

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

**BAKIR NANOKUBBELERİN METANOL ELEKTROOKSİDASYONUNA  
ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fatih BAŞTÜRK**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

**BİNGÖL-2017**

T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAKIR NANOKUBBELERİN METANOL  
ELEKTROOKSİDASYONUNA ELEKTROKATALİTİK  
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih BAŞTÜRK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 02.11.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr.  
Gülfeza KARDAŞ  
Jüri Başkanı

Prof. Dr.  
Ramazan SOLMAZ  
Üye

Prof. Dr.  
İbrahim Y. ERDOĞAN  
Üye

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Zafer ŞİAR  
Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılması için gerekli ortamı sağlayan Bingöl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne, Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'a ve çalışmaların gerekli finansman desteği sağlayan Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: BAP-FEF.2016.00.009) teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince akademik kültürünü ve ahlaki değerlerinden dolayı çok saygı duyduğum, kendisi ile çalışmamın benim için en büyük ayrıcalık olduğunu öncelikle belirtmek istiyorum. Öğrencileri ile beraber laboratuvarında çalışırken ki heyecanı ve hiçbir şekildeki deneyimini, bilgisini paylaşmaktan kaçınmayan maddi ve manevi desteğini sağlayan saygıdeğer danışmanım, Sayın Hocam Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmama özellikle PDMS kalıpların hazırlanmasında destekleri için Gaziantep Üniversitesi öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Mehmet KAHRAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezim ve proje boyunca nanokubbeleri hazırlayan beraber çalışmaktan mutlu olduğum arkadaşım, Handan YÜKSEL ve Bedia Semra TAŞÇI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Fatih BAŞTÜRK**

**Bingöl 2018**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji Kaynakları .....	2
1.1.1. Yenilenemez Enerji Kaynakları.....	3
1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	4
1.2. Yakıt Pilleri .....	4
1.2.1. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi .....	5
1.2.2. Yakıt Pili Özellikleri .....	6
1.2.3. Yakıt Pilleri Çeşitleri .....	6
1.2.3.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri .....	7
1.3. Çalışmanın Amacı .....	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	10
3. MATERYAL VE METOD .....	18
3.1. Materyal .....	18
3.2. Yöntem .....	19
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması .....	19
3.2.2. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu .....	23
3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler .....	23

3.2.3.1. Dönüşümlü Voltametri .....	23
3.2.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi .....	23
3.2.3.1. Kronoamperimetri .....	24
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	25
4.1. Üç Boyutlu Nano Bakır Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu ...	25
4.2. Metal Nanokubbelerin Metanol elektrooksidasyonuna Katalitik Etkileri ....	33
4.3. 3D Cu-NDs Elektrotun Metanol Elektrooksidasyon Performansının Zamanla Değişimi .....	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	38
KAYNAKLAR .....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Cu-NDs	: Bakır Nanokubbe
ND	: Nanokubbe
HER	: Hidrojen çıkış reaksiyonu
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
CV	: Dönüşümlü Voltametri
Ag/AgCl	: Gümüş/ Gümüş Klorür
Latex	: Latex sülfat parçacıkları
EIS	: Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
PI	: İletim derleme düzeneği
$E$	: Potansiyel
$i$	: Akım yoğunluğu
$I$	: Akım
$t$	: Zaman (s)
V	: Volt
A	: Amper
mA	: Mili amper
$\Omega$	: Ohm
Z	: İmpedans

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	İlk yakıt pili (Url-3) .....	5
Şekil 1.2.	Yakıt pilinin genel yapısı ve çalışma prensibi (Yılmaz ve Ünvar vd. 2007) .....	6
Şekil 1.3.	Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (Taymaz ve Benli 2009) .....	8
Şekil 3.1.	Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017; Taşçı, 2017) ..	20
Şekil 3.2.	İletim derleme düzeneği ekipmanları (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	20
Şekil 3.3.	İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	21
Şekil 3.4.	PDMS kalıp üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017) .....	21
Şekil 4.1.	3D Ni-NDs hazırlanma basamakları (Kahraman vd 2017; Yüksel vd 2017) .....	25
Şekil 4.2.	Cam slayt üzerine biriktirilmiş 1000 nm boyutlu latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurların (B) (Yüksel vd, 2017; Kahraman vd, 2017) SEM görüntüleri .....	26
Şekil 4.3.	3D Cu-NDs yapıların 10 000x (A) ve 20 000x (B) büyütmelede alınmış SEM görüntüleri .....	27
Şekil 4.4.	Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ( $v: 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) .....	29
Şekil 4.5.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ( $v: 50 \text{ mVs}^{-1}$ ) .....	31

Şekil 4.6.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğri	31
Şekil 4.7.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri	32
Şekil 4.8.	Cu elektrotun 0,1 M KOH (A) ve 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH (B) çözeltilerinde 50 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	33
Şekil 4.9.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 50 mV s <sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	34
Şekil 4.10.	Cu-NDs elektrotun 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	35
Şekil 4.11.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri	36
Şekil 4.12.	Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH <sub>3</sub> OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri	37



## TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma .....	7
--	---



# BAKIR NANOKUBBELERİN METANOL ELEKTROOKSİDASYONUNA ELEKTROKATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Bu çalışmada, geniş yüzey alanına sahip bakır nanokubbelere (Cu-NDs) hazırlanarak bazik ortamda metanol elektrokatalitik oksidasyonuna elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. NDs elektrotlar yumuşak litografi-nanokürelitografisi, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal çöktürme tekniklerinin bir arada kullanılması ile hazırlanmıştır. Bu amaçla polidimetilsiloksan kalıp olarak kullanılmıştır. Elektrotlar taramalı elektron mikroskopu ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize edilmiştir. Elektrokatalizörlerin metanol elektrokatalitik oksidasyonuna katalitik etkileri 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. Referans olarak saf ve parlatılmış Cu elektrotta da aynı deneyler tekrarlanmış ve NDs yapılarının etkinliği bu veriler ile kıyaslanmıştır. Elde edilen deneysel bulgular, bu çalışmada uygulanan kombine yöntem ile oldukça iyi yapıda, aynı boyutlarda ve homojen dağılımlı Cu-NDs yapılarının hazırlanabileceğini göstermiştir. Saf Cu elektrot ile kıyaslandığında Cu-ND yapılarının metanol elektrokatalitik oksidasyonu reaksiyonunu son derece hızlandırdığını göstermiştir. Bu elektrotlarda metanol yükseltgenmesine karşılık gelen direnç son derece düşmüştür. Cu-NDs elektrotun yüksek etkinliği, yüzey yapıları ve geniş yüzey alanına sahip olmaları ile açıklanmıştır. Cu-ND yapıları aynı zamanda çalışılan koşullarda zamanla yüksek kararlılığa sahiptir. Dolayısıyla önerilen yöntem ile hazırlanmış Cu-NDs yapılarının metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere yeni elektrokatalitik elektrotların yapımında destek materyali olarak kullanılabilirliği önerilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Üç boyutlu bakır nanokubbelere, nanoyapılı destek materyalleri, elektrokimyasal metal çöktürme, metanol elektrokatalitik oksidasyonu, doğrudan metanollü yakıt pilleri.

# INVESTIGATION OF COPPER NANODOMES ON ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF METHANOL ELECTROOXIDATION

## ABSTRACT

In this study, copper nanodomes (Cu-NDS) having large surface area were prepared and applied for methanol electrooxidation in alkaline medium. The NDs nanostructures were prepared by a combined method of soft lithography-nanosphere lithography, physical vapor deposition and electrochemical methods using polydimethylsiloxane as template. The electrodes were characterized by scanning electron microscopy and electrochemical techniques. The catalytic activity of the electrocatalysts were examined in 0.1 M KOH solution containing 1 M methanol using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry techniques. The similar studies were repeated for bare and polished Cu electrode as a reference point and the results of NDs were compared to these data to clarify their efficiency. The data obtained showed that well-structured and uniformly distributed Ni-NDs could be fabricated using this combined method. The ND arrays perform excellent methanol electrooxidation activity with respect to pure Cu as a reference point. Resistance corresponding to reaction of methanol oxidation reduces at the nanostructured electrodes. The high activity of the Cu-NDs electrode was assigned to their surface structure and large surface area. The Cu-NDs have also high time-stability in the electrolysis conditions. Therefore, it is believed that the Cu-ND arrays fabricated by the method proposed in this study contribute to the design of novel electrocatalytic electrodes as candidate supporting materials for direct methanol fuel cells.

**Keywords:** Three-dimensional copper nanodomes, nanostructured supporting materials, electrochemical metal deposition, methanol electrooxidation, direct methanol fuel cells.

## 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun geçmişten günümüze kadar ve bundan sonrası için ilk varoluşundan itibaren kurduğu yaşamsal döngüde enerjiye ihtiyaç duymuştur. Enerji ihtiyacı karşılamamakla beraber tükenmek riskiyle karşı karşıya gelmiştir. Dünya genelinde enerjiye duyulan ihtiyaç gelişen toplum yapısı ve teknolojiyle beraber sürekli olarak artarken, kaynaklar da giderek azalmakta; enerjiye olan talep ise artmakta; her geçen gün yeni bir enerji kaynağını aramaya itmektedir. Dünya geneli için yapılan nüfus tahminlerinde 2050 yılında kentlerin nüfusunun iki katına çıkması ve ekonomik büyümenin gelişmekte olan ülkelerde yaşanması beklenmektedir. Bununla birlikte çoğu insanın yaşam standardını değiştirmesiyle beraber kişi başına düşen enerji miktarının da bu büyüme oranına bağlı olarak giderek artacağı öngörülmektedir. Bu da kişi başına düşen enerji miktarının artacağı aynı zamanda daha fazla kaynak tüketimi anlamına gelmektedir (Url-1 2018).

Dünyamızın politik ve ekonomik geleceği için fosil yakıtlar her ne kadar tükenmeyle karşı karşıya kalıp bunlara alternatif olarak yeni enerji kaynakları üretilse de içinde bulunduğumuz yüzyıl itibari ile önemini korumaktadır. Dünyadaki kömürün toplam rezervi 909 milyar ton, doğal gazın rezervi yaklaşık olarak 180 trilyon metreküp, petrolün rezervi ise 161.8 milyar ton'dur. Hali hazırda bulunan enerji kaynakları içerisinde kömürler 164 yıl, doğal gazlar 67 yıl, petroler ise 40 yıl geçerli ihtiyacımızı karşılayacaktır (Arı 2007).

Bilim adamlarının çalışmaları doğrultusunda enerji ve enerji güvenliği günümüzde önem arz etmekte olup, her bir bulunan enerji türünün ne oranda güvenilir olduğu, rezerv olarak stok durumu, çevreye ve insanoğluna verdiği zararlar göz önünde bulundurularak çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanında geçmişte günümüze kadar kullanmış olduğumuz fosil yakıtlar bu talebi karşılamamakta ayrıca tükenme riskiyle karşı karşıyadır (Tamzok 2005).

Dünya üzerinde enerji kaynaklarının kullanımında büyük çoğunluğu oluşturan fosil yakıtların sınırlı olarak bulunması ve ilerleyen yıllarda tükenecek olması, yüksek fiyatları, çevreye ve biz insanlara olumsuz etkileri neticesinde dünya genelinde enerjiyle alakalı olarak bir çalışma içerisine yöneltmiştir. Bilim adamları kapsamlı çalışmalarının sonucu olarak hidrojen enerjisini gelecekteki kullanacağımız yakıtı gözler önüne sermektedir. Hidrojenin geniş kullanım alanına sahip olması, transferindeki kolaylık, yoğunluğu, yakıldığında çevreyi kirletmemesi, maliyet açısından düşünüldüğünde alternatif enerji kaynakları içerisinde en avantajlı konumdadır (Solmaz 2009).

Toplumun gelişimini sürdürmesi, sanayinin devamlığı için enerji günümüzde zorunluluk haline gelmiştir. İnsanoğlunun ilk varoluşundan beri gelişimini tamamlamadan sürekli olarak kendini geliştirmiş ve her geçen süre zarfında giderek artacaktır. Enerji yaşamımızın merkezinde yer almakta olup bunun için her toplum kendine özgü enerji politikası, standardı oluşturmak zorundadır. Gelişmekte olan her ülke dışa bağımlılığını azaltmak için sürekli olarak enerji üretmek zorundadır.

Yüksek termal ve elektriksel özellikleri nedeni ile pirinç alaşımı çok geniş bir alanda özellikle elektronik, güneş pilleri, ev araç gereçleri, yapı mühendisliği, dekorasyon, biyomedikal uygulamalar gibi sanayide yaygın kullanılan malzemelerden bir tanesidir (Keleş ve Akça 2016). Nispeten ucuz ve mekanik olarak iyi işlenebilir pirinç ve bakırı alaşımları korozyona karşı dirençli olmalarına karşın, oksijen ve yüksek derişimlerde klorür, sülfat, sülfid ve nitrat içeren ortamlarda korozyona uğrama eğilimindedirler (Gerengi vd 2009; Keleş ve Akça 2016). Bununla birlikte, pirinç içerisindeki çinko oranı arttıkça korozyon hızı da çinkonun seçimli çözülmesi ile hızlı bir şekilde artmaktadır (Rochdi 2014). Seçimli çinko çözülmesini önlemek için inhibitör uygulamaları veya çözünmeye dayanıklı alaşımların geliştirilmesi çalışmaları yapılmaktadır. Bu malzemelerin korozyondan korumak için etkin yöntemlerden biri korozyon inhibitörlerinin kullanılmasıdır.

### **1.1. Enerji Kaynakları**

Hayatımızın devam etmesi için günlük hayatımızda aktif olarak kullandığımız enerjilerin ortaya çıkması için gerekli olan maddeler, cihazlar ya da yapılar vardır. Bu kaynaklar sayesinde, ihtiyacımız olan enerjiyi üretebiliriz. Klasik (birincil) ve alternatif (ikincil)

enerji kaynakları olarak iki gruba ayrılmıştır. Bu kaynakların birçoğu yenilenebilir kaynaklardan olmadığı için genellikle belli bir zaman sonra tükenecek olan enerji kaynaklarıdır. Enerji kaynaklarının yenilenebilir olanları, hem günümüzdeki avantajları için hem de gelecekteki insanların yaşamları için çok önemlidir. Bu konuda hassas olan ülkelerde yenilenebilir enerjilerin kullanılması amacıyla çok büyük çalışmalar ve gelecek için yatırımlar yapılmaktadır. Günümüzde de ülkemizde yeni yeni bu enerji kaynaklarını kullanmak için çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Özellikle kurulan rüzgar türbinleri ve güneş panelleri, ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını başlatmıştır. Ülkemizde bazı yenilenebilir enerji kaynakları zaten kullanımdaydı. Buna en iyi örnek olarak doğal gazın tam olarak yaygınlaşması öncesinde her evin çatısında bir güneş enerjisi sisteminin olmasıdır. Günümüzde de doğal gaz bulunmayan bölgelerde güneş enerjisinden faydalanılmaktadır. Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez olarak iki farklı grupta incelenmektedir (Url-2).

### **1.1.1. Yenilemez Enerji Kaynakları**

Yeryüzünde katı, sıvı ve gaz formunda bulunan maden kömürü, petrol türevleri ve doğal gaz yenilemeyen enerji kaynaklarımızdır; fosil yakıtlar olarak bilinmekte olup yeryüzünde sınırlı miktarda bulunmaktadır. Tükenmesi halinde geri dönüşümü mümkün değildir bu yüzden yenilemeyen enerji kaynakları olarak adlandırılır. Bu enerji türevlerinin gelecek yüzyıllar da bitecek olması ayrıca yakılması durumunda çevreye küresel ve bölgesel etkileri bulunmaktadır. Küresel ölçekte karbondioksit salınımı olup sera gazı salınması küresel ısınmaya sebep olur. Bununla birlikte ekolojik dengenin bozulması, ormanların tahribata uğraması, asit yağmurları da karşılaştığımız diğer sorunlardır.

Fosil yakıtların bitecek olması ve çevreye verdiği zararları düşünüldüğünde hem ülkemiz için hem de diğer ülkeler için acil olarak enerji politikalarında değişime gitmeye zorlamıştır. Diğer ülkeler gibi Türkiye'nin de görevi artan nüfusa bağlı olarak güvenilir ve yeterli miktarda enerjiyi sağlamak aynı zamanda ekosistemi korumaktır.

### 1.1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kendi içinde sonraki süreçte tekrar meydana gelebilen enerji olarak tanımlanır (Uyar 2004). Fosil yakıtlara (kömür, petrol, doğal gaz, uranyum) göre çevreye olumsuz etkileri yok denecek kadar azdır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından bahsettiğimiz fosil yakıtlar kullanımında açığa çıkan karbondioksit atmosferde diğer gazlarla birleşerek güneş ışınlarının bize ulaşmasını engeller ve bunun sonucunda sera etkisi oluşmaktadır. Ayrıca açığa çıkan karbon monoksit, metan, azot oksit ve kükürt dioksit gibi gazlar çevreye ve canlılara zarar vermektedir (Demir 2016). Yenilenebilir enerji kaynakları ya doğrudan ya da enerjinin dönüşümleriyle kullanılmaktadır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından geri dönüşümünün mümkün olmaması, giderek azalan oradan bulunması insanoğlunun yaşam kalitesini arttırarak devam ettirmek istemesi, bilim insanlarının alternatif enerji kaynaklarına yönelmesi ve geliştirilen enerjin çevreye zarar vermemesi, taşınması kolay, kalorisi yüksek, çeşitli kullanım alanına sahip olması ve en önemlisi ekonomik olmasına önem verilmiştir (Boylu 2014). Sayılan bu özellikte tek başına içeren hidrojen enerjisi güneş enerjisi ile en uygun kaynağı olup gelecek esiler için önemli yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir.

### 1.2. Yakıt Pilleri

Yakıt pillerinin (yakıt hücresi) çalışma prensibi temelinde kimyasal yakıtın elektrik enerjisine dönüştürülmesi esası vardır. Yakıt hücreleri ilk olarak 1839 da S. Willian Grave tasarlamış olup, sülfürik asitin seyreltilmiş çözeltisi içerisine daldırdığını platin elektrotla Hidrojen ve Oksijen gazı elde etmiştir. Daha sonraki yıllarda Willian W. Jacgues fosil yakıtları kullanarak kömürün kimyasal enerjisinden elektrik enerjisi üretmeyi başarmıştır (Çavuşoğlu 2010).

1900'lü yıllara geldiğimizde ise sanayiye ve bilimsel araştırmalara olan önemin artmasıyla fosil yakıtların kimyasal enerjisine dönüştürülmesi isteği kömürün oksidasyonunu sağlamış ve 1960 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> uzay hücrelerine benzeyen hidrojen yakıt hücrelerine rastlamak mümkündür. 19220 yıllarda gaz-difüzyon elektrotunun düşük sıcaklıkta gerçekleştiği tepkimeler için platin katalizörü kullanılarak karbon-hidrojen

elektrotlarının silindirik olarak kullanımı sağlanmış bunu sonucunda daha kolay yakıt hücreleri yapılmıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoglu 2002).



Şekil 1.1. İlk yakıt pili (Url-3)

Tüm bu gelişmeler ışığında yakıt pillerinin kullanımı ve araştırılmasının yaygınlaşması beklenirken ikinci dünya savaşının çıkmasıyla birlikte alkali piller içten yanmalı motorların gölgesinde kalmıştır. İlerleyen yıllarda Birleşik Krallıkta F.T. Bacon metal elektrotlu alkali yakıt hücresi sistemi üzerinde çalışmış bu çalışmasının neticesinde geliştirmiş olduğu yöntemle 1968’ de insanların aya uçmasını sağlayan NASA tarafından yakıt pillerinin ilk prototip özelliğine sahip olma özelliğini taşımaktadır. Bu çalışmanın netice kazanmasıyla 1970 lerde K. Kardesch tarafından üretilen hidrojen yakıt pili sayesinde şehir içi ulaşımda kullanılmıştır (Nature 2000). 1970 sonlarında uzay araştırmalarında ilk öncelik olarak geliştirilen alkali yakıt hücresi yerine fosforik asit hücresine ağırlık verilmiş ve araştırmalar bunun üzerine yoğunlaşmıştır (Url-3). 1980’lerde karbonat yakıt pilleri, 1990’larda ise katı oksit pillerine önem verilmiş olsa da yüksek sıcaklıktaki kullanım ömürlerindeki problemler giderilememiştir. 1990 yılları sonrasında ise teknolojik anlamda en önemli gelişme membran yakıt pillerinin kullanımı geliştirilmiş, membranları soğutma ve atık su dolaşım sistemlerinden kaynaklı yüksek maliyet üzerine çalışmalar günümüzde ise hala yapılmaktadır (Baş 2005).

### 1.2.1. Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

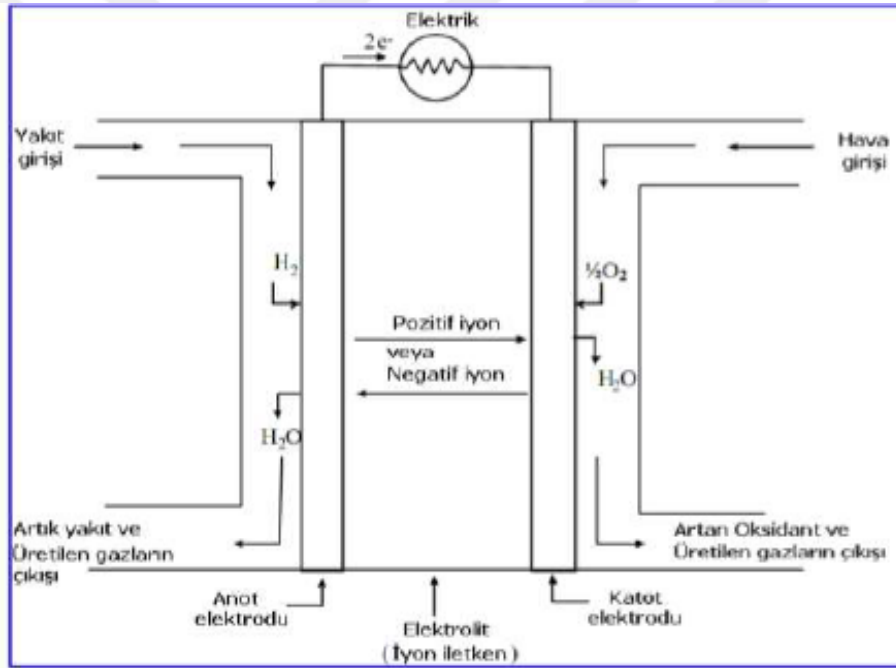
Yakıt hücreleri temiz olması, çevreyi ve çalıştığı ortamı kirletmemesi bunun sonucunda da atık madde oluşturmaması sebebiyle tercih edilir. Yakıt pili, kullanılan yakıtın



enerjisinden yola çıkılarak kimyasal tepkime sonucu doğrudan elektrik enerjisine dönüşür. Elektroliz olayının tam tersi çalışma prensibine sahiptir.

### 1.2.2. Yakıt Pili Özellikleri

- 1.Yüksek verimlilikle çalışır. Termal sistemler için % 35-40 seviyelerinde iken bu oran yakıt pilleri için % 70 dolaylarında elektrik enerjisi üretim potansiyeline sahiptir.
- 2.İstenmeyen ürün yoktur. Su yan üründür.
- 3.Sessiz çalışır. Dayanıklıdır ve güvenilirlidir.
- 4.Karmaşık yapıları yoktur. Gerekli görüldüğü yerlerde kullanılabilir. Her yerde çalışabilir (Yılmaz ve Ünvar vd 2007).



Şekil 1.2. Yakıt pilinin genel yapısı ve çalışma prensibi (Yılmaz ve Ünvar vd 2007)

### 1.2.3. Yakıt Pilleri Çeşitleri

Yakıt pili, kullanılan yakıt ve oksitleyici maddenin hangi oranda birleştiğine, elektrotların ve elektrolitlerin türlerine, sıcaklığa göre farklı türlerde elde edilir. Tüm bu özellikler ve sınıflandırmalar yapıldığında yakıt pilleri altı ana grupta toplanır. Aşağıda tabloda çalışma sıcaklığı ve elektrolitin cinsine göre alkali piller çeşitlendirilmiştir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003).

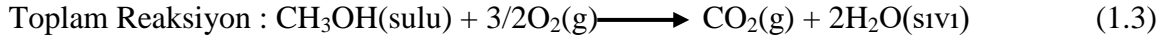
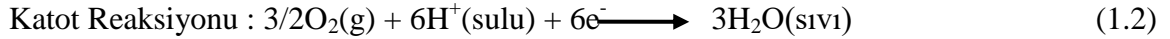
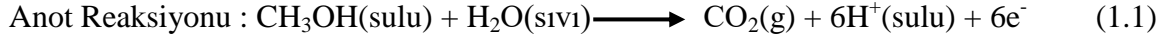
Yapılan bu sınıflandırma da doğrudan metanollü yakıt pilleri (DMYP) diğer yakıt pillerine göre daha çok tercih edilmekte olup, son yıllarda bilimsel araştırmalar yapılmaktadır. Basit yapısı, yüksek verimlilikte olması, ayrıca yakıt olarak metanolün direk olarak kullanılabilmesi ve depolanabilmesi bakımından diğer türlere avantajları vardır (Solmaz 2009).

Tablo 1.1. Çalışma Sıcaklığı ve Elektrolite Göre Sınıflandırma (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003)

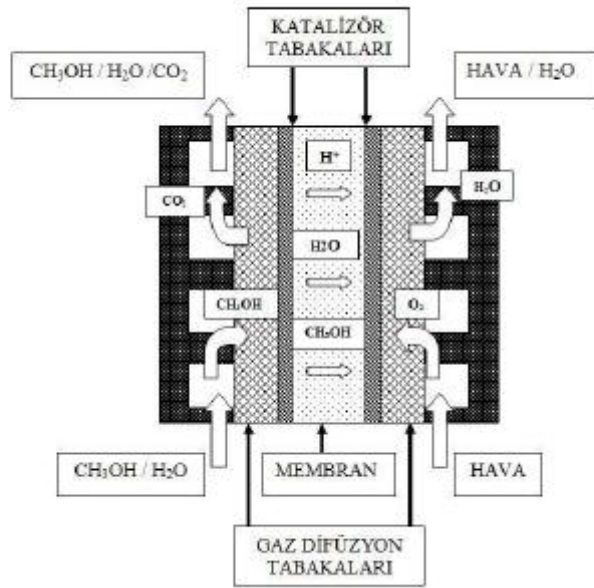
Yakıt Pili Çeşidi	Çözelti	Çalışma Sıcaklığı, °C
Alkali Yakıt Pili (AFC)	KOH	50- 90
Proton Değiştiren Membranlı Yakıt Pili (PEM)	Polimer	0- 125
Doğrudan Metanol Kullanılan Yakıt Pili (DMFC)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , KOH veya Polimer	50- 120
Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)	Orto Fosforik Asit	190- 210
Erimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)	Li/K Karbonat karışımı	630- 650
Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)	Stabilize Zirkonyum	900- 1000

### 1.2.3.1. Doğrudan Metanollü Yakıt Pilleri

Doğrudan metanollü yakıt pil (DMYP) sisteminde herhangi bir reformlayıcıya gerek duyulmadan metanol direk olarak kullanılır. DMYP' de yakıt olarak metanol, oksijen ise oksitleyici olarak kullanılır. Metanol süspansiyon halinde safsızlık içermez, suyla her oranda karışabilir ve bütün organik çözücülerde çözünebilmektedir (Kalafat 2007). Sistemde metanol (CH<sub>3</sub>OH) bir işleme tabi tutulmadan doğrudan beslendiğinden karmaşık bir işleme gerek duyulmaz, hidrojenden daha kolay depolanabilir özelliğe sahiptir. Sıkıştırılmış hidrojene göre birim miktara göre daha yüksek enerjiye sahiptir (Yıldırım 2011). Teorik olarak sistemde gerçekleşmesi beklenen tepkimeler, katotdaki açığa çıkan suyla, sistemdeki metanol-su karışımı anotta elektrokimyasal reaksiyona oluştururlar. Tepkime sonucunda metanol parçalanarak proton, elektron ve karbondioksit meydana gelir (Kıvrak ve Ulaş 2017). Anot da meydana gelen H<sup>+</sup> iyonları katot tarafına geçerek katotdaki oksijenle tepkimesi sonucu su meydana gelir. Anottaki elektronlar dış devre aracılığıyla katot tarafına geçerek gerilim olur buna bağlı olarak da elektrik üretilir (Öztorul 2009). Anot da ve katot da gerçekleşen reaksiyon ve toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.7’de doğrudan metanollü yakıt pilinin şematik olarak çalışma mekanizması ve kısımları gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Doğrudan Metanollü Yakıt Pili (Taymaz ve Benli 2009)

DMYP de kullanılan metanol, hidrojenin yoğunluğu depolanmasındaki kolaylığı düşünüldüğünde büyük avantaja sahiptir. Uygulama ve kullanım alanları göz önünde bulundurulduğunda yakıt pilleri içerisinde en önemli konumdadır. Ayrıca DMYP günümüzde kullanılan Lityum pillerine en iyi seçenek konumundadır. Lityum pilleri gibi tekrar şarj edilmeden daha fazla metanol eklemesiyle sistemin çalışması devam ettirilir. Tüm bunlar avantaj olarak kabul edilse de enerjinin yoğunluk, fiyat ve güvenlik konusundaki dezavantajları henüz giderilmemiştir (Bozay 2014).

### 1.3. Çalışmanın Amacı

İnsanoğlunun enerjiye olan gereksinimi şu an gelecek nesillerde giderek artacak büyük problemlerimizdendir. Bilim adamlarının azalan fosil yakıtlara alternatif olarak geri dönüşümü mümkün olan, temiz, kullanımı ve kullanım alanı kolay ve ekonomik bir enerji türüne arayış içerisinde. Yeni ve alternatif enerji kaynaklarına ilave olarak enerji dönüştürücüleri de günümüzde son derece önemli hale gelmiş ve bu alanda çalışmalar son derece yoğunlaşmıştır. Geleceğin enerji dönüştürücüleri olarak yakıt pilleri ön plana çıkmaktadır. Bunların içerisinde önemli avantajlarından dolayı doğrudan metanollü yakıt pilleri ön plana çıkmıştır. Bu yakıt pillerinin önemli dezavantajları ise yüksek etkinlik gösteren Pt ve Pt grubu metallerin pahalı olması ve bu metallerin reaksiyon ara ürünleri tarafından geri dönüşümsüz bir şekilde zehirlenmeleridir. Bu dezavantajların giderilemesi için yüksek etkinliğe sahi, zehirlenmesi ve zamanla aktivitesini kaybetmeyen ucuz elektrot malzemelerine ihtiyaç vardır.

Literatür verileri bakır metalinin alkali ortamda metanolün yükseltgenmesini için iyi bir elektrot malzemesi adayı olduğunu göstermiştir. Ancak, saf bakırın performansı yeterli değildir. Bu çalışmada amaç, bakırın metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini ve kararlılığını arttırmak için yeni bir yöntem uygulayarak geniş yüzey alanına sahip, nano yapılı yeni bir malzeme hazırlamaktır. Hazırlanacak elektrot, ileri modifikasyon işlemlerinde de kullanılabilir, ucuz ve kolay üretilir yapıda olacaktır.

Bu amaçla, çalışma kapsamında geniş yüzey alanına sahip bakır anokubbel (Cu-NDs) hazırlanarak bazik ortamda metanol elektrooksidasyonuna elektrokatalitik etkileri incelenmiştir. NDs elektrotlar yumuşak litografi-nanokürelitografisi, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal çöktürme tekniklerinin bir arada kullanılması ile hazırlanmıştır. Bu amaçla polidimetilsiloksan kalıp olarak kullanılmıştır. Elektrotlar taramalı elektron mikroskopu, X-ray diffraction ve dönüşümlü voltametri teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elektrokatalizörlerin metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. Referans olarak saf ve parlatılmış Cu elektrotta da aynı deneyler tekrarlanmış ve NDs yapıların etkinliği bu veriler ile kıyaslanmıştır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ojani vd (2011), polimerlerin içerisinde Pt, Ru, Pd gibi değerli metallerin çöktürülmesi saf metaller ile kıyaslandığında daha yüksek yüzey alanı ve parçacıkların çökmesi ihtimalinin daha az olması nedeniyle düşük organik moleküllerin oksidasyonu için elektrokatalitik etkiyi arttırmaktadır. Saf metallerin aksine, deneysel çalışmalar polimer içerisinde gömülmüş metal parçacıkların CO gibi ara ürünlere karşı zehirlendiklerini göstermemiştir. Karbon pastası altlık olarak kullanılmış ve üzerine 2-aminodifenilamin polimerleştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Potansiyostatik yöntem kullanılacak  $\text{CuCl}_2$  asidik çözeltisinden Cu(II) elektrokimyasal olarak polimer içerisine doplanmıştır (Cu/P(2ADPA)/MCPE). CV ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak metal modifiye polimer elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler metanolün elektrooksidasyonunun Cu(III) türlerinin oluşumu ile başladığını ve bu türler ile kataliz edildiğini göstermiştir. Metanol elektrooksidasyonunun oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Yüksek katalitik etki P(2ADPA) modifikasyonu ile yüzey alanının artması ile açıklanmıştır. Çalışmada çöktürülen metal miktarı, tarama hızı, metanol konsantrasyonu gibi parametrelerin metanol oksidasyonuna katalitik etkileri de incelenmiştir.

Telli (2011), grafit elektrot üzerinde değişik kaplama akım yoğunluklarında ve sürelerde Ni kaplamış ve hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini incelemiştir. Ni için belirlenen en iyi koşullarda Ni ve Zn farklı oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan NiZn ikili kaplamaları daha sonra derişik NaOH çözeltisinde belirli bir süre bekletilerek yüzeyindeki daha aktif çinko metali çözülerek uzaklaştırılmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde artırılmıştır. Yüzey alanı artırılmış NiZn üzerine daha sonra çok az miktarlarda Pd, Pt, Ag ve Ru metalleri çöktürülmüştür. Katalizörlerin yüzeyleri SM ve EDX ile incelenmiştir. Elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler ile belirlenmiştir.

Elde ettiği deneysel veriler hazırlanan elektrotların metanol elektrooksidasyonuna elektrokatalitik etkileri grafit yüzeyine kaplanan katalizörün türüne, metal bileşimlerine, kaplamada uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama süresine bağlı olmaktadır. En iyi etkinlik C/NiZn-Pd ve C/NiZn-Pt elektrotlarda elde edilmiştir.

Telli vd (2011), yüzeyi ikili NiZn alaşımı ile kaplanmış (Pt/NiZn) ve daha sonra aktif Zn çözülerek yüzey alanı arttırılmıştır. Geliştirilen elektrotlar alkali çözeltide metanolün elektrooksidasyonunda katalizör anot materyali olarak test edilmiştir. Hazırlanan elektrotlar değişik yüzey analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Elektrotların katalitik etkileri ise elektrokimyasal teknikler ile belirlenmiştir. VBu amaçla değişik tarama hızları ve ve sıcaklıklarda CV ölçümleri yapılmıştır. Metanolün yükseltgendiği belirli potansiyellerde ise EIS ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler, yüzey alanı arttırılmış NiZn kaplamanın metanol oksidasyonunu oldukça katalizlediğini göstermiştir.

Şahin (2012), elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine farklı akımlarda ve sürelerde nikel çinko NiZn kaplamalar hazırlamış ve sonrasında yüzeydeki, daha aktif çinko metali derişik NaOH çözeltisi ile muamele ederek uzaklaştırmıştır. Böylece elektrotun yüzey alanı önemli ölçüde arttırılmıştır. Yüzey alanı arttırılmış elektrot üzerine daha sonra Co metali çöktürülmüştür. Elektrotlar SEM, EDX ve AFM ile karakterize edilmiştir. Ni(Zn)Co elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak alkali ortamda incelemiştir. Elde ettikleri sonuçlara göre Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyon katalitik etkisi kaplama esnasında uygulanan akım yoğunluğuna ve kaplama kalınlığına bağlı olmaktadır. Ni(Zn)Co elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisi NiZn'den daha yüksektir. Uzun süreli elektrokimyasal ölçümler elektrotun zamanla kararlı olduğunu göstermiştir.

Döner (2012), doktora çalışmasında grafit elektrot üzerine NiCdZn, NiCd, Ni ve Cd kaplamalarını elektrokimyasal olarak hazırlamıştır. Katalizörlerin yüzeyleri XPS, SEM, AFM ve EDX teknikleri ile incelemiştir. Hazırladığı elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkilerini KOH çözeltisinde değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak incelemiştir. Çalışmada, kaplamada uygulanan akım yoğunluğu, süresi ve metallerin kimyasal bileşiminin metanol oksidasyonuna etkileri incelenmiş olup bütün bu parametrelerin metanol elektrooksidasyonunun hızına etki ettiğini rapor

etmiştir. NiCdZn kaplanmış elektrotun yüzeyindeki Zn kimyasal olarak yüzeyden çözülmüş ve geniş bir yüzey alanı elde edilmiştir. Bu şekilde geliştirilen elektrot bu reaksiyon için yüksek katalitik etki göstermiştir.

Yan vd (2013), karbon yüzeyinde değişik çaplarda molibden karbid sentezlenmiş (C-MoC) ve üzerine Pd partükülleri çöktürülmüştür. Hazırlanan elektrotlar alkali ortamda etanol elektrooksidasyonu için katalizör olarak kullanılmıştır. Vulkan XC-72 karbon üzerine çöktürülmüş Pd ile kıyaslandığında (Pd/C), Pd çöktürülmüş MoC'nin önemli avantajları olduğu belirlenmiştir. Bunlardan birincisi MoC üzerinde daha küçük çaplı Pd partükülleri oluşmaktadır. İkincisi, MoC ile Pd arasında sinerjistik etki oluşması ile daha iyi katalitik etki elde edilmiştir. Üçüncüsü ise Daha yüksek elektrokimyasal kararlılıktır. Bu özellikler Pd/C-MoC elektrotu yakıt pili katalizörü olarak oldukça kararlı, aktif ve ekonomik yapmaktadır.

Solmaz (2013), karbon keçe üzerine ince bir Ni filmi kapladıktan sonra elde ettiği C/Ni yüzeyine çok az miktarlarda Ir ve NiIr (1:1) çöktürerek katalitik yüzeyli elektrotlar elde etmiştir (C/Ni-NiIr). Elde ettiği elektrotların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisi oda sıcaklığında 1 M KOH çözeltisinde EIS ve CV teknikleri ile incelemiştir. Elde ettiği verilere göre C yüzeyinin ince bir Ni filmi ile kaplanması elektrotun etkinliğini arttırmaktadır. C/Ni yüzeyine çok az miktarda Ir ve NiIr çöktürüldüğünde etkinlik önemli ölçüde artmaktadır. Özellikle NiIr çöktürülmüş elektrotta metallerin sinerjistik etkisi ile reaksiyon hızını önemli ölçüde katalizlenmektedir.

Cao vd (2014), çalışmalarında metanol elektrooksidasyonu için oldukça aktif nano yapılı elektrotlar geliştirmiştir. Bakır modifiye edilmiş oldukça iyi dizilmiş TiO<sub>2</sub> nanotüp dizileri altlık olarak kullanılmış, bunun üzerine Ni nanoyapılar çöktürülmüştür. Ni nano yapılar geniş yüzey alanı oluşturan yuvarlak-çiçek yapıya sahiptir. Ara katman olarak kullanılan Cu iletkenliği arttırmakta ve Ni ile sinerjistik etki oluşturarak elektron transferi hızlandırmaktadır. Diğer Ni elektrotlar ile kıyaslandığında bu elektrot metanol elektrooksidasyonuna karşı oldukça yüksek elektrokatalitik etki göstermektedir. Bu elektrotta oldukça yüksek pik akımı oluşmuş ve pik negatif potansiyele kaymıştır. Pt ve alaşımları AFC için en çok kullanılan malzemeler olmasına karşın CO zehirlenmesi ve yüksek fiyatları pratik kullanımlarını sınırlamaktadır. Son yıllarda Ni ve alaşımları bu

proses için oldukça ilgi çekici olmuştur. Bazik ortamda Ni elektrot üzerinde nikel oksitler ve hidroksitler vardır. Metanol elektrooksidasyon reaksiyonunda düşük değerlikli elektron bandından öncelikle elektron kaybederek Ni(III) oluşturmakta, sonrasında metanol yükseltgenmektedir. Ni(III) ara ürünleri metanol elektrooksidasyonunda oldukça etkin Ni elektrotların hazırlanmasında oldukça önemlidir.

Carugno vd (2014), hidrojen çıkışının olmadığı koşullarda elektrokorozyon veya elektroçöktürme gibi farklı yüzey uygulamaları ile modifiye edilmiş bakırda metanol elektrooksidasyonu çalışmışlardır. Yüzey işlemi uygulanmamış, KCl içerisinde ve  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  içerisinde  $51 \text{ mA cm}^2$  akım 1000 s anodik (elektrokorozyon) ve  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  içerisinde  $-51 \text{ mA cm}^2$  katodik akım 1000 s uygulanarak çöktürme işlemleri yapılmıştır. Yüzey morfolojileri FE-SEM ile incelenmiştir. Farklı uygulama koşulları ve metanol derişiminin etkisi dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak çalışılmıştır. Elde edilen bulgular, uygulanan yöntemlerle yüzeyde oluşturulan mikro veya nano yapıların metanol elektrooksidasyonunu arttırdığını göstermiştir. Artan etkinlik etkin yüzey alanının artması ve/veya elektrokatif moleküllerin veya ara bileşenlerin yüzey konsantrasyonlarının artması ile açıklanmıştır. KCl içerisindeki anodik uygulama ile yüzeyde lokalize çukurlar (çukur korozyonu) oluşmuştur. 1000 s in altında yeterli porozite oluşmazken, 1000 s den fazla anodik veya katodik akım uygulamalarında yüzeyde kararsız ve tekrarlanamayan yüzeyler oluşmuştur. Derişimin arması ile metanol elektrooksidasyon hızı artmıştır. 60 mM'ın üzerinde ise bütün aktif merkezlerdeki metanol adsorpsiyonu doygunluğa ulaştığından sabit kalmıştır. Metanol elektrooksidasyonu katalizi Cu(III) iyonları tarafından katalizlendiği deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Oksidasyon potansiyeli tarama hızı ile değişmemiştir. Buna karşın akım tarama hızı ile artmıştır.

Poochai (2015), çalışmalarında karbon kağıdı üzerinde dönüşümlü voltametri ile PtCu çekirdek-kabuk ikili elektrokatalizörleri çöktürmüş, asidik ortamda Cu seçimli olarak çözmüş, hazırladıkları elektrotları karakterize ederekve metanol elektrooksidasyonuna karşı aktivitelerini incelemişlerdir. XPS ve ICP-AES ölçümleri Pt-Cu ikili alaşımının kabuğunun Pt, çekirdeğinin Cu ile zenginleşmiş olduğunu göstermiştir. XANES ölçümleri Pt ve Cu'nun sırası ile sıfır ve 1 yükseltme basamaklarında olduğunu, dolayısı ile Pt ve  $\text{Cu}_2\text{O}$  oluşumlarını göstermiştir. SEM ve TEM ölçümleri Pt/CP'nin kübik,  $\text{Pt}_x\text{Cu}_{(100-x)}$



$x$ /CP'nin ise Cu içeriğine bağlı olarak birkaç yüz nanometre çaplı çökeltilelerle küresel yapıda olduğunu göstermiştir. CV, CA ve EIS ölçümleri Pt<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>/CP'nin spesifik akım, akı yoğunluğu, zehirlenmeye karşı tolerans ve kararlılık açısından en iyi performansa sahip olduğunu göstermiştir. Kısa yakıt ikmali ve sıvı yakıtın kolay taşınması nedeni ile klasik bataryalara en iyi alternatiflerden biridir. Pt metanol elektrokoksasyonu reaksiyonu için DMFCs anot katalizörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, anotta Pt katalizörünün kullanımı, CO<sub>ads</sub> ile kolay zehirlenmesi nedeni ile ticari DMFCs'lerde pratikte kullanılamaz. CO<sub>ads</sub>'ın Pt yüzeyine güçlü bir şekilde tutunması metanolün adsorpsiyonunu ve yükseltgenmesini bloke etmekte, katalitik aktiviteyi düşürmekte ve DMFCs performansını düşürmektedir.

Hosseini vd (2016), küresel iki metalli Pd-Cu çöktürülmüş elektrokimyasal olarak poli(o-anisind) (POA) modifiye edilmiş karbon pastası (pCPE) elektrotta 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde formaldehit elektrokoksasyonu çalışılmıştır. pCPE üzerinde oldukça gözenekli bir şekilde hazırlanmış POA filmler Pd-Cu çöktürmek için altlık olarak kullanılmıştır. İkili alaşım Pd(II) ve Cu<sup>0</sup> partiküllerinin kendiliğinden yer değiştirme reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Pd-Cu NPs SEM, EDX ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize edilmiştir. Elde edilen bulgular modifiye elektrotun formaldehit elektrokoksasyonuna karşı katalitik etki yaptığını göstermiştir. Artan etkinlik Pd ve Cu arasındaki olası sinerjistik etki ve elektrotun yapısı ile açıklanmıştır. Pd'nin elektronik yapısının Cu ile değiştirilmesi ile formaldehit oksidasyonunu artmakta, adsorplanmış CO'nun yüzeyden uzaklaştırılması kolaylaşmaktadır. Ayrıca bol miktarda elektrona sahip POA N-H üzerinden Pd-Cu ile etkileşmekte ve elektronik etki oluşturmaktadır. POA NPs yüzeyindeki elektron dağılımına da katkı yapmaktadır. Pd'nin maliyetini azaltmak ve katalitik etkisini daha da arttırmak için CO zehirlenmesine karşı daha dirençli olduğundan, rezervleri daha fazla olduğundan, dah düşük maliyetli olduklarından daha ucuz anot hazırlamak için Pd'nin ikili alaşımları son derece ilgi çekicidir. Bunların arasında Pd-Cu ikili metal katalizörü, zehirlenmeye karşı yüksek kararlılığı ve bakırın rezervlerinin fazla olmasından dolayı en umut verici olanlarındandır.

Lee vd (2017), tohumlama yöntemi ile düşük miktarda Pt içeren Cu-zengin@Cu<sub>3</sub>Pt çekirdek kabuk nanoyapılar hazırlanmış ve metanol elektrokoksasyonu ile oksijen indirgenme reaksiyonuna katalitik etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon ölçümleri

nanoyapının (1 1 1) yapısının baskın olduğu yapıda olduğunu göstermiştir. Cu-zengin fazın çekirdek, Cu<sub>3</sub>Pt alaşımın ise kabuk olduğu belirlenmiştir. Poroz Cu-zengin@Cu<sub>3</sub>Pt katalizörün metanol elektrokoksidasyonu ve oksijen indirgenme reaksiyonu için mükemmel performans gösterdiği belirlenmiştir. Cu-zengin@Cu<sub>3</sub>Pt katalizörün katalitik etkisi ve kararlılığı P ile kıyaslanmıştır. Bu elektrotun hem katalitik etkisinin arttığı hem de zamanla oldukça kararlı olduğu rapor edilmiştir. Yüksek katalitik etki ve zamanla kararlılık çekirdek-kabuk nanoyapılı Cu-zengin@Cu<sub>3</sub>Pt yapısı ve çok az miktarda Pt çöktürülmesi ve yüzey alanının artması ile açıklanmıştır.

Zhang vd (2017), Pd'nin katalitik aktivitesi ve zamanla kararlılığını arttırmak amacı ile bakır fosfit/indirgenmiş grafen oksit (Cu<sub>3</sub>P/RGO) üzerine PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> indirgemişlerdir. Ticari Pd/C ve Pd/RGO ile kıyaslandığında, Pd/Cu<sub>3</sub>P/RGO alkali ortamda alkol oksidasyonuna oldukça yüksek katalitik etki ve zamanla yüksek kararlılık göstermiştir. Pd/Cu<sub>3</sub>P/RGO'nun artan katalitik etkisi Cu<sub>3</sub>P/RGO ile Pd arasındaki etkileşimlerden dolayı artan yüksek elektrokatalitik aktif yüzey alanı ile açıklanmıştır. Yüksek katalitik etki Cu<sub>3</sub>P/RGO ile Pd arasındaki sinerjistik etkiden de kaynaklanmaktadır. Yakıt pilleri herhangi bir mekanik dönüşüm gerektirmeksizin kimyasal enerjiyi elektrığe dönüştüren cihazlardır. Destek malzemeleri elektrokatalizörlerin katalitik aktivitelerine etki etmektedir. Yapılan çalışmalarda, geniş yüzey alanı, eşsiz elektronik özellikleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılığından dolayı yüksek elektrokatalitik etki elde etmek amacı ile grafen yüzeyine değerli metaller yaygın bir şekilde çöktürülmektedir.

Mao vd (2018), Ni-Cu nanopartikülleri elektrokimyasal olarak TiN üzetine çöktürülmüş ve hazırlana elektrotlar doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılmıştır. Yüzeyde oluşan Ni-Cu yapılar FE-SEM ve AFM ile incelenmiştir. Bu yapılar dönüşümlü voltametri tekniği ile ayrıca incelenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular Ni-Cu/TiN elektrotun Cu/TiN, Ni/TiN, NiMn/TiN ve NiCo/TiN elektrotlar ile kıyaslandığında metanol elektrokoksidasyonunu daha iyi katalizlediği belirlenmiştir. Ni-Cu/Ti elektrotun mtanol elektrokoksidasyon kararlılığı Ni-Cu/camsı karbon elektrottan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ni-Cu/Ti daha ucuz ve yüksek performanslı yakıt pillerinin üretiminde kullanılabileceği önerilmiştir SEM ve AFM ölçümleri TiNi üzerine Ni-Cu çöktürülmesi ile yüzey pürüzlüğünün arttığını göstermiştir. NiCu/TiNi elektrot en yüksek pik akım yoğunluğu ve düşük metanol oksidasyonu başlama (onset) potansiyeline sahiptir. Değişik

oranlarda Ni:Cu çöktürülmüş, karakterize edilmiş ve CV ile metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. En yüksek etkinlik 5,6:1 oranında NiCu elektrotta elde edilmiştir. En uygun metal oranında değişik miktarlarda NiCu çöktürülerek metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. En iyi etkinlik  $400 \text{ mC cm}^{-2}$  yük ile NiCu çöktürülmüş elektrotta elde edilmiştir. En iyi elektrotun katalitik etkisi 1M KOH+1M CH<sub>3</sub>OH içerisinde 0,7 V potansiyel uygulanarak amperometrik teknik ile 3600 s boyunca incelenmiştir. Elde edilen buldular Ni-Cu/GCE ile kıyaslanmıştır. 3600 s sonunda NiCu/TiNi'un akım yoğunluğu Cu/GCE elektrotta göre 1,57 kat daha yüksektir.

Chen vd (2018), yüksek katalitik etkisi bu malzemenin yüzeyinde çok fazla aktif merkezlerin olması ile açıklanmıştır. Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek enerji dönüşüm etkinliği, kolay taşınması ve düşük kirlilik emisyonu nedeniyle DMFC on yıllardır esnek elektronik cihazlarda umut verici enerji dönüştürücüleri olarak kullanılmaktadır. Metanol oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizlemek için mükemmel katalizörlerin seçilmesi daha önemlidir. Pt bu amaçla etkin bir metal ve umut verici bir katalizördür. Ancak pahalı olması pratik uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır. Bu eksikliğini giderilmesi için Cu, Ni, Cr gibi metallerle alaşım haline getirilerek miktarı düşürülmekte ve katalitik etkisi arttırılmaktadır. Bu çalışmada, seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde CuTi ve CuTiNi şeritlerin alaşım haline getirilerek bir birine bağlantılı üç boyutlu nanogözenekli bakırlar hazırlanmıştır. CuTi içerisinde çok az miktarda Ni ilavesi ile yüzey alanı artmakta ve mikro yapısı önemli ölçüde değişmektedir. Hazırlanan NPC yapıların alkali ortamda metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri incelenmiştir. Cu<sub>66</sub>Ti<sub>3</sub>ONi<sub>4</sub> elektrot methanol oksidasyonuna en yüksek katalitik etki göstermiştir. İleri ve geri yönlü pik akımlarının oranı NPC-70'de daha yüksek olup bu elektrotun CO zehirlenmesine karşı daha dayanıklı olduğunu göstermiştir. Metanol derişiminin artması ile oksidasyon piki daha pozitif potansiyellere kaymıştır. Be değişim adsorplanan methanol moleküllerinin yüksek potansiyelerde yükseltgendiğini göstermektedir.

Yan vd (2018), CuPd nano teller hazırlamış ve karakterize edilmişlerdir. Bakırın Pd ile alaşım haline getirilmesi hem pahalı Pd metalinin elektrot yapımında miktarını azaltmakta hem de katalitik performansını arttırmaktadır. Pd<sub>43</sub>Cu<sub>57</sub> oranında hazırlanmış

alaşım, alkali ortamda etilen glikolün elektrooksidasyonunu oldukça katalizlemekte ve zamanla kararlılık göstermektedir. Pt grubu metaller yakıt pillerinde en yaygın çalışılan elektrotlardır. Ancak, bunların dezavantajları, kısmen düşük aktiviteleri, yüksek fiyatları ve zayıf kararlılıklarıdır. Bu dezavantajları gidermek için iki strateji genel olarak uygulanmaktadır. Bunlardan bir tanesi diğer geçiş metalleri ile alaşım haline getirilerek daha düşük miktarlarda kullanılmasıdır. Diğer önemli bir strateji ise elektrotun yüzey yapısını değiştirerek gerçek yüzey alanının arttırılmasıdır.



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

**Kimyasallar:** NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, KNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, polidimetilsiloksan (PDMS)

**Elektrolit:** Kaplama banyolarının bileşimi aşağıda verilmiştir. Metanol elektrooksidasyon deneyleri 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde çalışılmıştır.

**Çalışma Elektrotu:** PVD ile kaplanmış Cu filminin sağlamlaştırılması için Ni kaplamada Ni anot olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümlerde ise Cu-NDs ve Cu elektrotlar çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Cu-NDs elektrotların hazırlanması sonraki bölümlerde detaylı olarak açıklanmıştır.

**Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl, 3 M KCl):** Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmıştır.

**Karşı Elektrot (Platin):** Elektrokimyasal ölçümlerde toplam 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip levha şeklindeki Pt karşı elektrot olarak kullanılmıştır. Bir ucu Cu çubuğa başlandıktan sonra sadece Pt levha kısmı dışarıda kalacak şekilde cam boru içinde poliester ile kaplanarak hazırlanmıştır.

**Sülfat lateks nanoparçacıklar:** PDMS üzerinde istenilen boyutta nanoçukurlar oluşturmak için kullanılmıştır.

**PDMS:** Metal nanokubbelerin hazırlanması için kalıp olarak kullanılmıştır.

**Nikel Kaplama Banyosu:** Kimyasal bileşimi %30 NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, %1,0 NiCl<sub>2</sub>, %1,25 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (pH=5,6-6,2) olan Ni kaplama banyosu PDMS üzerinde PVD ile çöktürülmüş Cu filminin kalınlaştırılarak mekanik dayanımını arttırmak için kullanılmıştır.

**Etanol (teknik):** Elektrotlar ve kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

**Metanol:** Elektrooksidasyon deneylerinde kullanılmıştır.

**HNO<sub>3</sub>:** Karşı elektrot olarak kullanılan platin ve nikel elektrotu temizlemek amacı hacimsel olarak 1:1(v/v) oranında (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O) seyreltilmiş asit çözeltisi kullanılmıştır.

**Destile Su:** Elektrotların ve kullanılan malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

**Ultra Saf Su:** Referans elektrotunun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

**Azot Tüpü ve Gazı (N<sub>2</sub>):** Elektrotların oksitlememesi için kurutulmasında kullanılmıştır.

**Su banyosu (Nüve NB-20 ):** Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

**Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic):** Ni banyosu hazırlamak için tuzların daha iyi ve hızlı çözünmesi, elektrotların yüzeyindeki kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

**İletim derleme düzeneği (PI):** Latex parçacıkların cam yüzeyinde homojen dizilmesinde kullanılmıştır.

**Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E):** Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

**Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510):** Latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurlar ve bu çukurlarda oluşturulan Cu nanokubbelerin yüzey analizlerinde kullanılmıştır.

**Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100):** Latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurlar ve bu çukurlarda oluşturulan Ni nanokubbelerin yüzey analizlerinde kullanılmıştır.

**Doğru Akım Kaynağı:** İki elektrot tekniği ile metal kaplama işleminde kullanılmıştır.

**Avometre:** Kaplama sırasında sistemden geçen akımın daha hassas okunması için Doğru Akım Kaynağı ile birlikte kullanılmıştır.

**Manyetik Karıştırıcı:** Çözeltileri karıştırmak ve kaplama esnasında biriken gaz kabarcıklarını uzaklaştırmak için kullanılmıştır.

**Terazi (Denver Instrument S1-234):** Kimyasalların hassas bir şekilde tartılması için kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

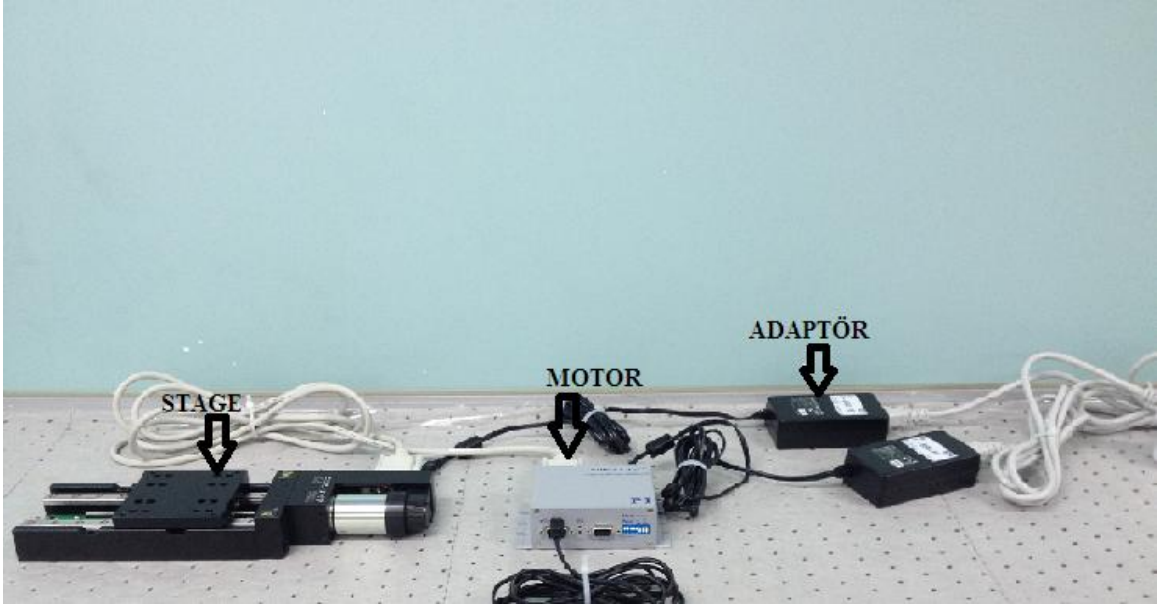
Çalışmada Kahraman vd (2017) kullandığı yöntem aşağıdaki basamaklar ile uygulanmıştır.

i) *Lateks parçacıkların cam slayt üzerine dizilimi:* 1000 nm boyutundaki lateks parçacıklarının cam lam üzerinde iletim derleme yöntemi ile homojen, sıkı ve düzenli bir

şekilde düzenlenmiştir. Bu amaçla Şekil 3.1’de verilen bilgisayar kontrollü iletim derleme (convective-assembly) düzeneği kullanılmıştır.



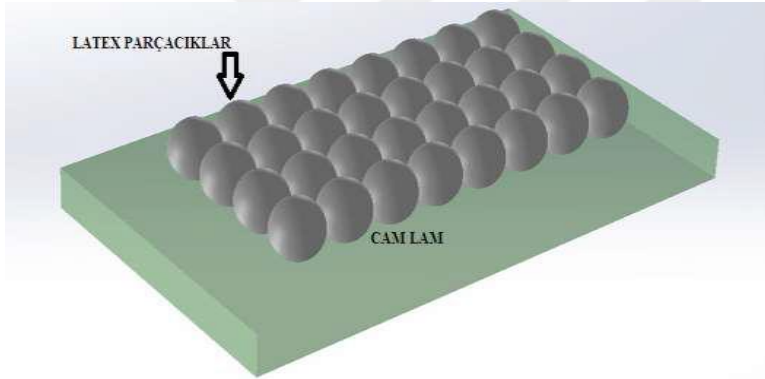
Şekil 3.1. Deney düzeneğine cam slaytların konulması ve cam slaytlar arası açının ayarlanması (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)



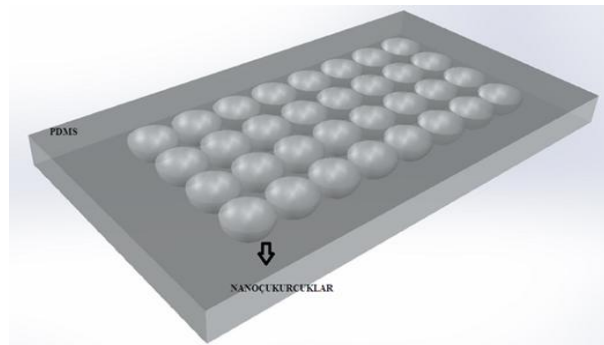
Şekil 3.2. İletim derleme düzeneği ekipmanları (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)

Sıcaklık, nem, cam slaytın hidrofiliği ve temizliği parçacık dağılım kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle bu iki parametre sıcaklık ve nem ölçer ile aynı labortuvar koşullarında kontrol edilmiştir. Ortamın gereğinden fazla sıcak olması latex parçacıkların erken kurummasına sebep olurken, ortamın gereğinden fazla nemli olması

latex parçacıkların geç kurumasına sebep olur (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017; Taşçı, 2017). Cam slaytlar kromik asit ve saf su ile yıkanarak iyice temizlenmiştir. Lateks parçacıklarının diziliminde parçacık hacmi, derişimi ve stage hızı sırası ile 40  $\mu\text{L}$ , 0,8 % and 1  $\mu\text{m/s}$  olarak tutulmuştur. Hazırlanan lateks çözeltisi mikropiper yardım ile cam slayt üzerine dikkatli bir şekilde dökülmüştür. Parçacık dağılımı bilgisayar kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için düzeneğin üstüne cam slayt yapıştırılmış ve bir spor yardımıyla 23°'lik açıyla diğer bir cam slayt tutturulmuştur. İletim derleme düzeneğinin ekipmanları Şekil 3.2'de verilmiştir. Düzenek motor tarafından belirli bir hızda (yukarıda verilen) kontrol edilerek parçacıkların yüzeyde dizilimi gerçekleştirilmiştir. Lateks dökülmüş cam slaytın tutturulduğu hareketli düzenek belirli bir hızda gider iken spora tutturulmuş hareketsiz cam slayt yardımıyla en arkada kalan kısımdan zamanla kuruyarak lateks parçacıklar yüzeye paketlenmektedir. Paketleme ile ilgili detaylar literatürde verilmiştir (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017).



Şekil 3.3. İletim derleme yöntemiyle latex parçacıkların cam lam yüzeye biriktirilmesi (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)



Şekil 3.4. PDMS kalıp üzerinde oluşturulmuş nanoçukurlar (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017)



ii) *PDMS kalıp üzerinde nanoçukurcukların oluşturulması:* Cam slayt üzerine dizilmiş lateks parçacıklar üzerine %10 oranında başlatıcı konularak homojen olacak şekilde karıştırılmış PDMS dökülmüş ve 70°C’de 1 saat polimerleştirilmiştir. Daha sonra PDMS kalıp cam yüzeyden dikkatli bir şekilde sökülüş ve kalan kirlilikler kloroform ile yıkanarak homojen dağılımlı ve eşit boyutlarda nanoçukurlar oluşturulmuştur (Şekil 3.4).

iii) *PVD ile Nanoçukurların Cu ile doldurulması:* Saf Cu target kullanılarak yaklaşık 100 nm kalınlığında olacak şekilde PVD tekniği ile çukurlar Cu metali ile doldurulmuştur.

iv) *Nanokubbelerin Ni filmi ile kalınlaştırılarak mekanik Cu-ND elektrotların hazırlanması:* pratik uygulamalarda elektrotların mekanik olarak ta yeterli dayanıklılığa sahip olması gerekmektedir. Ancak, PVD tekniği ile Cu filmin yeteri kadar kalınlaştırılması hem ekonomik değil hem de mümkün değildir. Bu nedenle PVD ile ince bir Cu filmi kaplanmış PDMS kalıplar (nanokubbelerin olmadığı arka taraf, Cu kubbelere PDMS nanoçukurların içerisindeken Cu-PDMS üzerine) bileşimi Metod kısmında verilen Ni kaplama banyosunda elektrokimyasal olarak yeterli kalınlıkta oluncaya kadar yaklaşık (4 µm) nikel ile kalınlaştırılmıştır. Bu amaçla elektroliz sisteminde PDMS katot ve Ni levha anot olarak kullanılmıştır. Katot yüzeyinde aşırı gaz çıkışını engellemek ve metal filmin PDMS üzerinden sökülmesini önlemek için başlangıçta 5 mA akım 1800 s uygulanmış film biraz daha sağlamlaştırıldıktan sonra akım sabit 25 mA’ye artırılarak 2 saat daha uygulanmıştır. Böylece PVD ile ince kaplanan ve Cu nanokubbeler içeren metal filminin arka yüzeyi elektrokimyasal olarak kalınlaştırılarak levha haline getirilmiştir. Bu şekilde ayrıca metal film PDMS üzerinden daha kolay bir şekilde sökülebilmştir. Sökülen metal filmin yüzeyinde (nanoçukurlarda) oluşan Cu kubbelere bol su ve arkasından etanol ile yıkanarak temizlenmiş ve azot gazı ile kurutulmuştur. Nanokubbelerden oluşan levha kullanılıncaya kadar desikatörde muhafaza edilmiştir. Levha şeklinde hazırlanmış metal kubbelere olduğu bölgelerden makas ile 2mmx10mm boyutunda kesilmiş ve bir ucu pens ile tutturulmuştur. 2mmx2mm dışındaki bölge silikon ile kapatılarak çalışma elektrotu hazırlanmıştır (Kahraman vd 2017; Yüksel 2017; Taşçı, 2017).

### 3.2.2. Elektrot Yüzeylerinin Karakterizasyonu

Cam slayt üzerine biriktirilmiş 3D latex parçacıklar, PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurlar ve üç boyutlu Cu-NDs yapıların yüzeyleri SEM ve AFM ile incelenmiştir. Elektrotlar ayrıca elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniği ile de karakterize edilmiştir. Bu amaçla Cu-NDs ve karşılaştırma amacı ile Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de oksijen ve hidrojen gaz oluşum potansiyelleri aralığında 100 mV/s tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları elde edilerek kıyaslanmıştır.

### 3.2.3. Elektrokimyasal Ölçümler

Hazırlanan Cu-nanokubbelerin metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkileri 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniği kullanılarak 25°C'de yapılacaktır. Bu amaçla, Cu-nanokubbe elektrotlar anot, Pt katot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. Nanokubbelerin katalitik etkileri aşağıdaki yöntemler ile belirlenmiştir.

#### 3.2.3.1. Dönüşümlü Voltametri

1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 25°C'de oksijen ve hidrojen gazı çıkış potansiyelleri aralığında değişik tarama hızlarında dönüşümlü voltammogramlar elde edilmiştir. Elde edilen bulgular saf Cu verileri ile kıyaslanarak nano yapıların performansı değerlendirilmiştir.

#### 3.2.3.2. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 25°C'de elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan metanolün yükseltgendiği potansiyelde 100 kHz'den başlanarak 5 mV genlik ile Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerden metanol oksidasyonuna karşılık gelen direnler belirlenmiş ve reaksiyon hızları karşılaştırılmıştır.

### 3.2.3.3. Kronoamperimetri

1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 25°C’de metanolün yükseltgendiği belirli bir potansiyel sisteme uygulanmış ve elektroiz sisteminden geçen akım zamanla takip edilmiştir. Karşılaştırmak amacı ile saf bakır ile de aynı deney tekrarlanmış ve nanoyapıların zamanla kararlılıkları belirlenmiştir. Bu ölçümler ile nanoyapıların metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisinin zamanla nasıl değiştiği belirlenmiştir.



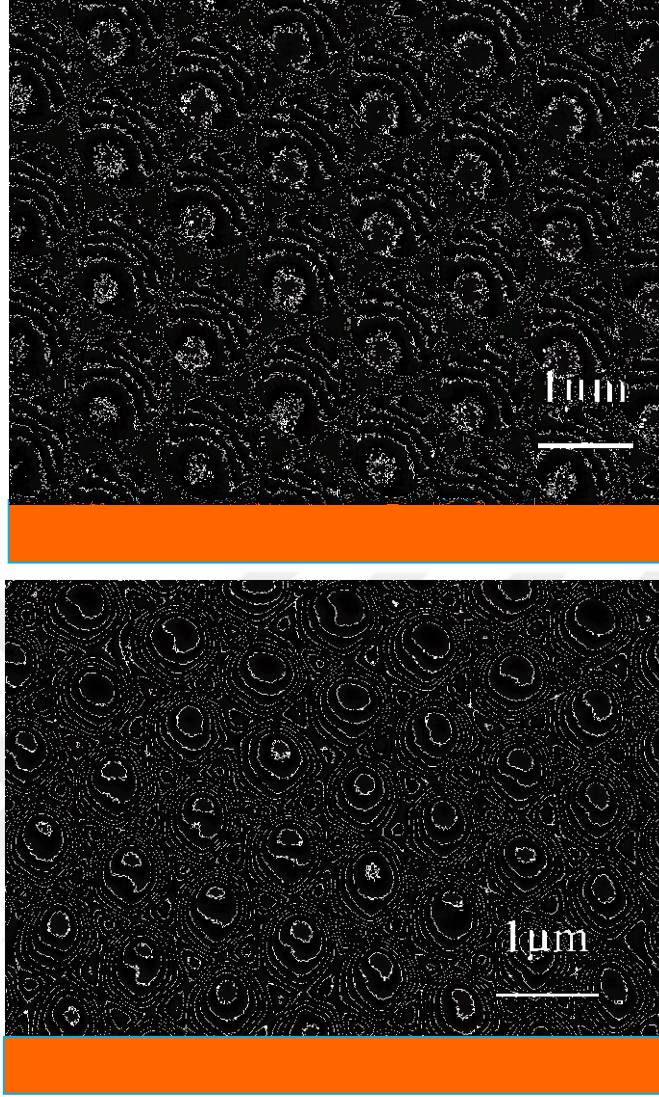
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Üç Boyutlu Nano Bakır Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Üç boyutlu nano yapılar Kahraman vd (2017) tarafından önerilen yöntemin modifiye edilmesi ile hazırlanmıştır. Malzemelerin hazırlanması Bölüm 3.2.1’de detaylı olarak verilmiş olup aşağıda şema halinde özetlenmiştir.

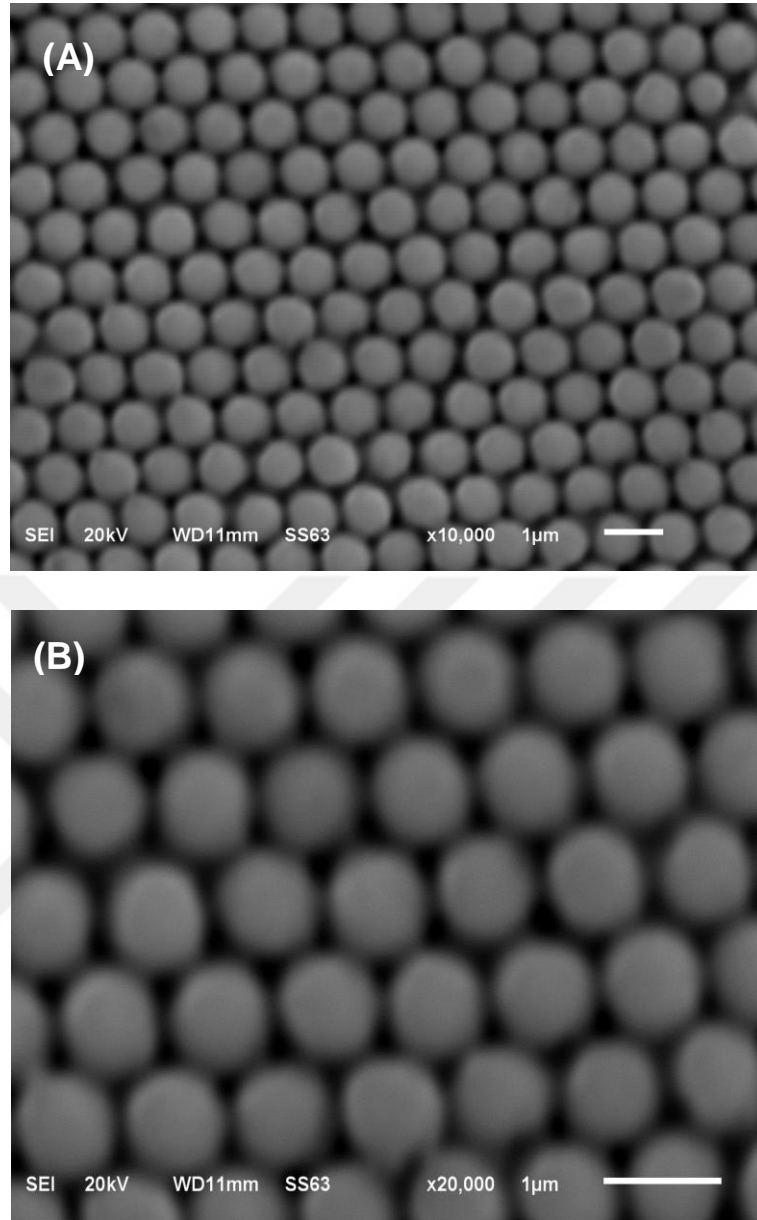


Şekil 4.1. 3D Cu-NDs hazırlanma basamakları (Kahraman vd 2017; Yüksel vd 2017; Taşçı 2017)



Şekil 4.2. Cam slayt üzerine biriktirilmiş 1000 nm boyutlu latex partiküller (A), PDMS üzerinde oluşturulmuş nano çukurların (B) (Yüksel vd 2017; Kahraman vd 2017) SEM görüntüleri

PI tekniği ile cam slayt üzerinde biriktirilmiş latex nanopartiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.2 A’den da açık bir şekilde görülebileceği gibi 1000 nm çapındaki latex partiküller cam slayt üzerinde son derece düzenli, tek tabaka şeklinde ve sıkı bir şekilde biriktirilmiştir (Yüksel vd, 2017; Kahraman vd, 2017). Bu yapılar, tekrarlanabilir büyüklük ve çağlarda nano malzemelerin üretimi için kalıp olarak kullanıma son derece uygundur. Partiküllerin tek tabakalı olarak dizilmeleri bu amaçla nanoçukur oluşturmaya da son derece elverişlidir (Kahraman vd 2017; Yüksel vd 2017).



Şekil 4.3. 3D Cu-NDs yapıların 10 000x (A) ve 20 000x (B) büyütmelemlerde alınmış SEM görüntüleri

Şekil 4.2 A'da görüntüleri verilen tek tabakalı olarak biriktirilmiş latex partiküller üzerine daha sonra PDMS dökülmüş ve 1 saat boyunca 70°C'de etüvde bekletilerek elastik bir polimer oluşturulmuştur. PDMS polimer yüzeyden dikkatli bir şekilde çözülmüş ve yüzeyindeki latex partiküller karbon tetraklorür içerisinde iyice yıkanmıştır. Bu şekilde oluşturulmuş nanoçukurların SEM görüntüleri Şekil 4.2B'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. SEM görüntülerinden de örülebileceği gibi Latex partiküllerinin çözüldüğü yerlerde oldukça homojen dağılımlı ve son derece düzenli ve neredeyse çapları bir birine eşit nano çukurlar oluşmuştur (Şekil 4.2B). Hazırlanan PDMS kalıp esnek ve dayanıklı

olduğu görülmüştür. Dolayısı ile bu yapı homojen dağılımlı nano metal yapıların hazırlanması için iyi bir kalıp malzemesi olarak kullanılabilir (Kahraman vd 2017; Yüksel vd. 2017).

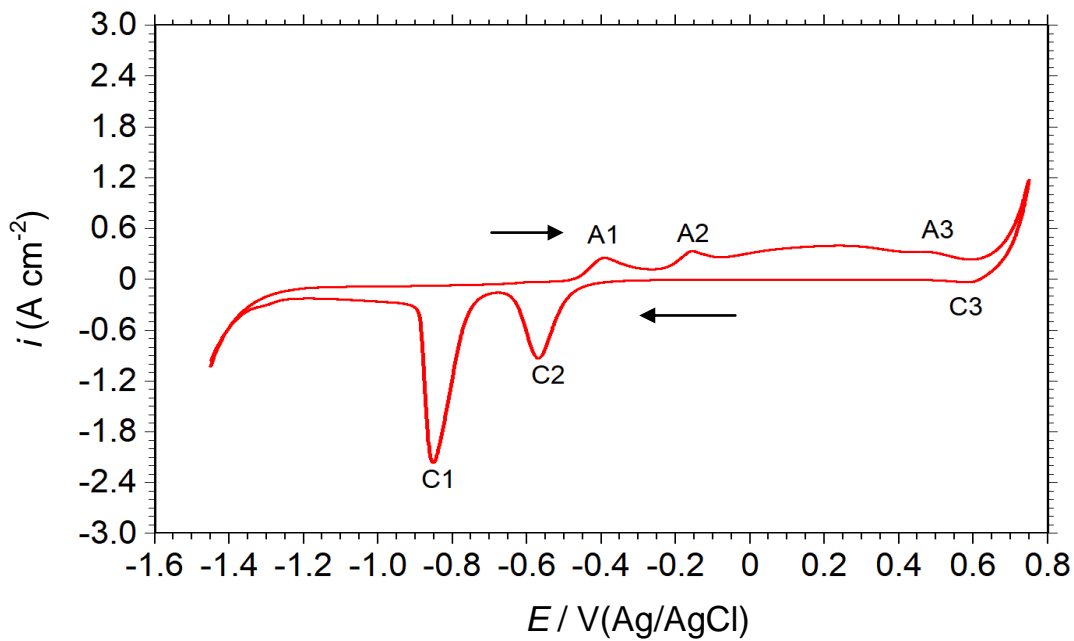
Yukarıda verilen prosedürün son aşamasında ise PDMS yüzeyinde hazırlanan nanoçukurcuklar PVD yöntemi ile Cu metali ile doldurulmuştur. Ancak, çukurlara doldurulan Cu filminin kalınlığı nm boyutta çok ince ve dayanıksız olduğundan, PDMS yüzeyinden kolaylıkla sıyrılarak sökülebilmesi ve elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi için yüksek mekanik dayanıma sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle, çukurları PVD ile doldurulmuş PDMS-Cu katot olarak kullanılmış ve Ni kaplama banyosunda detayları Bölüm 3.2.1’de verilen yöntemle elektrokimyasal olarak Ni ile kalınlaştırılmıştır (Kahraman vd 2017; Yüksel vd. 2017). Mekanik dayanımı artırılmış Cu-Ni filmi PDMS kalıptan dikkatli bir şekilde sökülerek metal yüzey iyice yıkanmış ve kurutulmuştur. Hazırlanan metal nano yapıların yüzey görüntüleri Şekil 4.3’te verilmiştir. Şekil 4.3’te verilen SEM görüntülerinden de açık bir şekilde görülebileceği gibi aynı boyutlardaki Cu nanokubbeler yüzeyde oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır. Nano latex partiküller ve nano çukurlarda olduğu gibi metal nano kubbelerde de yüzeyin herhangi bir yerinde birikme veya çok tabakalı bir yapı oluşmamıştır.

Metanol elektrooksidasyonu bir yüzey kataliz işlemidir. Bu nedenle, yüzey yapısı reaksiyon hızını önemli ölçüde etkileyecektir. Gerçek yüzey alanının artması reaksiyonun gerçekleşeceği aktif merkez sayısını da arttıracığından bu çalışmada uygulanan yöntem ile hazırlanan nano yapıların bu amaç için oldukça uygun yapılar olabileceği söylenebilir. SEM görüntülerinden de açık bir şekilde gösterildiği gibi oluşturulan nano kubbeler arasındaki boşluklar iyon veya gaz difüzyonu için son derece uygun olup bu iyon veya gazların aktif merkezlerde birikerek sistemde ilave difüzyon direnci oluşturmalarını önleyecektir. Dolayısı ile oluşturulan 3D Cu-NDs yapılar metanol elektrooksidasyonu reaksiyonu için son derece uygun yapıda olduğu söylenebilir.

Uygulanan yöntem son derece basit, tekrarlanabilir ve nanoyapıların çapları istenilen boyuta ayarlanmasına imkan vereceğinden pratik uygulamalar için kolaylıkla kullanılabilir. Ayrıca, yöntem ve hazırlanan metal ucuz olduğundan sistemin

maliyetini de düşürecektir. İnce levha şeklinde hazırlanabileceğinden yakıt pilinin ağırlığı da azalmış olacaktır.

Hazırlanan naoyapıların elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniği ile 0,1 M KOH çözeltisinde 298 K'de yapılmıştır. Cu elektrotun 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltmogramı Şekil 4.4'te verilmiştir. Elde edilen eğri incelendiğinde, pozitif potansiyellere doğru yapılan taramada -0,391 V, -0,155 V ve +0,460 V'ta sırası ile A1, A2 ve A3 olarak isimlendirilmiş üç adet anodik pikin oluştuğu görülmektedir. A1 piki Cu/Cu<sup>+</sup> dönüşümüne karşılık gelmektedir (Burke ve Collins, 1999). Bakırın sulu ortamdaki termodinamik verilerinden, anodik polarizasyon sırasında nötral ve alkali çözeltilerde Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, HCuO<sup>2-</sup>, ve CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup> gibi çözünebilir bakır kompleksleri oluşabilir. Bu ürünlerin türü ve miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişir (Burke ve Collins 1999). 0,1 M KOH çözeltisinde CuOH, Cu<sub>2</sub>O'ya dönüşmektedir (Hasanzadeh vd 2008).

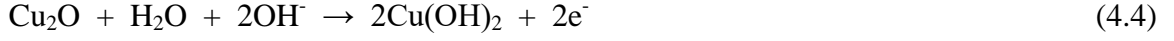


Şekil 4.4. Cu elektrotun 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ( $v$ : 50 mVs<sup>-1</sup>)





A2 piki  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  dönüşümüne karşılık gelmektedir (Heli vd 2004; Hasanzadeh vd 2008).



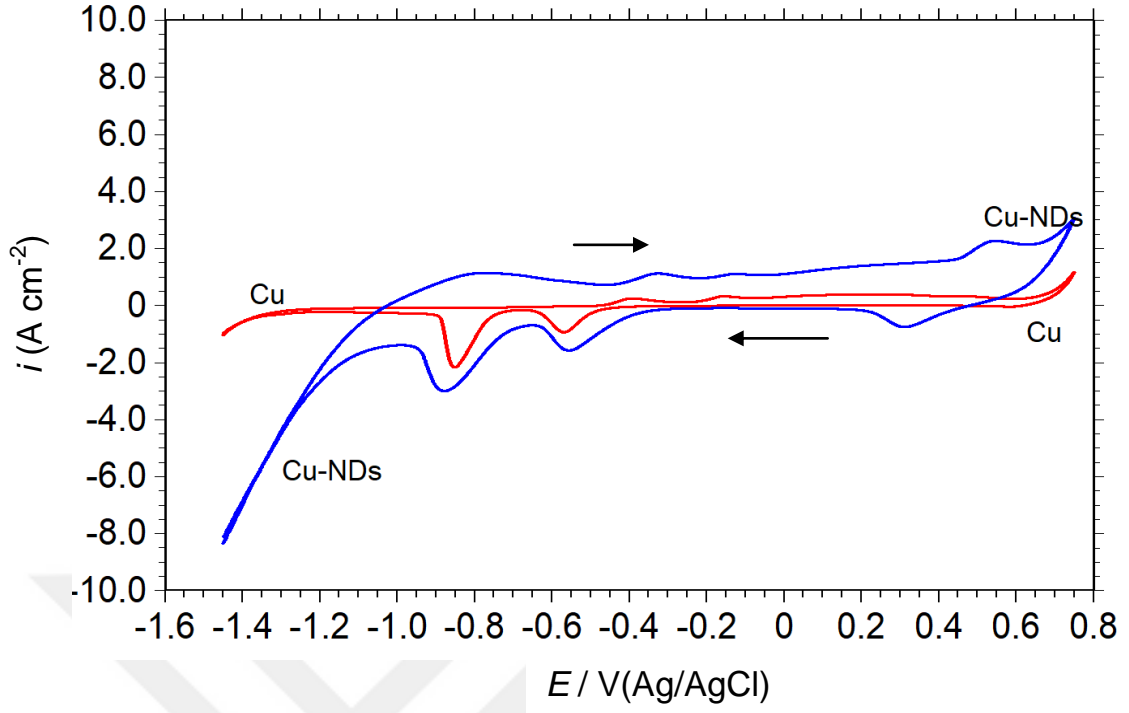
A3 piki ise bakır yüzeyinde hidroksil radikallerinin oluşumlarına karşılık geldiği düşünülmektedir.



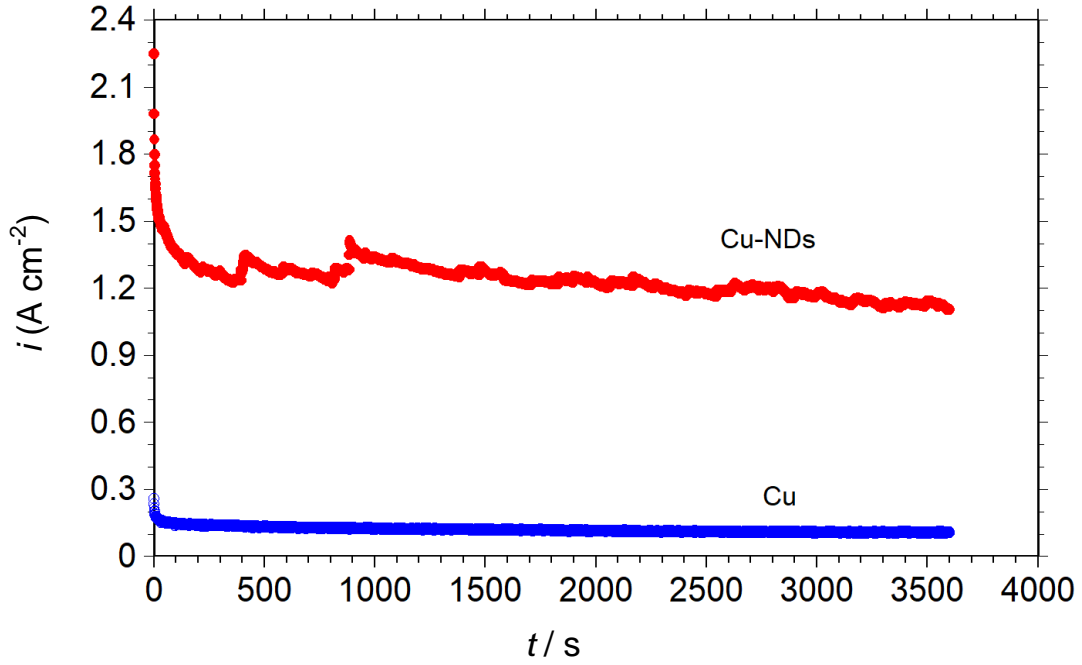
Potansiyelin daha da arttırılması durumunda 0,596 V'tan itibaren akım artmaktadır. Bu akım artışı ise oksijen gazı oluşumuna karşılık gelmektedir

Aynı eğride katodik yönlü tarama esnasında gözlenen C3, C2 ve C1 pikleri ise sırası ile hidroksil radikallerinin indirgenmesi,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  ve  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  redoks çiftlerine karşılık gelmektedir (Solmaz 2009).

Cu-NDs elektrotun 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilmiş CV eğrisi, aynı koşullarda saf ve parlatılmış Cu elektrot ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.5'te verilmiştir. Elde edilen eğriler kıyaslandığında, Cu elektrotta gözlenen bütün anodik ve katodik piklerin Cu-NDs elektrotta da oluştuğu görülmektedir. Nano yapılı elektrotta hem anodik hem de katodik akım yoğunlukları artmaktadır. Akım yoğunluğunun artması, nano yapılarda gerçek yüzey alanının artması ile açıklanmıştır. Dolayısı ile, SEM görüntülerinden de gösterildiği gibi, nanokubbe elektrotta aktif merkezlerin artması nedeni ile metanol elektrooksidasyonunun daha hızlı gerçekleşmesi beklenir.

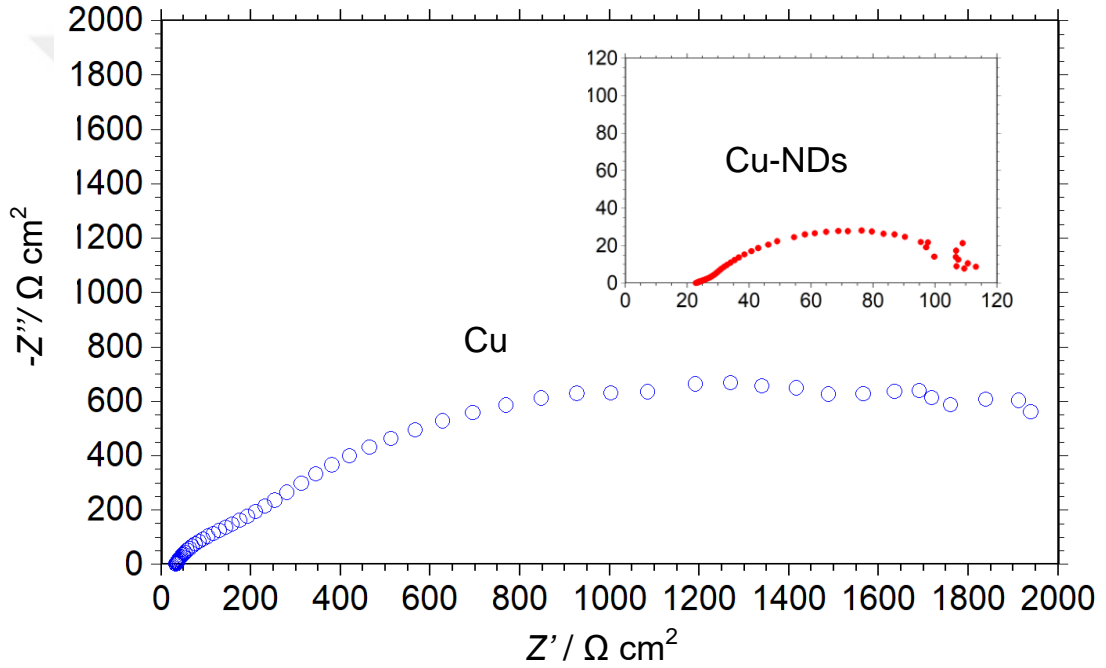


Şekil 4.5. Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı ( $v: 50\ mVs^{-1}$ )



Şekil 4.6. Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri

Elektrotların yüksek elektrokatalitik etkilerini zamanla korumaları pratik uygulamalar için son derece önemlidir. Bu nedenle Cu-NDs elektrotun 0,1 M KOH çözeltisindeki elektrokimyasal davranışının zamanla değişimi kroamperometri tekniği ile incelenmiş, elde edilen eğri aynı koşullarda Cu elektrot için elde edilmiş eğri ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil4.6'dan da açık bir şekilde görülebileceği gibi NDs elektrotta daha yüksek akımlar oluşmakta ve başlangıçtaki küçük azalmadan sonra akım yoğunluğu zamanla hemen hemen sabit kalmaktadır. Zamanla gözlenen küçük akım sallantıları, yüzeyin pürüz olmasından kaynaklanmaktadır. Bu veriler, Cu-NDs elektrotun zamanla oldukça iyi elektrokatalitik kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

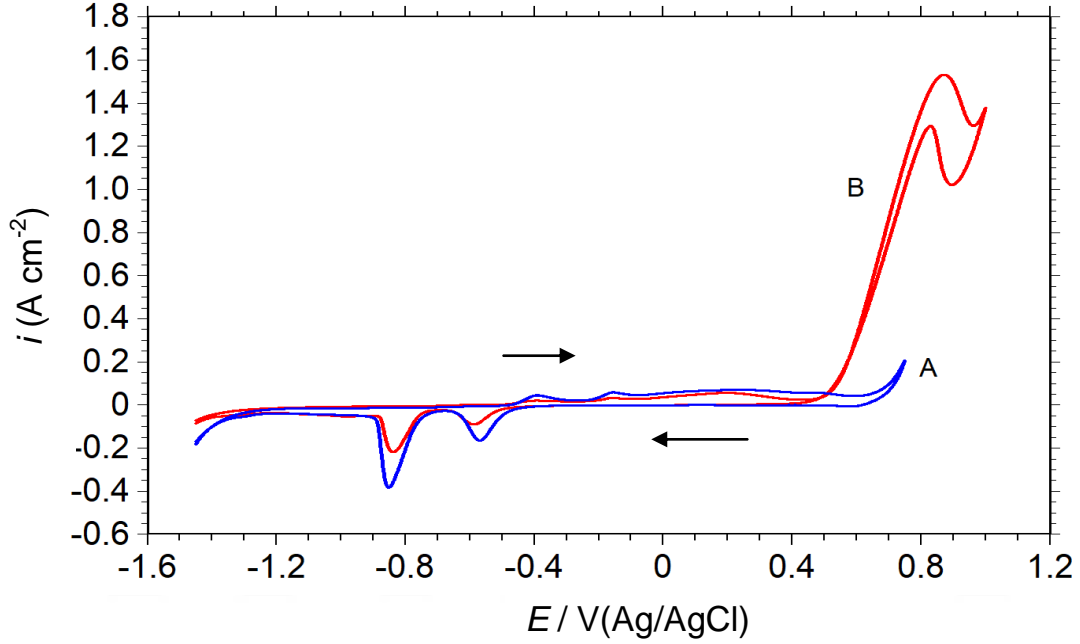


Şekil 4.7. Cu ve Cu-NDs elektrotların 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri

Kroamperometri eğrilerinin alındığı aynı potansiyelde (0,65 V) Cu ve Cu-NDs elektrotların Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Elde edilen Nyquist eğrilerinden nanokubbe yapılar da yük transfer direncinin düştüğü ve reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. Dolayısı ile EIS ölçümleri de nanokubbe elektrotlardaki yüksek elektrokimyasal etkinliği desteklemektedir.

#### 4.2. Metal Nanokubbelerin Metanol elektrooksidasyonuna Katalitik Etkileri

Cu-NDs elektrotların metanolün elektrooksidasyonuna katalitik etkisi 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelenmiştir.

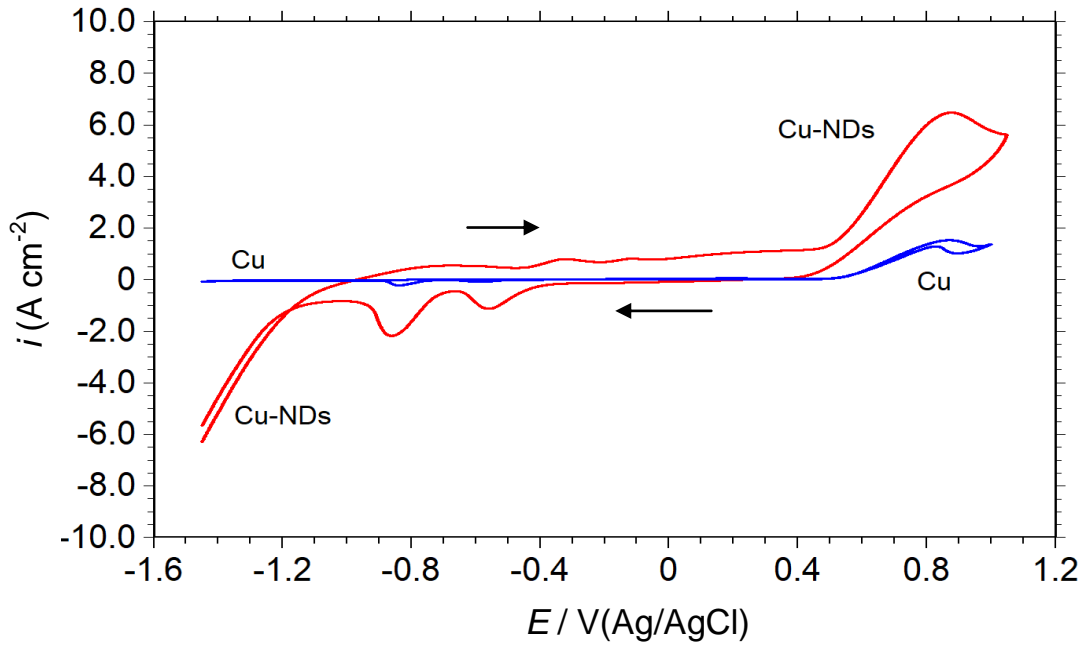


Şekil 4.8. Cu elektrotun 0,1 M KOH (A) ve 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH (B) çözeltilerinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

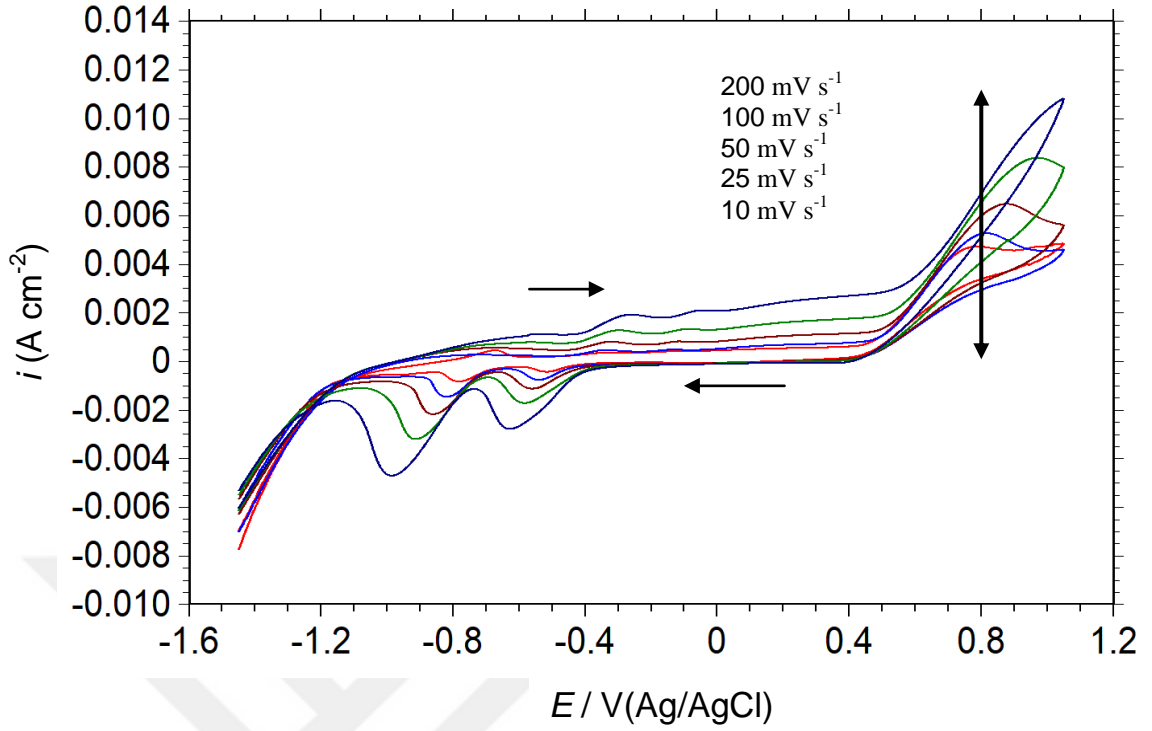
Cu elektrotun 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.8’de verilmektedir. Karşılaştırmak amacı ile Cu elektrotun metanol içermeyen çözeltide elde edilen eğrisi de aynı şekilde verilmiştir. Metanolsüz ortam ile kıyaslandığında, ortama metanol ilavesi ile hidroksil radikallerinin oluştuğu potansiyelden itibaren oluşmaya başlayan ve yaklaşık pik potansiyeli +0,870 V olan yeni bir pik oluşmaktadır. Oluşan bu yeni pik bakır yüzeyinde metanolün yükseltgenmesine karşılık gelmektedir (Yong-Ping ve ark. 2007). Bu potansiyellerde oluşan bakır oksihidroksit radikalleri reaksiyonu katalizlemektedir. 0,963 V’tan itibaren gözlenen akım artışı ise oksijen gazı oluşumunun başlamasından kaynaklanmaktadır. Geri dönüş esnasında metanol oksidasyonunun devam ettiği görülmektedir. İleri yönlü taramada yüzeye adsorplanan hidroksil radikalleri geri yönlü tarama sırasında indirgenerek metanolü yükseltmektedir. Metanol pikine ilave olarak bakırın diğer bütün pikleri bu

koşullarda da gözlenmiştir. Bununla birlikte, metanol içeren ortamlarda bakırın tipik yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının azaldığı görülmektedir. Pik akımlarındaki azalma, metanol moleküllerinin katalitik yüzeylerde adsorplanması ile açıklanabilir (Işık 2015).

Bakır nanokubbelerin 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.9'da verilmektedir. Cu elektrotun aynı koşullarda elde edilmiş eğrisi de kıyaslamak amacı ile aynı şekilde verilmiştir. Cu ile kıyaslandığında, nano yapılı elektrotta akım yoğunluğu oldukça artmıştır. Cu elektrotta 1,532 mA cm<sup>2</sup> olan metanol oksidasyon pik akım yoğunluğu nanokubbe elektrotta 6,477 mA cm<sup>2</sup>'ye yükselmiştir. Bu değerlerden nanokubbe elektrotun metanol elektrooksidasyon hızını %76,4 arttırdığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde 50 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

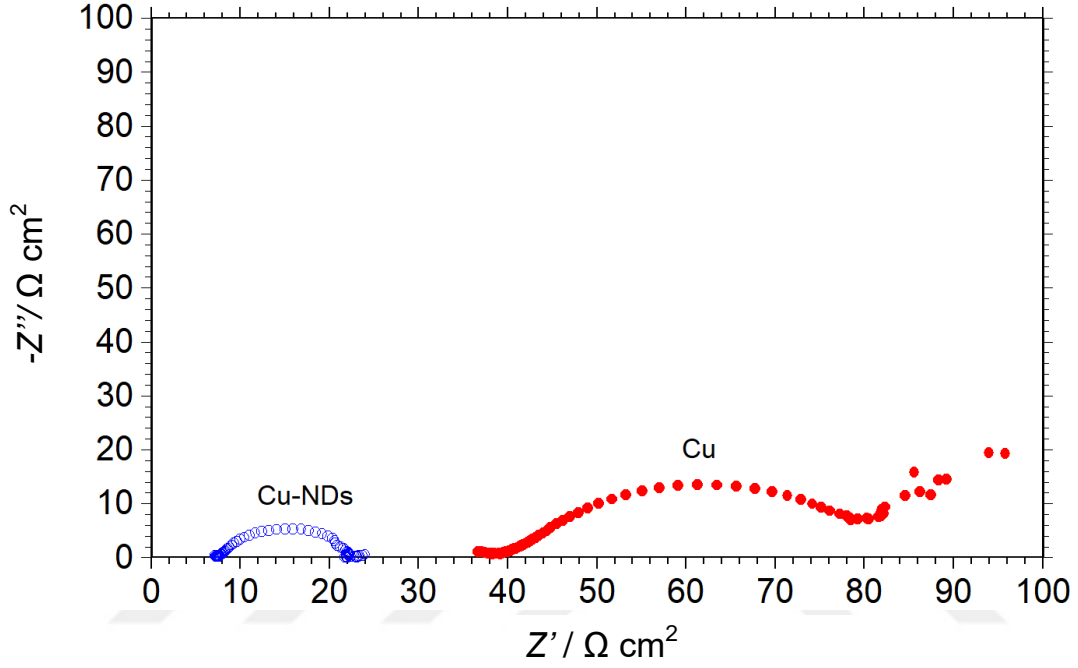


Şekil 4.10. Cu-NDs elektrotun 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Şekil 4.10'da, Cu-NDs elektrotun 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisinde değişik tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmektedir. Elde edilen eğrilerden tarama hızının artması ile pik akım yoğunluklarının da arttığı görülmektedir. Dolayısı ile metanol oksidasyon reaksiyonunun NDs elektrotta aktivasyon kontrollü olduğu söylenebilir.

Cu ve Cu-NDs elektrotların dönüşümlü voltamogramlarından belirlenen ve metanolün yükseltildiği sabit potansiyelde (+0,65 V) EIS ölçümleri yapılmış ve elde edilen eğriler Şekil 4.11'de verilmiştir. Cu elektrot için elde edilen eğri incelendiğinde yüksek ve orta frekans bölgesinde bir adet kapasitif lup ve düşük frekans bölgesinde doğrusal artan bir eğri oluşmaktadır. Kapasitif lupun direnci yük transfer direnci ve yüzeydeki adsorplanmış türlerin dirençleri toplamına karşılık gelmekte olup yaklaşık direnç  $42 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Düşük frekans bölgesindeki doğrusallık Warburg direnci olup, metal/çözelti ara yüzeyindeki difüzyona karşılık gelmektedir (Solmaz 2009). Bu davranış, Cu elektrotta metanol yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte NDs

nanokubbe elektrotta Warburg impedansı ortadan kalkmakta ve direnç son derece düşmektedir. Bu elektrotta sadece bir kapasitif lup oluşmuş olup, Cu-NDs elektrotta reaksiyonun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Elde edilen eğrinin yarıçapı polarizasyon direncine karşılık gelmekte olup değeri  $14,6 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Kaplanmış elektrotta direncin düşmesi, reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

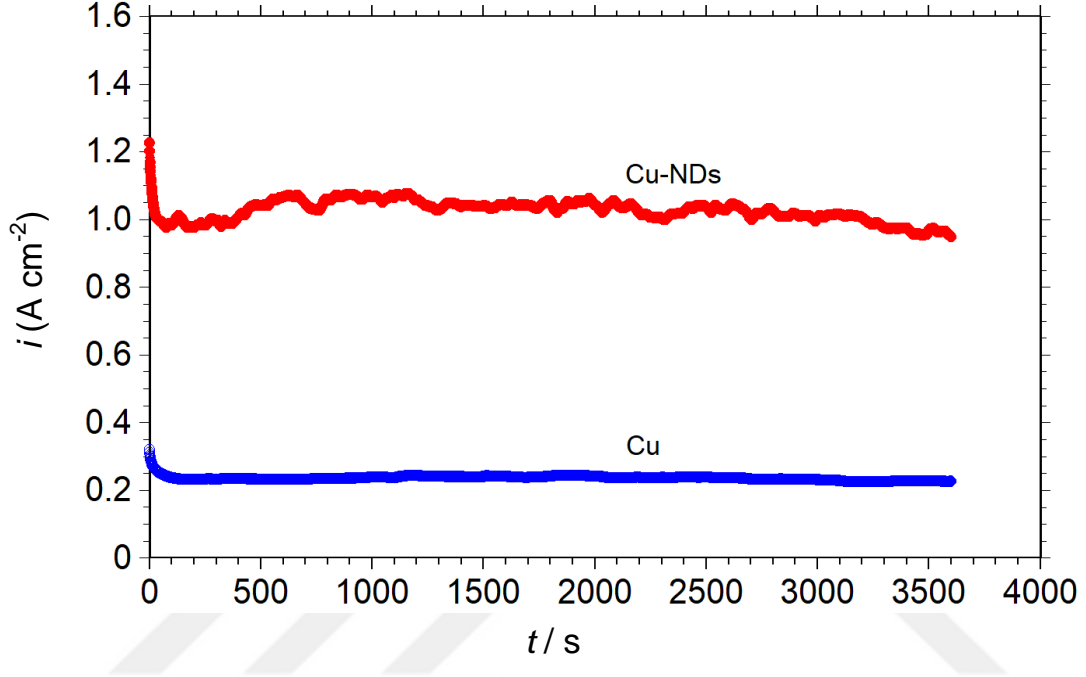


Şekil 4.11. Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen Nyquist eğrileri

### 4.3. 3D Cu-NDs Elektrotun Metanol Elektrooksidasyon Performansının Zamanla Değişimi

Daha önce de açıklandığı gibi doğrudan metanollü yakıt pillerinin pratikte yaygın bir şekilde kullanılamamalarının en önemli sebeplerinden birisi de Pt anotun oluşan ara ürünler (karbonmonoksit) geri dönüşümsüz adsorplanması nedeni ile zehirlenmesi ve zamanla kararlılığını kaybetmesidir. Bu nedenle, hazırlanan Cu-NDs elektrotun 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisindeki zamanla kararlılığı kronoamperometri tekniği ile +0,65 V potansiyel altında 3600 s boyunca test edilmiş ve elde edilen eğri aynı koşullarda Cu için elde edilen eğri ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.12'de verilmiştir. Cu ile kıyaslandığında Cu-NDs elektrotta gözlenen yüksek akım yoğunluğu nano yapılı elektrotun geniş yüzey alanı ile açıklanabilir. NDs elektrotta, akım yoğunluğu ilk birkaç

saniyede bir miktar düşmekte ve ondan sonra zamanla hemen hemen sabit kalmaktadır. Elde edilen sonuçlar bu elektrotun doğrudan metanollü yakıt pilinde anot olarak kullanılması durumunda oldukça kararlı olacağını ve katalitik etkisinin zamanla hemen hemen değişmeyeceğini göstermektedir.



Şekil 4.12. Cu ve Cu-NDs elektrotların 1 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde +0,65 V potansiyelde elde edilen kronoamperometri eğrileri



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yumuşak litografi-nanokürelitografisi, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal çöktürme tekniklerinin bir arada kullanılması ile geniş yüzey alanına sahip bakır nanokubbeler (Cu-NDs) hazırlanarak bazik ortamda metanol elektroksidasyonuna elektrokatalitik ekileri incelenmiştir. Elektrotlar taramalı elektron mikroskopu ve değişik elektrokimyasal teknikler ile karakterize edilmiştir. Elektrokatalizörlerin metanol elektroksidasyonuna katalitik etkileri 1 M metanol içeren 0,1 M KOH çözeltisinde dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve kronoamperometri teknikleri ile belirlenmiştir. Referans olarak saf ve parlatılmış Cu elektrotta da aynı deneyler tekrarlanmış ve NDs yapıların etkinliği bu veriler ile kıyaslanmıştır. Deneysel çalışmalardan elde edilen en önemli bulgular ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Üç farklı yöntemin; yumuşak litografi-nanoküre litografi, buhar fiziksel buhar biriktirme ve elektrokimyasal teknikler kombinasyonu ile boyutları kontrol edilebilir, son derece homojen ve tekrarlanabilir nanokubbe yapılar hazırlanabilir. Yöntemin pratik ve ucuz olması pratik kullanımlar için avantajlar sağlamaktadır.
- Kahraman vd (2017) tarafından önerilen yöntem ile, iletim derleme düzeneği kullanılarak cam slayt üzerinde oldukça homojen, sıkı ve tek tabakalı olacak şekilde latex parçacıklar dizilmiştir.
- Latek parçacıklar üzerine PDMS belirli koşullarda polimerleştirilmiş, cam yüzeyden sökülmiş ve yüzeydeki lateks parçacıklar çözülerek uzaklaştırılmıştır. Bu şekilde PDMS üzerinde oldukça homojen dağılımlı ve hemen hemen aynı genişlik ve derinliklerde nano çukurcuklar oluşturulmuştur.
- PDMS üzerinde oluşturulan nanoçukurcuklar öncelikle PVD tekniği ile Cu ile doldurulmuş, sonrasında elektrokimyasal yöntemle Ni ile kalınlaştırılmış ve

hazırlanan metal film PDMS kalıptan sökülerek üç boyutlu bakır nanokubbeler oluşturulmuştur. Bu yöntemle son derece homojen dağılımlı ve aynı boyutta kubbeler oluşturulmuştur.

- Nanoyapılı yüzey oldukça geniş yüzey alanına sahip olup elektrokataliz işlemleri için uygun yapıdadır. Elektrokimyasal ölçümler bu yapılarda daha fazla aktif merkezlerin olduğunu, bu yüzeylerde reaksiyon direncinin daha düşük olduğunu göstermiştir.
- Cu ile kıyaslandığında metanol yükseltgenme reaksiyonunun hızı nano yapılarda %76,4 artmıştır. Bu artış, yüzey alanının dolayısı ile reaksiyonun gerçekleştiği aktif merkezlerin sayısının artması ile açıklanmıştır. Reaksiyona karşılık gelen direnç Cu-NDs elektrotta son derece düşmüştür.
- Metanol yükseltgenme reaksiyonu, Cu elektrotta difüzyon kontrollü iken, nanokubbe elektrotta aktivasyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.
- 3D Cu-NDs elektrotun metanol elektrooksidasyon performansı zamanla hemen hemen sabit kalmıştır.

Elde edilen deneysel bulgulardan bu çalışmada uygulanan kombine yöntemle hazırlanan üç boyutlu 3D Cu-NDs yapıların yüksek metanol elektrooksidasyonu aktivitesine sahip olması ve zamanla son derece kararlı olması nedeni ile doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot malzemesi veya daha da geliştirilecek anot malzemeleri için altlık olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

Arı A (2007) Türkiye enerji kaynakları, enerji planlaması ve enerji stratejileri. Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 2-4

Baş ME (2005) Katı oksit yakıt pilleri. Bitirme tezi, Uludağ Üniversitesi Makine Mühendisliği, s. 1-3

Boylu S (2014) Cu-Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların hazırlanması, karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 3-5

Bozay A (2009) Doğrudan metanol yakıt pillerinin elektronik kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, s. 15-20

Burke LD, Collins JA (1999) Role of surface defects in the electrocatalytic behaviour of copper in base. *Journal of Applied Electrochemistry* 29: 1427-1438

Cao H, Fan Z, Hou G, Tang Y, Zheng G (2014) Ball-flower-shaped Ni nanoparticles on Cu modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta* 125: 275–281

Carugno S, Chassaing E, Rosso M, González GA (2014) Enhanced electrochemical oxidation of methanol on copper electrodes modified by electrocorrosion and electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics* 143: 1012-1017

Chen G, Pan Y, Lu T, Wang N (2018) Xingzhou Li, Highly catalytical performance of nanoporous copper for electro-oxidation of methanol in alkaline media. *Materials Chemistry and Physics* 218: 108–115

Çavuşoğlu BA (2010) Metanolün elektrooksidasyonuna farklı elektrotların (Pt, Cu, Cu/PPy, Cu/PPy-Pd-Ru) Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 1-4

Çetinkaya M, Karaosmanoğlu F (2002) Yakıt pillerinde hidrojen kullanımı.1.Ulusal Hidrojen Kongresi, Ankara, Türkiye, s. 8-12

Çetinkaya M, Karaosmanoğlu F (2003) Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri. Enerji 2023 Derneği, Ankara,Türkiye, s. 24-28

Demir DD (2016) MoPd katalizörlerin elektroliz sisteminde ve doğrudan metanollü yakıt pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanımlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 3-4

Gerengi H, Darowicki K, Bereket G, Slepki P (2009) Evaluation of corrosion inhibition of brass-118 in artificial seawater by benzotriazole using Dynamic EIS. Corrosion Science 51: 2573-2579

Hasanzadeh M, Karim Nezhad G, Mahjani MG, Jafarian M, Shadjou NB, Khalilzadeh, Saghatforoush LA (2008) A study of the electrocatalytic oxidation of cyclohexanol on copper electrode. Catalysis Communications 10: 295–299

Hosseini SR, Raof J-B, Ghasemi S, Gholami Z (2016) Pd-Cu/poly(o-Anisidine) nanocomposite as an efficient catalyst for formaldehyde oxidation. Materials Research Bulletin 80: 107–119

Işık M (2015) Doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere bakır içerikli anot malzemelerinin geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 32-57

Kahraman M, Ozbay A, Yuksel H, Solmaz R, Demir B, Caglayan H (2017) Tunable plasmonic silver nanodomes for surface-enhanced raman scattering. Plasmonics 13: 785-795

Kahraman M, Solmaz R, Korkmaz A, Yuksel H (2017) Plazmonik özellikleri ayarlanabilir üç boyutlu nanokubbelerin hazırlanması ve yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasına dayalı biyoanalitik uygulamaları. 114Z414 Numaralı TÜBİTAK Projesi, s. 7-18

Kalafat A (2007) Yakıt pillerinin askeri alanlara uygulanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı, s. 14-16

Keleş H, Akça S (2015) The effect of variamine blue b on brass corrosion in NaCl solution. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.02.007>

Kıvrak H, Ulaş, B (2017) Doğrudan metanol yakıt pili karbon destekli Pt-Ru anot katalizörlerinin sıralı indirgeme yöntemi ile sentezi ve geliştirilmesi. *Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences* 22(1): 21-32

Lee J-Y, Han S-B, Kwak D-H, Kim M-C, Lee S, Park J-Y, Choi I-A, Park H-S, Park K-W (2017) Porous Cu-rich@Cu<sub>3</sub>Pt alloy catalyst with a low Pt loading for enhanced electrocatalytic reactions. *Journal of Alloys and Compounds* 691: 26-33

Mao Y-H, Chen C-Y, Fu J-X, Lai T-Y, Lu F-H, Tsai Y-C (2018) Electrodeposition of nickel-copper on titanium nitride for methanol electrooxidation. *Surface and Coatings Technology* 350: 949–953

Ojani R, Raouf J-B, Ahmady-Khanghah Y (2011) Copper-poly(2-aminodiphenylamine) as a novel and low cost electrocatalyst for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 56: 3380–3386

Öztorul, A (2009) Doğrudan metanol yakıt pilinde iki fazlı akışın deneysel olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 40-41

Poochai C, Veerasai W, Somsook E, Dangtip S (2015) The influence of copper in dealloyed binary platinum–copper electrocatalysts on methanol electrooxidation catalytic activities. *Materials Chemistry and Physics* 163: 317-330

Rochdi A, Kassou O, Dkhireche N, Touir R, El Bakri MM, Ebn Touhami Sfaira, M, Mernari B, Hammouti B (2014) Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water. *Corrosion Science* 80: 442–452

Solmaz R (2009) Hidrojen eldesi ve metanol elektrooksidasyonu için katalitik elektrot geliştirilmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 27-28

Solmaz R (2013) Electrochemical preparation and characterization of C/Ni-NiIr composite electrodes as novel cathode materials for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 2251-2256

Şahin EA (2012) Nikel-kobalt kaplı bakır elektrotta metanol oksidasyonunun araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, s. 3-4

Tamzok N (2005) Kömür rezervlerine sahip ülkelerde elektrik üretiminde kullanılan kaynakların seçimi ve Türkiye'nin konumu. TMMOB V. Enerji Sempozyumu, TMMOB, Ankara, Türkiye, s. 1-3

Taşçı BS (2017) Nikel nanokubbelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine elektrokatalitik etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, s. 39-44

Taymaz İ, Benli M (2009) Metanolün taşıtlarda enerji kaynağı olarak farklı kullanım yöntemlerinin incelenmesi. Mühendis ve Makina 50: 596

Telli E, Solmaz R, Kardeş G (2011) Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/NiZn Electrode in alkaline medium. Russian Journal of Electrochemistry 47: 811-818

Url-1, <http://www.hendesedergisi.com/icerikgoruntule/24-100-enerji-ve-toplum.aspx> (Erişim tarihi, 25.10.2018)

Url-2, <https://www.enerji.gen.tr/enerji-kaynaklari.html> (erişim tarihi: 25.10.2018)

Url-3, [http://www.bugday.org/portal/haber\\_detay.php?hid=79](http://www.bugday.org/portal/haber_detay.php?hid=79) (erişim tarihi: 25.10.2018)

Url-4, <https://anilcinar1991.wordpress.com/bilim-ve-teknoloji-haberleri/hidrojen-yakitli-motor-teknolojisi/> (erişim tarihi: 25.10. 2018)

Yan B, Xu H, Zhang K, Li S, Wang J, Shi Y, Du Y (2018) Cu assisted synthesis of self-supported PdCu alloy nanowires with enhanced performances toward ethylene glycol electrooxidation. Applied Surface Science 434: 701–710

Yıldırım Y (2011) Yakıt pilleri. Ders notları, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, s. 22-26

Yıldız A (2009) Alternatif yakıt-enerji kaynaklarının ulaştırma sistemindeki yeri, gelecekteki durumu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Trafik planlaması ve Uygulaması Anabilim Dalı, s. 43-49

Yılmaz A, Ünvar S (2007) Yakıt Pili Teknolojisi. Technological Applied Sciences, s. 185-192

Yong-Ping G, Hui H, Wen-Kui Z (2007) Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon-nanotubes/graphite electrode modified with platinum and molybdenum oxide nanoparticles. *Transition Nonferrous Metals Society of China* 17: 214-219

Yüksel H, Özbay A, Solmaz R, Kahraman M (2017) Fabrication and characterization of three-dimensional silver nanodomes: Application for alkaline water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 42: 2476–2484

Zhang K, Xiong Z, Li S, Yan B, Wang J, Du Y (2017)  $\text{Cu}_3\text{P}/\text{RGO}$  promoted Pd catalysts for alcohol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds* 706: 89-96.



## ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Adana İlinde doğdu. İlk ve ortaöğrenimimi 24 Kasım İlköğretim okulunda ve Lise öğrenimini Orhan Çobanoğlu Lisesinde tamamladı. 2006 yılında kazandığı Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılından itibaren Emniyet Genel Müdürlüğünde Polis olarak görev yapmaya başladı. 2015 yılında arasında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.