6. Yakıt Pillerinin Çeşitleri .....	7
2.6.1. Alkali yakıt pili .....	7
2.6.2. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP).....	8
2.6.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP).....	9
2.6.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP) .....	10
2.6.5. Katı oksit yakıt pili (KOYP).....	11
2.6.6. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP).....	12
2.7. Katalizör Nedir? .....	15
2.7.1. Geçiş metal nanoparçacıklarının katalizör olarak kullanımı.....	17
2.7.2. Geçiş metal nanoparçacıklarının sentez yöntemleri .....	20
2.8. Nanoparçacıklarının Karakterizasyon Yöntemleri .....	21
2.8.1. X-ışını kırınımı (XRD) .....	21
2.8.2. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) .....	22
2.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	23
2.8.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	24
2.8.5. Ultraviyole spektroskopisi (UV-VIS) .....	25
2.9. Fiziksel Teknikler .....	27
2.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV) .....	27
2.9.2. Kronoamperometri (CA) .....	28
2.10. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Katalizör Destek Malzemeleri Olarak Kullanılan Karbon Nanotüpler .....	29



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL BÖLÜM.....	32
3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler .....	32
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar.....	32
3.3. Karbon Nanotüpleri Kiralliklerine Göre Ayırarak, (6,5) (7,6) Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi .....	33
3.3.1. (6,5) Karbon nanotüplerin ayrılması.....	33
3.3.2. (7,6) Karbon nanotüplerin ayrılması.....	37
3.4. Pt/PA@(6,5) Pt/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT Nanokatalizörlerin Sentezi...	39
3.5. Elektrot Hazırlanması Ve Elektrokimyasal Hücre .....	39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	41
4.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT Katalizörlerinin Karakterizasyonları Ve Elektrokimyasal Çalışmaları.....	41
4.1.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XRD ve TEM analizleri .....	41
4.1.2. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XPS analizi.....	43
4.1.3. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin SEM analizi.....	45
4.1.4. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin metanol oksidasyonu için elektrokimyasal ölçümleri .....	47
5. SONUÇ .....	52
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Grove tarafından tasarlanmış ilk yakıt pili.....	4
2.2. Mond ve Langer'in tasarladığı yakıt pili.....	4
2.3. Yakıt pilinin yapısı ve şematik gösterimi.....	6
2.4. Alkali yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	8
2.5. Polimer elektrolit yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	9
2.6. Fosforik asit yakıt pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	10
2.7. Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	11
2.8. Katı oksit yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	12
2.9. Doğrudan metanol yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.....	13
2.10. Platin yüzeyinde zehirlenme oluşumu ( $CO_{ads}$ ).....	15
2.11. X+Y'nin Z'yi oluşturduğu varsayılan ekzotermik kimyasal reaksiyonda katalizörün etkisini gösteren enerji diyagramı.....	16
2.12. Katalizörlerin sınıflandırılması.....	17
2.13. Parçacık boyutuna bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişim grafiği.....	18
2.14. Elektrostatik stabilizasyonun şematik gösterimi.....	19
2.15. Sterik stabilizasyonun şematik gösterimi.....	19
2.16. Elektrosterik stabilizasyonun şematik gösterimi.....	20
2.17. Ligand stabilizasyonun şematik gösterimi.....	20
2.18. Kristal fazda gerçekleşen X-ışını kırınımı şematik gösterimi.....	22
2.19. TEM cihazının şematik görüntüsü.....	23
2.20. SEM cihazının şematik gösterimi.....	24
2.21. XPS'de çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri.....	25
2.22. Küvete giren ( $I_0$ ) ve çıkan ışın ( $I$ ).....	26
2.23. Dönüşümlü voltametrde potansiyelin zamanla değişim grafiği.....	27
2.24. Tersinir bir elektrot reaksiyonun dönüşümlü voltamogramı.....	28
2.25. Kronoamperometride akım-zaman ilişkisi grafiği.....	29
2.26. Karbon allotroplarının kristal yapısı.....	30
2.27. Grafen levhanın yuvarlanması ile oluşan karbon nanotüp.....	31
3.1. Tek duvarlı CNT 'lere sonikasyon uygulaması ile çözünmesi.....	33
3.2. Hazırlanan kolon sistemi düzeneği.....	34
3.3. Jelin kolon sistemine yerleştirilmesi.....	35
3.4. Hazırlanan tek duvarlı CNT'nin kolonlara ilave edilmesi.....	35

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.5. %5 SDS çözeltisinin kolonlardan toplanması.....	36
3.6. Metalik karbon nanotüplerin elüsyonu.....	36
3.7. Ayrılan yarı iletken (6,5) karbon nanotüplerin kolondan alınması.....	37
3.8. Ayrılan (7,6) karbon nanotüplerin kolonlar içerisindeki görüntüsü.....	38
3.9. %95 saflıkta ayrılabilen (a) (6,5) ve (b) (7,6) yarı-metalik karbon nanotüplerin UV spektrumları.....	38
3.10. Elektrokimyasal ölçümlerin alındığı üçlü elektrot sistemi.....	40
4.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XRD görüntüsü.....	42
4.2. Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörünün (a) TEM görüntüsü (b) yüksek çözünürlüklü TEM (c) parçacık boyutu histogramı.....	43
4.3. Genel XPS taraması.....	44
4.4. a) Pt/PA@(6,5) CNT b) Pt(0)/PA@(7,6) CNT ve c) Pt/PA@(6,5)(7,6) CNT katalizörlerinin Pt 4f elektron spektrumu.....	45
4.5. a) Pt(0)/PA@(6,5)CNT b) Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve c) Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin SEM ve EDS görüntüleri.....	46
4.6. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT'nin 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.....	47
4.7. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT'nin 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>3</sub> OH içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.....	48
4.8. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde Pt(0)/PA@(6,5) CNT için 0,47V'de, Pt(0)/PA@(7,6) CNT için 0,46V'de ve Pt/PA@(6,5)(7,6) CNT için 0,73V'de alınan kronoamperometri eğrileri.....	50
4.9. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde (a) Pt/PA@(6,5) CNT (b) Pt(0)/PA@(7,6) CNT (c) Pt(0)/PA@(6,5)(7,6) CNT katalizörlerinin 1. çevrim ve 1000. çevrim CV değerleri.....	51

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerin XRD sonuçlarına göre parçacık boyutları.....	42
4.2. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerin Pt 4f7/2 bağlanma enerjileri ve indirgenmiş % Pt miktarları.....	44
4.3. Hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin partikül büyüklüğü, ECSA, CSA, Rf ve % Pt kullanım verimliliği değerlerinin karşılaştırılması.....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Acıklama</u>
$\alpha$	Alfa
Å	Angstrom
$\beta$	Beta
$\Lambda$	Dalga boyu
M $\Omega$	Megaohm
$\mu$ l	Mikrolitre
$^{\circ}$ C	Derece Celsius
$\Theta$	Theta
%	Yüzde
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Acıklama</u>
AYP	Alkali Yakıt Pili
E <sub>baş</sub>	Başlangıç potansiyeli
E <sub>bit</sub>	Bitiş potansiyeli
dak.	Dakika
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
CV	Dönüşümlü Voltametri
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alanı
GO	Grafen Oksit
g	Gram
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
CNT	Karbon Nanotüp
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pilleri
kV	Kilovolt
CA	Kronoamperometri
L	Litre
MOR	Metanol Oksidasyon Reaksiyonu
mA	Miliamper
mg	Miligram
mm	Milimetre

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
Mmol	Milimol
Nm	Nanometre
PEMYP	Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
Rad	Radyan
TEM	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-ışını Kırınımı
YP	Yakıt Pili
Ymk	Yüzey Merkezli Kübik

## 1. GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışı, şehirleşme, sanayileşme ve teknolojik gelişmelerin artmasıyla birlikte refah düzeyi yüksek ülkelerin en önemli ihtiyaçlarının başında gelen enerji tüketimi, sürekli artmakta ve bu artışın gelecekte de devam edeceği düşünülmektedir. Teknolojinin giderek gelişmesi ve yaşamımıza sunduğu imkânların devam etmesi için insanoğlu sürekli, farklı enerji arayışları içine girmiştir. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil kaynaklı yakıtlarla sağlanmaktadır. Yakın gelecekte tükenme tehlikesi bulunan bu fosil yakıtlar çevre kirliliğine sebep olması, karbon dioksit ve atmosferdeki diğer sera gazlarının konsantrasyonunun da keskin bir artışa sebep olması, küresel ısınmanın artacağına yönelik endişe duyulması gibi birçok sorunları da beraberinde getirecektir. Bu çevre sorunları da insanlarda gelecek kaygısı uyandırmış, bu kaygı ile beraber, çevrenin korunmasına karşı hassasiyet de giderek artmaya başlamıştır. Bunun sonucu olarak tüm dünya alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Rüzgâr, güneş, nükleer enerji, biyokütle, hidroelektrik, jeotermal ve yakıt pilleri gibi temiz enerji kaynakları alternatif enerji kaynaklarının başında yer almaktadır.

Rüzgâr enerjisi, kesintisiz ve dengeli enerji kaynağı olmadığından dolayı şebekeye dengesiz güç sağlar. Rüzgârın çok kuvvetli estiği bölgelerde ve zamanlarda türbinler zarar görebilir. Rüzgâr türüne bağlı olarak oluşan gürültü sebebiyle yerleşim bölgelerinden uzaklarda oluşu şebekeye bağlantı problemini oluşturmaktadır. Güneş enerjisinden yararlanılan birçok tesisatın ilk yatırım maliyetinin fazla olması, güneş ışınımı sürekli olmamasından dolayı depolama gerekmektedir. Ancak enerji ihtiyacının çok olduğu kış aylarında güneş ışınımı az ve bu yüzden depolama imkânları sınırlıdır. Hidroelektrik enerji kaynaklarında ise barajlar, konumuna göre bazı taşınmazların ve ormanların su altında kalmasına, baraj suları altında kalan yerlerde bazı bitki ve hayvan türlerinin yok olması, tarımsal gelir kaybı gibi problemlere neden olabilir. Bu nedenlerden dolayı, yakıt pillerinin, temiz, çevre dostu ve yüksek verime sahip olması gibi avantajları düşünüldüğünde alternatif enerji kaynakları arasında çok büyük bir öneme sahip olduğu görülmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2005).

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren elektrokimyasal cihazlardır. Gelecekte gereksinim duyulan enerjinin büyük bir bölümünü yakıt pillerinin karşılayacağı ön görülmektedir. Yakıt (metanol, etanol, 1- ve 2-propanol) ile oksijenin elektro-kimyasal reaksiyonu sonucunda enerji üreten batarya sistemleridir. Bu bataryalarda oksijen ile hidrojenin reaksiyonundan su oluştuğu için doğaya zarar söz konusu olmamaktadır (Bockris, 1969).

Yakıt pillerinin alt üyesi olan doğrudan metanol yakıt pilleri, metanolün oda koşullarında sıvı halde olması, depolama ve taşıma gibi sorunlarının olmamasından dolayı düşük ve orta dereceli güç kaynaklarında ilgi odağı olmuştur(Lamy vd., 2001). Sıvı metanolün doğrudan kullanımı ve hızlı reaksiyon ile cevap vermesi doğrudan metanol yakıt pillerini dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameraları gibi cihazlarda kullanılabilir hale getirmektedir. DMYP'nin pratikte kullanılması için katalizörlere gereksinim vardır. Çünkü bu yakıt pillerinde metanol tek başına kullanıldığında yeteri kadar elektrokimyasal aktifliğe sahip değildir. Şimdiye kadar literatürde bu alanda birçok çalışma yapılmıştır fakat gerekli verimi sağlayabilecek katalizörler bulunamamıştır. Bu yüzden yapılması gereken en önemli etmen kullanılacak katalizörün daha verimli olması için katalizörün parçacık boyutunu nanometre boyutuna indirgeyerek aktif yüzey alanının artırılması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında doğrudan metanol yakıt pilleri için hazırlanan katalizörlerinaktif yüzey alanlarını arttırmak amacıyla yarı metalik (6,5 ve 7,6) özelliğe sahip CNT'ler destek malzemesi olarak ilk kez kullanıldı. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT nanokatalizörleri sonikasyon indirgeme metodu ile hazırlandı. Hazırlanan bu yeni nano boyutlu katalizörlerin karakterizasyonu X-ışını Fotoelektron Spektrofotometre (XPS), X-ışını kırınımı (XRD), Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve ultraviyole spektroskopu (UV-VIS) gibi tekniklerle, elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) teknikleri yardımıyla karakterize edildi.



## 2. YAKIT PİLLERİ

### 2.1. Yakıt Pillerinin Avantajları

Diğer enerji kaynak ve sistemlerine göre yakıt pillerinin avantajları aşağıdaki gibidir:

- Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yaptırımlar oluşturulmaya başlanmıştır. Çevre dostu olmasından dolayı çok değerli alternatif enerji kaynaklarından olan yakıt pillerinin; yanan fosil yakıtların sebep olduğu SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO gibi zararlı gazların oluşumu yoktur (Zhao, 2007).
- Termal sistemlerde elektrik üretimi “Carnot Çevrimi Kriterleri”nden etkilenirken, yakıt pillerinde böyle bir etkileşim bulunmamaktadır. Bu sebepten dolayı termal sistemlerde elektrik üretim verimi %35-40 iken yakıt pillerinde verim %70’e yakındır.
- Tepkime sonucu atık olarak sadece su ve ısı açığa çıkmaktadır.
- Geleneksel yakıtlara ihtiyaç olmadığından diğer ülkelere olan ekonomik bağımlılığı ortadan kaldırır.
- Montaj süresi kısa ve kolaydır.
- Basit bir yapıya sahip olduklarından dolayı istenilen büyüklükte üretilebilirler yani bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük yapıya sahip olabilirler.
- Yakıt hücreleri dizel veya gaz motorlarından daha yüksek verimliliğe sahiptir.
- Yakıt hücreleri içten yanmalı motorlara kıyasla sessiz çalışır ve bu sebepten dolayı gürültü kirliliği oluşturmazlar.
- Düşük ısı iletimine sahip olmasından dolayı, yakıt hücreleri (PEMYP, DMFC) askeri uygulamalar için idealdir (Gökağaç, 1993).

### 2.2. Yakıt Pillerinin Dezavantajları

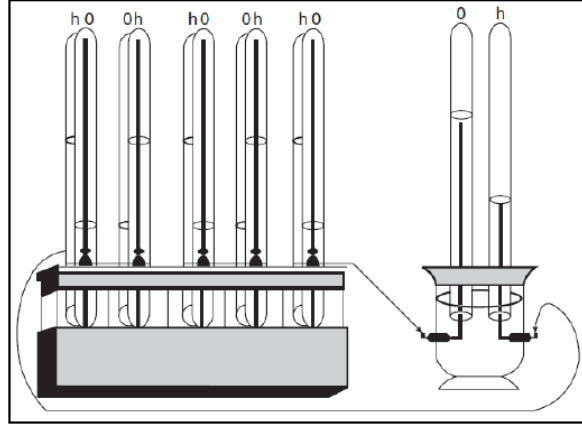
Yakıt pillerinin bilinen en büyük dezavantajları aşağıdaki gibidir:

- Enerji üretim endüstrisi için henüz tanıdık olmayan bir teknolojidir.
- Bazı yakıt pillerinde platin rutenyum gibi pahalı metaller kullanıldığı için maliyetleri yüksektir (Gökağaç, 1993).

### 2.3. Yakıt Pillerinin Tarihi Gelişimi

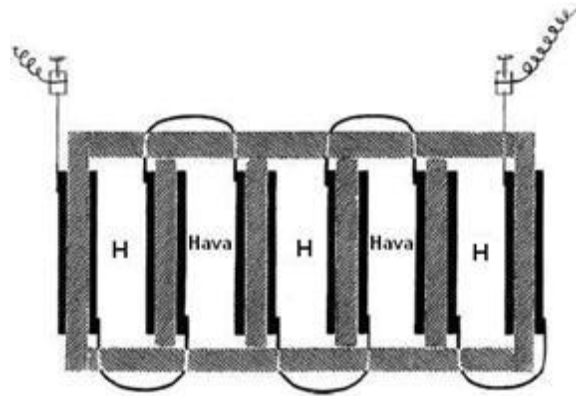
1839 yılında William Robert Grove iki platin elektrodu sülfürik asit çözeltisine ve platin elektrotların diğer uçlarını ayrı ayrı kapalı kaplarda bulunan oksijen ve hidrojene daldırarak

elektrotlar arasında sabit akımın oluştuğunu belirtmiştir. Grove Şekil 2.1’de gösterilen sistemle hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Buna bağlı olarak, kaplardaki su miktarının da akımla birlikte arttığını fark etmiştir (Grove, 1839).



Şekil 2.1. Grove tarafından tasarlanmış ilk yakıt pili (Grove, 1839).

Şekil 2.2’de gösterildiği gibi 1889 yılında Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından hidrojen kaynağı olarak endüstriyel kömür gazını, oksijen kaynağı olarak da havayı kullanarak 1,5 watt güç üreten ve %50 çalışma verimi ile ilk yakıt pili terimini ortaya sunmuşlardır (Mond ve Langer, 1889).



Şekil 2.2. Mond ve Langer’in tasarladığı yakıt pili (Mond ve Langer, 1889).

Fizikokimya profesörü olan Friedrich Wilhelm Ostwald yakıt pillerinin nasıl işlediğini teorik anlayış ile sağlamıştır ve 1893 yılında, deneysel olarak yakıt pilinin çeşitli bileşenlerinin (oksitleyici ve indirgeyici maddeler, anyonlar, katyonlar, elektrolit) birbirleriyle rollerini belirlemiştir (Ostwald, 1894).

1990 yıllarının başında ünlü bilim adamları Haber (Haber, 1905), Nernst (Nernst, 1912) ve Bauer (Bauer, 1912) katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt pili yapmışlardır. 1913 yılında, Siegl (Siegl, 1913) bir karbon desteği üzerine platin koyarak elektrotların maliyetini azaltmıştır. 1928 yılında Muller ve arkadaşları sulu çözelti içinde, farklı yakıt metalleri üzerinde sıvı organik yakıt oksidasyonunu incelemişlerdir (Apanel ve Johnson, 2004). Bu girişimlerin hiçbiri, ekonomik açıdan tatmin edici bir yakıt piline yol açmadığından dolayı, yakıt pillerine olan ilgi azalmıştır. 1930'ların sonlarında Francis Bacon Thomas, alkalın elektrolit kullanarak alkalın yakıt pillerini araştırmaya başlamıştır (Bocan, 1960). 1939 yılında nikel bazlı bez elektrotlar kullanılarak, yüksek basınç altında çalışan bir yakıt pili yapılmıştır. 1955 yılında Willard Thomas Grubb, elektrolit olarak sülfonatlanmış polistiren iyon değişim reçinesi kullanarak orijinal yakıt pili tasarımını gerçekleştirmiştir (Grubb, 1960).

Yakıt pillerinin yakın tarihi 1960'ların başı olarak düşünülebilir. Bacon'ın yakıt pili çalışmalarını fark eden Pratt & Whitney firması bu projeye lisans vererek yeterince güvenilir olduğunu kanıtlamıştır. Lisans verilen bu yakıt pilleri insanlı uzay uçuşları için, Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) tarafından Apollo ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. Yakıt pillerinin uzay gemilerinde kullanılmasının en büyük avantajı ise yan ürün olarak içilebilir su üretmiş olmasıdır (Linden, 1984).

1973 yılındaki petrol ambargosu, petrol ithalatına bağımlılığını azaltmak amacı ile şirket ve kamu kuruluşlarını yakıt pilinin yaygın ticarileştirilmesi için ciddi araştırmalar yapmaya zorlamıştır. 1970 ve 1980 yılları arasında gerekli malzemelerin geliştirilmesi, optimum yakıt kaynağının tespit edilmesi ve büyük ölçüde yabancı teknolojinin maliyetini azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Petrol tüketiminin vearaçlardan kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasından dolayı 1990 yıllarında yakıt pilleri ulaşım sektöründe kullanılabilir düzeye gelmiştir.

#### **2.4. Yakıt Pili Uygulamaları**

Yakıt pilleri, otomotiv sektörü başta olmak üzere çeşitli küçük elektronik cihazlarda, cep telefonları, diz üstü bilgisayarları, hırsız alarm sistemleri, hastane, okul ve ev gibi yapılarda kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır (Hoogers, 2003).

Dünya üzerinde bulunan içten yanmalı motor sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu sebepten dolayı küresel ısınmaya neden olan CO<sub>2</sub> miktarı oldukça fazladır. Hava kirliliğinin diğer kaynaklara oranla %75 gibi büyük bir bölümünü CO<sub>2</sub> oluşturmaktadır. Dünyaca ünlü dev araba markaları üreticileri araçların kilometre başına gelen CO<sub>2</sub> miktarını azaltmayı planlayarak

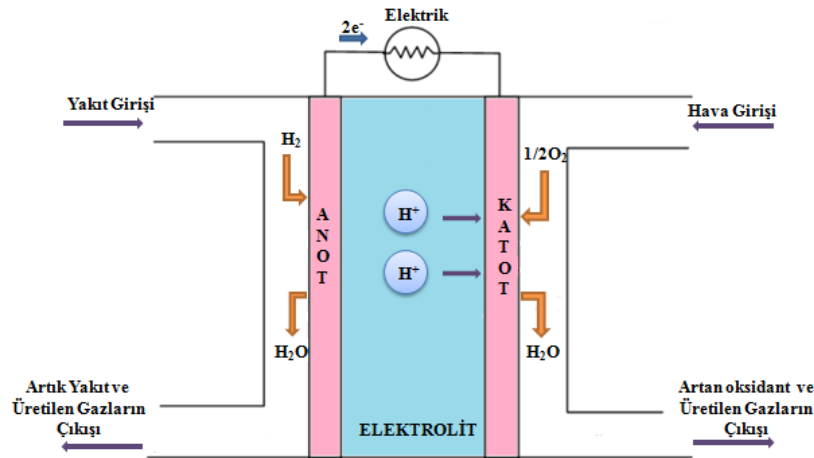
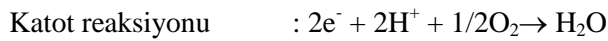
uzun zamandan beri yakıt pillerini araçlarında denemektedirler. Yakıt pili teknolojisiyle araçların sessiz çalışmasının yanı sıra bilinen dizel motor sistemlerine oranla veriminin yüksek olması, araçlarda bilinen piston silindir gibi hareketli sistemlerin olmaması bu teknolojinin kullanımını kaçınılmaz hale getirir (Davis vd., 2003).

Yakıt pillerini, cep telefonu gibi batarya ile çalışan sistemlerle karşılaştırdığımızda veriminin daha yüksek olduğu söylenebilir. Bu sistemin diz üstü bilgisayar gibi bazı elektronik cihazlarda da kullanımı mevcuttur.

### 2.5. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensipleri

Yakıt pilleri; geçirgen-gözenekli yapıda bulunan anot ve katot elektrotlarından ve elektrotların arasında bulunan elektrolitten oluşur. Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, anot elektrota hidrojen molekülü, anot üzerinde bulunan kanalcıklardan elektron geçerken bu molekülden ayrılarak molekül iyon yapıya dönüşür. Katot elektrota oksitleyici (hava ya da oksijen) gönderilir. Anot ve katottun arasında bulunan elektrolit, elektron geçişine izin vermez. Ancak elektrolit yalnızca hidrojen iyonunun geçişine ve katot elektrota ulaşmasına izin verir. Elektron ise bir dış devreden katoda ulaşır. Katoda gönderilen  $O_2$ , elektrolit üzerinden gelen hidrojen iyonu ve dış devreden gelen elektron reaksiyona girerek saf su ve ısı üretilir.

Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.3. Yakıt pilinin yapısı ve şematik gösterimi.

Ayrıca reaksiyon oluşum hızını arttırmak amacıyla, yakıt pillerinde katalizörler kullanılmaktadır ve bu kullanılan katalizörler yakıt pilinin tipine göre farklılık gösterir. Yakıt pillerinin çeşitli türleri olmasına rağmen çalışma prensipleri aynıdır ve kullanılan malzeme ve ekipmanlar ile ilgili olarak sınıflandırılabilir.

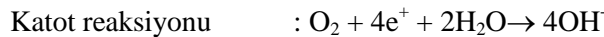
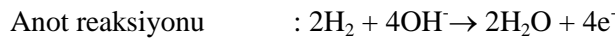
## 2.6.Yakıt Pillerinin Çeşitleri

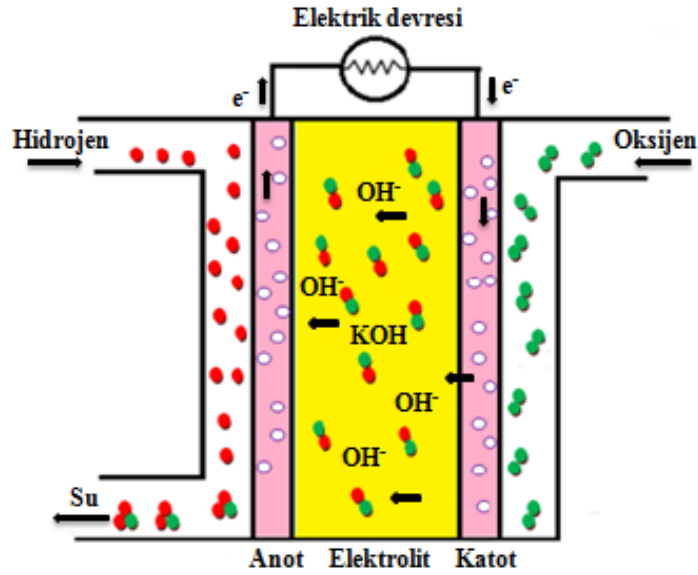
Yakıt pilleri kullanılan yakıtta ve oksidanta, elektrolitin türüne, çalışma sıcaklıklarına, gibi farklı özelliklerine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en genel hücrenin içinde kullanılan elektrolitin türüne göre, alkali yakıt pili (AYP), polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), fosforik asit yakıt pili (FAYP), erimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP), katı oksit yakıt pili (KOYP) ve doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) olarak yapılan sınıflandırmadır (Srinivasan, 2006).

### 2.6.1.Alkali yakıt pili

Alkali yakıt pili NASA'nın uzay çalışmalarında görev almış ilk yakıt pili sistemidir. Bacon yakıt pili olarak adlandırılan alkali yakıt pili düşük sıcaklıklarda çalışır (yaklaşık 100°C) ve 60–70% verime sahiptir (Bacon, 1960). Alkali yakıt pillerinde elektrolit olarak potasyum hidroksit (KOH) gibi bazik bir çözelti kullanılır ve elektrolit bölmesinin iki yanına yerleştirilen bir anot ve bir de katot olmak üzere iki ince elektrottan oluşmaktadır (Döner, 2012).

Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, anotta hidrojen gazı, OH<sup>-</sup> iyonları ile reaksiyona girer ve tepkime sonucu açığa elektronlar bir dış devre yolu ile katoda taşınır. Katotta ise O<sub>2</sub> elektron alır ve su ile reaksiyon vererek elektrolite indirgenmiş OH<sup>-</sup> iyonlarını bırakır. İyonların elektrolit boyunca göçü ile elektrik devresini tamamlar. Kendiliğinden yürüyen redoks tepkimeleri sırasında alınıp verilen elektronların bir metalik iletken üzerinden, bir elektrottan diğerine aktarılması sonucu yakıtın kimyasal enerjisi doğrudan elektrik enerjisine dönüşür (Bacon, 1960). Gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.





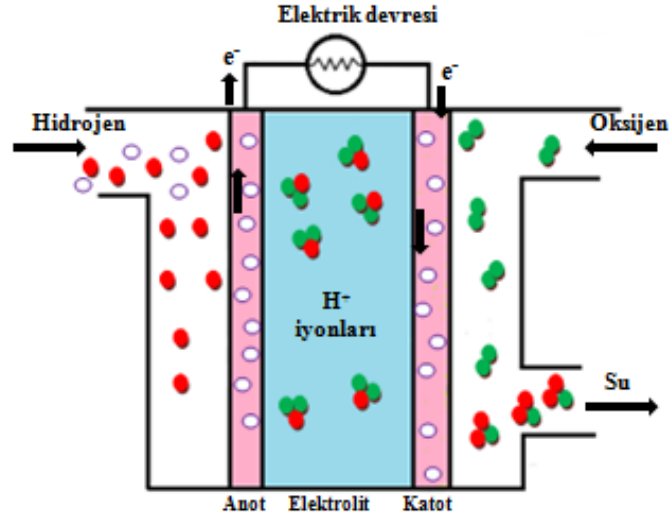
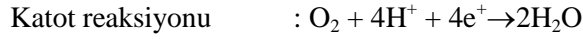
Şekil 2.4. Alkali yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

En önemli avantajlarından biri diğer yakıt pilleri arasında en yüksek verime sahip olması ve oda sıcaklığında çok iyi çalışmasıdır. Ancak en önemli dezavantajı ise karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) karşı çok hassas olmasıdır. Çünkü karbondioksit gibi asidik safsızlıkların ortamda bulunması elektrolitteki alkalini tüketir ve kimyasal reaksiyon sırasındaki hidroksit iyonun konsantrasyonu düşürmektedir.

### 2.6.2. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP)

Polimer elektrolit membranlı yakıt pili 1960'ların başında General Electric firması tarafından geliştirilmiştir. Amerikan Donanmasına ait projelerde ve NASA'nın Gemini uzay aracı programında kullanılan PEMYP'ler katı polimer elektrolitli yakıt pili olarak da bilinmektedirler. Çalışma sıcaklığı  $100^\circ\text{C}$  civarında olan PEMYP'ler de kullanılan elektrolit ince bir polimer membrandır (Eser, 2007). Bu ince polimer membrandan protonlar kolayca diğer tarafa geçerken, elektronların membrandan geçişi mümkün değildir. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi; anot üzerine hidrojen akarken, elektrot yüzeyinde proton ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince membrandan geçerek katoda doğru ilerlerken bu esnada geçişi engellenen elektrotlar dış devreden geçerek güç oluşturur. Havadan sağlanan oksijen, katot üzerinden gelen hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlarla birleşerek suyun oluşumunu sağlamaktadır (Bozay, 2014). PEMYP'ler de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



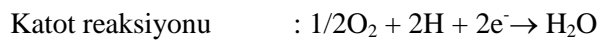


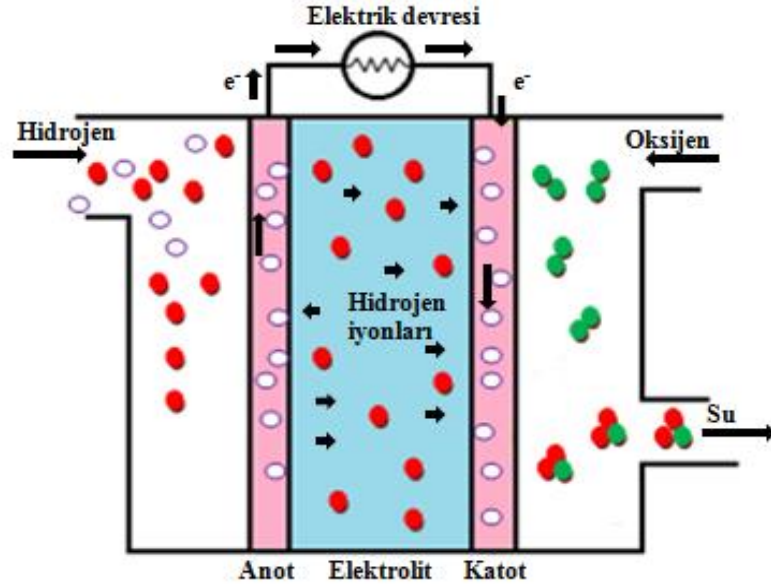
Şekil 2.5. Polimer elektrolit yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

PEMYP'ler de elde edilen verim % 50'dir. Membran ve katalizör maliyetlerinde düşüş ile birlikte PEMYP'ler de seri üretime geçileceği düşünülmektedir (Broers vd., 1960). PEMYP'lerin yüksek güç yoğunluğu, hızlı ve çabuk marş yapabilme ve değişken güç çıkışına uygun olmasından dolayı ulaşım alanında kullanımı ön görülmektedir.

### 2.6.3. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Mükemmel ısı, kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı olan fosforik asitin elektrolit olarak kullanıldığı FAYP'lerin çalışma sıcaklıkları 150-200°C arasındadır ve elde edilen verim % 40-50 civarındadır. Anota verilen yakıt, proton ve elektronlarına ayrılır. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, pozitif yüklü hidrojen elektrolit üzerinden katoda aktarılır. Bu esnada elektronlar dış devreden devirlerini tamamlayarak katoda ulaşır ve elektrik enerjisi üretilmiş olur. FAYP'de gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Eser, 2007).





**Şekil 2.6.** Fosforik asit yakıt pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

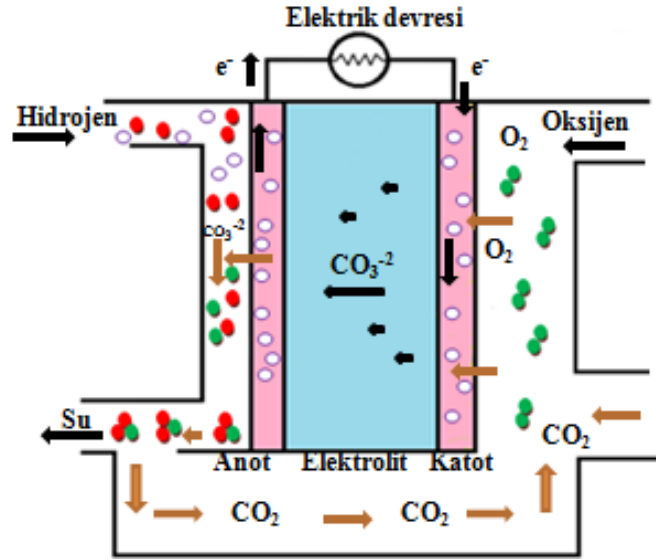
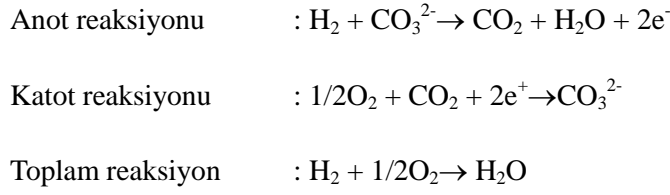
Fosforik asit kararlı bir asit olduğu için metallerle çabuk reaksiyona girmesinden dolayı katalizör olarak sadece platin kullanılmaktadır ve bu durum fosforik asit maliyetini yükseltmektedir.

#### 2.6.4. Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

600-700°C arasındaki sıcaklıklarda çalışan erimiş karbonatlı yakıt pilleri, polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri ve fosforik asit yakıt pillerinin sınırlı olan çalışma sıcaklıklarına alternatif olarak üretilmiştir. Yüksek çalışma sıcaklığına sahip olduğu için anot olarak Ni-Cr, katot olarak da Li-Ni oksit kullanılır. EKYP'ler de elektrolit olarak genellikle alkali metal karbonatlar ve elektrolit destek malzemesi olarak da lityum alüminyum oksit ( $\text{LiAlO}_2$ ) seramik matrisi kullanılmaktadır. Bu tabaka yarı-geçirgen yapıda olduğu için sadece karbonat iyonlarının ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) geçmesine izin vermektedir (Davytyan, 1947).

Karbondioksit iyonları anotta hidrojen iyonları ile reaksiyona girerek su, karbondioksit gazı ve elektron üretirler. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi, elektronlar, harici bir dış devreden geçerek elektrik gücü sağlar ve katoda geri döner. Burada havadan gelen oksijenle anotta açığa çıkan  $\text{CO}_3^{2-}$  ile katoda geri dönen elektronlarla reaksiyona girer. Bu reaksiyonla yakıt hücresinde akımı sağlayan ve elektroliti besleyen  $\text{CO}_3^{2-}$  iyonlarını oluşturur (Kadırgan, 2003). Gerçekleşen mekanizmalar aşağıda verilmiştir.



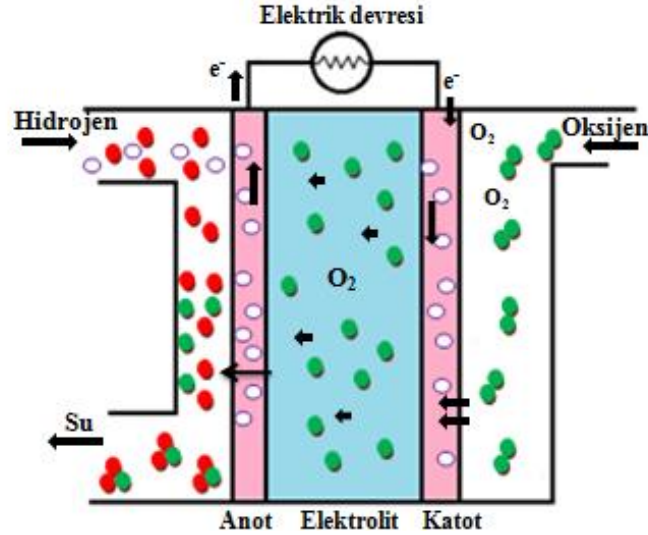
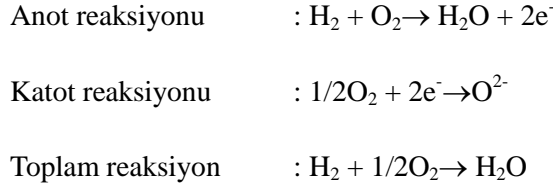


**Şekil 2.7.** Erimiş karbonatlı yakıt pillerinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

Erimeş karbonatlı yakıt pili %60 ile %75 arası bir elektrik verimi sağlamaktadır. Bu elektrik verimi, düşük sıcaklık yakıt pilleri ile kıyaslandığında avantaj olarak görülmektedir. Ancak en büyük dezavantajı, yüksek çalışma sıcaklığının sistem dayanıklılığı üzerine olan olumsuz etkisidir (Bozay, 2014).

### 2.6.5. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

KOYP'ler de yüksek çalışma sıcaklığı sebebinden dolayı kullanılan elektrolit, iyonik olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan özellikte olan zirkonyum ( $ZrO_3$ ) materyalleridir. Katı oksit yakıt hücrelerinde, oksijen iyonları tarafından katottan anoda doğru bir iyon hareketi gerçekleşir. Hidrojen yüksek ısıyla anotta protonlarına ve elektronlarına ayrılır. Elektronlar bir dış devreden geçerek elektrik enerjisini oluştururlar (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2005). Şekil 2.8'de gösterildiği gibi katoda verilen oksijen gazı elektronlarla birleşerek oksijen iyonlarını oluşturur ve elektrolitten geçip anotta hidrojenle birleşerek su ve karbondioksit üretir. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.8. Katı oksit yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

#### 2.6.6. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP)

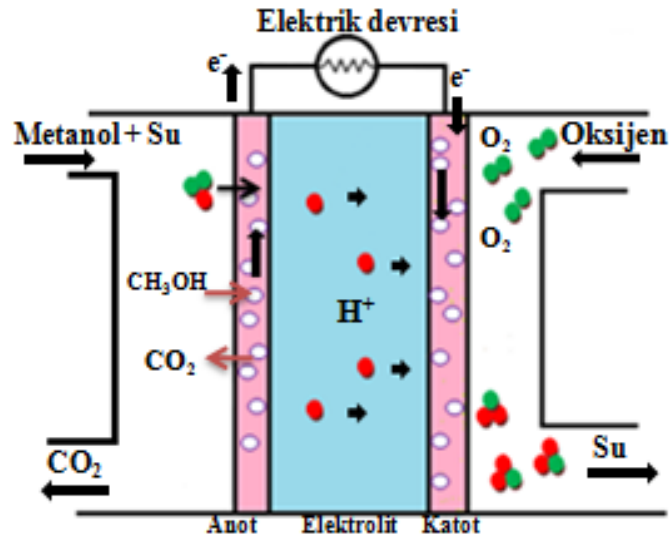
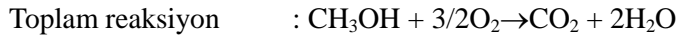
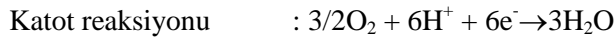
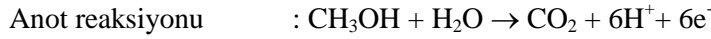
PEMYP yakıt pillerinin alt üyesi olan doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) cazip bir alternatif enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Çünkü yakıt pillerinin diğer türlerine kıyasla;

- Metanolün kullanım kolaylığı,
- Kütle birimi başına potansiyel olarak yüksek enerji içeriği (Liebhavskky ve Cairns, 1968)
- Oda sıcaklığında sıvı fazda metanol kullanılabilirliği (Mcnicol, 1981),
- Oksidasyon reaksiyonu sırasında kullanılan yakıt içinde sülfür ve nitrojen katkı maddeleri içermediği için  $SO_2$  ve  $NO_x$  gibi zararlı yan ürünlerin çıkmayışı,

Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP), yapılarının karmaşık olmayışı, oda sıcaklığında sıvı halde olan metanolün kullanılması, metanolün yüksek enerji verimine sahip olması, taşınabilir ve temiz sistemlere sahip olmaları sebebiyle özellikle ulaşım uygulamalarında ve taşınabilir elektronik cihaz uygulamalarında kullanılmıştır. Metanolün sıvı halde kullanılması, saf hidrojen olduğu gibi depolama güçlüğünden kaynaklanan

problemlerin olmayışı DMYP’de ilgi çekmeyi başarmıştır. Metanolün sisteme sulu çözelti halinde verilmesi PEMYP’de meydana gelen membranın nemlendirilme gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Taşınabilir elektronik cihazlar için birçok büyük elektronik firmalar DMYP’nin prototiplerini geliştirerek çok yüksek fiyatlara satmaktadır.

DMYP’de anot ve katotta reaksiyonlar meydana gelerek akım elde edilmektedir. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi, anot bölgesine metanol-su karışımı, katot bölgesine hava pompası ile basınçlı hava gönderilmektedir. Metanol anotta katalizörlerin yardımıyla karbondioksit ve hidrojen iyonlarına ayrılmakta, hidrojen iyonları (protonlar) membrandan geçerek katotta oksijen ile birleşerek su oluşturmaktadır. Reaksiyon sonucu meydana gelen elektronlar toplanarak iletken tel vasıtasıyla dış devreden geçerek gerilim oluşturur ve böylelikle elektrik enerjisi üretilmesine neden olmaktadır (Çelik, 2005). Anot ve katotta oluşan reaksiyonlar ve toplam reaksiyon aşağıda verilmiştir:

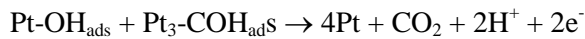
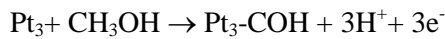


**Şekil 2.9.** Doğrudan metanol yakıt pilinin çalışma prensibi ve şematik gösterimi.

Toplam reaksiyonda da görüldüğü gibi tepkime sonucunda karbondioksit gazı, su ve ısı açığa çıkmaktadır.

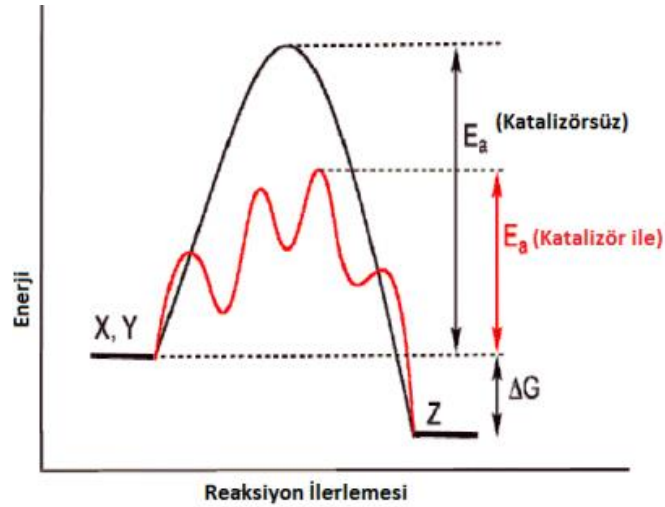
Bununla DMYP pratikte kullanılmasını önleyen en büyük sorun asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak aktivitelevlerinin düşük olmasıdır. Bu nedenle, alkollerini aktif hale getirecek katalizörlere ihtiyaç vardır. Günümüze kadar yapılan pek çok çalışmada, anottaki oksidasyon verimini arttırmak ve yüksek akım yoğunluğu için verimi arttıran katalizörler geliştirilmiştir. Özellikle platinin katalizör yüzey olarak kullanılması, alkol oksidasyonundaki elektrokatalitik aktiviteyi arttırmaktadır. Asidik solüsyonda metanol elektro-oksidasyonu için etkili, düşük maliyetli, uzun ömürlü katalizörlerinin geliştirilmesi, pratik doğrudan metanol yakıt hücrelerinin gelişiminde önemli bir hedeftir. Asidik ortamdaki metanolün oksidasyon reaksiyonunda en etkili katalizör olarak en aktif olan platin ve platin grubu metaller kullanılmaktadır. Ancak hazırlanan katalizörlerde saf platin kullanılmasıyla yüksek maliyete sebep olduğu ve reaksiyon sırasında oluşan okside türlerin yüzeyde absorbe olmasından ve zehirlenme gibi dezavantajlarından alternatif katalizörler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu hazırlanan katalizörler genelde, karbon ve türevleri ile oluşturulmuştur.

Bununla birlikte DYMP'nin icadından bu yana birçok bilim adamı, katalizörün yüzeyindeki metanol elektro-oksidasyon reaksiyon mekanizmasını, bu reaksiyon sonucu oluşan yan ürünleri ve metanolün yüzeye nasıl absorbe olduğunu açıklamaya çalışmışlardır. 1988 yılında Parsons ve Vandernoot metanol elektro-oksidasyonu için iki adım da gerçekleşen mekanizmayı özetlemiştir. İlk adımda, metanol elektrokimyasal olarak katalizör yüzeyi üzerine absorbe edilir ve Pt<sub>3</sub>COH gibi karbon ihtiva eden ara maddeler oluşur. İkinci aşamada karbon ihtiva eden bu ara maddeler, oksijen (su veya hidroksit) ilave edilerek karbon dioksit üretir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Hoogers ve Section, 2003);



Bu reaksiyonlarda formaldehit ve formik asit gibi ara ürünler meydana gelebilir. Şekil 2.10'da gösterildiği gibi platin yüzeyi üzerine karbon monoksit absorplamasıyla zehirlenme adı verilen olay gerçekleşir. Buda metanolün elektrot yüzeyine absorpsiyonunu engelleyerek metanol oksidasyonunu bloke eder.

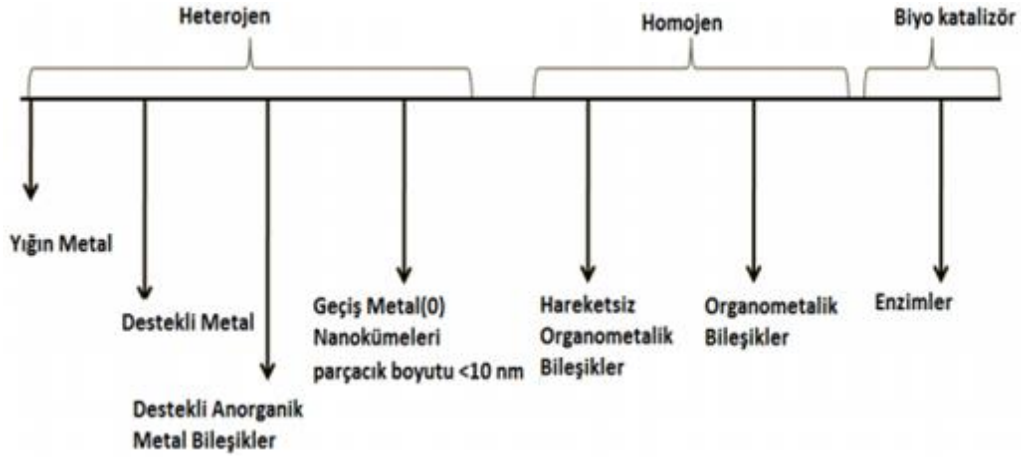




**Şekil 2.11.** X+Y'nin Z'yi oluşturduğu varsayılan ekzotermik kimyasal reaksiyonda katalizörün etkisini gösteren enerji diyagramı.

Katalizörler Şekil 2.12'de gösterildiği gibi en genel olarak 3 sınıfa ayrılmaktadırlar: biyokatalizörler (enzimler), homojen katalizörler ve heterojen katalizörler (Metin, 2010).

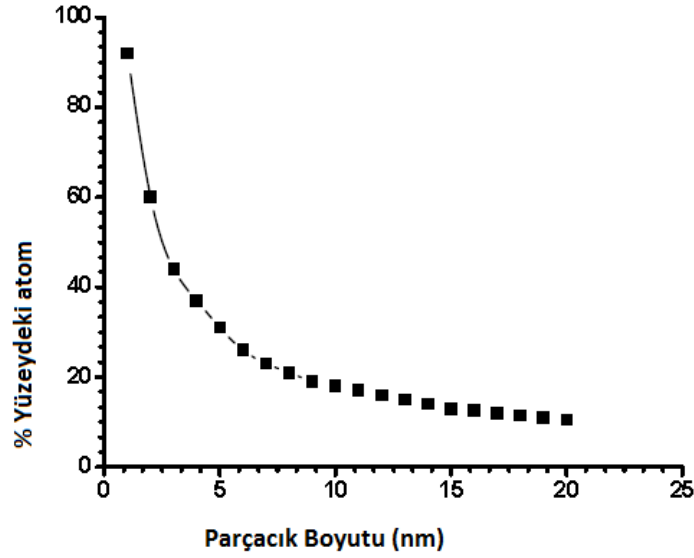
- **Biyokatalizörler (enzimler):** Canlı hücrelerdeki tepkimenin düşük aktivasyon enerjisi ile gerçekleşmesini sağlayan katalizörlere denir.
- **Homojen Katalizörler:** Reaksiyon fazının reaksiyon ortamı ile aynı olduğu durumlardaki katalizörlere denir (Şişman, 2007). Homojen katalizörler, ürünlerden kolaylıkla ayrılamazlar ve homojen katalizörlerin tekrar kullanımları yoktur (Çetinkaya, 2002).
- **Heterojen Katalizörler:** Reaksiyon ortamının fazından katalizör fazının belirgin şekilde farklı olduğu durumlardaki katalizörlere denir. Heterojen katalizörler çoğunlukla katı halde olurlar ve tepkimeye giren maddelerle sadece yüzeyleri temas etmektedir (Dufaud ve Davis, 2003). Heterojen katalizörler de metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır (Haruta vd., 2008). Çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan metal katalizörler tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedir. Araştırmacılar son yıllarda daha yüksek verim ve seçicilik gösteren heterojen katalizörler üzerinde yoğunlaşmıştır.



Şekil 2.12. Katalizörlerin sınıflandırılması.

### 2.7.1. Geçiş metal nanoparçacıklarının katalizör olarak kullanımı

1-100nm arasındaki boyuta sahip olan mikroskopik parçacıklara nanoparçacık adı verilir. Nanoparçacıklar, eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak, şu anda yoğun bilimsel araştırma alanı içindedir. Bu nanoparçacıkların, şekil, yüzey modifikasyonu ve boyut gibi temel özellikleri bulunmaktadır (Hosokawa vd., 2007). Nanoparçacıklar farklı kimyasal yapıya sahip materyallerden üretilebilir. Bunlar; metaller, metal oksitler, silikatlar, organik ve karbon materyaller ile biyomoleküllerdir. Özellikleri birbirinden farklı olan ve farklı yöntemlerle sentezlenen nanopartiküller; nanokimyanın vazgeçilmez ilgi odağı haline gelmiştir. Nanopartikülleri bu kadar ilgi odağı haline gelmesinin en büyük etkenleri arasında kimyasal bileşiklerin sentezinin, analizinin ve karakterizasyonunun nano boyutta olmasıdır. Sahip oldukları geniş yüzey alanları ve aktif merkezlerinin çoğunu yüzeyinde bulundurması gibi özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar reaksiyonlarda yüksek katalitik aktivite gösterirler (Durap vd., 2009). İyi katalitik aktive gösteren nanoparçacıkların, uygun partikül büyüklüğüne (2-5 nm arasında), yüksek yüzey alanına ve pürüzlü bir yapıya, kimyasal, elektrokimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığa sahip olmasıdır. Şekil 2.13’de gösterildiği gibi parçacık boyutunun küçülmesine bağlı olarak nanokatalizörün etkin yüzey alanında ve katalitik aktivitesinde artış görülmektedir (Klabunde,2001).



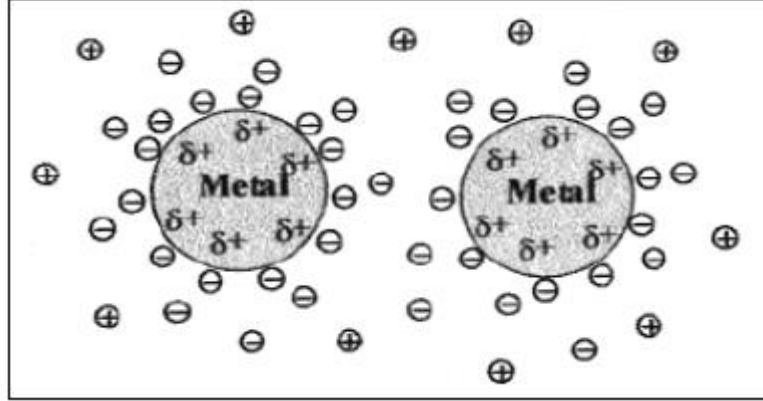
**Şekil 2.13.**Parçacık boyutuna bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişim grafiği (Klabunde 1996).

Temas alanı özelliklerini geliştirmek için katalizörün aktif yüzey alanını arttırmak gereklidir. Nanoparçacıkların aktivitesini azaltıcı en büyük engel iç içe geçmiş partiküllerin yani topaklanma olarak adlandırdığımız yığınların katalizörün aktif yüzeyini kapatmasıdır. Bundan dolayı metal koloidal parçacıkları stabilizasyonu önemlidir. Bu stabilizasyonda aşağıdaki yöntemlerle sağlanmaktadır (Roucoux, 2002):

- Elektrostatik stabilizasyon
- Sterik stabilizasyon
- Elektrosterik stabilizasyon
- Bir ligand veya bir çözücü ile stabilizasyon

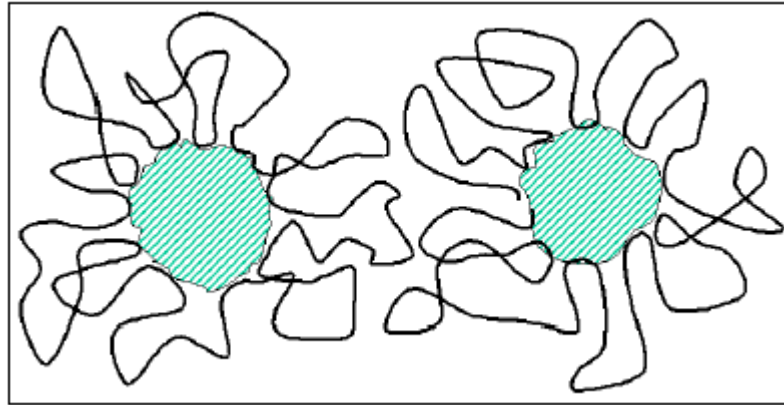
Elektrostatik stabilizasyon olarak, ince dağılmış parçacıklar iyonik türler kullanılarak stabilize edilebilir. Örneğin; halojenürler, karboksilat. Şekil 2.14'de gösterildiği gibi nanopartiküller arasındaki iyonik bileşikler Coulom itme kuvveti girerek elektriksel çift tabakalı bir yapı oluştururlar. Parçacıklar arasında oluşan bu coulom kuvvetinden dolayı elektriksel düzeyin belirli bir seviyeye ulaşması parçacıkların topaklanmasını engeller (Roucoux, 2002).





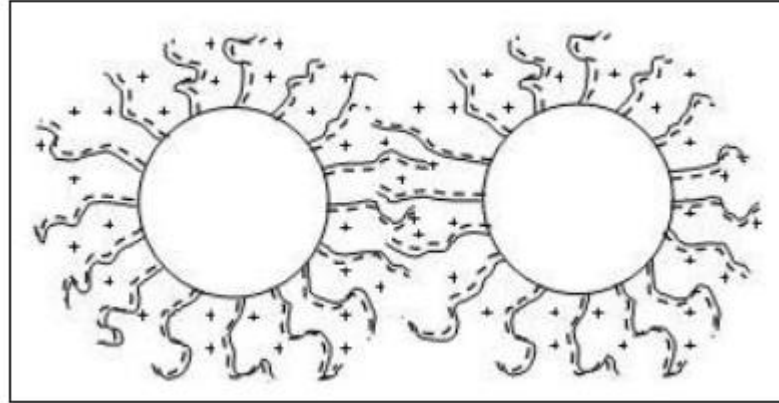
Şekil 2.14. Elektrostatik stabilizasyonun şematik gösterimi (Ertan, 2011).

Sterik stabilizasyonda, yığılmayı önlemek için dengeleyici maddeler olarak polimerler veya oligomerler kullanılmaktadır. Şekil 2.15’de gösterildiği gibi bu türler (yüzey aktif madde) adsorpsiyon nano-boyutlu parçacıkların birbirinden uzağa tutan koruyucu bir tabaka oluşturur (Cao ve Bergens, 2003).



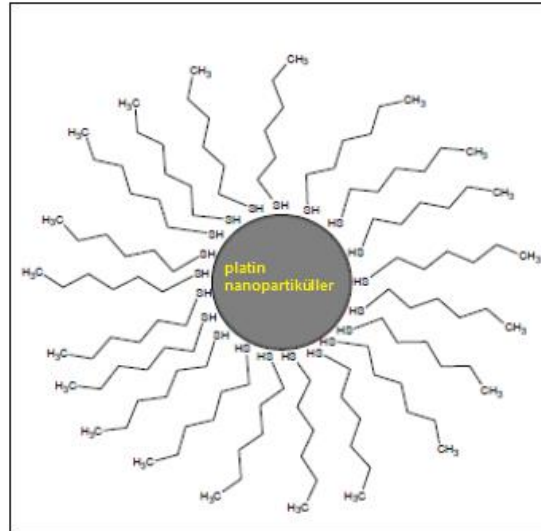
Şekil 2.15. Sterik stabilizasyonun şematik gösterimi (Ertan, 2011).

Adından da anlaşıldığı gibi elektrostatik stabilizasyon ve sterik stabilizasyonun bir kombinasyonudur. Şekil 2.16’da gösterildiği gibi stabilizasyonun bu tipinde solvent içinde sterik itmeyi sağlayan sürfaktanlar, parçacıkların çevresinde polar bir baş ve lipofilik uç metal parçacıkların kararlılığının sürdürülmesinde kullanılır (Aiken ve Finke, 1999).



**Şekil 2.16.** Elektrosterik stabilizasyonun şematik gösterimi(Ertan, 2011).

Son olarak, ligand stabilizasyonu yığın olanları önleyerek, geçiş metali kolloidlerin dengelenmesi için kullanılır. Çözülmüş metal nanopartiküller, fosfinler, tioller, aminler veya karbon monoksit gibi ligandlar ile uyum sağlamaktadırlar. Ayrıca, Şekil 2.17’de gösterildiği gibi, metal nanopartiküller tetrahidrofuran ve tiyoeterler gibi çözücü içinde de çözümlenerek stabilize edilebilir (Cao ve Bergens, 2003).



**Şekil 2.17.** Ligand stabilizasyonun şematik gösterimi(Ertan, 2011).

### 2.7.2. Geçiş metal nanoparçacıklarının sentez yöntemleri

Fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak geçiş metal nanopartikülleri hazırlanmaktadır. Fiziksel yöntem ile hazırlanan geçiş metal nanopartiküller; geniş parçacık

boyutlu (>10 nm), zayıf dağılımlı nanopartiküller oluşturur. Bu fiziksel yöntemle oluşturulan nanopartiküller yeniden üretilmediğinden tekrarlanabilir katalitik aktivite vermez (Willner ve Mandler 1989). Bu nedenle geçiş metal nanopartiküllerin hazırlanmasında kimyasal yöntemler daha uygundur. Bu kimyasal yöntemler;

- Organometalik ayrışma (Duteil vd., 1993),
- Metal buhar sentezi (Klabunde vd., 1996),
- Elektrokimyasal İndirgeme (Narayanan vd., 2004),
- Geçiş metali komplekslerin kimyasal indirgenmesi ( Bönneiman ve Braun, 1996)
- Sonokimyasal indirgeme (Özdemir, 2014).

Sonokimyasal indirgenme yönteminde katalizör ile destek maddesi indirgenme öncesi Ultrasonik ses dalgaları yardımıyla homojenize edilir. Daha sonra karbon destek üzerine nano boyutta katalizör partiküllerinin elde edilmesi amaçlanır (Özdemir, 2014). Moleküler birleşme olmaksızın bir çözücü içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik ses dalgaları etkisi ile topakçık şeklinde çökmesi ve şekillenmesi ile nanoyapılar oluşur (Suslick,1990).

## 2.8. Nanoparçacıklarının Karakterizasyon Yöntemleri

### 2.8.1. X-ışını kırınımı (XRD)

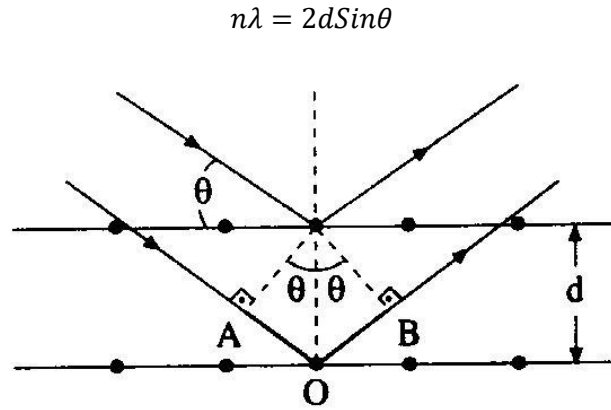
X-Işını Kırınımı Yöntemi (XRD), toz, katı ve ince film şeklindeki malzemelerin içerdiği fazları belirlemekte, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutunu belirleme ve örgü sabitlerini bulmada bilgi verir. Yani kristalleri "parmak izi" gibi tanımlar (Weckhuysen, 2004).

XRD, katı hal kimyası ve malzeme bilminde kullanılan en önemli karakterizasyon araçlarından biridir. 1913 yılında W.L. Bragg kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının belirli açılarla gelen X-ışınlarını gözlemleyebildiklerini açıklayan bir bağıntıyı geliştirdi. Bu bağıntı aşağıdaki gibidir.

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

burada; n bir tam sayı (1, 2, 3, ....., n),  $\lambda$  dalga boyu, d atomik düzlemler arasındaki mesafe,  $\theta$  ise ışın ve düzlem arasındaki açıdır (He, 2009).

Kristallerin paralel atom düzlemlerinden oluştuğu ve gelen dalgaların her birinin düzlemden ayrı ayrı yansımaya uğrayarak oluşturulan Bragg yasası denklemi aşağıda verilmiştir (Kinoshita ve Stoneheart, 1977).



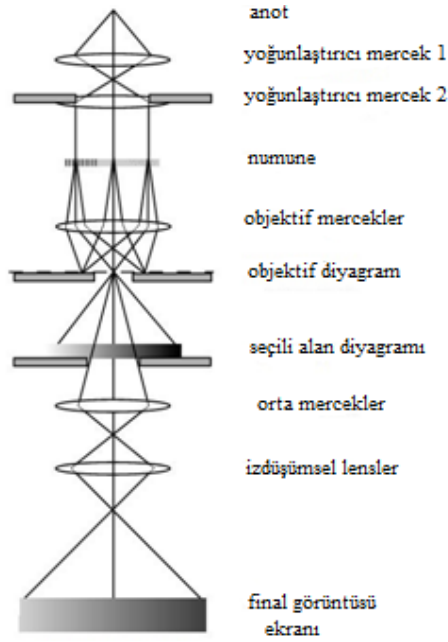
**Şekil 2.18.** Kristal fazda gerçekleşen X-ışını kırınımı şematik gösterimi.

Bragg Yasasında;  $n$  kırınım sabitini,  $\lambda$  dalga boyunu,  $d$  kafes aralığını ve  $\theta$  kırılma açısını belirtmektedir ve Şekil 2.18'de gösterilmiştir (Sen, 2008).

XRD, yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki elektrona çarparak elektronu yerinden çıkarır ve elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçerek boş kalan elektronun yerine daha yüksek enerjili kabuktaki elektron geçer. Kısaca, kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansımaları olayıdır.

### 2.8.2. Geçirmeli elektron mikroskobu (TEM)

Elektron kaynağı, elektromanyetik lens sistemi, numunenin yerleştirildiği kısım ve görüntüleme alanı, parçalarından oluşan malzemelerin mikroyapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel malzeme karakterizasyon cihazıdır. Standart mikroskoplardan farklı olan TEM'in görüntüsü Şekil 2.19'da verilmiştir (Sen, 2008).



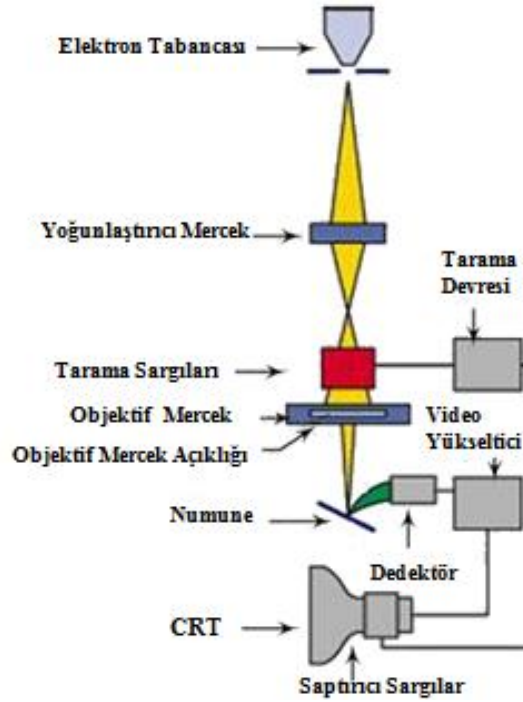
**Şekil 2.19.** TEM cihazının şematik görüntüsü.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar paralel bir şekilde numune üzerine gönderilir. Elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler meydana gelerek, numuneden doğrudan kırınımına uğramamış ışınlar ve numunenin belirli düzlemlerinden Bragg şartları sonucu kırınımına uğrayarak numunenin alt yüzeyinde toplanma esasına dayanır. Aydınlık alan ve karanlık alan görüntüleri oluşur ki, aydınlık alan görüntüleri numuneden daha çok sayıda elektronun, karanlık alan görüntüleri numuneden daha az sayıda elektronun geçtiği alanlardır. Mikroyapı incelemeleri, ara yüzey incelemeleri, kristal yapısı belirleme ve çok küçük bölgelerden kimyasal analizler TEM ile yapılabilmektedir (Carter ve Williams, 2009).

### 2.8.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Çok ince ayrıntıları görebilmenin sınırlı olmasından dolayı ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıları görebilmeye olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir (Aiken, 1999).

Şekil 2.20’de gösterildiği gibi, elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan meydana gelmektedir. Elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye ulaştırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, yoğunlaştırıcı mercekler ve tarama bobinleri optik kolon kısmında bulunmaktadır (Aiken, 1999).



Şekil 2.20.SEM cihazının şematik gösterimi.

Yüksek voltaj ile ivmelendirilen elektron demeti mercek sistemleri ile numune üzerine odaklanmalıdır. Elektronların ortamda bulunan moleküllerle etkileşim içinde olmaması için  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. İşlem sonrası cisimden saçılan elektronları toplayarak ekrana görüntüyü yansıtmaktır ve incelediğiniz cismi 300.000 kat büyütebilmektedir (Sen, 2008).

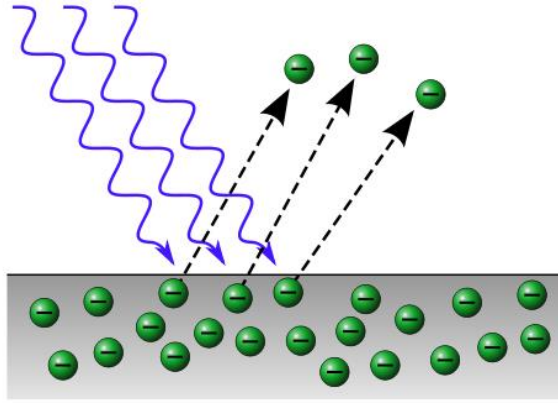
Enerji dağılımlı X-ışınları analizi (EDS), tekniğinde örnek üzerindeki küçük bir bölgede elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılır. Örnek üzerine SEM mikroskopunda bulunan taramalı bir elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilmektedir. Numunenin yüzeyinde yüksek enerjiye sahip elektronlar çarpışarak yüzeyden kopar. Kopan elektronlar yerini X ışınları yayan yüksek enerjili elektronlar ile doldurur. Bu yayılan x-ışınları analiz edilir ve elementel kompozisyonu tespit edilerek EDS analizi gerçekleştirilir (Özsakarya, 2012).

#### 2.8.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Yaygın olarak yüzey analizinde kullanılır. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) katı materyallerin içindeki mevcut elementlerin kaba formüllerini belirleyen, elementin kimyasal çevresi ve yükseltgenme durumu hakkında bilgi veren yüzey analiz tekniğidir. XPS yüksek vakum koşulları gerektirir (Niemantsverdriet, 2000).

Bilindiği gibi yüzey atomlardan oluşur ve atomun çekirdeği etrafında elektronlar kendi orbitallerinde farklı enerjilerde bulunur. Şekil 2.21’de gösterildiği gibi, yüzey bir foton kaynağı ile X ışınlarına maruz bırakılarak bu ışınların yörüngelerinden çıkmalarına sebep olur. Bu olaya fotoelektron denir. Aşağıdaki bağlantıda gösterildiği gibi elektronların bağ enerjileri ve kinetik enerjileri fotonların toplam enerjilerini meydana getirir (Watts ve Wolstenholme, 2003).

$$BE = hv - KE \quad (BE: \text{Bağ Enerjisi}, hv: \text{Toplam enerji}, KE: \text{Kinetik Enerji})$$



**Şekil 2.21.** XPS’de çekirdek düzeylerinden saçılan elektronların enerjileri.

XPS, atom numarası (Z) lityum (Z=3) ve Lavrensiyum (Z=103) arasındaki tüm elemanları tespit eder. Bu sınırlama hidrojen (Z=1) veya helyum (Z=2) elementlerini algılayamadığı anlamına gelir (Sen, 2008).

XPS inorganik bileşikler, metal alaşımlar, yarı iletkenler, polimerler, saf elementler, katalizörler, biyomalzemeler, seramik gibi birçok kullanım alanları vardır.

### 2.8.5.Ultraviyole spektroskopisi (UV-VIS)

Bir ışın demetinin bir numuneden geçtikten veya numuneden yansıdıktan sonraki azalmasının ölçülmesi olayına ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi denir. Işığın numuneden veya çözülden geçtikten sonraki absorpsiyonu okur ve absorplanmanın arttığı ışık şiddetinin azalması ile anlaşılır. Şekil 2.22’de gösterildiği gibi moleküllerin seçilen dalga boyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile gösterilir. Lambert-Beer eşitliğine göre bir çözülden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ile doğru orantılıdır ve bu eşitlik aşağıda verilmiştir (Özgür, 2014);

$$\log I_0/I = \epsilon lc = A$$

burada;

$I_0$ : Örnek kabına giren ışık şiddeti,

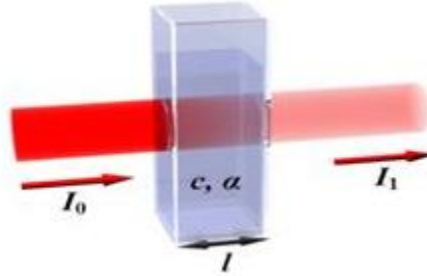
$I$ : Örnek kabını terk eden ışık şiddeti

$\epsilon$ : Molar absorpsiyon katsayısı – molar soğuruculuk (L / mol.cm)

$l$ : Örnek kabının kalınlığı – ışığın çözelti içinde kat ettiği yol (cm)

$c$ : Çözeltinin molar derişimi (mol / L ),

$A$ : Absorbans-soğurganlık



Şekil 2.22.Küvete giren ( $I_0$ ) ve çıkan ışın ( $I$ ).

Döteryum ( $D_2$ ), tungsten (W), hidrojen ( $H_2$ ), ksenon (Xe), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten lambası yakın IR bölgede 320-3000 nm arasında,  $H_2$  ve  $D_2$  elektriksel boşalım lambaları 180-380 nm arasında, Xe ark lambası, UV-görünür bölgenin tümünde 150-700 nm arasında ışık yayar. Numune hücresi kuartz veya cam olabilir. Kuartz prizmalar hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgeler için kullanılır. Ancak cam prizma düşük UV ışınlarını iyi geçirmediğinden görünür bölge için kullanılır. Bu sebepten dolayı kuartz prizmalar cam prizmalarla karşılaştırıldığında daha pahalıdır(Gençer, 2014).

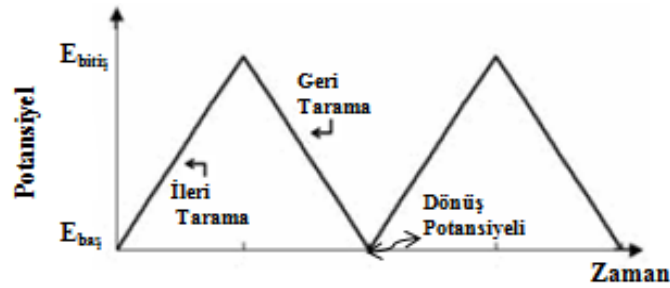
Yapı bulunması,kalitatif analiz,kantitatif analiz,moleküllerin stereokimyasının araştırılması,geometrik izomerlerin konformasyonlarının bulunması,reaksiyon kinetiği ve reaksiyon ara ürünlerinin bulunmasında UV-Vis kullanılır.



## 2.9. Fiziksel Teknikler

### 2.9.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Elektrokimyasal teknikler arasında en yaygın kullanılan dönüşümlü voltametri tekniği ile potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilerek gerçekleştirilir. Şekil 2.23'de gösterildiği gibi tipik bir dönüşümlü voltametri de, hücrede meydana gelen akımın fonksiyonu olarak kaydedilmesiyle akım- potansiyel eğrilerini oluşturur.



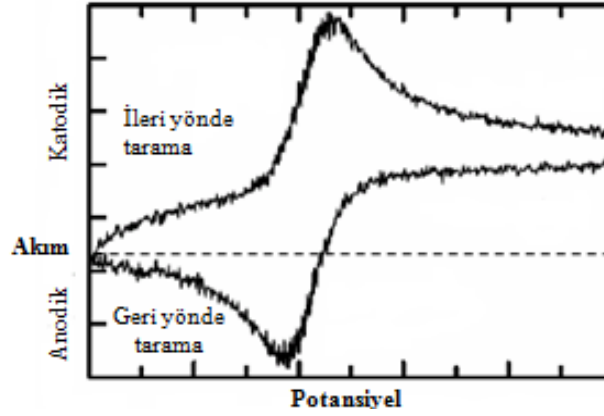
Şekil 2.23. Dönüşümlü voltametri potansiyelin zamanla değişim grafiği.

Potansiyel taraması  $E_{baş}$  potansiyeli ve  $E_{bitiş}$  potansiyeli arasında gerçekleştirilirse metod doğrusal taramalı voltametri (LSV) olarak anılır. Dönüşümlü voltametri ise,  $E_{bitiş}$  potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa gerçekleşir. Analitik çalışmalar için LSV, elektrot mekanizmaların incelenmesi, adsorpsiyon olayının açıklanması ve kinetik çalışmalarda ise CV tekniği en uygundur (Kissinger ve Heineman, 1996).

Elektrota potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaştıkça madde indirgenmeye başlar ve potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki hızı ve bu doğrultuda akımın artması gerçekleşir. İndirgenme hızı yeteri kadar büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarını kontrol ederek zamanla difüzyon tabakasının kalınlaşacağından difüzyon hızı ve akımın da azalması görülür (Ertan, 2011).

Elektrot yüzeyi çözelti bileşeni ile temas halindedir ve elektrot transferini pozitif ve negatif olarak gerçekleştirir. İleri doğru taramada, yükün indirgenmesi ile katodik bir pik elde edilirken, geriye doğru taramada, ileri doğru tarama süresince meydana gelen indirgenmenin tekrar yükseltgenmesinden kaynaklanan, anodik pik gözlenmektedir. Karşıt elektrot olan platin levha ve referans elektrot olan Ag/AgCl elektrotları ile çalışma elektrotunun yüzeyinde bir

gerilim başlatılır. Böylece devrede ölçülebilir bir akım elde edilir. Tersinir bir reaksiyonun dönüşümlü voltametri diyagramı Şekil 2.24’de gösterilmektedir (Sen, 2008).



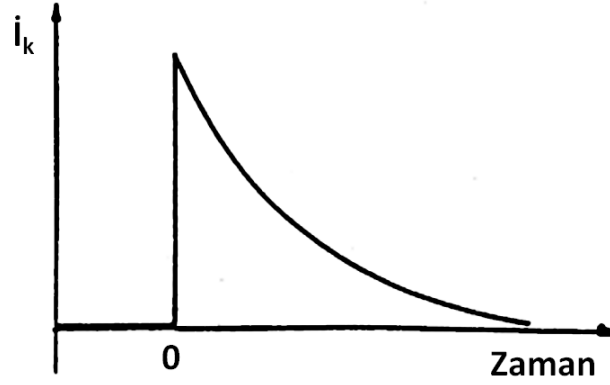
Şekil 2.24. Tersinir bir elektrot reaksiyonunun dönüşümlü voltamogramı.

Reaksiyon mekanizmaları, kararsız türlerin termodinamik ve kinetik özellikleri CV ölçümleri alınarak belirlenebilir. Ayrıca potansiyel aralığı, tarama hızı, sıcaklık, elektrotun cinsi gibi çeşitli parametreler değiştirilerek CV alınırsa elektrot reaksiyonu ile ilgili bilgi edilebilir.

### 2.9.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri (CA) tekniği kullanılarak, çözelti içerisine daldırılmış olan çalışma elektrotunun potansiyelinin aniden değiştirilmesi ve durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin gözlenmesi olayına dayanarak gerçekleşir (Ertan, 2011).

Şekil 2.25’de gösterildiği gibi öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir redoks reaksiyonunun olmadığı  $E_1$  potansiyeli uygulanır ve daha sonra sonra aniden elektrodun potansiyeli  $E_2$ ’ye değiştirilir. CV voltamogramının pik potansiyelinin ötesinde  $E_2$  potansiyeli seçilerek potansiyel  $E_2$  de sabit tutulur (Bard ve Faulkner, 2001).

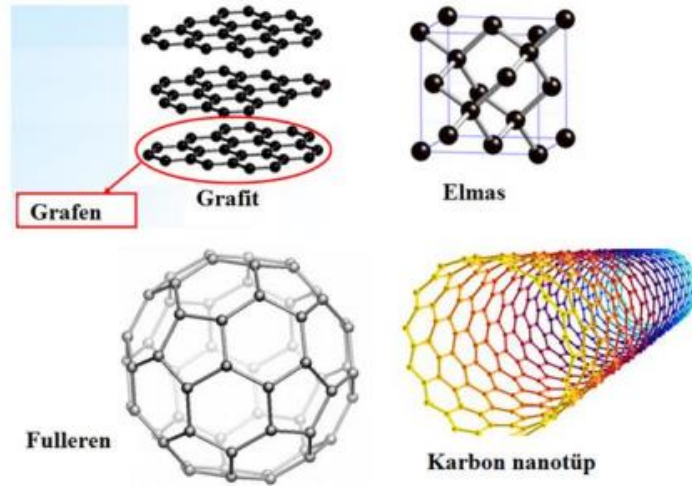


Şekil 2.25.Kronoamperometride akım-zaman ilişkisi grafiği.

## 2.10. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Katalizör Destek Malzemeleri Olarak Kullanılan Karbon Nanotüpler

Periyodik tablonun en önemli elementlerinden biri olan karbon atomu, doğadaki bileşiklerinin %94'ünü oluşturarak doğal halde ve diğer elementlerle bileşik halde bulunur. Gündelik hayatta karşımıza grafit (kurşun kalem) ve elmas şeklinde çıkmaktadır. Yeni sentezlenen formlarından olan fulleren ve karbon nanotüp gibi yapıları araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiştir. Doğadaki en sert hallerinden olan elmas, ametalik özellik göstermektedir ve her karbon atomunun dört başka karbon atomuna bağlanmasıyla üç boyutlu yapıyı oluşturur. Karbon allotroplarından olan iki boyutlu grafit ise üst üste yığılmış yassı levhalardan oluşmaktadır ve yarı metalik özellik göstermektedirler. Bal peteğini andıran grafen levhasının rulo şeklinde kıvrılması ile silindirik formda karbon nanotüp (CNT) oluşmaktadır. Şekil 2.26'da bu yapılar gösterilmiştir (Kutucu, 2010).

CNT, nanoteknoloji çağının başlamasında en önemli rolü oynamaktadır ve taşıdıkları önem uygulama alanlarında sağladıkları farklarla kendini göstermiştir. Karbon elementinin karakteristik özelliğinden dolayı karmaşık, uzun zincirli moleküller oluşturabilecek şekilde birbirine bağlanabilirler ve bunu yaparken de her bir karbon elementinin, kendisine başka elementlerin bağlanmasını sağlayacak şekilde boş yeri kalmaktadır.



Şekil 2.26. Karbon allotroplarının kristal yapısı.

Elektronik, moleküler ve yapısal özelliği gibi sebeplerinden dolayı karbon nanotüpler son derece kararlıdır. Sadece geometrik yapılarının değiştirilmesi bile karbon nano yapıların farklı fiziksel ve kimyasal özellikte elde edilmesine sebep olabilir (Kutucu, 2010).

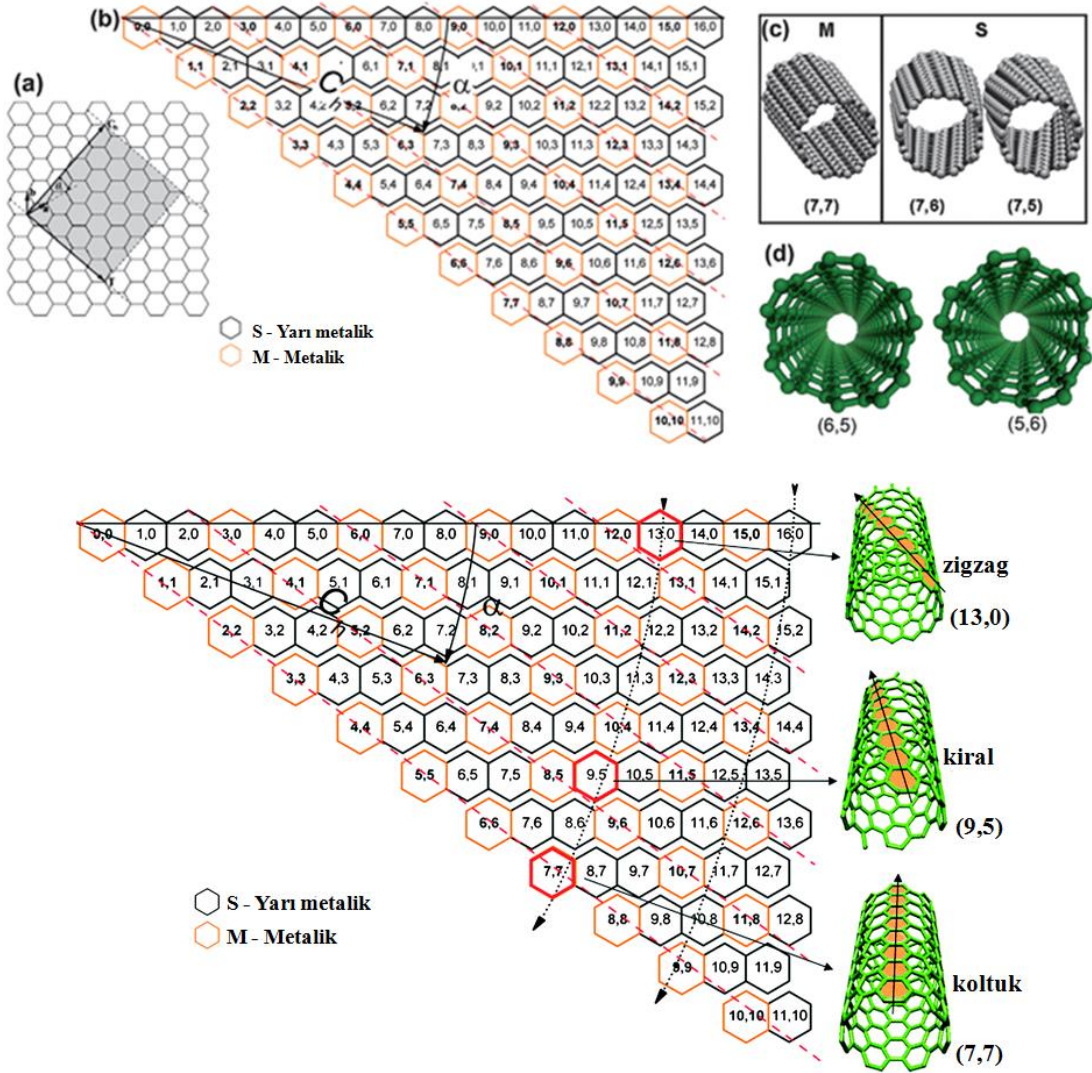
Kristal yapılarına göre, zigzag, koltuk (arm chair) ve kiral (chiral) olmak üzere üç farklı yapıda karbon nanotüpler bulunmaktadır. Bu yapılar Şekil 2.27'de gösterilmektedir (Cenger, 2007).

Grafit tabakasının silindirik şeklinde yuvarlanarak elde edilen tek duvarlı karbon nanotüplerin (n,m) değerine göre belirlenen nanotüplerin kristal yapısı incelendiğinde, m=0 olduğunda zigzag yapısı, m=n olduğu durumlarda koltuk yapısı ve geri kalan yapılarda ise kiral yapısı görülmektedir. Şekil 2.27'de gösterildiği gibi  $\mathbf{a1}$  ve  $\mathbf{a2}$  vektörleri grafit kafes vektörleri olarak belirtilmektedir. Grafitin  $\mathbf{C}$  kiral vektörü ( $\mathbf{C} = n\mathbf{a1} + m\mathbf{a2}$ ) boyunca sarılması ile (n,m) oluşturulmaktadır. Kiral açı  $\theta$  ve çap uzunluğu  $|C|$  ile teşhisi yapılabilir. Aşağıdaki bağıntı ile kiral açısı  $\theta$  hesaplanmaktadır (Gümüş, 2013).

$$\theta = \tan^{-1}\left[\frac{3^{1/2}m}{m+2n}\right]$$

$\theta$  açısı zigzag yapı için  $\theta=0^\circ$ , koltuk yapı için  $\theta=30^\circ$  değerlerini almaktadır.

Karbon nanotüpler kristal yapılarının özelliklerine göre metalik ve yarı metalik olarak bulunabilmektedirler.  $(n-m)/3=p$  eşitliği ile nanotüplerin metalik olması açıklanabilir.  $p=0$  ve  $p$  tam sayı olduğu durumlarda metalik, diğer durumlarda yarı-metaliktir.



**Şekil 2.27.** Grafen levhannın yuvarlanması ile oluşan karbon nanotüp.

Daha önce literatürde karbon türevleri destek maddesi olarak birçok kez kullanılmıştır. Ancak literatürde ilk kez yarı-metalik ((6,5) ve (7,6) kirallığındeki) karbon nanotüpler destek malzemesi olarak kullanıldı. Tek tip yani tek bir kirallıktaki karbon nanotüplerin kullanılması ile metal nanoparçacıklar için daha etkin bir yüzey alanı oluşturacağı düşünülerek alkol oksidasyonunda denendi.

### 3. DENEYSEL BÖLÜM

#### 3.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Platin (IV) klorür (% 99 PtCl<sub>4</sub>, Alfa Aesar), çözücü olarak saf su ve indirgen olarakta sodyum borhidrür (%99 NaBH<sub>4</sub>, Sigma aldrich) kullanılarak Pt(0) nanoparçacıkları hazırlandı. Sülfürik asit (% 98 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma aldrich) metanol (% 99,9, CH<sub>3</sub>OH, Sigma Aldrich) dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri gibi elektrokimyasal ölçümler için kullanıldı. Yüze aktif madde olarak Propan-1-amin (PA, Sigma Aldrich ) ligandı kullanıldı ve hazırlanan Pt nanokatalizörünün yüzey alanı arttırmak amaçlandı. Pt(0) nanoparçacıklarına destek olarak HiPCO (Unidym Carbon Nanotubes) CNT'ler kullanıldı. CNT 'ler kiralliklerine göre ayırmak için gözenekli yapıdaki Sephacryl™ S-200 High Resolution (Aldrich) kullanıldı. CNT 'leri çözmeye, yıkamaya gözenekli yapılardan alma işlemleri için sodyum dodesil sülfat (SDS, Aldrich) çözeltisi kullanıldı. N, N-dimetil formamit (DMF, % 99,5, Merck ), deiyonize su ve Nafion® 117 solüsyonu (%5, Aldrich) kullanılarak elektrot solüsyonu hazırlandı. Tüm cam malzemeler kullanılmadan önce kral suyu ile temizlendi.

#### 3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar

Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan X-ışını jeneratörü (Cu K $\alpha$  radyasyonu,  $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) ve 45 kV ile 40 mA çalışma koşuluna sahip olan Ultima + teta-teta yüksek çözünürlüklü goniometre içeren Panalytical Emperian difraktometresi kullanılarak XRD ölçümleri yapıldı.

ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda TEM ve XPS analizleri yapıldı. TEM için JEOL 200 kV cihazı kullanıldı ve Pt 4f<sub>7/2</sub> ve 4f<sub>5/2</sub> bağlanma enerjileri, Thermo Scientific spektrometre ile X-ışını kaynağı olarak Mg K $\alpha$  (1253,6 eV, 10 mA) hatları kullanılarak XPS analizi ile gerçekleştirildi.

Dumlupınar Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı'mızda bulunan dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri teknikleri, oda sıcaklığında bilgisayar kontrollü potansiyostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak yapıldı.

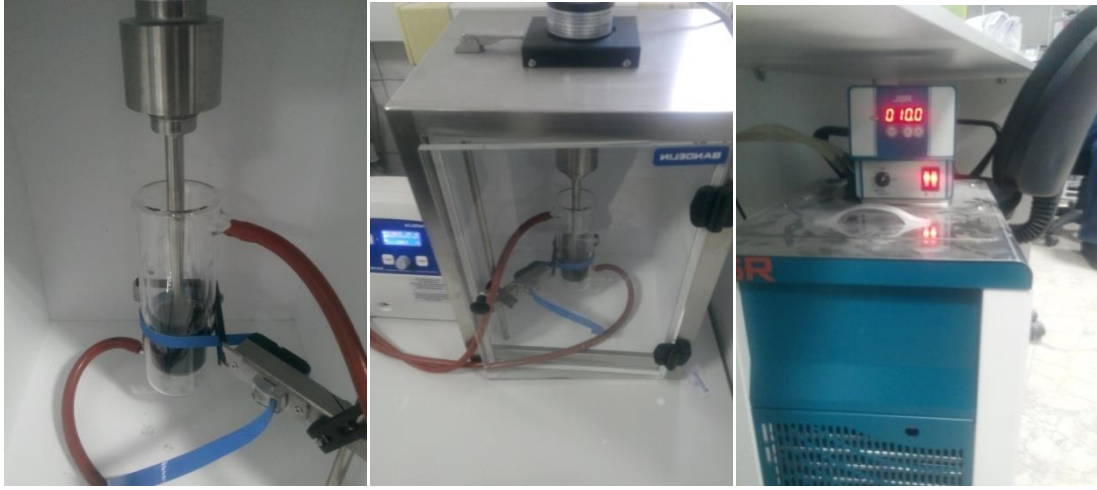
SEM görüntüsü, Quanta FEG 250 modeline sahip olan Düzce Üniversitesi'nde gerçekleştirildi.

### 3.3. Karbon Nanotüpleri Kiralliklerine Göre Ayırarak, (6,5) (7,6) Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Hazırlanacak nanokatalizörlerin aktif yüzey alanlarını artırabilmek amacıyla kullanılacak olan özel metalik ve yarı metalik (6,5 ve 7,6) özelliğe sahip karbon nanotüpler aşağıdaki yöntemle hazırlandı:

#### 3.3.1. (6,5) Karbon nanotüplerin ayrılması

Adım 1:



Şekil 3.1. Tek duvarlı CNT 'lere sonikasyon uygulaması ile çözünmesi.

- 0,1 gram tek duvarlı CNT 50 mL'lik falkon tüp içerisine konuldu. Daha sonra kararlı hale getirmek için 5 mL %2 sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisi ilave edilerek tek duvarlı karbon nanotüpün çözülmesi sağlandı.
- Şekil 3.1'de gösterildiği gibi, sonikasyon cihazına yerleştirilen 200 mL'lik ceketli beher sistemi su sirkülasyonuna bağlanarak 10°C'a ayarlandı ve falkon tüp de bulunan çözelti ilave edilerek geri kalan 95 mL %2'lik SDS çözeltisi bu karışımın üzerine ilave edildi.

Adım 2:

- Hazırlanan çözeltiyi ceketli beher sisteminde titanyum prob yardımıyla %30 AMP, güç 20 W olacak şekilde 20 saat boyunca aralıksız sonikasyon yapıldı.

Adım 3:

- 20 saat yapılan sonikasyon sonunda bu numune 30000 rpm de 4 saat boyunca santrifüj edilerek dibine çöken kararsız kısım atıldı ve üstte ki kısım ile deneylere devam edildi.

Adım 4:



Şekil 3.2. Hazırlanan kolon sistemi düzeneği.

- Şekil 3.2’de gösterildiği gibi özel hazırlanan fritli cam kolonlar bir sporun üzerine alt alta gelecek şekilde kışkaçlarla tutturularak deney düzeneği hazırlandı.
- Her bir kolona 1,4 mL’lik Sephacryl™ S-200 High Resolution jel ilave edilerek, kolonlar 5 mL %2’lik SDS çözeltisi ile ayrı ayrı iki kere yıkanarak 6,5 ve 7,6 karbon nanotüpler dışındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için jel yerleştirme işlemi ile düzenek tamamlandı.





Şekil 3.3. Jelin kolon sistemine yerleştirilmesi.

- Şekil 3.3’de gösterildiği gibi, jelin kolona yerleştirilme işlemi tamamlandıktan sonra kolonların her biri diğerinin altına gelecek şekilde kısıpça tutturuldu.

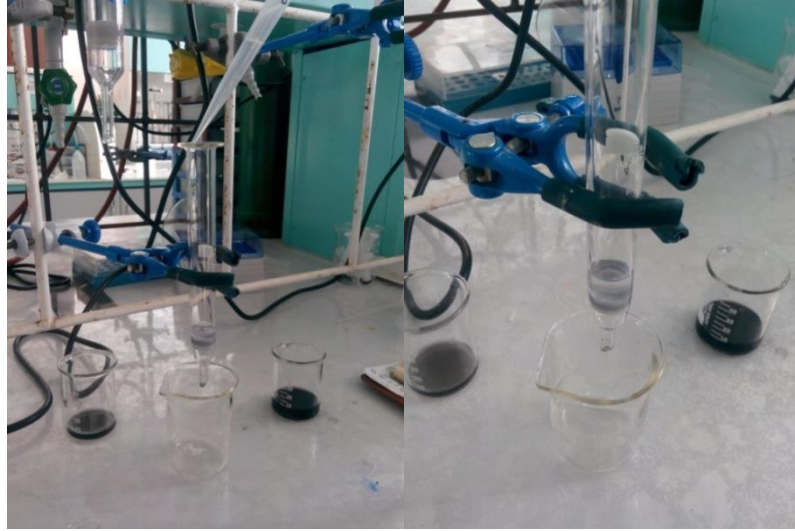
Adım 5:



Şekil 3.4. Hazırlanan tek duvarlı CNT’nin kolonlara ilave edilmesi.

- Şekil 3.4’de gösterildiği gibi, hazırlanan tek duvarlı CNT ‘nin 10 mL’ si en üst kolondan ilave edilerek sırayla üç kolondan akması sağlandı.

- CNT'ler özel hazırlanan fritli cam kolonlardan geçmesiyle birlikte jel tamamen siyah renge dönüştü.
- Kolonlardan geçirilen CNT 'lere, 5 mL %2 lik SDS çözeltisi ile ayrı ayrı iki kez yıkama işlemi uygulandı.



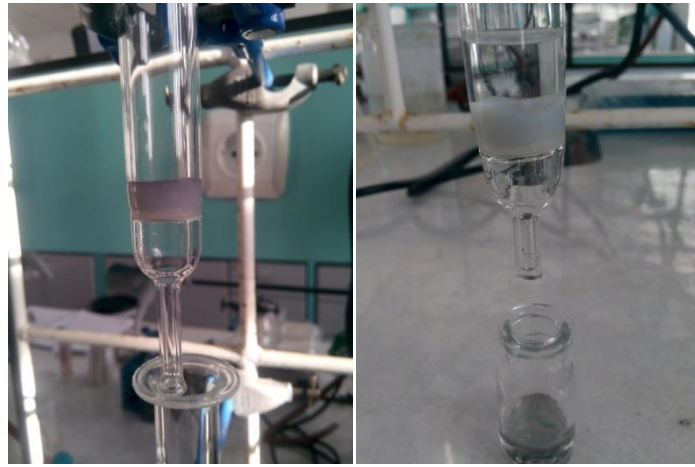
**Şekil 3.5.** %5 SDS çözeltisinin kolonlardan toplanması.

- Şekil 3.5'de gösterildiği gibi, 4 mL %5 SDS çözeltisi karbon nanotüplerin elüsyonu için kullanıldı ve ilk aşamada damlatılan SDS başka bir kaptaki toplandı.



**Şekil 3.6.** Metalik karbon nanotüplerin elüsyonu.

- Yarı iletken ((6,5) karbon nanotüp) karbon nanotüpler ise metalik karbon nanotüplere göre Sephacryl™ S-200 High Resolution jel tarafından daha fazla tutulacağı için, %5 lik SDS çözeltisi ile ilk yıkamada alındı ve alınan karbon nanotüpler Şekil 3.6'da gösterilmektedir.
- En son aşama olarak her bir kolon için ayrı ayrı %5'lik SDS kullanılarak (6,5) karbon nanotüpler kolon düzeneğinden toplandı. Toplanan karbon nanotüpler Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



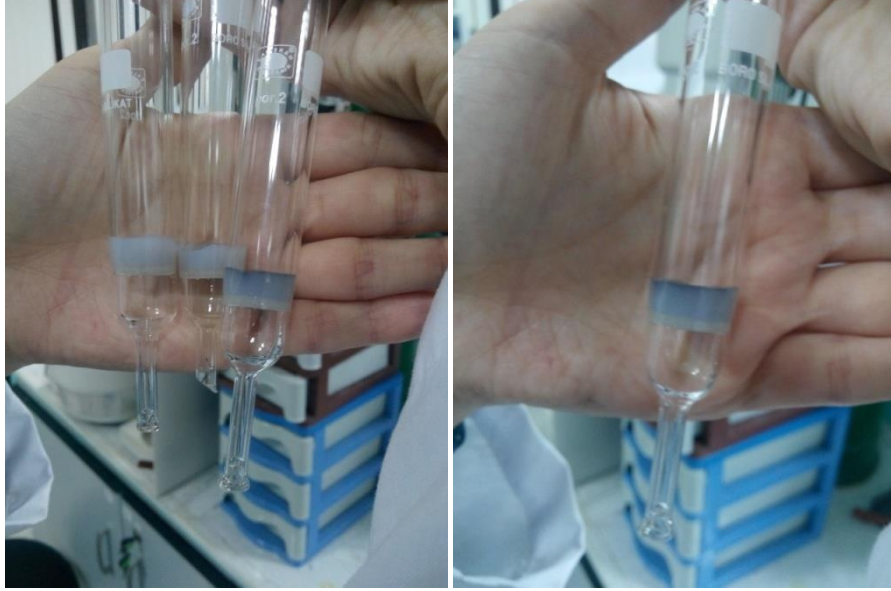
Şekil 3.7. Ayrılan yarı iletken (6,5) karbon nanotüplerin kolondan alınması.

### 3.3.2. (7,6) Karbon nanotüplerin ayrılması

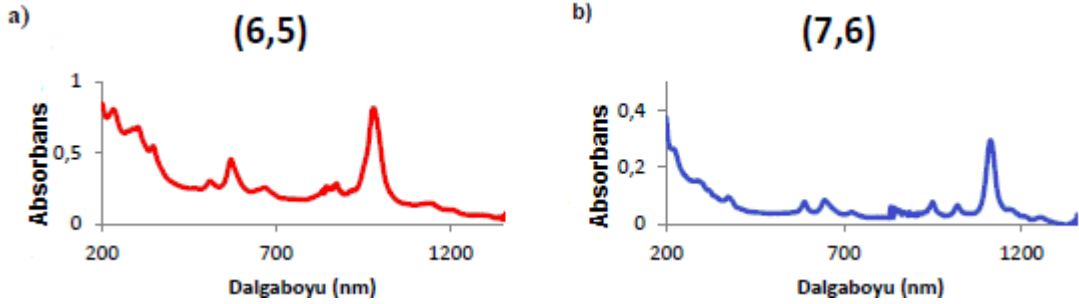
(6,5) yarı iletken karbon nanotüpün hazırlama aşamasından farklı olarak;

- 40 mg tek duvarlı CNT 50 mL'lik falkon tüp içine konulduktan sonra kararlı hale getirmek için 5 mL %2'lik Sodyum dodesil sülfat (SDS) çözeltisi ilave edilerek tek duvarlı karbon nanotüpün çözülmesi sağlandı.
- Sonikasyon cihazına yerleştirilen 200 mL'lik ceketli beher sistemi su sirkülasyonuna bağlanarak 10°C'a ayarlandı ve falkon tüp de bulunan çözelti ilave edilerek geri kalan 45 mL %2 'lik SDS çözeltisi bu karışımın üzerine eklendi.
- Çözeltiye ceketli beher sistemi titanyum prob yardımıyla %30 AMP, güç 20 W olacak şekilde 2 saat boyunca aralıksız sonikasyon işlemi uygulandı.
- Bundan sonraki diğer aşamalar ise, (6,5) yarı iletken karbon nanotüplerin ayrılmasında uygulanan işlemlere benzer şekilde gerçekleştirildi ve elde edilen (7,6) yarı iletken karbon nanotüpler Şekil 3.8'de gösterilmiştir.

- Tüm bu (6,5) ve (7,6) yarı-iletken karbon nanotüplerin ayrılması işleminden sonra spektroskopik olarak karakterize edilen karbon nanotüpler Şekil 3.9'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Ayrılan (7,6) karbon nanotüplerin kolonlar içerisindeki görüntüsü.



Şekil 3.9. %95 saflıkta ayrılabilen (a) (6,5) ve (b) (7,6) yarı-metalik karbon nanotüplerin UV spektrumları.

Görüldüğü gibi 990nm ve 1100 nm'deki oldukça saf olan iki pik sırasıyla (6,5) ve (7,6) yarı-metalik karbon nanotüplerin varlığını göstermektedir.

Bu ayrılmış (6,5) ve (7,6) yarı-iletken karbon nanotüp destekli Pt nanoparçacıklar hazırlanarak, alkol yükseltgenme reaksiyonlarına karşı aktiviteleri tayin edildi.

### 3.4. Pt/PA@(6,5) Pt/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT Nanokatalizörlerin Sentezi

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT nanopartikülleri sonokimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Kısaca bu yöntemde; PtCl<sub>4</sub> ve kiralliklerine göre ayrılmış olan (6,5) CNT, 5 ml saf su içinde çözülerek 1 saat boyunca azot atmosferi altında karıştırılmadan önce ultrasonik ses dalgaları yardımıyla homojenize edildi. Bu karışımın üzerine 21 µL propilamin (PA) ligandı eklenerek yarım saat daha karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra karışıma NaBH<sub>4</sub> ilave edilerek kahverengi-siyah bir renk değişimi gözlemlendi. Meydana gelen bu değişim aminle stabilize edilmiş nanopartiküllerin sentezlendiğini göstermektedir. Çözeltideki fazla ligandı ortamdan almak için Pt(0)/PA@(6,5)CNT nanokatalizörü etanol (EtOH) ile defalarca yıkandıktan sonra, vakum altında çözücünün buharlaştırılması ile kurutuldu. Pt(0)/PA@(7,6)CNT katalizörünün sentezi içinde aynı işlemler sırayla uygulandı. Ayrıca (6,5) CNT ve (7,6) CNT'lerin özelliklerini birleştirmek amacıyla ikisi eşit oranda karıştırılıp hibrit mekanizması oluşturuldu ve yukarıda bahsedilen yöntemle göre Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT nanopartikülleri sentezlendi.

### 3.5. Elektrot Hazırlanması ve Elektrokimyasal Hücre

Hazırlanan Pt/PA@(6,5)CNT, Pt/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörleri için ayrı ayrı elektrot çözeltisi hazırlandı. 2 mg Pt/PA@(6,5)CNT, 0,5 mL Nafion, 0,15 mL *N,N*-dimetil formamit ve 2,5 mL damıtılmış su karıştırılarak elde edilen elektrot çözeltileri 3mm çaplı camı karbon elektrot yüzeyine 10 µl damlatarak kurutmaya tabi tutuldu. Pt/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörleri içinde aynı işlemler yapıldı (Sen ve Gokagac, 2014).

Nanokatalizörlerin, elektrokimyasal ölçümleri oda sıcaklığında Döngüsel Voltametri (CV) kullanılarak yapıldı. Şekil 3.10'da gösterildiği gibi, üçlü elektrot hücre sistemi potentiostat/galvanostat (Gamry Interface 1000) cihazına bağlanarak ölçümler gerçekleştirildi. Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla camı karbon elektrot, platin levha ve Ag/AgCl elektrotları kullanıldı ve ölçümler alınmadan önce ortam azot atmosferi altında 15 dakika bekletildi. Bunun sebebi ise, elektrokimyasal hücrenin içinden oksijeni arındırmaktır. Çalışma elektrotu olarak kullanılan camı karbon elektrot kullanılmadan önce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> macunu ile parlatıldı. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltileri elektrolit olarak kullanıldı (Sen ve Gökağaç, 2007).



Şekil 3.10. Elektrokimyasal ölçümlerin alındığı üçlü elektrot sistemi.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT Katalizörlerinin Karakterizasyonları ve Elektrokimyasal Çalışmaları

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörleri XRD, TEM, HRTEM, SEM, EDS ve XPS kullanarak karakterize edildi. CV ve CA gibi elektrokimyasal yöntemleri ile de hazırlanan katalizörlerin metanol elektrokoksidasyon reaksiyonlarına bakıldı.

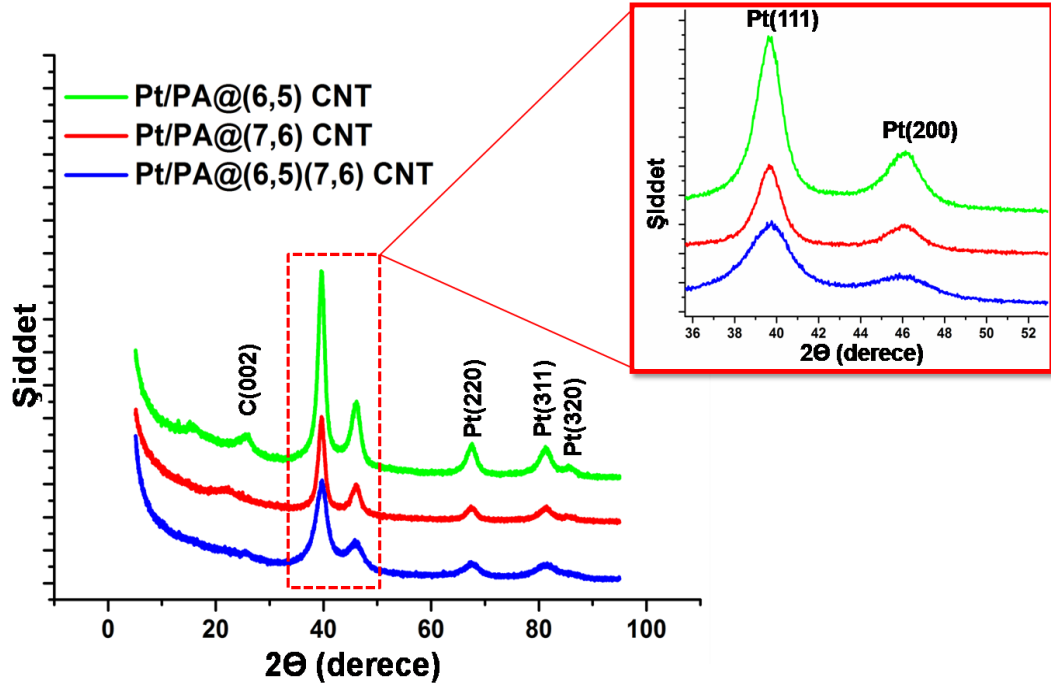
#### 4.1.1. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XRD ve TEM analizleri

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin kristal yapısı XRD ile karakterize edilmiştir.

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi XRD verilerine göre, Pt (111), (200), (220), (311) ve (320) piklerine sırayla karşılık gelen yaklaşık  $2\theta=39,5^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $67,59^\circ$  ve  $81,28^\circ$  açı değerleri gözlemlendi ve sonuçlar Pt(0) ile hazırlanan tüm katalizörlerin yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapısına sahip olduğunu gösterdi. Karbon nanotüplerin varlığını ise  $25,7^\circ$  karşılık gelen piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca hazırlanan katalizörün Pt (220) kırılma piki yardımı ile Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin ortalama kristal boyutları kristal boyutu (d) Scherrer denkleminde hesaplandı (Sen ve Gökağaç, 2007)

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

Denklemden; d Pt parçacık boyutunu, k katsayısı (0.9),  $\lambda$  kullanılan X-ışını dalga boyunu ( $1.54056 \text{ Å}$ ),  $\beta$  ilgili kırılma pikinin tam genişliğinin yarım maksimum noktasını (rad) ve  $\theta$  pikin maksimum yükseklikteki açısını (rad) ifade etmektedir.



**Şekil 4.1.** Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XRD görüntüsü.

XRD sonuçlarına göre hesaplanan parçacık boyutları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

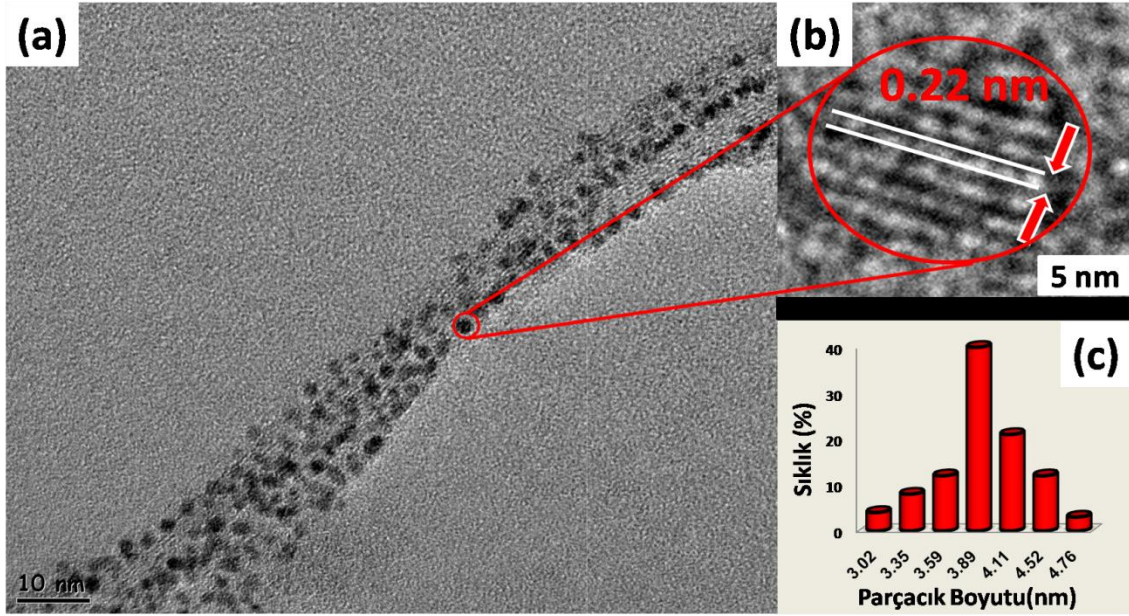
**Çizelge 4.1.** Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XRD sonuçlarına göre parçacık boyutları.

Katalizör	a (nm)
Pt(0)/PA@(6,5)CNT	4,54
Pt(0)/PA@(7,6)CNT	3,78
Pt(0)/PA@(6,5)(7,6)CNT	3,04

Şekil 4.2’de gösterildiği gibi Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörün morfolojisi ve yapısı TEM ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, (6,5)CNT-(7,6)CNT destek maddesi üzerine Pt nanopartikülleri homojen bir şekilde dağıldığını gösterdi. Topaklanma olmayan Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörünün ortalama parçacık boyutları bulundu ve elde edilen sonuç XRD ile karşılaştırıldığında iyi bir uyum içinde olduğu gözlemlendi. Hazırlanan Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörünün TEM karakterizasyonuna göre parçacık boyutu 3,9 nm olarak hesaplandı. Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörü için atomik örgü parametresi



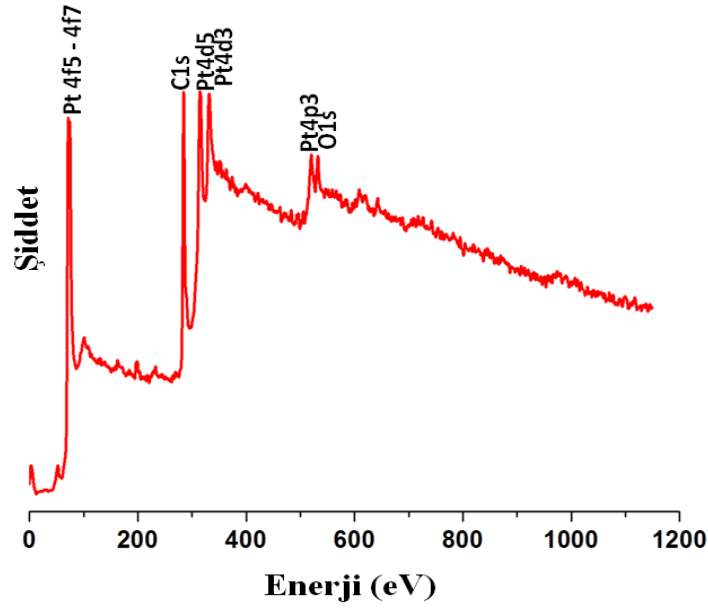
incelendiğinde gözlemlendiğimiz 0,22 nm'lik değerlerin literatürde yer alan Pt(111) değeri olan 0.228 nm'ye çok yakın bir değerde olduğu görüldü (Liaang vd., 2005).



**Şekil 4.2.** Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörünün (a) TEM görüntüsü (b) yüksek çözünürlüklü TEM (c) parçacık boyutu histogramı.

#### 4.1.2. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin XPS analizi

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin Pt'nin oksidasyon durumunu ve yükseltgenme basamağını belirlemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanıldı. Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörünün XPS'inde C, O ve Pt elementlerini içerdiği Şekil 4.3. 'de gösterilmiştir. Pt 4f spektrum bölgeleri kullanılarak platinin yükseltgenme basamağı, Gauss-Lorentz metodu yardımıyla belirlendi ve daha sonra arka plan Shirley yöntemi ile çıkarıldı. Her pikin integral hesabı yapıldı ve türlerin sahip olduğu bağlı miktarlar belirlendi.

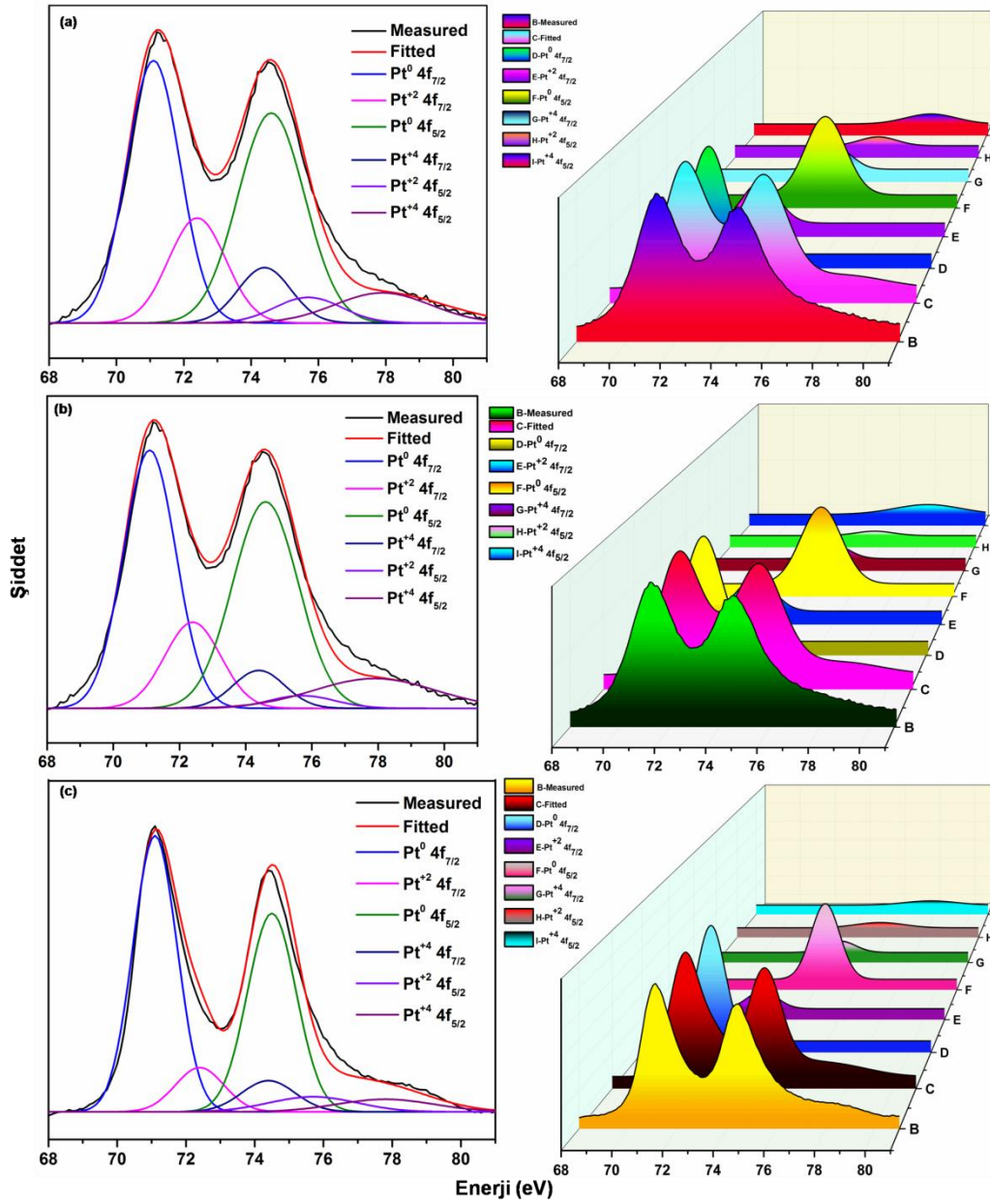


Şekil 4.3. Genel XPS taraması.

Şekil 4.4’de gösterildiği gibi, Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin Pt (IV)’den kaynaklanan dublet (ikili) piklerin varlığı ise PtO<sub>2</sub> ve/veya Pt(OH)<sub>4</sub> ile ilgili olduğu görüldü ki bunlarda indirgenmeden kalan Pt’den ya da oksitlenmiş Pt’ ne karşılık geldiği düşünülmektedir (Goodenough vd., 1988). Çizelge 4.2’de katalizörlerin Pt 4f<sub>7/2</sub> değerleri verilmiştir. XPS spektrumunda, Pt(0) bağlanma enerjisi karbon türlerinden kaynaklanan 284.6eV’ de bağlanma enerjileri C 1s pik referansı ile belirlendi.

**Çizelge 4.2.** Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerin Pt 4f<sub>7/2</sub> bağlanma enerjileri ve indirgenmiş % Pt miktarları.

Katalizör	Pt 4f <sub>7/2</sub>		Pt 4f <sub>7/2</sub>	
	Pt(0)	Pt(II)	Pt(IV)	Pt(0)/Pt(II)+Pt(IV)
Pt(0)/PA@(6,5)CNT	71,2(% 67,5)	72,7(% 18,6)	75,9(% 13,9)	2,1
Pt(0)/PA@(7,6)CNT	71,1(% 70,9)	72,9(% 14,8)	76,1(14,3)	2,4
Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT	71,1(% 77,4)	72,5(% 12,4)	75,6(% 10,2)	3,4



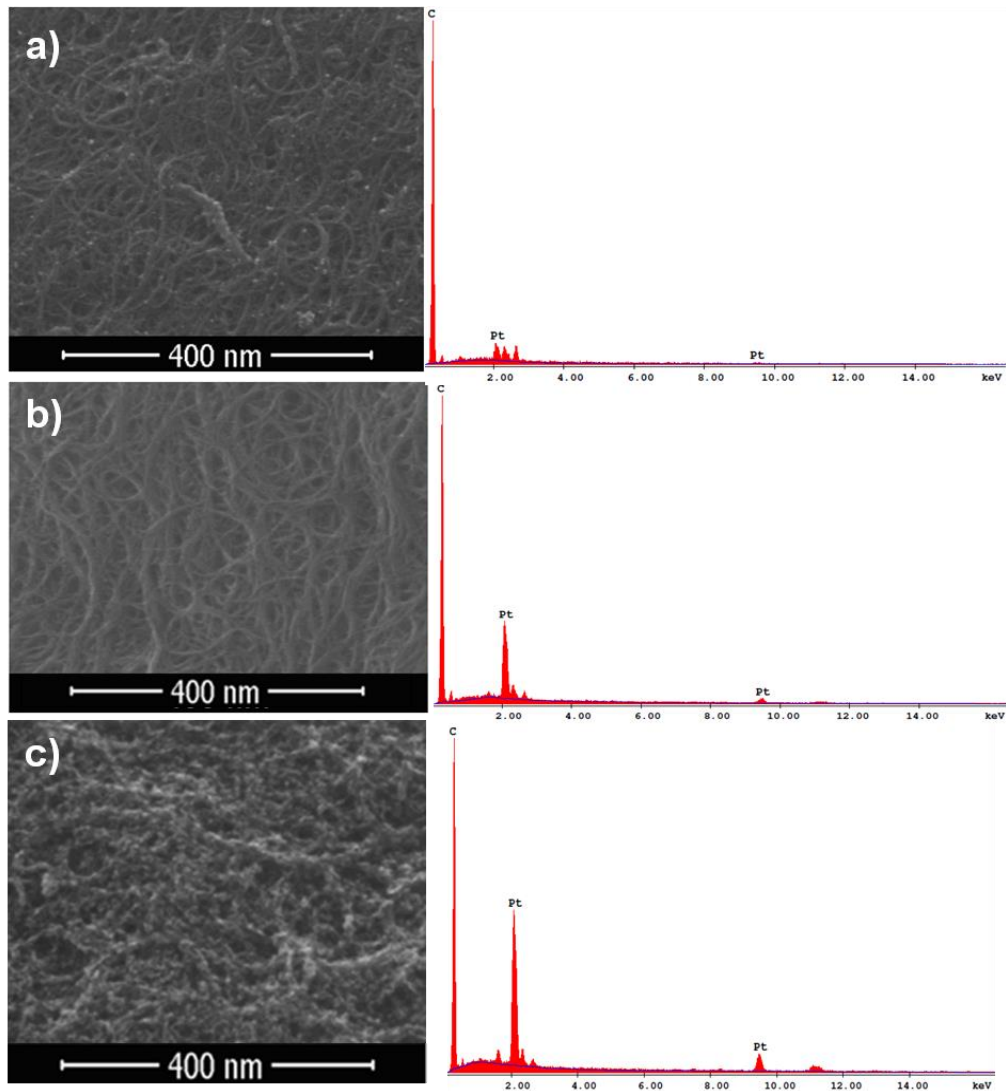
Şekil 4.4.a) Pt/PA@(6,5) CNT b) Pt(0)/PA@(7,6) CNT ve c) Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin Pt 4f elektron spektrumu.

#### 4.1.3. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin SEM analizi

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6) katalizörlerine ait SEM ve EDS görüntüleri Şekil 4.5’de verilmiştir. Bu katalizörlerin aglomera küresel morfolojisi ve karbon parçacıkları görülmektedir. Çok sayıda 3-7 nm arasında çapında karbon nanotüplerin

varlığını göstermektedir. Pt partiküllerinin (6,5) ve (7,6) karbon nanotüpler üzerinde eşit olarak dağıldığı görülmektedir.

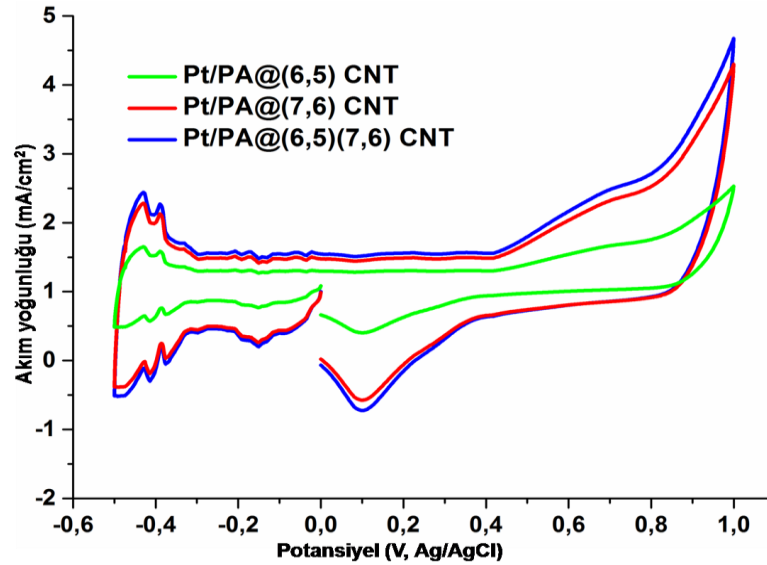
(6,5) ve (7,6) karbon nanotüplerle desteklenen katalizörlerin mükemmel bir şekilde dağıldığını, küçük parçacık boyutuna sahip olduğu ve metanol oksidasyonu için iyi bir elektro katalitik gösterdiğini sonuçlandırabiliriz. Pt ve C başlıca elementleridir. EDS sonuçları platinin (6,5) ve (7,6) karbon nanotüplerin yüzeyine homojen bir şekilde dağıldığını doğruluyor.



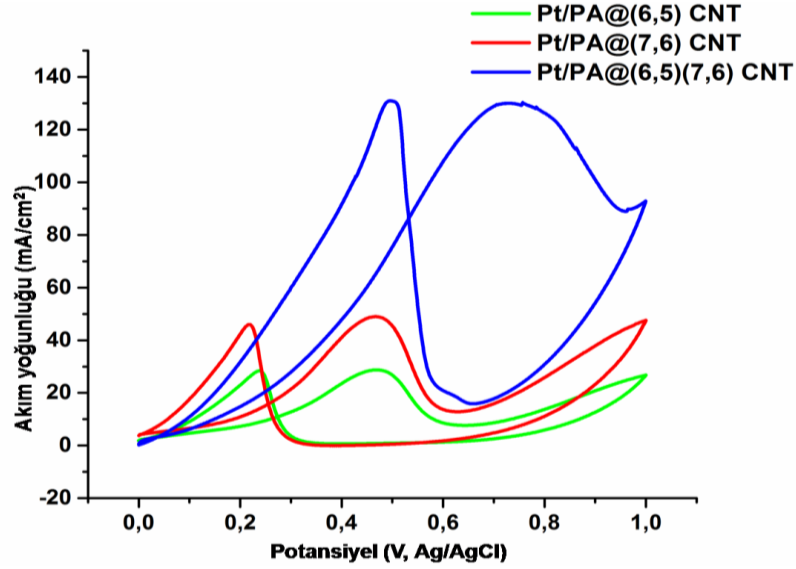
**Şekil 4.5.**a) Pt(0)/PA@(6,5)CNT b) Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve c) Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin SEM ve EDS görüntüleri.

#### 4.1.4. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin metanol oksidasyonu için elektrokimyasal ölçümleri

Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin oda sıcaklığında 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde dönüşümlü voltametri ölçümleri gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltametri ölçümleri düzenli olarak 3 ay boyunca gerçekleştirildi ve gerçekleşen ölçümlerde hazırlanan katalizörlerin kararlılığı saptandı. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin üzerinde tipik hidrojen ve oksijen için adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri Şekil 4.6’da gösterildiği gibi tespit edildi. Daha sonra elektrokimyasal hücreye 0,5 M ‘lık metanolün ilavesi ile platin nanopartiküllerin yüzeyi üzerinde meydana gelen alkol oksidasyon reaksiyonuna bağlı olarak voltamogramda gerçekleşen mükemmel değişim Şekil 4.7’de gösterildi. Hazırlanan nanoparçacıkların metanol oksidasyon reaksiyonlarında ileri ve geri olmak üzere iki pik görüldü. Metanolün oksidasyonuna karşılık gelen ileri tarama oksidasyon piki metanolün yüzeye absorpsiyonu sonucu oluşmaktadır. Karbonlu türlerin tamamen okside edilmemesi sonucu ise, geriye doğru olan tarama piki gerçekleşti.



Şekil 4.6. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT'nin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.



**Şekil 4.7.** Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT'nin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M CH<sub>3</sub>OH içerisinde alınan dönüşümlü voltametri görüntüsü.

Katalitik aktiviteleri için, hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT heterojen katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA, Electrochemical Surface Area) oldukça büyük önem arz etmektedir. Bu sebepten dolayı ECSA değeri CV'deki hidrojen adsorpsiyon alanları kullanılarak aşağıdaki formül ile hesaplandı (1) (Woods, 1976).

$$ECSA = \frac{Q(mC)}{\text{elektrot yüzeyindeki Pt miktarı} \times 0,21 mC / cm^2} \quad (1)$$

Bu formüldeki Q, hidrojen desorpsiyonunun elektrik yükünü, 0.21 mC / cm<sup>2</sup> değeri ise Pt üzerinde ki H<sub>2</sub>'nin tek tabakasını oksitlemek için gerekli olan yüklemeyi temsil etmektedir.

Hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT nanokatalizörlerin kimyasal yüzey alanı (CSA, Chemical Surface Area) ise, küresel partiküllerin homojen bir şekilde dağıldığı düşünülerek aşağıdaki formül ile hesaplandı (2) (Wang vd., 2005);

$$CSA = \frac{6 \times 10^3}{\rho \times d} \quad (2)$$

Bu formülde, d. Å cinsinden ortalama kristal Pt boyutunu (XRD sonuçlarına göre) ve ρ, Pt metalinin yoğunluğunu (21.4 g / cm<sup>3</sup>) göstermektedir (Wang vd., 2005); Aşağıdaki formül

kullanılarak ECSA ve CSA değerlerinin oranı ile katalizörde kullanılan (%) Pt kullanılabilirliği hesaplandı (3) (Sen vd., 2014)

$$Kullanilabilirlik(\%) = \frac{ECSA}{CSA} \times 100 \quad (3)$$

Bunun yanı sıra, aktif yüzey alanını etkileyen faktörlerden biri olan pürüzlülük faktörü  $R_f$  ( $m^2 g^{-1} cm^{-2} Pt$ ) ise katalizörlerin geometrik  $A_g$  alanı ( $cm^2$ ) ile gerçek alanı karşılaştırılarak aşağıdaki formül ile hesaplandı (4) (Sen vd., 2005).

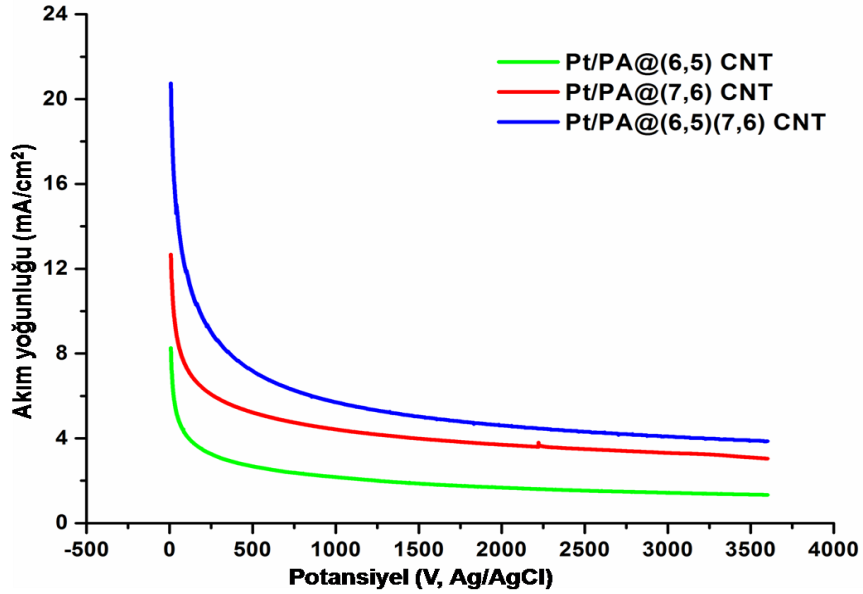
$$R_f = \frac{ECSA}{A_g} \quad (4)$$

Hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin CSA, ECSA, pürüzlülük faktörü ( $R_f$ , Roughness Factor) ve % Pt kullanım değerleri Çizelge 4.3'de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.3.** Hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin partikül büyüklüğü, ECSA, CSA,  $R_f$  ve % Pt kullanım verimliliği değerlerinin karşılaştırılması.

Katalizör	Partikül boyutu (nm)	ECSA ( $m^2 g^{-1}$ )	Pürüzsüzlük faktörü ( $R_f$ )	CSA ( $m^2 g^{-1}$ )	Pt kullanım verimi (%)
Pt/PA@(6,5)CNT	3,81	46,33	163,9	73,58	62,96
Pt/PA@(7,6)CNT	3,68	59,95	201,5	76,18	78,69
Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT	3,74	71,24	252,1	74,96	95,04

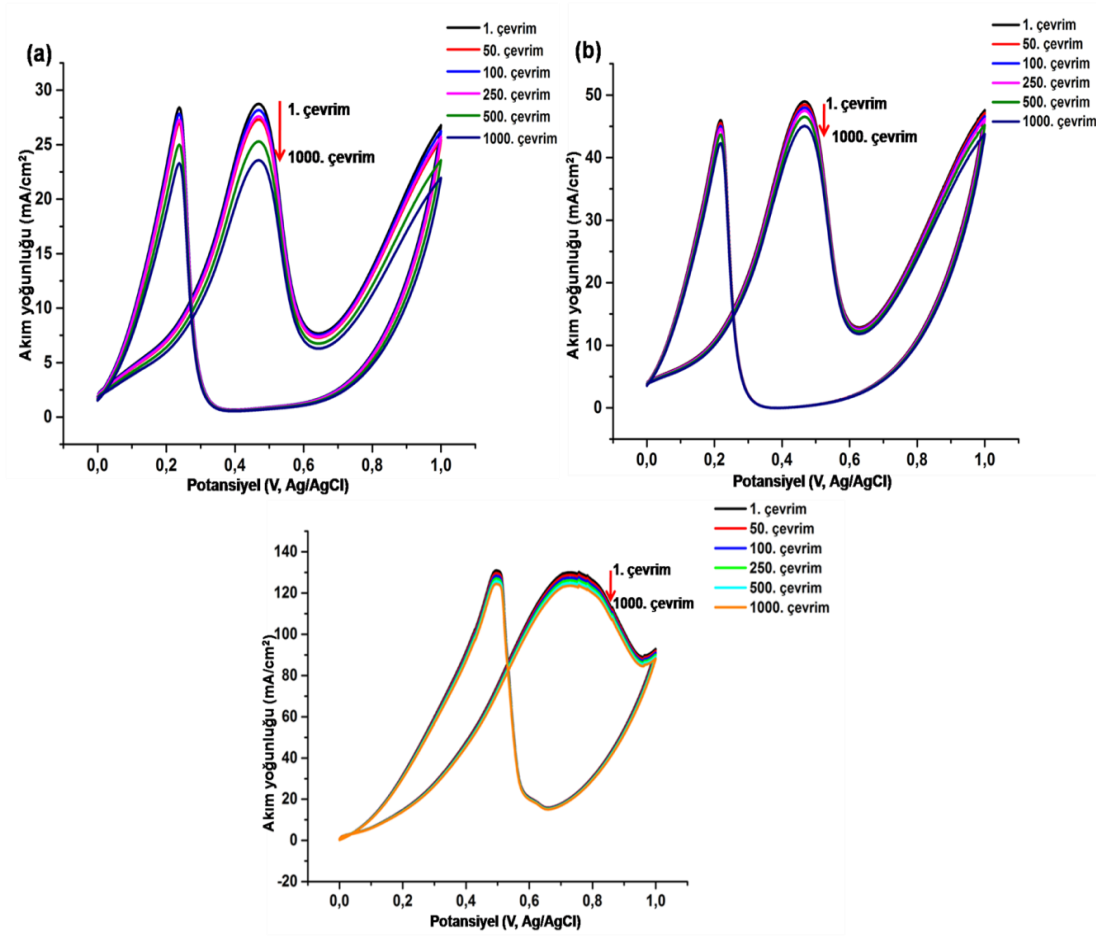
Hazırlanan Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin metanol oksidasyon reaksiyonundaki uzun süreli kararlılığı kronoamperometri (CA) tekniği ile incelendi. Şekil 4.8'de gösterildiği gibi Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin sırayla 0,47V, 0,46V ve 0,73V'de 3600 saniye süre zarfında CA değerleri gösterildi. Platinin yüzeyinde gerçekleşen zehirlenmeye bağlı olarak ilk 10 dakika ani düşme görüldü ve daha sonra düşmenin oldukça yavaş ilerlediği gözlemlendi. Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin CV ölçümleri ile CA ölçümlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.8.** 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $CH_3OH$  çözeltisi içinde Pt(0)/PA@(6,5)CNT için 0,47V'de, Pt(0)/PA@(7,6)CNT için 0,46V'de ve Pt/PAA@(6,5)(7,6)CNT için 0,73V'de alınan kronoamperometri eğrileri.

Pt(0)/PA@(6,5) CNT Pt(0)/PA@(7,6) CNT Pt/PAA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin CA tekniğine bakıldığında başlangıç bitiş potansiyel oranlarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sebepten dolayı Şekil 4.9'da gösterildiği gibi diğer bir kararlılık testi olan 1.çevrim-1000.çevrim arasındaki aktivitelerine bakıldığında CV ölçümleri ile uyum içinde olduğu görülmektedir.





**Şekil 4.9.** 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $CH_3OH$  çözeltisi içinde (a) Pt/PA@(6,5) CNT (b) Pt(0)/PA@(7,6) CNT (c) Pt(0)/PA@(6,5)(7,6) CNT katalizörlerinin 1. çevrim ve 1000. çevrim CV değerleri.

## 5. SONUÇ

Yapılan bu çalışmada hazırlanan yeni kiralliklerine göre ayrılmış (6,5) ve (7,6) karbon nanotüpler Pt(0) nanoparçacıklarına destek olarak hazırlanmış olup metanol oksidasyon reaksiyonları için heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmanın başlıca bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Pt katalizörünün tek başına kullanıldığında meydana gelen zehirlenme problemini ortadan kaldırmak ve aktif yüzey alanını arttırmak amacıyla CNT 'ler kiralliklerine göre ayrılarak (6,5) ve (7,6) CNT literatürde ilk kez destek malzemesi olarak doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanıldı.
- Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT nanopartiküller basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olan sonokimyasal indirgeme metodu ile ilk kez sentezlendi.
- Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin sentezi, (6,5) ve (7,6)CNT üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı ve metanol oksidasyonu üzerindeki katalitik etkinliği yapılan XRD, XPS, TEM, CV ve CA karakterizasyonları ile anlaşıldı.
- Literatürde ilk kez (6,5) CNT ve (7,6) CNT'lerin özelliklerini birleştirmek amacıyla ikisi eşit oranda karıştırılıp hibrit mekanizması oluşturuldu ve metanol oksidasyonu aktivitesinde literatüre oranla mükemmel bir sonuç gözlemlendi.
- Destek malzemesi olarak kullanılan (6,5) CNT ve (7,6) CNT'lerin sayesinde Pt(0)/PA@(6,5)CNT, Pt(0)/PA@(7,6)CNT ve Pt/PA@(6,5)(7,6)CNT katalizörlerinin hesaplanan ECSA, CSA, % Pt kullanım verimliliği ve pürüzlülük faktörü değerlerinin, literatüre oranla çok iyi olduğunu gösterdi.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aiken, J. D., Finke, R. G., (1999), A Review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *Journal of Mol. Catal. A: Chem.* 145, s.1-44.
- Apanel, G., Johnson, E., (2004), Direct methanol fuel cells - ready to go commercial, *Fuel Cells Bull.* 11, s.12–17.
- Bacon, F. T., (1960), Fuel cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., (2001), Electrochemical methods fundamentals and applications, John Wiley&Sons, USA.
- Bauer, E. ve Ehrenberg, H., (1912), *Zeitschrift für elektrochemie*, 18, s.1002.
- Bockris, J. O'M., Srinivasan, S., (1969), Fuel cells – Their electrochemistry, McGraw Hill, New York.
- Bozay, A., (2014), Doğrudan metanol yakıt pillerinin elektronik kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Bönneman, H. ve Braun, G.A., (1996), Enantioselective hydrogenations on platinum colloids, *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, 35, 1992-1995.
- Broers, G. H. J., Ketelaar, J.A., Young, G.J., (1960), Fuel cells, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Cao, D. X., Bergens, S. H., (2003), A direct 2- propanol polymer electrode J. *Power Sources*, 124, 12–17.
- Carter, C. B., Williams, D. B., (2009), Transmission electron microscopy, A text Book for Materials Science, Springer.
- Cenger, Y., (2007), Nanoteknoloji ve karbon nanoyapılar, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çelik. Ç., (2005), Carbon supported and surfactant stabilized metal nanoparticle catalysts for direct methanol fuel cells, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çetinkaya, B., (2002). *Bilim ve Teknik Dergisi*, 88- 89.
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., (2005), Yakıt pilleri, *Makine Mühendisleri Odası Bülteni*.
- Davis, C., Edelstein, B., Evenson, B., Cox, D., Brecher, A., (2003), Hydrogen fuel cell vehicle study, American Physical Society.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Davytayan, O. K., (1947), The problem of the direct conversion of the chemical energy of fuels into electrical energy, Publishing House of the USSR Academy of Sciences, Moscow.

Döner, A., (2012), Nikel-kadmiyum kaplı grafit elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Dufaud, V., Davis, M. E., (2003), Design of heterogeneous catalysts via multiple active site positioning in organic-inorganic hybrid materials. Journal American Chemical Society, 125, s.9403- 9413.

Durap, F., Zahmakıran, M., Özkar, S., (2009), Water soluble laurate-stabilized ruthenium (0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: High Activity And Long Lifetime, Int. J. Hydrogen Energy, 34, s.7223-7230.

Duteil, A., Queau, R., Chaudret, B., Mazel, R., Roucau, C., Bradley, J. S., (1993), Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives. Chem. Mater., 5, s.341-347,

Ertan, S., (2011), Preparation and characterization of carbon supported platinum nanocatalysts with different surfactants for C1 To C3 alcohol oxidations, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Eser, D., (2007), Polimer elektrolit membranlı yakıt pilleri için katot üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gençer, A., (2014), Anorganik nanopartiküller içeren ultraviyole koruyucu sert kaplamalar, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.

Goodenough, J. B., Hamnett, A., Kennedy, B. J., Manoharan, R., Weeks, S. A, (1988), Methanol oxidation on unsupported and carbon supported Pt + Ru anodes. J. Electroanal. Chem., 240, 133-145.

Göktaş, G., (1993), Metal oxides as promoters for methanol oxidation, Doctor of Philosophy Thesis in Chemistry, University of Sydney, Australia.

Grove, W. R., (1839), On voltaic series and the combination of gases by platinum, Philos. Mag. J. Sci. 3, s.127-130.

Grubb, W.T. ve Niedrach, L.W., (1960), Electrochemical processes in fuel cells, J. Electrochem. Soc., 112, 117.

Gümüş, F., (2013), Farklı destek ve katalizör malzemeleri ile tek duvarlı karbon nanotüp sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Haber, F. ve Moser, A., (1905), Das generatorgas-und das kohlenelement, zeitschrift für elektrotechnik und elektrochemie, 11, 593-609.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Haruta, M., Ishida, T., Kuroda, K., Kinoshita, N., ve Minagawa, W., (2008). “Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Colloid and Interface Science*, 323: 105- 111.

He, B.B., (2009), Two-dimensional X-ray diffraction, John Wiley & Sons, Hoboken.

Hoogers, G., (2003), Fuel cell technology handbook, Boca Raton, Fl.: CRC Press.

Hoogers, G., Section I, (2003), Fuel cell technology handbook, CRC Press LLC, Florida.

Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T., (2007), *Nanoparticle technology handbook*, 1st Ed., Elsevier, The Netherlands.

Kinoshita, K. ve Stonehart, P., Bockris, J.O'Mve Conway, B.E., (1977), *Modern aspects of electrochemistry*, Eds., Plenum Press, New York, S.12, s.183.

Kissinger, P. T., Heineman, W. R., (1996), Laboratory techniques in electroanalytical chemistry, Marcel Dekker, New York.

Klabunde K. J. (Ed.), (2001), *Nanoscale materials in chemistry*, Wiley-Interscience Publishers, New York.

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

Köktepe, E., (2014), Hidrojen üretimi için amin bileşikleriyle kararlaştırılmış palladyum (0) nanopartiküllerinin sentezi, tanımlanması ve katalitik dimetilamin-boranın dehidrojenlenmesinde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.

Kutucu, B., (2010), Nanoteknoloji ve çift duvarlı karbon nanotüplerin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Lamy C., Belgsir, E. M., Leger, J. M. (2001), Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J Appl Electrochem* 31, 799–809.

Liang, L., Sung., Jun, S., Liu, J., Tang, S., Li, H., Zhou, B., Xin, Q., (2005), On reviewing the catalyst materials for direct alcohol fuel cells (DAFCs), *Electrochimica Acta*, 50, 5384-89.

Liebavskyy, H. A. ve Cairns, E.J., (1968), Fuel cells and fuel batteries, Wiley, New York.

Linden, D., (1984), *Handbook of fuel cells and fuel batteries*, ed. D. Linden, McGraw Hill, New York.

McNicol, B. D., (1981), Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118, s.71.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. ve Sun, S., (2010), Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1468–1469.

Mond, L., Langer, C., (1889), A new form of gas battery, *Proceedings of the Royal Society of London*. 46, s.296-304.

Narayanan, R., El-Sayed M. A., (2004), Effect of Nanocatalysis in colloidal solution on the tetrahedral and cubic nanoparticle SHAPE: Electron-Transfer Reaction Catalyzed by Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 108, 5726.

Nernst, W. German Patents, (1912), *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, 259, 241.

Niemantsverdriet, J. W., (2000), *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Ostwald, W., (1894), *Zeitschrift für Elektrotechnik und Electrochemie*, 1, 122.

Özdemir, A., (2014), Hidrojen depolanmasında dimetilamin boranın dehidrojenlenmesini katalizleyecek bakır nanopartiküllerinin sentezi, tanımlanması ve katalitik aktivitesinin sınanması, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl.

Özgür, İ., (2014), Karboksilik asitlerden ester sentezi ve sentezlenen maddelerin infrared, ultraviyole ve nmr spektroskopileri yardımı ile özelliklerinin deneysel ve teorik olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

Özsakarya, R., (2012), Yakıt pillerinde kullanılmak üzere farklı morfolojilerde kompozit malzeme sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., (2002), Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?, *Chem. Rev.*, 102, s.3757-78.

Sen, F., Gokagac, G., (2007), Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: An XPS study on these methanol oxidation catalysts, *J. Phys. Chem. C*. 111, s.5715-5720.

Sen, F., Gokagac, G., (2014), Pt Nanoparticles Synthesized with New Surfactants: Improvement in C1-C3 Alcohol Oxidation Catalytic Activity, *J. Appl. Electrochem.* 44, s.199-207.

Sen, S., (2008), Activity Of Carbon Supported Platinum Nanoparticles Toward Methanol Oxidation Reactions: Role Of Metal Precursor And New Surfactants, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Siegl, K., (1913), *Electrotech. Z.*, 34, 1317.

Srinivasan, S., (2006), *Fuel Cells; From Fundamental to Applications*, Springer, USA.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Suslick, K. S., Science, (1990), Sonochemistry, 247, 1439-45.

Şişman, F. Y., (2007), Süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

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

Weckhuysen, B. M., (2004), In-situ spectroscopy of Catalysts, American Scientific Publishers, CA, USA, 1966.

Willner, I. ve Mandler, D., (1989), Characterization of Pd-Cyclodextrin Colloids as Catalysts in the Photosensitized Reduction of Bicarbonate to Formate, J. Am. Chem. Soc., 111, 1330.

Woods, R. J., (1976), Electroanalytical chemistry, Marcel Dekker, S.9, 1-162, New York.

Yılmaz E., (2011) Metal oksit ve polimer destekli nanokatalizörlerin sentezi ve analitik uygulamaları, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhao, T. S., Kreuer, K. D., Van Nguyen, T., (2007), Advances in fuel cell technology, Elsevier Ltd., S. 1, Oxford, UK.