



T. C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(TİYONİN) DESTEKLİ Pt NANOPARTİKÜLLERİ
KULLANILARAK METANOLÜN ELEKTROKATALİTİK
YÜKSELTGENMESİ**

NESRİN KURT

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ORDU 2020

TEZ ONAY

Nesrin KURT tarafından hazırlanan “POLİ(TİYONİN) DESTEKLİ Pt NANOPARTİKÜLLERİ KULLANILARAK METANOLÜN ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30.12.2019 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Jüri Üyeleri

İmza

Üye

Doç. Dr. Filiz KURALAY
Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi



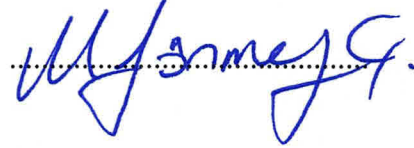
Üye

Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

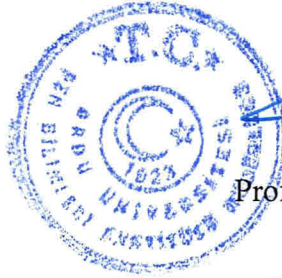


Üye

Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi



27 / 01 / 2020 tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 30 / 01 / 2020 tarih ve 2020.. / 50.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

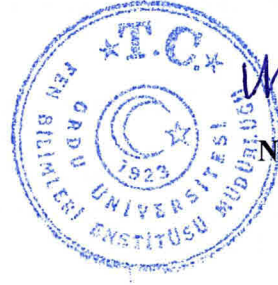




Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Selahattin MADEN

TEZ BİLDİRİMİ

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



Nesrin KURT

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

ÖZET

POLİ(TİYONİN) DESTEKLİ Pt NANOPARTİKÜLLERİ KULLANILARAK METANOLÜN ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ

Nesrin KURT

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 44 SAYFA

(TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ)

Önerilen yüksek lisans tezinin amacı destek malzemesi olarak PTH iletken polimerinin kullanıldığı Pt nanopartiküllerinin hazırlanması ve elde edilen Pt/PTH katalizör sisteminin metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkinliğinin test edilmesidir. Çalışmada Pt/PTH katalizör sistemi kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyinde sentezlenmiş, böylelikle nispeten ucuz ve hazırlanması kolay bir katalizör sisteminin geliştirilmesine olanak sağlanmıştır.

Tez kapsamında Pt/PTH katalizörünün hazırlanması için deneysel koşullar optimize edilmiş ve optimum koşullarda hazırlanan katalizör elektrokimyasal ve fiziksel yöntemlerle karakterize edilmiştir. Katalizörün hazırlanma koşullarının optimize edilmesi için farklı koşullarda hazırlanan katalizör sistemleri ile metanol çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve elde edilen yükseltgenme pik akımları karşılaştırılmıştır. Geliştirilen katalizör sisteminden en yüksek verimin elde edilmesi için polimer film kalınlığı, polimer filmine immobilize edilen Pt miktarı, indirgenme süresi gibi deneysel koşullar ayrı ayrı çalışılmış ve optimum deneysel koşullar saptandıktan sonra hazırlanan katalizör dönüşümlü voltametri ve taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Tez kapsamında elde edilen veriler ışığında, hazırlanan Pt/PTH katalizör sisteminin metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için yüksek aktivite gösterdiği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimer, Metanol Elektroyükseltgenmesi, Platin Nanopartikülleri, Poli(tiyonin), Yakıt Pilleri

ABSTRACT

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL USING POLY(THIONINE) SUPPORTED Pt NANOPARTICLES

Nesrin KURT

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES

CHEMISTRY

MASTER THESIS, 44 PAGES

(SUPERVISOR: Assoc. Prof. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ)

The purpose of the current thesis is to prepare Pt nanoparticles using conducting poly(thionine) as the support material and test the electrocatalytic activity of the prepared Pt/PTH catalyst system towards methanol oxidation. In the study, the Pt/PTH system has been prepared on the surface of a pencil graphite electrode (PGE) leading to development of an easy-to-prepare catalyst system with relatively low cost.

In the scope of the thesis, experimental conditions for the preparation of the Pt/PTH catalyst system have been optimized and the catalyst prepared under optimum conditions has been characterized with electrochemical and physical methods. For the optimization studies, cyclic voltammograms of methanol has been recorded and the oxidation peak current values have been compared for different experimental conditions. In order to obtain the best performance, various experimental parameters such as polymer film thickness, Pt loading, and reduction time have been studied separately and cyclic voltammetry and scanning electron microscopy have been used for the characterization of the catalyst prepared under optimum conditions.

According to the experimental data, it can be concluded that the prepared Pt/PTH catalyst system reveals high catalytic activity towards electrocatalytic oxidation of methanol.

Keywords: Conducting Polymer, Fuel Cells, Methanol Electrooxidation, Pt Nanoparticles, Poly(thionine),

TEŞEKKÜR

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

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

Hem bu zorlu ve uzun süreçte hem de hayatım boyunca yanımda yer alan maddi ve manevi anlamla her zaman bana destek olup, yokluklarını hissettirmeyen sevgili babam Cemalettin ÇOŞKUN, sevgili annem Nursel ÇOŞKUN, canım kardeşlerim; Nalan ve Alpaslan'a teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatımda bana yoldaşlık eden, her daim sevgisini, desteğini benden esirgemeyen canım eşim Hasan Öntürk KURT'a ve neşe kaynaklarım, candan öte çocuklarım Ömer Tuğra KURT ve Ahmed Mete KURT'a bu süreçte bana eşlik ettikleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli zamanlarını bana ayırıp; bu dönem boyunca benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, yanımda yer alan ve laboratuvar süreci boyunca bana yardımcı olan değerli arkadaşlarım Songül KIRLAK KARA, Ayşenur YILMAZ, Özgehan Cansu GÜLCÜ ve Derya KİRİŞÇİ'ye teşekkürlerimi iletirim.

Bu çalışma, Ordu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (ODÜBAP) tarafından TF-1615 numaralı proje ile desteklenmiştir. Projeye sağlanan imkânlardan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Elektrokimya	3
2.2 Yakıt Pilleri	4
2.3 İletken Polimerler	5
2.3.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon	7
2.3.1.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları	8
2.3.2 Tiyonin	8
2.4 Modifiye Elektrotlar	10
2.5 Metal Nanopartiküller	10
2.5.1 Pt nanopartiküller	11
2.6 İndirgeme yöntemleri	12
2.6.1 Kimyasal indirgeme.....	12
2.6.2 Elektrokimyasal indirgeme.....	12
2.7 Metanol.....	13
2.8 Hidrazin	13
2.9 Önceki Çalışmalar	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	19
3.1 Voltametri.....	19
3.1.1 Voltametrik Cihazlar	20
3.1.2 Dönüşümlü Voltametri	20
3.2 Sabit Potansiyelde Elektroliz.....	21
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	22
3.4 Mikroelektrotlar.....	23
3.4.1 Kalem Grafit Elektrot (PGE).....	23
3.5 Referans Elektrotlar.....	24
3.5.1 Kalomel Elektrotlar	25
3.5.2 Gümüş/Gümüş Klorür Elektrotlar	25
3.6 Deneysel Kısım	26
3.6.1 Kullanılan Kimyasallar.....	26
3.6.2 Hazırlanan Çözeltiler	26
3.6.3 Kullanılan Cihazlar.....	26
3.6.4 Elektrokimyasal Hücre	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	28
4.1 Elektrodun PTH ile kaplanması ve optimum polimer film kalınlığının saptanması.....	28
4.2 Pt partiküllerinin polimer filmine immobilize edilmesi	31
4.3 Uygun indirgeme yönteminin saptanması ve indirgeme koşullarının optimizasyonu	33
4.3.1 Kimyasal indirgeme.....	33
4.3.2 Elektrokimyasal indirgeme.....	34

4.4 Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH/PGE katalizörünün karakterize edilmesi	36
5. SONUÇLAR	40
6. KAYNAKLAR	42

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bazı İletken polimerler	7
Şekil 2.2 Tiyonin molekülünün kimyasal yapısı ve üç boyutlu modellemesi	9
Şekil 2.3 Tiyonin- Lökotiyonin dönüşümü.....	10
Şekil 3.1 Örnek bir dönüşümlü voltammogram	21
Şekil 3.2 Sabit potansiyelli elektroliz sırasında akım değişimi	22
Şekil 3.3 Deneyde kullanılmak üzere hazırlanmış olan kalem grafit elektrot.....	24
Şekil 3.4 Elektrokimyasal hücre	27
Şekil 4.1 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.05 M tiyonin asetat çözeltisinin PGE ile kaydedilen çok dögümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	28
Şekil 4.2 PGE üzerinde hazırlanan PTH filminin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	29
Şekil 4.3 Pt/PGE/PGE katalizör sistemi ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV s ⁻¹	29
Şekil 4.4 Farklı kalınlıkta PGE filmleri ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Taramahızı: 5 mV s ⁻¹	30
Şekil 4.5 Farklı kalınlıkta PGE filmleri ile hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen metanol yükseltgenme pik akımları.	30
Şekil 4.6 PTH kaplı PGE'nin 2 mM K ₂ PtCl ₄ çözeltisinde kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	31
Şekil 4.7 Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s ⁻¹	32
Şekil 4.8 Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemleri ile kaydedilen metanol yükseltgenme pik akımları.	32
Şekil 4.9 Farklı kimyasal indirgeme sürelerinde hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s ⁻¹	33
Şekil 4.10 Kimyasal indirgeme süresinin metanol yükseltgenme pik akımına etkisi.	34
Şekil 4.11 Farklı elektrokimyasal indirgeme sürelerinde hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s ⁻¹	34
Şekil 4.12 Elektrokimyasal indirgeme süresinin metanol yükseltgenme pik akımına etkisi.	35
Şekil 4.13 Kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanan Pt/PTH/PGE modifiye elektrotları ile kaydedilen 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M CH ₃ OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s ⁻¹	35

Şekil 4.14 Farklı Pt miktarlarına sahip katalizör sistemlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	36
Şekil 4.15 Sırasıyla kaplanmamış PGE, PTH kaplı PGE ve Pt/PTH/PGE sistemlerinin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 4.16 Pt/PTH/PGE katalizör sistemine ait EDS spektrumu.....	38
Şekil 4.17 Pt/PTH/PGE katalizör sistemine ait elementel haritalama sonuçları	39

SİMGELELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

- CV** : Dönüşümlü voltametri
- EDS** : Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi
- PGE** : Kalem grafit elektrot
- PTH** : Politiyonin
- SCE** : Doygun kalomel elektrot
- SEM** : Taramalı electron mikroskobu
- PEM** : Polimer elektrolit membran
- H₂SO₄**: Sülfürik asit

1. GİRİŞ

Gerek enerji ihtiyacının gün geçtikçe artan bir hızla çoğalması, gerekse mevcut enerji kaynaklarının azalması nedeniyle son yıllarda enerji ile ilgili araştırmalar özellikle yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Kullanılan yakıtın türüne göre yenilenebilir enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahip olan yakıt pilleri, çevre dostu sistemler olarak önemli bir potansiyel taşımaktadırlar. Günümüzde polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri, özellikle portatif cihazlarda, mevcut pillerin yerini almaya aday olan cihazlar olarak kabul görmektedir. En çok tercih edilen yakıt pilleri, yakıt olarak H₂ veya metanolün kullanıldığı sistemler olmakla birlikte yıllardır yapılan pek çok araştırmaya rağmen bu sistemde hala bazı kısıtlamalar mevcuttur. Yakıt olarak H₂'nin kullanıldığı yakıt pillerinde karşımıza çıkan en temel güçlükler yüksek maliyet, taşımadaki potansiyel tehlikeler ve hidrojenin gaz fazında düşük enerji yoğunluğuna sahip olması olarak sıralanabilir. Metanolün taşınmasının ve depolanmasının hidrojene göre oldukça kolay olması ve enerji yoğunluğunun daha fazla olması, yakıt pilleriyle ilgili yapılan çalışmalar arasında doğrudan metanol yakıt pilinin önemini giderek artırmıştır. Ancak bu yakıt pili sisteminin ticari olarak yaygınlaşması için öncelikle bazı katalizör özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Metanollü yakıt pillerinde metanolün kayda değer oranda yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen elektrokatalitik yükseltgenme hızının yavaş olması önemli bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca metanolün Nafion[®] membranla olan uyumsuzluğu da yüksek derişimlerin kullanılmasını kısıtlamakta ve dolayısıyla da yakıt kullanımını ve yakıt pilinin performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı, metanollü yakıt pillerinin özelliklerinin iyileştirilmesi için yeni ve gelişmiş katalizör sistemleri ile ilgili yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır. (Yu ve Pickup, 2008).

Pt nanopartikülleri metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için en çok tercih edilen katalizörlerden biridir. Metal partiküllerinin katalizör olarak işlev gördüğü sistemlerde yüksek kararlılığın ve düzgün dağılımın sağlanması için metallerin uygun bir destek malzemesine tutturulması ile oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmekte ve katalizörün özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır. Bu alanda karbon bazlı malzemelerden titanyum ve silisyum içeren desteklere kadar bir çok seçenek bulunmakla beraber, iletken polimerler yüksek iletkenlik avantajlarının yanı

sıra gözenekli bir yapıya ve yüksek yüzey alanına sahip olduklarından, metal parçacıklarının tutturulması için ideal destek malzemeleri olarak öne çıkmaktadırlar.

Bu çalışmada metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için yeni bir katalizör sisteminin geliştirilmiştir. Bu amaçla destek malzemesi olarak iletken bir polimer olan poli(tiyonin) (PTH) kullanılmış ve PTH yapısına Pt nanopartikülleri immobilize edilmiştir. Pt/PTH katalizör sisteminin hazırlanması için gerekli deneysel koşullar optimize edilmiş ve optimum koşullarda hazırlanan katalizörün elektrokimyasal ve fiziksel yöntemlerle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kimyasal dönüşümler ile fiziksel değişiklikleri ve aynı zamanda kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilmesini inceleyen kimyanın bir alt bilim dalı olarak ortaya çıkmıştır. Elektrokimyasal tepkimeler, yükseltgenme-indirgenme türü tepkimeler olarak adlandırılabilir. Genel olarak elektrokimya, elektronik bir iletken (grafit, yarı iletken veya metal) ile iyonik bir iletken (elektrolit) ara yüzeyinde oluşan reaksiyonları incelemektedir. Elektrokimyasal işlemler, elektrokimyasal hücre adını alan bir düzenekte yürütülmektedir ve analit çözeltisi bir elektrokimyasal hücrenin elemanı olduğunda elektrokimyasal özelliklere dayanan bir takım kantitatif (nicel) ve kalitatif (nitel) analitik yöntemleri kapsamaktadır. Elektrokimyasal hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözeltiden, maddenin dönüşüme uğradığı elektrotlardan ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşmaktadır (Palecek ve ark., 1998). Bir elektrokimyasal hücrede, iyon ya da molekül halindeki madde katot adı verilen elektrotta indirgenirken, anot adı verilen diğer bir elektrotta ise ortaya çıkan yükseltgenme tepkimesi sırasında iyon veya molekül halindeki madde veya elektrot malzemesinin kendisi de elektron vermektedir. Elektrotlarda tepkimeye giren her bir madde, dış devrede belli sayıda elektronun geçişine sebep olur ve bu sırada, elektrik yükünün akışı sebebiyle elektrik akımı oluşur. Elektrotları birbirine bağlayan devredeki metalik kısımlarda da elektrik yükü elektronlar tarafından taşınmaktadır.

Elektroanalitik yöntemlerle çok düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir. Elektrokimyasal teknikler, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri, ara yüzeylerdeki kütle aktarım hızı, yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kemisorpsiyonun ve adsorpsiyonun derecesi hakkında önemli bilgiler verir (Skoog, 1981). Elektrokimyanın avantajlarından belki de en önemlisi olarak elektrokimyasal ölçümlerin çoğu zaman bir elementin farklı bir yükseltgenme basamağı için spesifik olması görülebilir. Elektrokimyasal tekniklerin bir başka avantajı kullanılan cihazların diğer cihazlara göre daha düşük maliyetli olmasıdır. Başka bir özelliği olarak da elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal türlerin konsantrasyonundan daha çok aktiviteleriyle ilgili bilgi veriyor olması sayılabilir (Skoog ve ark., 1996).

2.2 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, bir yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen sistemlerdir. Bu sistem sonlu kaynaklar olan fosil yakıtlarının kullanılması yerine, seçilen yakıt ile oksijenin elektrokimyasal tepkime vermesi sonucunda enerji üreten bir tür bataryadır. Hidrojen en çok kullanılan yakıtlardan biridir. Ancak metanol, etanol, metan, doğalgaz ve son dönemlerde de benzin kullanabilen yakıt pilleri denemelerinden olumlu sonuçlar alınmıştır. Oksijen ile hidrojenin reaksiyonu sonucunda ürün olarak su elde edildiğinden dolayı tepkime sonunda kirletici bir ürünün oluşması olası değildir. Günümüzde de sık karşılaşılan küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmekte olması, çevre problemleri gibi bazı faktörler, yakıt pillerine olan ilginin giderek artmasına sebep olmaktadır (Karaosmanoğlu ve ark., 2003).

Yakıt pillerinin önemli avantajları aşağıda maddeler halinde sıralanabilir:

- Geleneksel olarak kullanılan termal enerji sistemleri ile karşılaştırıldığında yakıt pilleri daha yüksek verimle çalışmaktadır. Elektrik üretiminde, termal enerji sistemlerinde verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e varan verimler elde edilebilmektedir.
- Yakıt pillerinde oluşan emisyon, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça azdır, çünkü atık olarak sadece su üretilmektedir. Yakıt pillerinde karbon monoksit, azot oksitler, yanmamış hidrokarbonlar ve kirletici maddeler oluşmazken, yakıcı olarak hava kullanılmasıyla ihmal edilebilecek düzeyde azot oksitler, hidrokarbonların kullanılması ile de çok az miktarda karbon dioksit oluşur. Yakıt pili sistemlerinin çevre dostu olmaları, var olan sistemlere çok değerli bir alternatif olmasına katkı sağlamaktadır.
- Yakıt pili sistemlerinde hareketli bir aksam bulunmadığı için gürültü kirliliği oluşmamaktadır.
- Yakıt pilleri basit bir yapıya sahiptir bundan dolayı istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilmektedir. Büyüklüklerine göre 10 W ile 4.5 W aralığında bir güç üretebilirler. Bu sistemlerin boyutları da portatif olabilecek kadar küçük veya bir buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.

-Modüler sistemlerdir, gerektiği zaman her yere yerleştirilebilirler ve her yerde kullanılabilirler.

-Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak ortaya çıkan ısı geri kazanılabilir.

-Yakıt pilleri güvenli ve dayanıklı olan sistemlerdir.

Yakıt pillerinin dezavantajları ise:

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

-Yakıt pili sistemleri, diğer sistemlere göre daha pahalı sistemlerdir.

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

2.3 İletken Polimerler

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerinin polimerlerin kimyasal ve mekanik özellikleri ile birleştirilmesiyle, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Bu polimerler π -elektron iskeletine sahiptirler. Bu polimerlerde mevcut olan elektrik iletkenliği, düşük enerjili optik geçişler, düşük iyonlaşma gerilimi ve yüksek elektron ilgisi gibi elektronik özelliklerden π -elektron iskeleti sorumludur. İletken polimerlerin π -elektron iskeleti, polimer zinciri boyunca bir tekli, bir çiftli bağ olarak birbirini takip eden konjuge π -elektron sistemi olarak sıralanır. Aynı zamanda sentetik metal olarak da adlandırılan iletken polimerlerin, inorganik yarı-iletken metallere göre daha hafif ve elektrokimyasal olarak tersinir olmasından dolayı bu malzemelere ihtiyaç oluşmuştur. Bu nedenle günümüzde bu polimerlerle ilgili çalışmalarda büyük bir artış olmuştur (Gerard ve ark., 2002).

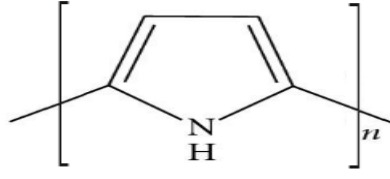
İletken polimerlerle ilgili önemli ilk çalışma, Shirakawa'nın poliasetileni (PA) sentezleyerek katkılama yöntemiyle iletkenliğinin büyük ölçüde arttığını belirlemesidir (Ito ve ark., 1974).

İletken polimerler biyolojik türler için uygun bir immobilizasyon ortamı olarak kullanılmaktadır. Bu malzemelerin redoks özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanımları da oldukça yaygınlaşmıştır.

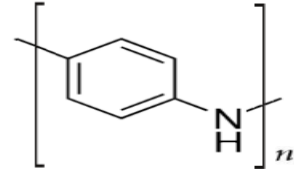
İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı uygulama alanları aşağıda sıralanmıştır:

- Elektrokromik cihazlar
- Nanoyapılar
- Biyosensörler
- İlaç salınım sistemleri
- DNA sentezi
- Elektrobiriktirme
- Bilgisayar yazıcıları
- Işık yayan diyotlar
- Şarj edilebilir piller.

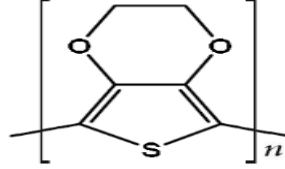
En çok kullanılan iletken polimerler arasında poliasetilen, polipirol, politiyofen, poli p-fenilen, polianilin ve bunların türevleri sayılabilir (Galal, 1998). Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 2.1’de verilmektedir.



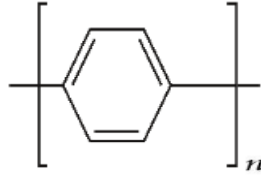
POLİPİROL



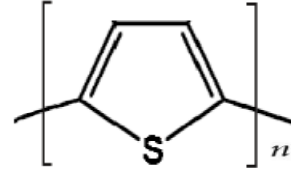
POLİANİLİN



POLİ (3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)



POLİPARAFENİLEN



POLİTİYOFEN

Şekil 2.1 Bazı İletken polimerler

2.3.1 Elektrokimyasal Polimerizasyon

İletken polimerlerin sentezinde en çok tercih edilen yöntemler olarak elektrokimyasal yöntemler karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon için iki elektrotlu elektroliz hücresi veya üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Çalışma, karşıt ve referans elektrotların bulunduğu üç elektrotlu hücrede monomer, destek elektrolit ve uygun çözücü ile elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimerleştirilir. Polimerizasyon reaksiyonunda başlama basamağı doğrudan veya dolaylı olarak gerçekleşmektedir ve polimerizasyonu başlatacak olan aktif maddeler elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar sonucunda oluşur.

Elektrokimyasal polimerleşmede, monomerin yükseltgenme veya indirgenme geriliminde çözücü ya da destek elektrolitin tepkimeye katılmaması gerekmektedir. Destek elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalı ve anyonların yükseltgenme potansiyeli de kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden

büyük olmalıdır. Eşit ya da düşük olması sonucunda destek elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün değişir.

2.3.1.1 Elektrokimyasal Polimerizasyonun Avantajları

Polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, elektrot yüzeyinde homojen filmlerin elde edilebilmesi, dopant katılımı ve film oluşumunun eş zamanlı olarak gerçekleşebilmesi, karkılama olayında istenilen iyonların kullanılabilmesi yönünden elektrokimyasal polimerizasyonun avantajları vardır. Endüstride ise yüksek verim ve düşük maliyeti dolayısıyla kimyasal yöntem tercih edilmektedir. Ancak burada oluşan ürün bazı safsızlıkları içerebilir. Ayrıca elektrokimyasal yöntemde, oluşan ürün safsızlık içermemektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonda oluşan polimer, monomer, katalizör ve çözücünden ayrılma gibi ayrıca bir işlem gerektirmez. Potansiyelin veya akımın değeri ile film kalınlığının kontrol edilebilir oluşu, polimerizasyonun başlama ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilir ve buna bağlı olarak da istenilen stokiyometride polimer elde edilebilirliği, bu sentezin tercih sebebi olmuştur. Elektrokimyasal polimerizasyonda uygulanan potansiyel kontrol altına alınarak istenilen karakterde kopolimer veya aşırı kopolimerleri eldesi sağlanabilir. Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin, monomeri daha çok etkilemesi sebebiyle kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin potansiyel uygulanarak kolay bir şekilde aktive edilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR gibi yöntemlerle karakterizasyonuna olanak sağlaması nedeniyle de tercih edilen polimerizasyon yöntemi elektrokimyasal polimerizasyon olarak karşımıza çıkmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon sabit potansiyelde elektroliz veya dönüşümlü voltametri (CV) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

2.3.2 Tiyonin

Tiyonin (TH), fenotiyazin ailesine ait olan metakromatik bir boyar maddedir. Kimyasal yapısı Şekil 2.2'de gösterilen tiyonin, her iki yanında simetrik $-NH_2$ gruplarına sahip olan düzlemsel bir moleküldür.

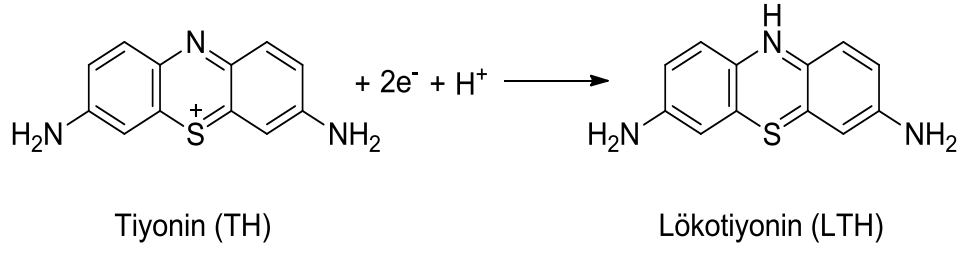


Şekil 2.2 Tiyonin molekülünün kimyasal yapısı ve üç boyutlu modellemesi

Tiyonin; lüminesans, lazerler, fotoğraf, analitik kimya materyallerinin boyanması gibi uygulamalarla ilgili olduğundan dolayı tiyonin ile yüzey aktif maddelerin etkileşimi çok kuvvetlidir. Bu maddelerle etkileşen tiyoninin fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler gerçekleşmektedir.

Tiyonin molekülünün elektrokimyasal aktivitesinden dolayı bu molekül ile ilgili olarak birçok elektrokimyasal çalışma gerçekleştirilmiştir. Tiyonin molekülü ile ilgili yapılan literatür araştırmasında, bu maddenin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle elektrot üzerinde farklı kalınlıklarda polimerik filmlerin oluşturulduğu çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Yapılan çalışmaların birçoğunda tiyonin molekülünün elektronik arabulucu olarak kullanıldığı belirtilmektedir.

Bir elektrot malzemesinin poli(tiyonin) (PTH) ile modifiye edilmesi sırasında en önemli etkenin potansiyel tarama genişliği, özellikle de üst potansiyel sınırı olduğu belirtilmiştir. Eğer üst potansiyel sınırı 0,8 V'tan daha düşük bir potansiyel alınarak tarama yapılırsa, tiyoninin iki elektron transferi ile indirgenmesi sonucunda oluşan lökotiyonine karşılık gelen bir dönüşümlü voltamogram gözleneceği ve tiyoninin polimerizasyonunun gerçekleşmeyeceği rapor edilmektedir. Tiyoninin lökotiyonine dönüştüğünü gösteren tepkime Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Düzenli tiyonin polimer filmini elde etmek için elektrot potansiyelinin, tiyonin molekülünün $-NH_2$ gruplarının oksidasyon potansiyelinden büyük olmasının şart ve bunun da $-NH_2$ içeren aromatik bileşikler için olağan olduğu belirtilmiştir (Oshaka ve ark., 1984, 1991; Kunimura ve ark., 1988).



Şekil 2.3 Tiyonin- Lökotiyonin dönüşümü

2.4 Modifiye Elektrotlar

Modifiye elektrotlar, kantitatif tayinlerde alt tayin sınırlarını belirlemek, geliştirmek ve seçiciliği sağlamak maksadıyla kullanılmaktadır. Bu sayede reaktif maddelerin kullanıldığı analitik prosedürlerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Elektrot, polimer bir film ile kaplandığında yüzey özellikleri kontrol edilebildiğinden dolayı bu elektrotlar elektroanaliz amacıyla kullanılabilir. Modifiye elektrotlar hidrojen oluşumu, alkollerin yükseltgenmesi, oksijenin suya dört-elektronlu indirgenmesi gibi teknolojik önemi olan çeşitli reaksiyonlar için gelişmiş katalitik aktivite sağlamaktadır.

Modifiye elektrotlar ile amaçlanan özellikler:

- Seçicilik
- Hassasiyet
- Kimyasal ve elektrokimyasal stabilite
- Geniş bir potansiyel aralığında kullanılabilir olması
- Kirlenmeye karşı iyi direnç göstermesidir.

Bu nedenle de iyi tasarlanmış elektrotlara ihtiyaç her geçen gün artmaktadır (Edwards ve ark., 2007).

2.5 Metal Nanopartiküller

Geçiş metali nanopartikülleri parçacık boyutu 1-100 nm arasında olan koloidal şekilde bulunan tanecikler olarak tanımlanabilir. Nanopartiküllerin taşınması gereken bazı özellikler vardır ve bunlardan bazıları aşağıda sıralanmıştır:

-Parçacık boyutu 100 nm'den küçük olmalı ve parçacık boyutunun ortalama standart sapması %15'ten küçük olmalı.

-Parçacıkların sentezlenmesi tekrarlanabilir olmalı.

-Parçacıkların bileşimi kolayca tanımlanabilir olmalıdır (Aiken ve ark., 1996).

Metal nanopartikülleri metalden nano boyuta küçültülmelerine rağmen yığın haldeki metallere farklı özellikler gösterdikleri için tercih edilmektedirler. Özellikle boyutları küçüldükçe katalitik ömrü ve katalitik aktivitesi de arttığı için daha kullanışlıdır.

Metal nanopartikülleri farklı özelliklerinden dolayı birçok kullanım alanına sahiptir. Sahip oldukları yüksek yüzey alanlarından; seçici, aktif ve kararlı olmalarından dolayı da geçiş metal nanopartikülleri katalizör olarak kullanım için de uygundur.

Metal nanopartiküller kolaylıkla sentezlenebilmeleri ve kimyasal açıdan da kolaylıkla modifiye edilebilmeleri nedeniyle endüstriyel ürünlerde, makine sanayinde, tüketim ürünlerinde, askeri uygulamalarda ve özellikle tıpta geniş ölçüde kullanım alanına sahiptir. Kristal yapıları ve çok güçlü metalik bağlara sahip olmaları sebebiyle de üstün mekanik özellikler taşıyan metal nanopartiküller ve alaşımları, iskelet-kas sistemimizin mekanik koşullarına en iyi uyum gösteren malzemelerin başında gelirler.

2.5.1 Pt nanopartiküller

Platin, periyodik cetvelde Pt simgesi ile gösterilen bir element olup atom numarası 78, atom ağırlığı 195'tir. Doğal olarak 6 adet izotopu bulunmaktadır. Platin, periyodik tabloda d bloğunda, 6. periyotta ve 10. grupta bulunur. Geçiş metalleri arasında yer alır.

Ağır, dövülebilir, sünek, grimsi beyaz renkli, geçiş metalleri grubunda, kıymetli metallere aittir. Altından sonraki en kıymetli metaldir. Korozyona dayanıklı olup bazı bakır ve nikel cevherlerinde bulunur. Platin nanopartikülleri genellikle bir akışkan, genellikle su içindeki bir platin nanopartiküllerinin bir süspansiyonu veya kolloid formundadır. Bir kolloid teknik olarak sıvı bir ortamda parçacıkların kararlı bir şekilde dağılması olarak tanımlanmaktadır.

Platin yer yüzünde bulunan en nadir elementlerden biridir ve değerli metaller sınıfına girmesinin en önemli nedenlerinden biri de budur. Dünya’da çok az bulunmasından dolayı yılda bir kaç yüz tondan fazla çıkartılıp işlenemez.

Kullanım Alanları

- Otomobil egzoz ve kontrol cihazlarında
- Diş hekimliğinde
- Kuyumculukta
- Laboratuvar aletlerinde ve cihazlarında
- Elektrik kontaklarında
- Yüksek ısıya dayanıklılığından dolayı elektrik fırınların yapımında
- Jet ve füze motorlarının ağız kaplamalarında
- Katalizör olarak petrol ürünlerinin işlenmesinde
- Denizaltındaki boru hatlarının ve büyük gemilerin katodik koruma sistemlerinde
- Termometre ve elektrotlarda kullanılır.

2.6 İndirgeme yöntemleri

2.6.1 Kimyasal indirgeme

Elektronların doğrudan moleküller veya atomlar arasında aktarıldığı kimyasal reaksiyonlara yükseltgenme-indirgenme veya redoks reaksiyonları denir. Genel olarak, elektrokimya, bireysel redoks reaksiyonlarının ayrı olduğu ancak harici bir elektrik devresi ve araya giren bir elektrolit ile bağlandığı zaman genel reaksiyonları tarif eder .

Kimyasal indirgeme, gerekli kaplamanın, indirgeyici ajan yardımı ile substrat üzerindeki bir kaynaktan azaltıldığı bir işlemdir.

2.6.2 Elektrokimyasal indirgeme

Elektrolizde olduğu gibi harici olarak sağlanan bir akımdan bir kimyasal reaksiyona neden olduğunda veya bir bataryadaki gibi kendiliğinden bir kimyasal reaksiyonla bir elektrik akımı üretilirse , buna elektrokimyasal reaksiyon denir .

Elektrokimyasal indirgeme (ER), elektrokimyasal sistemden (anot, katod ve bir elektrolit çözeltisi) doğrudan elektrik akımı geçerken katod yüzeyinde bir atom veya bir molekül tarafından bir veya daha fazla elektronun kazanılmasını içeren kimyasal bir reaksiyondur.

2.7 Metanol

Metanol ya da metil alkol, CH_3OH , en basit yapılı alkol molekülüdür. Geçmişte odunun damıtılması ile elde edildiğinden odun alkolü de denir. Günümüzde metanol, karbonmonoksit ile hidrojenden yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıklarda üretilir. Renksiz, uçucu, zehirli bir sıvıdır. Amfiprotik bir çözücü, bir yakıt, bir insan metaboliti, bir *Escherichia coli* metaboliti, bir fare metaboliti ve bir *Mycoplasma genitalium* metaboliti olarak rol oynar. Bir alkil alkol, bir karbon bileşiği, bir uçucu organik bileşik ve bir birincil alkoldür. Bir metoksinin eşlenik asididir. Metanol, etil alkolünki gibi hafif tatlı bir keskin koku ile renksiz, oldukça uçucu bir sıvı gibi görünür. Tamamen su ile karışır. Buharları havadan biraz daha ağırdır ve bir tutuşturma kaynağına biraz mesafe kat edebilir ve geri tepebilir. Binalar veya lağımalar gibi kapalı alanlarda buhar birikmesi, tutuşması halinde patlayabilir. Kimyasal maddeler üretmek, otomotiv ve havacılık yakıtlarından suyu çıkarmak, boyalar ve plastikler için bir çözücü olarak ve çok çeşitli ürünlerde bir bileşen olarak kullanılır.

2.8 Hidrazin

Hidrazin hidrat, renksiz bir köpürme sıvısıdır. Hafif amonyak benzeri bir kokuya sahip, renksiz bir köpürme sıvısıdır. Su içindeki %64 sulu hidrazin çözeltisine karşılık gelir. Yanabilir fakat ateşlemek biraz çaba gerektirebilir. Oksidasyon maddeleriyle temas kendiliğinden tutuşmaya neden olabilir. Hem solunum yoluyla hem de cilt emilimiyle toksiktir. Dokuya karşı koroziftir. Yanma sırasında zehirli oksit azotları üretir. Havadaki dumanlara ve suda çözünebilir. Baz ve çok güçlü bir indirgeme ajanıdır. Çok aşındırıcıdır. Alkali metalleri (sodyum, potasyum), 2,4-dinitroklorobenzen, kalay diklorür, civa oksit ile temasta şiddetli reaksiyon verebilirler. Asitlerle şiddetli nötrleştirme reaksiyonu verirler. Parçalanıncaya kadar ısıtıldığında azot oksitlerin toksik dumanı yayar. Kalay (II) klorid ile reaksiyona girerek kalay (II) dihidrazin klorür elde edilir; bu da ısıtıldığında patlayabilir. 2,4 dinitrochlorobenzene ekzotermik ve şiddetli tepki verir.

Erimiş madde ile temas edildiğinde deride ve gözlerde ciddi yanıklara neden olabilir. Temas veya solunumun etkileri geç görülebilir. Ateş, tahriş edici, aşındırıcı veya toksik gaz üretebilir. Isıtıldığında, buharlar hava ile patlayıcı karışımlar oluşturabilir. İç mekanlarda, dışarda ve kanalizasyon patlama tehlikesi oluşturabilir. Metallerle temasta yanıcı hidrojen gazı açığa çıkabilir.

Özellikleri 1887'de T. Curtius tarafından elde edilen hidrazin N_2H_4 formülüne sahip olup 1,8 ila 2°C arasında katılaştıran bir maddedir. Renksizdir. Yoğunluğu 1,101 g/cm^3 'tür. 114,5°C'de kaynar. Susuz hidrazin; su, metil ve etil alkol ile her oranda karışır. Su ile %68,5 hidrazin ihtiva eden ve 120,5°C'de kaynayan azeotropik karışım meydana getirir. Sulu ve susuz hidrazinin depolanmasında dikkatli olmalıdır. Çünkü nem çekici olup, çektiği atmosfer nemi, içerisinde bulunan karbondioksit ve oksijen ile reaksiyon verir. Hidrazinin buhar ve çözeltisi zehirlidir. Hidrazin buharı ile hava karışımı tutuşucu özelliğe sahiptir. Hidrazinin sulu çözeltisi amonyaktan daha zayıf bazik özelliktedir. Asitlerle tuzları verir.

Kullanım Alanları

Hidrazin, güçlü bir indirgeme maddesi, farmasötik, böcek ilaçları, boyalar, köpük yapıcı maddeler, görüntüleme maddeleri, antioksidan maddeler aynı zamanda nadir yüksek saflıkta metal, sentetik lifler, üretiminde kullanılan elemanların ayrılması. madde ve patlayıcı roket üretimi için kullanılır. Ayrıca analitik reaktifleri olarak kullanılır. Polimer köpüklerin hazırlanmasında ve polimerizasyon katalizörleri için ön basamağı olarak köpürtücü bir ajan olarak kullanılmaktadır. Bu kimyasalların çarpıcı özelliklerinden biri manevra, uzay mekiği yardımcı güç üniteleri (APU) ve uzay araçları iticilerine için bir mono itici olarak kullanılabilir.

2.9 Önceki Çalışmalar

İletken polimer destekli metal nanopartiküller ve elektrokatalitik metanol yükseltgenmesi ile ilgili daha önce yapılan çalışmaların bir kısmı aşağıda özet halinde verilmiştir.

Zuhou ve arkadaşları (2010), sırasıyla poliindol (PIn) ve poli (5-metoksiindol) (PMI) ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot (GC) üzerine Pt immobilize etmiş ve asidik çözeltide metanolün elektrooksidasyonu için kullanmıştır.

Hazırlanan katalizör sistemi SEM, XRD ve elektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan kompozit katalizörün, Pt/poliprol/GC (Pt/PPy/GC) ve Pt/GC'den daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve daha güçlü zehirlenme toleransı sergilediğini gösterilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, çeşitli potansiyellerde kompozit katalizörler üzerindeki metanol elektro-oksidasyonunun farklı empedans davranışları gösterdiğini göstermektedir. Çalışmada ayrıca, Pt/PIn/GC ve Pt/PMI/GC sistemleri ile metanolün elektro-oksidasyonu için yük transfer direncinin, Pt/PPy/GC ve Pt/GC sistemlerine oranla daha küçük olduğu saptanmıştır.

Park ve Kim (2013) yüzey modifikasyon etkilerini incelemek için polimer işlevli grafen oksit veya bozulmamış grafen oksit destekli platin nanopartiküller (Pt NP'ler) hazırlamışlardır. Elde edilen katalizörler, transmisyon elektron mikroskopisi, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi, X ışını kırınımı ve termogravimetrik analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Pt NP'lerin elektrokimyasal aktiviteleri ise dönüşümlü voltametri yöntemi ile test edilmiştir. Çalışmada elektrot modifikasyonu için poli(dialyalildetilamonyum klorür) (PDDA) ve grafen oksit (GO) tabakaları kullanılmış olup, PDDA fonksiyonelleştirilmiş GO destekli Pt'nin (Pt/PDDAgrafen) elektrokimyasal aktif yüzey alanı ($66 \text{ m}^2/\text{g}$), $55 \text{ m}^2/\text{g}$ saf Pt/grafen'den daha yüksek olarak saptanmıştır. Ayrıca, ortalama Pt/PDDAgraphene nanopartikül boyutu 1.8 nm olarak ölçülmüştür.

T. Maiyalagan (2008) tarafından yapılan bir çalışmada poli(o-fenilendiamin) (PoPD) nanotüp-destekli Pt nanopartikülleri şablon olarak alümina membranı kullanılarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Hazırlanan modifiye elektrotların yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Metanolün oksidasyonu için katalitik aktivite ve stabilite, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar, poli (o-fenilendiamin) nanotüp elektrotlarının, metanolün oksidasyonu için platin nanopartiküllerin katalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. modifiye elektrot sistemi ile elde edilen kronoamperometrik cevap, nanotüp bazlı elektrotun ticari ağırlıkça %20'lik Pt/C (E-TEK) katalizörü ve şablonsuz eşdeğeri ile karşılaştırıldığında daha iyi aktivite ve stabilite gösterdiğini doğrulamaktadır. Çalışmada, poli(o-

fenilendiamin)'in nanotübüler yapısının, metanolün katalitik bölgelere daha kolay ulaşmasını kolaylaştıran Pt partiküllerinin etkili dağılımına yardımcı olduğu, bu nedenle de elektroaktivitede ve metanolün katalitik oksidasyonunda büyük bir artışa neden olduğu belirtilmiştir.

Mondal ve Malik (2016) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise oda sıcaklığında ve benzen tetra-karboksilik asit katkılı polianilin (BDP) destekli platin nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezi rapor edilmiştir. Pt@BDP modifiye elektrodu için yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda nanopartikül boyutunun $\sim 2.5 \pm 0.5$ nm olduğu belirtilmiş ve hazırlanan katalizörün asidik ortamda metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) için etkili bir elektro-katalizör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, gözlenen katalitik aktivite, sonuç olarak, ticari olarak temin edilebilen Pt/C katalizöründen yaklaşık 12 kat daha yüksek bulunmuştur.

Xu ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan bir başka çalışmada Pt immobilizasyonu için polipirol (PPy) ve çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWNT) oluşan bir katalizör malzemesinin sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir. Katalizör destekleri (PPy-MWNT'ler nanokompozitler) kimyasal polimerizasyon yoluyla sentezlenmiş olup SEM&TEM, element analizi, XRD, FTIR ve iletkenlik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Daha sonra katalizörler, indirgeme maddesi olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ve reaksiyon ortamı olarak eser miktarda $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ içeren asetik asit tamponu ($\text{pH}=4$) kullanılarak kimyasal indirgeme yoluyla hazırlanmıştır. Katalizör numunelerinin SEM ve TEM mikrografları, MWNT'lerin yüzeyine düzgün bir şekilde sarılmış PPy tabakasının varlığının, Pt parçacıklarının iyi dağılmış olmasına yardımcı olmakta önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde, Pt/PPy-MWNT üçlü kompozit katalizörün, Pt ve destek malzemesi arasındaki sinerjik etkileşime bağlı olarak Pt/MWNT ikili katalizöründen daha yüksek katalitik stabilite gösterdiğini anlaşılmıştır.

Selvaraj ve Alagar ve (2007) poliprol (PPy) ve çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT'ler) oluşan PPy-CNT polimer kompozit filmlerini in-situ polimerizasyon yoluyla sentezlemişlerdir. Daha sonra Pt nanopartikülleri, $\text{pH}=11$ 'de

indirgeme maddesi olarak HCHO kullanılarak H_2PtCl_6 'nın kimyasal olarak indirgenmesiyle PPy-CNT kompozit filmlerinde biriktirilmiştir. MWCNT'lerin varlığı, elektroaktif yüzey alanının artması, elektronik iletkenlik ve polimer/elektrolit arayüzlerinde biriken Pt nanopartiküllerinin daha yüksek dağılımını gibi koşullar, modifiye elektrottan yüksek aktiviteye elde edilmesine olanak sağlamıştır. Çalışmada ayrıca Pt-Ru nanoparçacıkları disperse edilmiş PPy-CNT kompozitleri kullanılarak karşılaştırmalı bir araştırma yapılmış, sentezlenen Pt-Ru/PPy-CNT katalizörlerinin metanol oksidasyonu için Pt/PPy-CNT katalizöründen daha yüksek katalitik aktivite sergilediği gösterilmiştir.

Sönmez Çelebi ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, bir redoks polimeri olan poli(vinilferrosen) (PVF) destek kullanılarak bir Pt bazlı katalizörün hazırlanması ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Pt immobilizasyonu, K_2PtCl_4 'ün sulu çözeltisinden kompleks formda gerçekleştirilmiş, daha sonra Pt parçacıkları kimyasal ve elektrokimyasal yollarla elde edilmiştir. Katalizör sisteminin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltammetri, fiziksel karakterizasyonu için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile X-ışını spektrumu (EDS) kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör sistemi için ayrıca doğrudan methanollü yakıt pili testleri gerçekleştirilmiş ve açık devre gerilimi (OCV) 680 mV bulunurken ve maksimum güç yoğunluğu $0,63 \text{ mA cm}^{-2}$ ve akım yoğunluğu $0,31 \text{ mW cm}^{-2}$ olarak kaydedilmiştir.

Patra ve Munichandraiah (2008) iletken bir polimer olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) üzerindeki Pt nanoparçacıklarını sentezlemiş ve metanolün elektrooksidasyonu için yüksek katalitik bir aktivite sergilediğini göstermişlerdir. Pt nanoparçacıkları, PEDOT kaplı karbon kağıdı üzerine standart calomel elektroduna (SCE) karşı 0.1 V gerilimde kloroplatinik asit çözeltisinden potansiyostatik yöntem ile immobilize edilmiş ve substrat üzerindeki PEDOT iletken polimerinin nano boyuttaki parçacıkların düzgün dağılımlı olmasını kolaylaştırdığı kaydedilmiştir. Bu şekilde hazırlanan katalizörün metanol elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite gösterdiği yazarlar tarafından rapor edilmiştir.

Poli(tiyonin) iletken polimerinin kullanıldığı modifiye elektrotlarla ilgili çalışmalara örnek vermek gerekirse, Liu ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan bir çalışmada poli(tiyonin)/altın nanopartikülleri/çok duvarlı karbon nanotüpleri (PTH/NPAu/MWNT'ler) camsı karbon elektrotunun (GCE) modifikasyonu için kullanılmıştır. PTH/NPAu/MWNT modifiye elektrotunun performansı, dönüşümlü voltammetri (CV) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot sistemi, 0.1 M PBS'de (pH 7.0) guanin ve adenin tayini için yüksek elektrokatalitik aktivite ve kararlılık sergilemiştir. Guanin ve adenin için tayin sınırı (S/N=3), sırasıyla 1×10^{-8} M ve 8×10^{-9} M olarak hesaplanmış olup hazırlanan modifiye elektrot ile gerçek örneklerde guanin ve adenin tayini gerçekleştirilmiştir.

Poli(tiyonin) kullanılan başka bir çalışmada ise Liu ve arkadaşları (2018) karboksilatlı çok duvarlı karbon nanotüpler, poli(tiyonin) ve platin nanoparçacıklarından oluşan bir nano-kompozitin (cMWCN@pTh@Pt) elektrokimyasal sentezini rapor etmiştir. Camsı karbon elektrot üzerine immobilize edilen kompozit mirisetin tayini için kullanılmış ve optimum koşullar altında, 0.01-15 μ M konsantrasyon aralığında doğrusallık elde edilmiştir. yazarlar, hazırlanan sensörün seçici, kararlı ve tekrar üretilebilir olduğunu belirtip meyve suyu örneklerinde mirisetin tayininde başarıyla uygulandığını ve tatmin edici sonuçlar elde edildiğini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Voltametri

Voltametri, bir gösterge ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu koşullarda akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanılarak analit üzerinde bilgi elde edilen elektroanalitik yöntemler olarak adlandırılabilir. Çoğunlukla, voltametride çalışma elektrotları polarizasyonu sağlamak için, yüzey alanı birçok yöntemde birkaç milimetre kare ve bazılarında ise birkaç mikrometre kare olan mikroelektrotlardır. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartlarında elektrokimyasal hücrede oluşan akımı ölçer ancak potansiyometrik ölçümler akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı koşullarda yapılır. Voltametri, elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar gösterir bunun en önemli nedeni ise, derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek ya da bu etkileri gidermek için gerekli tedbirlerin alınmasıdır. Buna ek olarak analit voltametri yönteminde minimum miktarda kullanılırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülmektedir. 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Herrovsky tarafından geliştirilen voltametri tekniğı, onun özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirilmiştir. Çalışma mikroelektrodu olarak damlayan civa elektrot (DCE) kullanılması, voltametrinin hala önemli bir kolu olan polarografiyi diğer voltametri tekniklerden ayıran en büyük farktır. Voltametrinin yaygın olarak kullanıldığı çalışmalar; anorganik, fiziko ve biyokimyacılar tarafından çeşitli oranlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeyindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasıdır. Değişik voltametrik uygulamalar da analitik amaçlarla kullanılmaktadır. Günümüzün eser analitik yöntemlerinden biri olan sıyırma voltametrisi özellikle çevre numunelerinde metal tayini için kullanılırken, hızlı taramalı voltametri ve diferansiyel puls polarografisi farmasötik numunelerdeki tayinlerde önemlidir. Voltametrik ve diğer elektrokimyasal detektörler de sıkça yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) ve kapiler elektroforez tekniklerinde kullanılmaktadır.

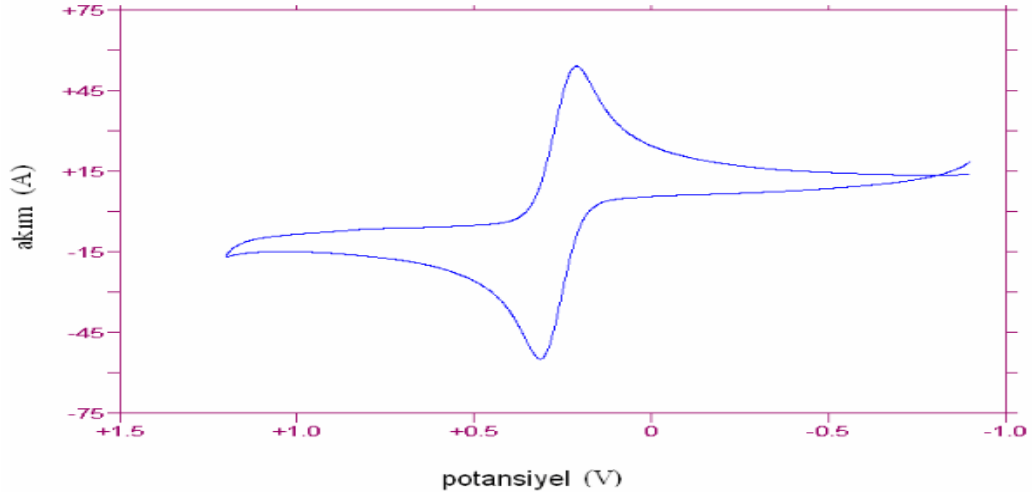
Modern voltametrik yöntemler, yükseltgenme / indirgenme ve adsorpsiyon süreçleri ile ilgili olarak çalışan çeşitli alanlardaki kimyacılar tarafından halen kullanılmakta olan güçlü bir araçtır (Skoog ve ark., 2007).

3.1.1 Voltametrik Cihazlar

Hücre, analit ve destek elektrolit adı verilen, elektrolitin aşırısını içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Bu elektrotlardan biri zamanla potansiyeli doğrusal şekilde değişen mikroelektrot veya çalışma elektrotudur, polarize olma eğilimini arttırmak için bu elektrotun boyutları ufak tutulur. İkinci elektrot da potansiyeli deney boyunca sabit kalan bir referans elektrotudur. Üçüncü elektrot, ya bir cıva havuzu biçiminde olan ve elektriğin kaynaktan çözelti içinden mikroelektrota aktarılmasını sağlayan karşıt elektrotur ya da helezon şeklinde sarılmış bir Pt teldir. Sinyal kaynağı değişken bir R direnci ile seri bağlanmış bir bataryadan oluşan değişken güç kaynağıdır. Referans elektrotu içeren devrenin direncinin çok yüksek oluşu buradan neredeyse hiç akım geçmemesinin temel sebebidir. Bu sebepten dolayı kaynaktan gelen tüm akım karşıt elektrottan mikroelektrota doğru akmaktadır (Skoog ve ark., 2007).

3.1.2 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), önemli ve yaygın kullanımı olan elektroanalitik bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri yönteminde, karşıt elektroda göre çalışma elektrotunun geriliminin sabit bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanmaktadır. Gerilim programı başlangıç gerilimi değerinden başlamaktadır ve zamanla doğrusal yönde değişen ileri yöndeki gerilim değerine ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilir. Tekrar başlangıç değerine ulaşıldığında gerilim programı da tamamlanmaktadır. İleri ve geri yöndeki tarama hızları çoğunlukla aynıdır fakat istenildiği takdirde farklı tarama hızları da uygulanabilmektedir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedildiğinde pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilmektedir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine ya da indirgenmesine karşıdır. Gerilim tarama yönü ters çevrilirse yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden indirgenmesine ya da yükseltgenmesine karşı gelen bir geri pik gözlenir (Şekil 3.1). Gerilim programı ardı ardına çoklu uygulandığında ise çok dögümlü dönüşümlü voltamogram elde edilmektedir.



Şekil 3.1 Örnek bir dönüşümlü voltammogram

Dönüşümlü voltametri sisteminde çalışma elektrotuna uygulanan gerilim elektroaktif maddenin yükseltgenme gerilimine ulaşınca yükseltgenme olayı başlamaktadır. Elektrot yüzeyini çevreleyen bölgedeki madde tüketildiği için akımda hızlı bir artış gözlenir. Bu sırada çalışma elektrotu çevresinde difüzyon tabakası oluşur ve çözüldüden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı sağlanır. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok küçük olduğu zaman voltammogramın tepe noktasından sonra akımda bir azalma gözlenir. Dönüşümlü voltammogramların detaylı olarak değerlendirilmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğinin, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığının, elektrot tepkimesinin bir çözüldü tepkimesi ile gidip gitmediğinin, indirgenme veya yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığının, elektrot tepkimesinde yer alan türlerin yüzeye tutunup tutunmadıklarının anlaşılmasına olanak sağlar. Oluşturulan dönüşümlü voltammogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözüldüde oluşan bağlaşıklık kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişik şekiller alırlar. Dönüşümlü voltametrimin diğer bir yararlı bir yönü de değişik tarama hızlarında uygulanabilmesidir.

3.2 Sabit Potansiyelde Elektroliz

Bu elektroliz yönteminde elektrot potansiyeli sabit tutularak reaksiyon yapılmaktadır aynı zamanda bu sistemde çalışma ve karşıt elektrotun yanında

referans elektrot da kullanılmaktadır. Nernst eşitliğine göre, zamanla elektroaktif maddelerin konsantrasyonları değişebileceğinden, potansiyostat kullanımı ile çalışma elektrotunun potansiyelinin daima sabit tutulması gerekmektedir. Bu yöntem sayesinde akımın da kontrolüyle, elektroaktif türler yüzeyde istenilen kalınlıkta elektrokimyasal olarak biriktirilebilmektedir. Potansiyel kontrollü elektroliz ancak üçlü elektrot sistemlerinde uygulanabilmektedir.

Elektroliz sırasında yüksek akım vermek için nispeten yüksek başlangıç potansiyeli uygulanabilir. Bununla beraber, elektroliz ilerledikçe ölçülen akım azalır ve elektrolizin tamamlanması, akımın sıfıra yaklaşmasıyla gösterilir. Tipik bir sabit potansiyelli elektrolizde meydana gelen değişimler Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Sabit potansiyelli elektroliz sırasında akım değişimi

3.3 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), yüksek enerjili elektronlarla küçük bir alan yüzeyinin taranması prensibi ile çalışan bir görüntü alma tekniği olarak tanımlanır. Taramalı elektron mikroskopunun çalışma ilkesi, yüksek enerjili elektronların numune atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşturur ve bu elektronlar

numune yüzeyi hakkında bilgi taşımaktadır. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan ya da enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. İkincil elektronlar olarak adlandırılan bu türler numune odasında bulunan sintilatörde toplanarak ikincil elektron görüntüsü sinyaline çevrilirler.

3.4 Mikroelektrotlar

Voltametrde kullanılan mikroelektrotlar çeşitli şekillerde ve büyüklükte dirler. Bunlar genelde Teflon veya Kel-F gibi içerisine bir bağlantı teli yerleştirilmiş olan inert bir malzemedden yapılmış bir çubuğa baskılanarak tutturulmuş olan küçük düz iletken disklerdir. Bu iletken, platin veya altın gibi inert metal; pirolitik grafit veya camsı karbon; kalay veya indiyum oksit gibi yarı iletken; veya bir cıva filmi ile kaplanmış metal olabilmektedir. Sulu çözeltilerinde bu elektrotlarla kullanılabilen potansiyel aralığı, yalnızca elektrot malzemesine değil aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlı olarak da değişim göstermektedir. Genellikle, pozitif potansiyel sınırlamaları, moleküler oksijen vermek üzere suyun yükseltgenmesi sonucu oluşan büyük akımlardan kaynaklanırken, negatif sınırlar ise suyun indirgenerek oksijen vermesinden kaynaklı olarak ortaya çıkar. Bu metal üzerindeki yüksek aşırı geriliminden dolayı, cıva elektrotların nispeten büyük negatif potansiyellerde kullanılabileceğine dikkat edilmesi gerekmektedir (Skoog ve ark., 1998).

3.4.1 Kalem Grafit Elektrot (PGE)

Deneyde kullanılan kalem grafit elektrot (PGE) diğer elektrotlardan daha avantajlı olmasından dolayı tercihi son zamanlar da artmıştır. PGE hazırlanması oldukça basit, zahmetsiz, temizlenmesi gibi zorluğu olmayan tek kullanımlık olan ve hepsinden de önemlisi maliyeti çok düşük olan elektrot sistemidir. Kalem ucunda bulunan grafit sebebiyle camsı karbon elektrot ile benzer özellikleri gösterebilmektedir. Uygulanan çalışmalar sonucunda PGE ile yapılan ölçümlerde sonuçların daha tekrarlanabilir olduğu ve çalışmalara uygun elektrokimyasal yöntemler kullanılarak daha düşük tayin sınırlarına ulaşıldığı görülmüştür. Dahası çalışmalar sırasında PGE sayesinde elektrot temizleme işlemi yapılmadığından deneysel süreç daha hızlı ilerlemektedir ve zamandan tasarruf sağlanmaktadır. Aynı anda birden fazla modifiye elektrot sisteminin hazırlanması ise yine çalışmanın daha

hızlı ilerlemesine ve tekrarlanabilirlik açısından daha hızlı sonuç alınmasına olanak sağlayan bir avantajdır. Bu özelliklerden dolayı çalışma elektrotu olarak kullanılan PGE bir biyosensörde bulunması gereken temel ilkelerden olan ekonomik olma kısmını fazlası ile karşılamaktadır.



Şekil 3.3 Deneyde kullanılmak üzere hazırlanmış olan kalem grafit elektrot

3.5 Referans Elektrotlar

Birçok elektroanalitik uygulamada, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyelinin sabit olması, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin de bilinmesi istenilmektedir. Bu tanımlamaya uygun olan elektrot referans elektrot olarak adlandırılır. Referans elektroda bağlı olarak çalışan ve potansiyeli analit derişimine bağlı olan elektroda indikatör elektrot veya çalışma elektrotu adı verilir.

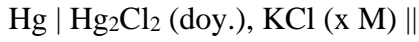
İyi bir referans elektrot;

- Tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalıdır.
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli sahiptir.

- Küçük bir akıma maruz kalsa bile orijinal potansiyeline geri döner.
- Sıcaklık değişimine çok küçük bir etki gösterir (Skoog ve ark., 1998).

3.5.1 Kalomel Elektrotlar

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



Burada x çözeltildeki KCl molar derişimini ifade etmektedir.

Bu yarı-hücrenin elektrot potansiyeli,



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

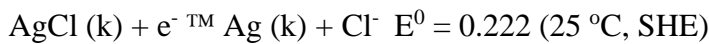
Doygun kalomel elektrot (DKE), kolay hazırlanmasından dolayı analitik kimyacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak diğer kalomel elektrotlar ile karşılaştırılma yapıldığında sıcaklık sabitinin önemli ölçüde büyük olduğu görülür. Başka bir dezavantajı olarak da sıcaklık değiştiğinde potansiyelin yeni bir değere, potasyum klorür ile kalomelin çözünürlük dengesinin yeniden kurulmasının gerektirdiği zaman sebebiyle çok yavaş ulaşmasıdır. Doygun kalomel elektrotun 25°C'deki potansiyeli 0.2444 V'tur (Skoog ve ark., 1998).

3.5.2 Gümüş/Gümüş Klorür Elektrotlar

En yaygın kullanılan referans elektrot sistemleri, gümüş klorür ile doyurulmuş potasyum klorür çözeltilisine gümüş elektrotun daldırılmasıyla elde edilir:



Elektrot potansiyeli



reaksiyonu ile belirlenir. Normal koşullarda bu elektrot ya doygun ya da 3.5 M potasyum klorür çözeltilisiyle hazırlanmaktadır.

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

3.6 Deneysel Kısım

3.6.1 Kullanılan Kimyasallar

Tiyonin asetat, K_2PtCl_4 , sülfürik asit (H_2SO_4), Hidrazin çözeltisi, metanol çözeltisi, Sigma-Aldrich'ten, fosfat tamponu hazırlanması için sodyum dihidrojen fosfat monohidrat ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) ve sodyum hidrojen fosfat dihidrat ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) J.T. Baker'den sağlanmış ve ekstra saflaştırma işlemine yapılmadan kullanılmıştır.

3.6.2 Hazırlanan Çözeltiler

Çalışmaların yapıldığı sulu çözeltilerin hazırlanması için üç kere destile edilmiş saf su kullanılmıştır. Tiyonin çözeltisinin hazırlanması işlemi pH'sı 7 olan fosfat tamponunda gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltinin içerisine destek elektrolit olarak H_2SO_4 eklenmiştir. K_2PtCl_4 çözeltisinin hazırlanması ise destile edilmiş saf su kullanılmış pH'sı 7.4 olan fosfat tamponu kullanılarak hazırlanmıştır. Saf suyla 0.1M Hidrazin çözeltisi ve 0.5M metanol çözeltisi hazırlandı. Deneyler aşama aşama yapılmadan önce çözeltilerden saf azot gazı geçirilmek suretiyle çözünmüş oksijen uzaklaştırılmıştır.

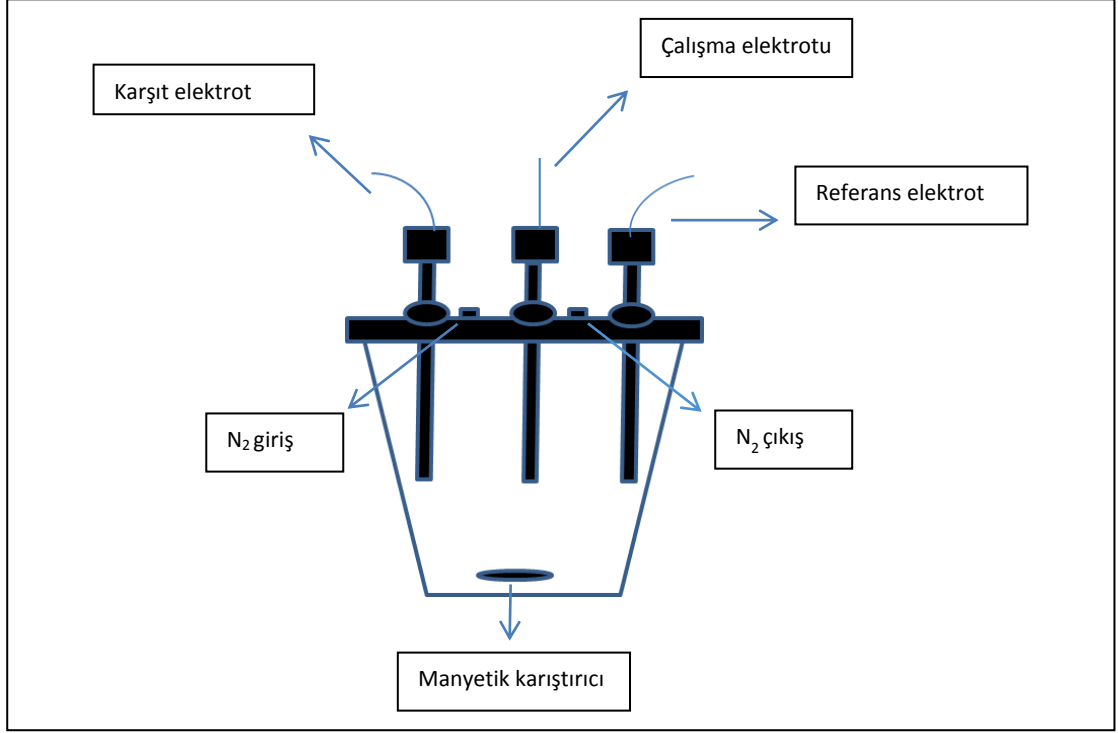
3.6.3 Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneyler CHI 600E elektrokimyasal çalışma istasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörün fiziksel karakterizasyonu için ise Hitachi SU 1510 model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmış olup ayrıca Enerji Dağılımı X-Işınları Spektroskopisi (EDS) ile de katalizörün Pt içeriği analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrotu olarak PGE, karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanılmıştır. Referans elektrot olarak metilen klorür ortamında gümüş/gümüş klorür ($Ag/AgCl$), sulu ortamda ise doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. SEM örneklerinin hazırlanması için çalışma elektrotu

olarak kullanılan kalem grafit elektrot (PGE) kullanılmıştır. Tüm deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir.

3.6.4 Elektrokimyasal Hücre

Tüm deneysel çalışmalar 3-elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hücrenin şematik gösterimi Şekil 3.5'te verilmektedir.

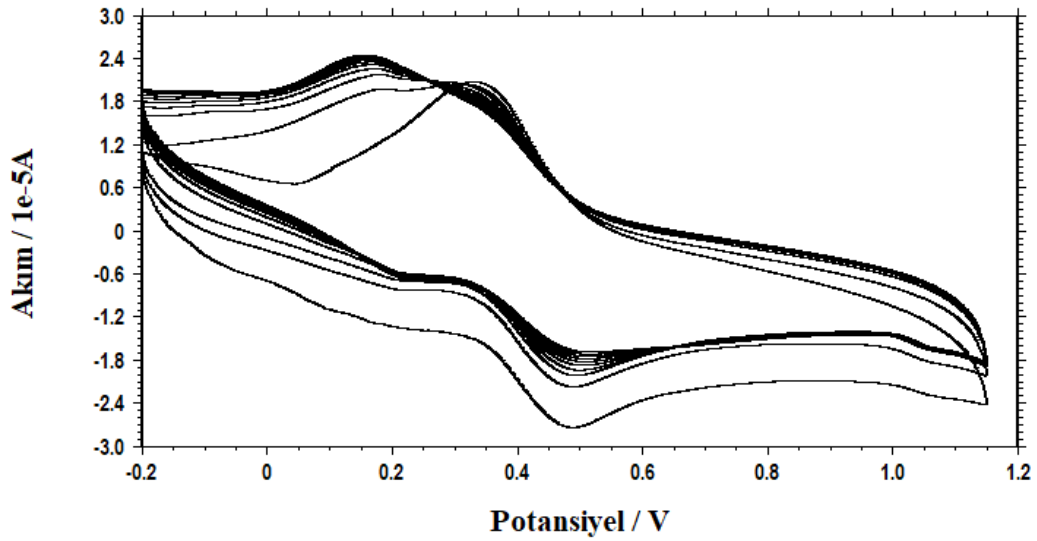


Şekil 3.4 Elektrokimyasal hücre

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

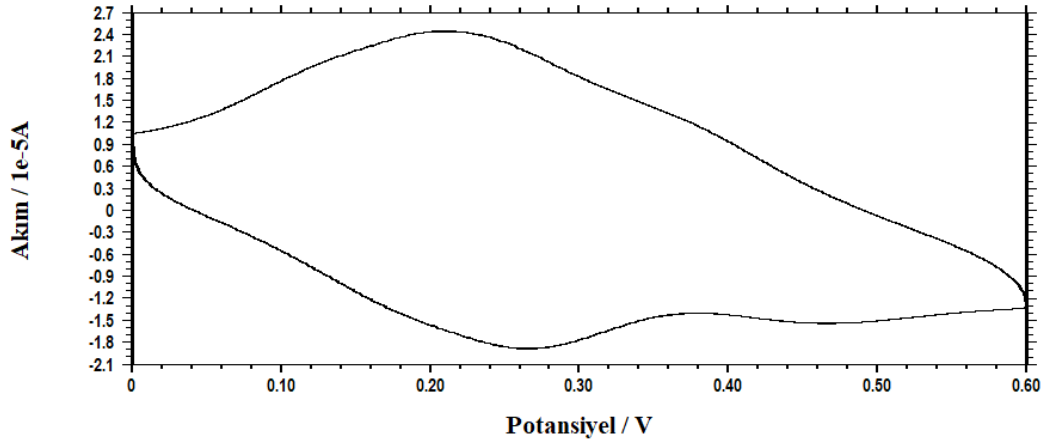
4.1. Elektrodun PTH ile kaplanması ve optimum polimer film kalınlığının saptanması

PTH'nin PGE yüzeyine elektropolimerizasyon ile kaplanması için dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla destek elektrolit olarak H_2SO_4 içeren sulu tiyonin asetat çözeltisinde 0.0 V ile +1.15 V arasında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiş ve film kalınlığı CV döngü sayısı ile kontrol edilmiştir (Şekil 4.1).



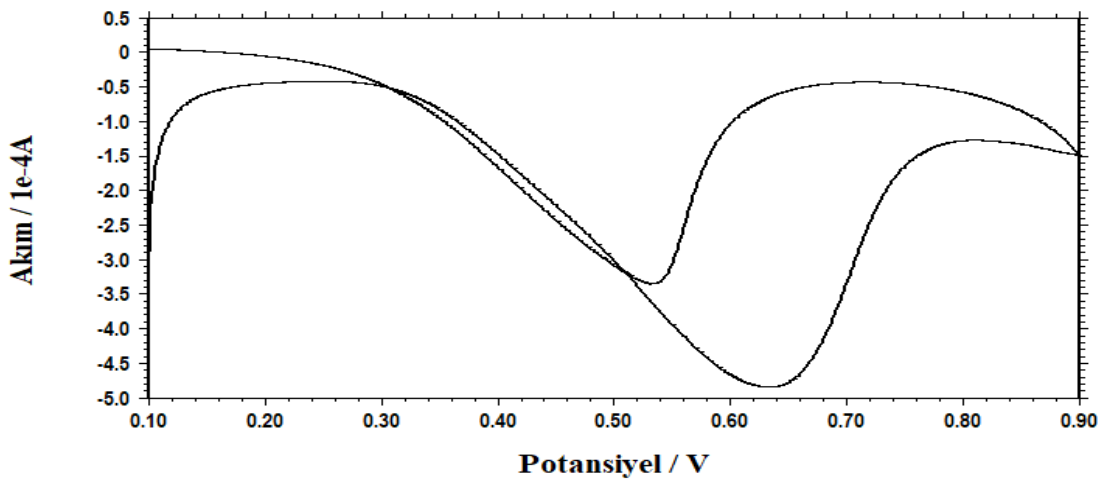
Şekil 4.1 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.05 M tiyonin asetat çözeltisinin PGE ile kaydedilen çok döngülü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s^{-1}

Polimer filminin elektrot yüzeyine kaplanıp kaplanmadığının kontrolü ve modifiye elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonu ise boş çözeltide CV yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de PTH kaplı kalem grafit elektrodun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Boş çözeltide kaydedilen voltamogramdan anlaşıldığı üzere, Şekil 4.1'de verilen voltamogramdan farklı olarak, PTH filmi için elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pikleri, monomer için elde edilen piklerden farklı potansiyellerde ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, elektrokimyasal polimerizasyon ile PTH polimerinin elde edildiği, dolayısıyla PTH filminin elektrot yüzeyine kaplandığı sonucuna varılmıştır.



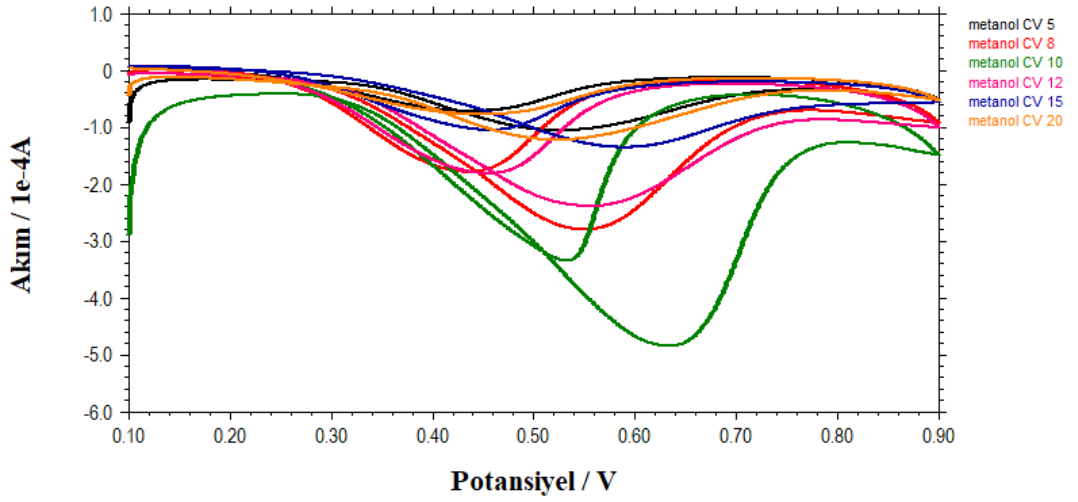
Şekil 4.2 PGE üzerinde hazırlanan PTH filminin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s⁻¹

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan PTH kaplı kalem grafit elektrotlara Pt nanopartikülleri immobilize edilerek hazırlanan katalizör sistemi metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için test edilmiş ve yüksek katalitik aktivite gösterdiği saptanmıştır. Bu amaçla öncelikle PGE üzerine polimer filmi kaplandıktan sonra destek elektrolit içermeyen 2.0 mM K₂PtCl₄ çözeltisinden CV ile Pt kompleksleri polimer film yapısına tutuklanmış ve hidrazin ile kimyasal indirgenme gerçekleştirilerek Pt kompleksleri indirgenmiştir. Elde edilen Pt/PTH/PGE katalizör sistemi ile 0.5 M methanol çözeltisinde kaydedilen örnek dönüşümlü voltamogram Şekil 4.3'te verilmiştir.

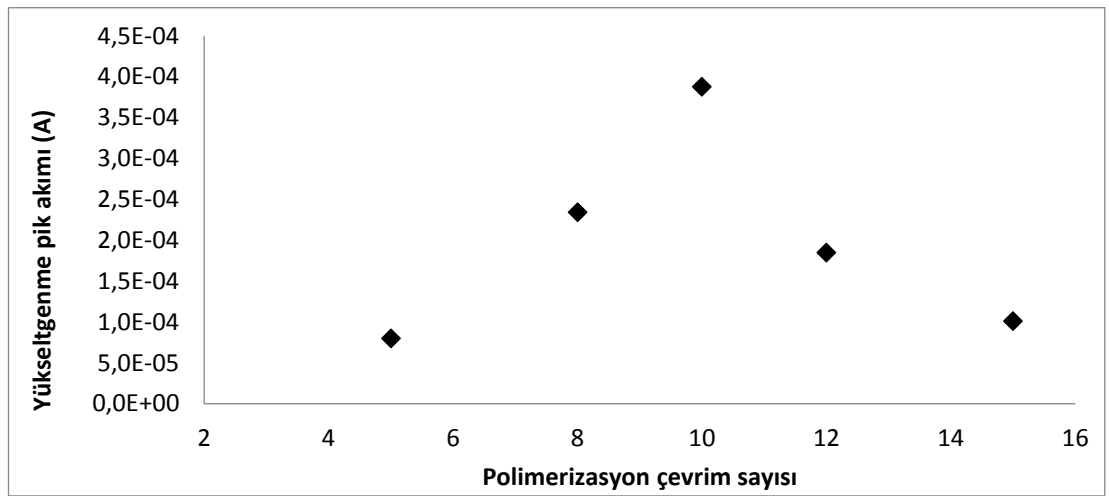


Şekil 4.3 Pt/PGE/PGE katalizör sistemi ile kaydedilen 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M CH₃OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 5 mV s⁻¹

Polimer film kalınlığının optimize edilmesi için ise farklı kalınlıkta PTH filmleriyle hazırlanan katalizör sistemleri ile 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M CH₃OH çözeltisinin CV'leri kaydedilmiştir. Polimer film kalınlığının kontrolü için monomer çözeltisinde kaydedilen CV çevrim sayısı kullanılmış ve farklı kalınlıkta PTH filmleri için elde edilen metanol yükseltgenme pik akımları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.4). Şekil 4.5'te verilen pik akımları karşılaştırıldığında en yüksek yükseltgenme pik akımının 10 çevrim PTH filmi ile elde edildiği görülmüş, dolayısı ile bu değer bundan sonraki aşamalarda optimum film kalınlığı için kullanılmıştır.



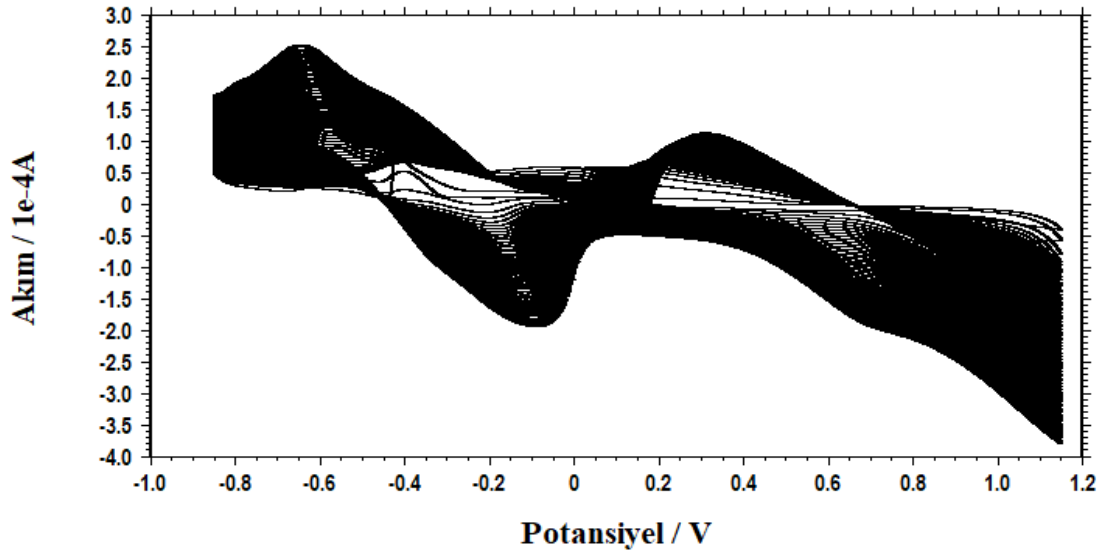
Şekil 4.4 Farklı kalınlıkta PGE filmleri ile kaydedilen 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M CH₃OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Taramahızı: 5 mV s⁻¹



Şekil 4.5 Farklı kalınlıkta PGE filmleri ile hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen metanol yükseltgenme pik akımları.

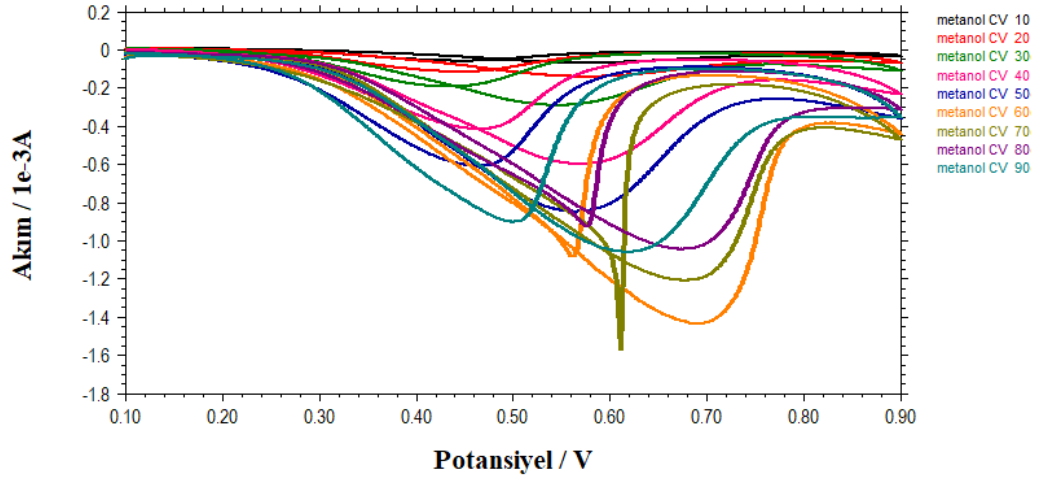
4.2. Pt partiküllerinin polimer filmine immobilize edilmesi

Pt/PTH/PGE katalizör sisteminin hazırlanması için yukarıda da anlatıldığı gibi öncelikle PGE yüzeyi PTH filmiyle kaplanmış ve daha sonra 2 mM K_2PtCl_4 çözeltisinde çok döngülü CV alınarak polimer filmi Pt kompleksleriyle modifiye edilmiştir (Şekil 4.6). Bu aşamadan sonra kompleks formundaki platinin Pt partiküllerine indirgenmesi için 0.1 M hidrazin çözeltisinde karıştırma yaparak 1 saat boyunca kimyasal indirgeme gerçekleştirilmiş ve bu şekilde Pt metalik formda polimer yapısına tutuklanmıştır.



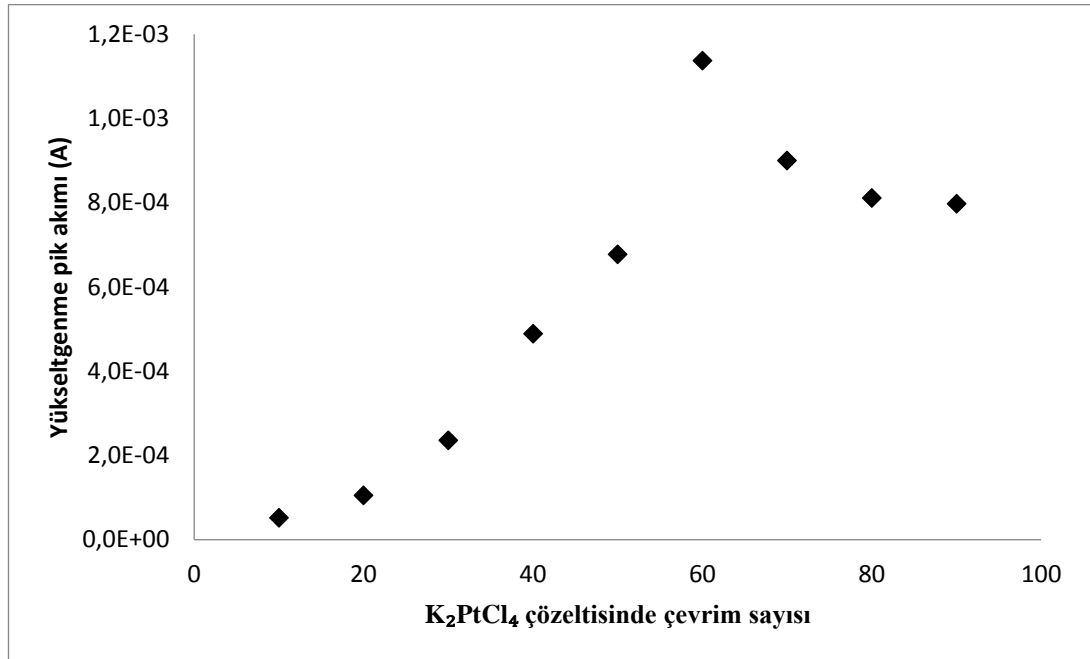
Şekil 4.6 PTH kaplı PGE'nin 2 mM K_2PtCl_4 çözeltisinde kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV s^{-1}

Polimer yapısında tutuklanan Pt miktarının control edilmesi ise yine CV sırasında uygulanan çevrim sayısı ile control edilmiş ve farklı miktarda Pt içeren Pt/PTH/PGE katalizörleri ile 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M CH_3OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M CH_3OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s^{-1}

Dönüşümlü voltamogramlarda elde edilen metanol yükseltgenme pik akımları K_2PtCl_4 çözeltisindeki çevrim sayısına karşı grafiğe geçirildiğinde en yüksek katalitik aktivitenin, K_2PtCl_4 çözeltisinde 60 çevrim kullanılarak elde edilen katalizör ile elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.8).



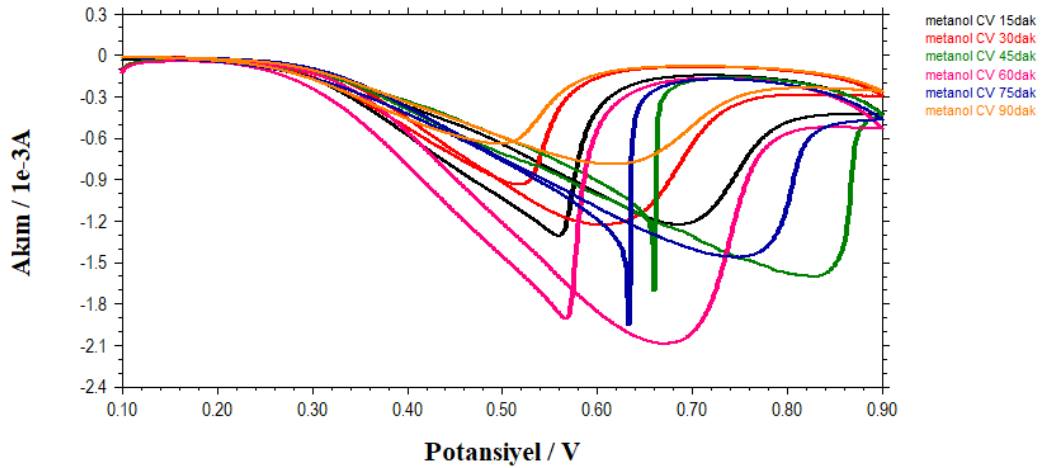
Şekil 4.8 Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemleri ile kaydedilen metanol yükseltgenme pik akımları.

4.3. Uygun indirgeme yönteminin saptanması ve indirgeme koşullarının optimizasyonu

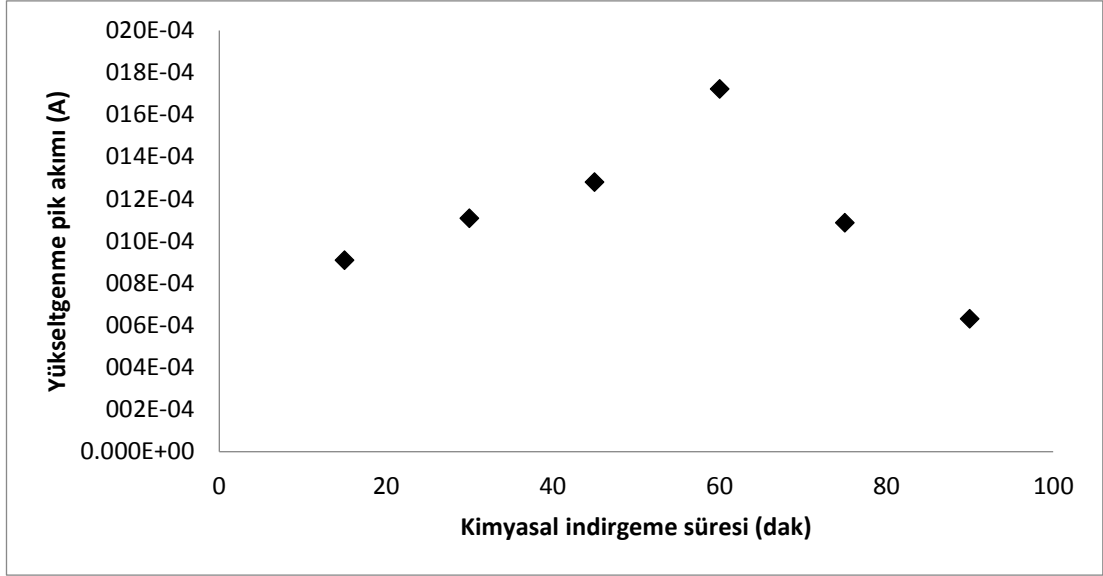
Pt partikülleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle polimer filmine immobilize edildiğinde negatif yüklü kompleksi şeklinde bulunmaktadır (PtCl_4^{2-}). Bu kompleksin indirgenmesi ve polimer yapısında metalik Pt tanecikleri elde edilmesi için kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ayrı ayrı çalışılıp karşılaştırılmıştır.

4.3.1. Kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme ajanı olarak hidrazinin 0,1 M sulu çözeltisi kullanılmış ve indirgeme süresi optimize edilmiştir. Farklı indirgenme süreleri için kaydedilen 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M CH_3OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları karşılaştırıldığında optimum indirgeme süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 4.9 ve Şekil 4.10).



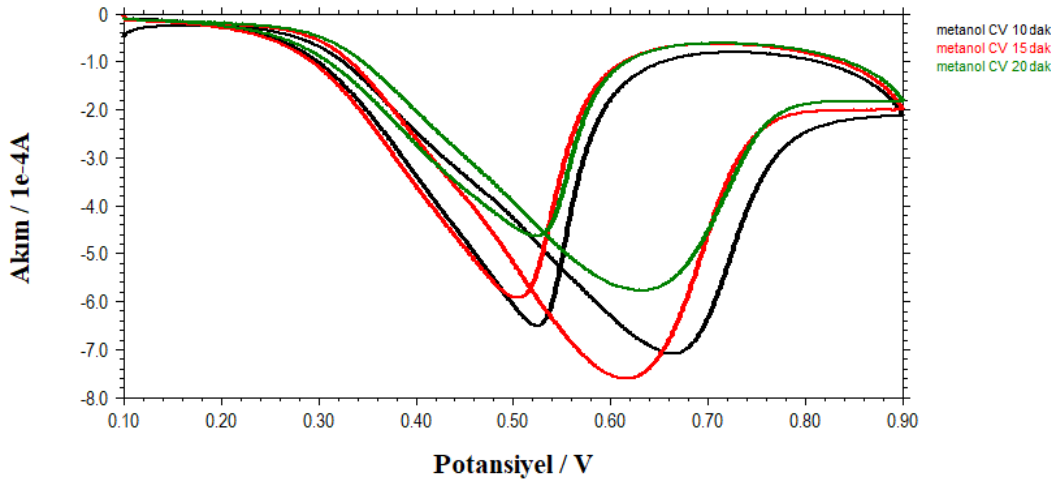
Şekil 4.9 Farklı kimyasal indirgeme sürelerinde hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M CH_3OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s^{-1}



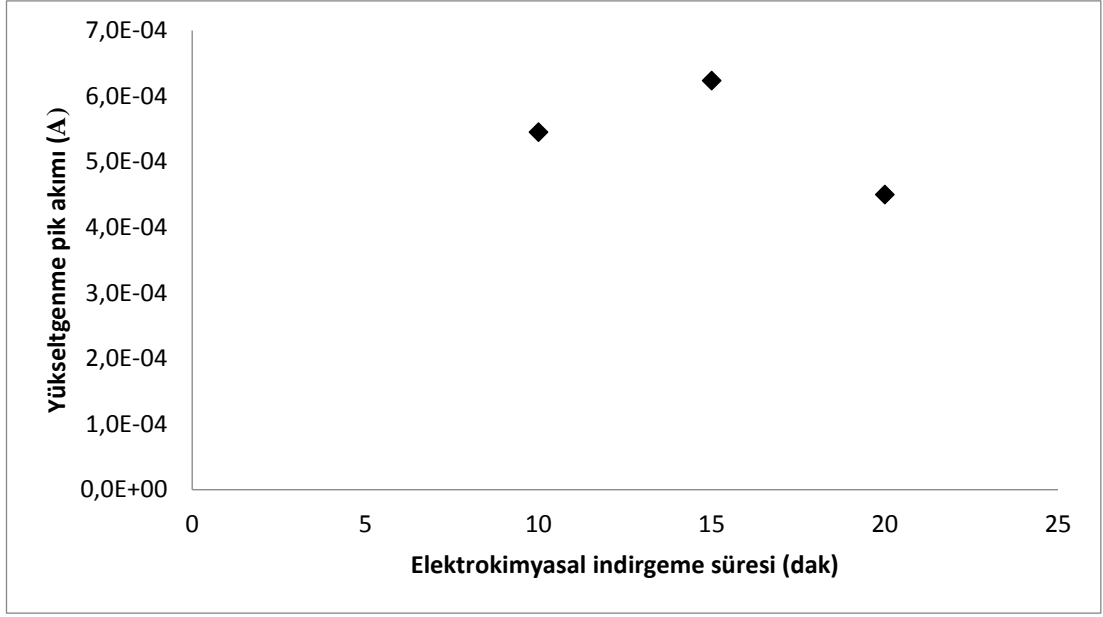
Şekil 4.10 Kimyasal indirgeme süresinin metanol yükseltgenme pik akımına etkisi.

4.3.2. Elektrokimyasal indirgeme

Elektrokimyasal indirgeme için H_2SO_4 çözeltisinde sabit potansiyelde elektroliz yapılmıştır. Elektroliz potansiyeli olarak -0.3 V (vs. SCE) kullanılmış ve bu potansiyelde optimum elektroliz süresinin 15 dakika olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).

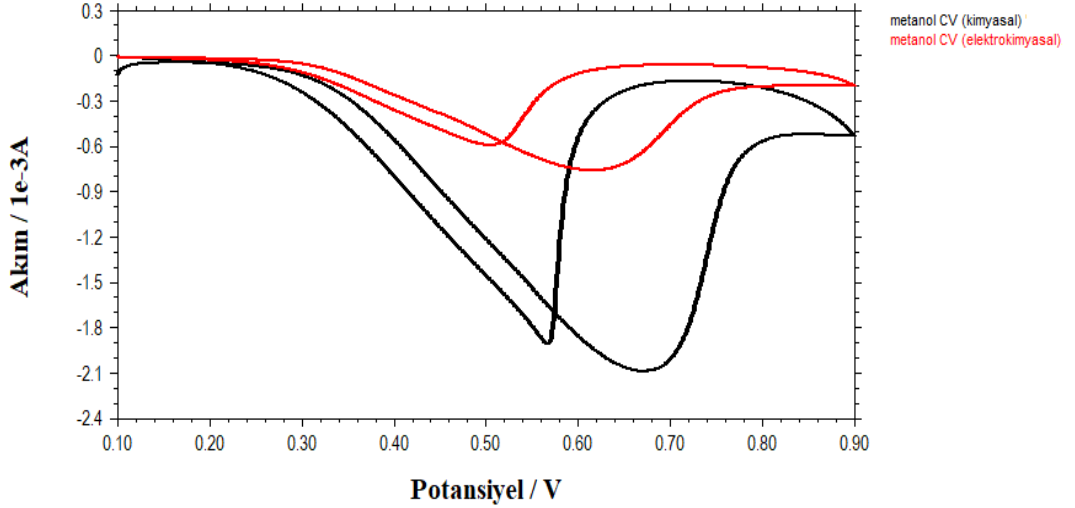


Şekil 4.11 Farklı elektrokimyasal indirgeme sürelerinde hazırlanan katalizör sistemleri ile kaydedilen 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M CH_3OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s^{-1}



Şekil 4.12 Elektrokimyasal indirgeme süresinin metanol yükseltgenme pik akımına etkisi.

Optimum koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ile hazırlanan modifiye elektrotların performansları karşılaştırıldığında ise, Şekil 4.12’de açıkça görüldüğü üzere, kimyasal indirgemenin elektrokimyasal indirgemeye göre çok daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

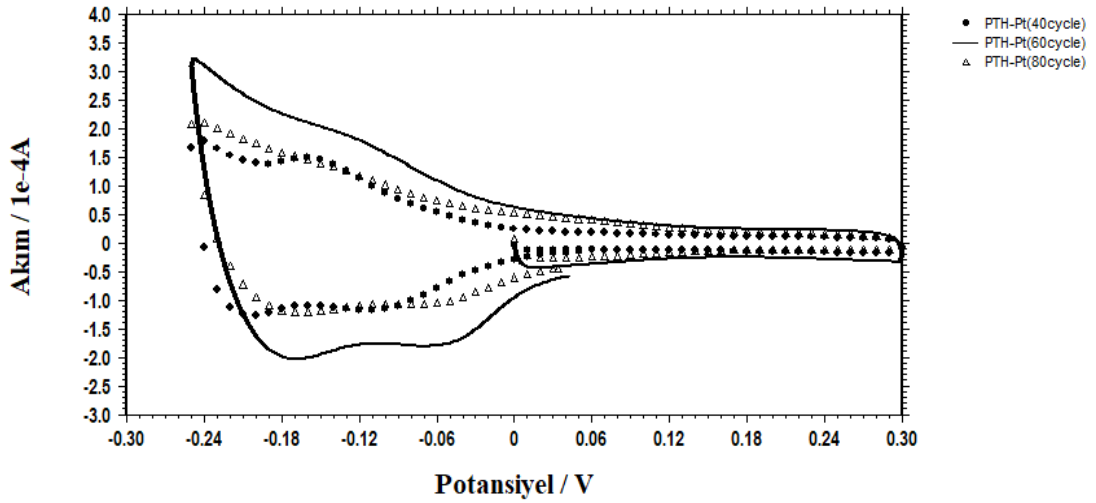


Şekil 4.13 Kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanan Pt/PTH/PGE modifiye elektrotları ile kaydedilen 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M CH₃OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 5 mV s⁻¹

4.4. Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH/PGE katalizörünün karakterize edilmesi

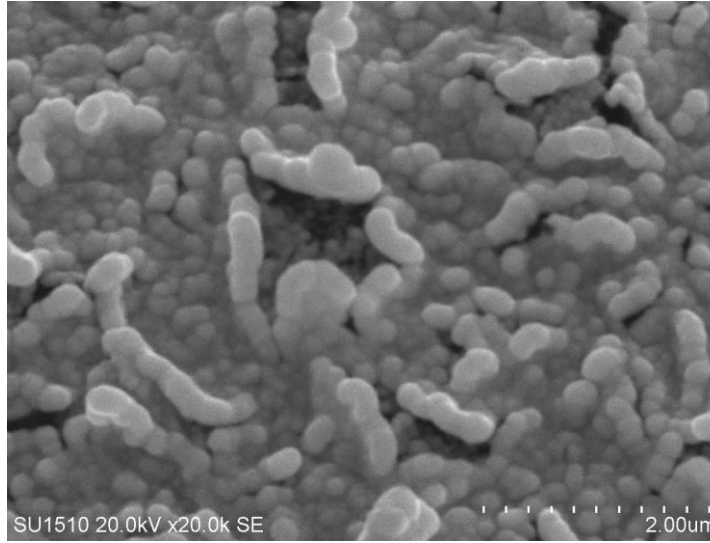
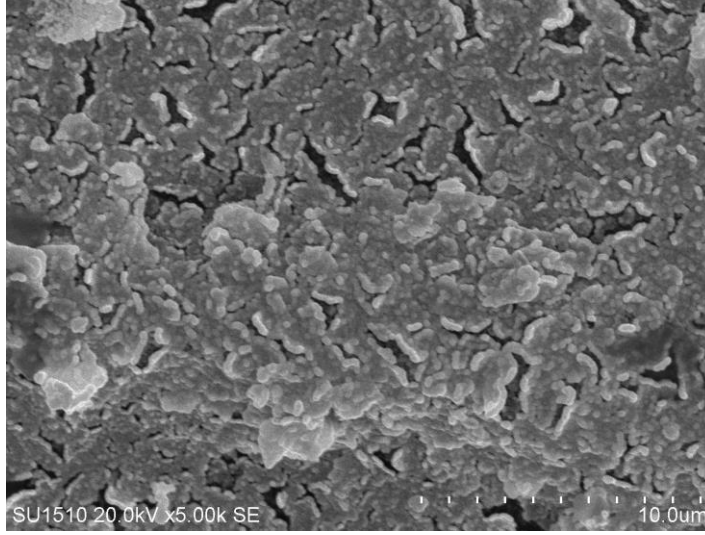
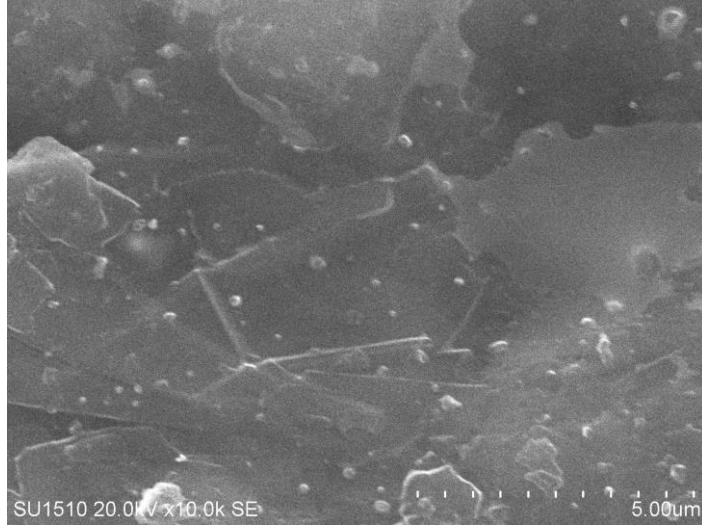
Pt/PTH/PGE modifiye elektrotundan metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesine karşı en iyi cevabı alabilmek için yapılan deneysel çalışmaları sonucunda optimum deneysel koşulların 10 çevrim polimerizasyon, 60 çevrim K_2PtCl_4 çözeltisinde CV, 60 dakika kimyasal indirgeme süresi olduğu belirlenmiştir. Tezin son kısmında optimum deneysel koşullar kullanılarak hazırlanan katalizörün karakterize edilmesi için dönüşümlü voltametri ve taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleme yöntemleri kullanılmıştır.

Katalizörün elektrokimyasal karakterizasyonu için farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemlerinin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek 0.0 V ile - 0.3 V arasındaki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14'te görüldüğü üzere en yüksek pik akımları optimum Pt miktarı olan 60 çevrim sayısı için elde edilmiştir.



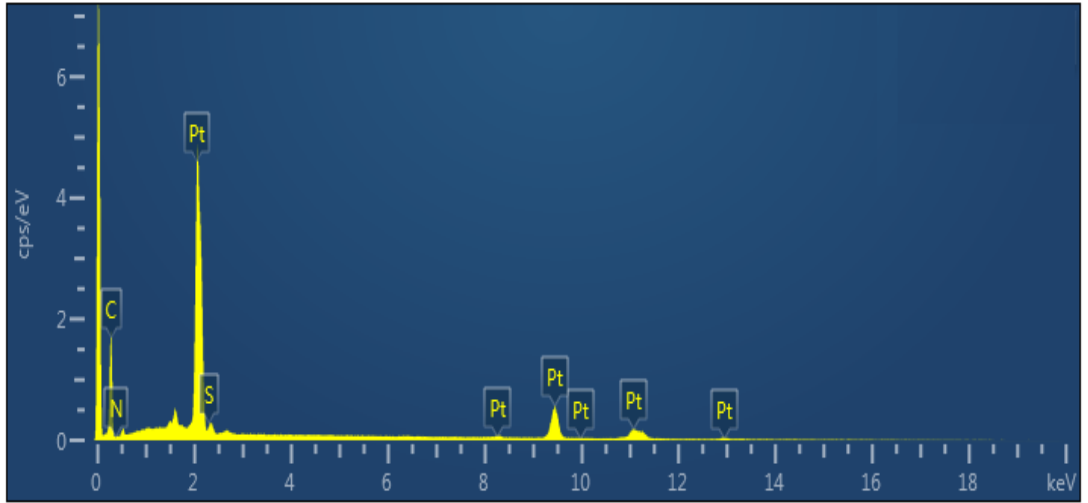
Şekil 4.14 Farklı Pt miktarlarına sahip katalizör sistemlerinin 0.5 M H_2SO_4 çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 100 mV s^{-1}

Katalizörün fiziksel karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi ile (SEM-EDS) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla PTH ve Pt/PTH filmleri kalem grafit elektrot (PGE) üzerinde sentezlenmiş ve SEM görüntüleri kaydedilmiştir. Şekil 4.15'te kaplanmamış PGE, PTH kaplı PGE ve Pt/PTH/PGE sistemlerinin SEM görüntüleri verilmektedir.

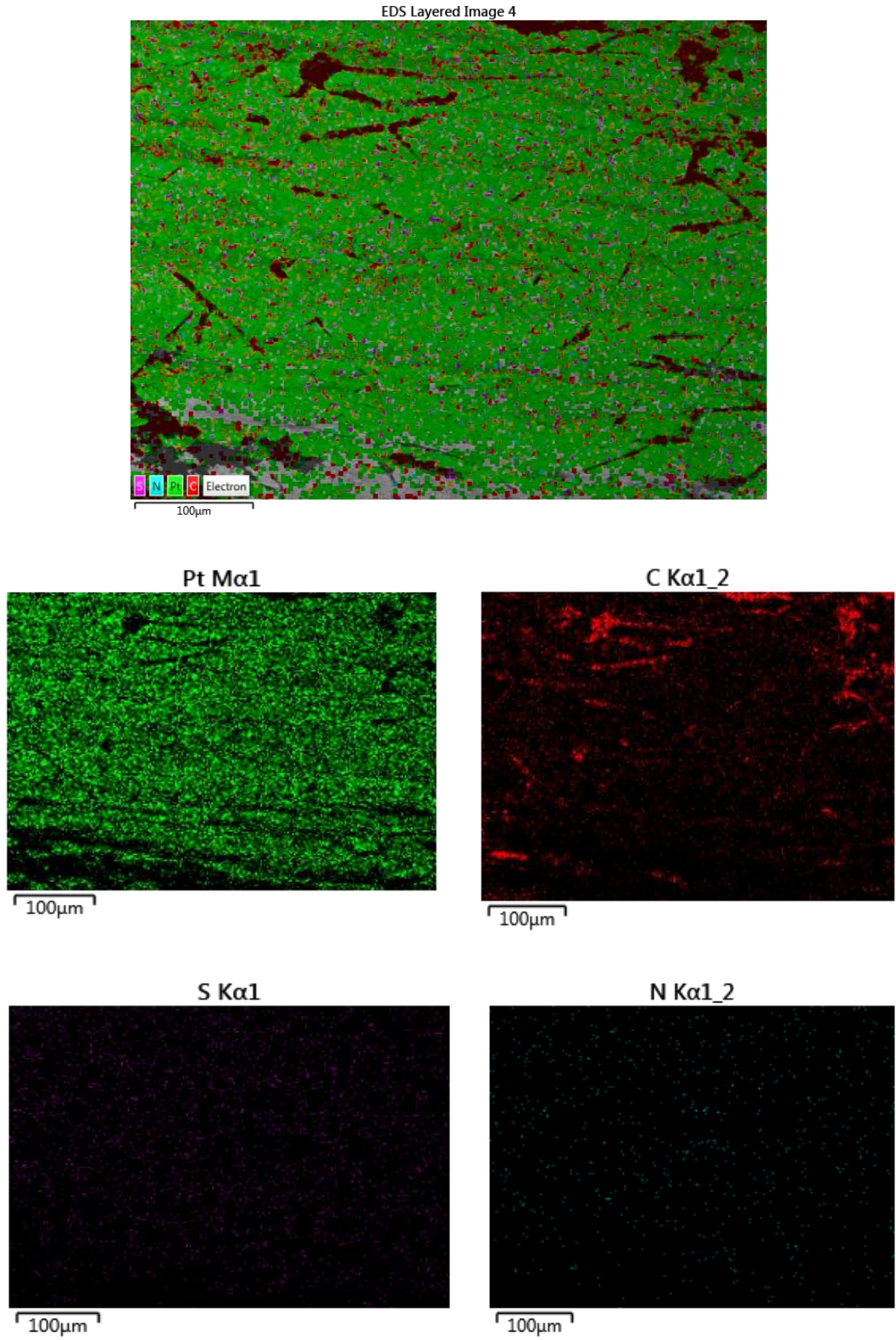


Şekil 4.15 Sırasıyla kaplanmamış PGE, PTH kaplı PGE ve Pt/PTH/PGE sistemlerinin SEM görüntüleri

Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde elektrot yüzeyinin başarılı bir biçimde hem polimer filmiyle hem de Pt/PTH katalizörüyle kaplandığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de ise elde edilen Pt/PTH/PGE katalizör sistemine ait enerji dağılımlı X-ışınları spektrumu (EDS) ve elementel haritalama sonuçları verilmiştir. Elementel haritalama ve EDS sonuçları yorumlandığında, Pt/PTH katalizör sisteminin PGE üzerinde başarılı bir şekilde elde edildiği ortaya konmaktadır.



Şekil 4.16 Pt/PTH/PGE katalizör sistemine ait EDS spektrumu



Şekil 4.17 Pt/PTH/PGE katalizör sistemine ait elementel haritalama sonuçları

5.SONUÇLAR

- Destek malzemesi olarak poli(tiyonin) (PTH) iletken polimeri kullanılarak PTH destekli Pt nanopartiküllerinin hazırlanmış ve elde edilen Pt/PTH katalizör sisteminin metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkinliği test edilmiştir.
- Çalışmada Pt/PTH katalizör sistemi kalem grafit elektrot (PGE) yüzeyinde sentezlenmiş, böylelikle nispeten ucuz ve hazırlanması kolay bir katalizör sisteminin geliştirilmesine olanak sağlanmıştır.
- Polimer film kalınlığının kontrolü için monomer çözeltisinde kaydedilen CV çevrim sayısı kullanılmış ve farklı kalınlıkta PTH filmleri için elde edilen methanol yükseltgenme pik akımları karşılaştırılmıştır. En yüksek yükseltgenme pik akımının 10 çevrim PTH filmi ile elde edildiği görülmüştür.
- Polimer yapısında tutuklanan Pt miktarının control edilmesi K_2PtCl_4 çözeltisinde kaydedilen CV sırasında uygulanan çevrim sayısı ile control edilmiş ve farklı miktarda Pt içeren Pt/PTH/PGE katalizörleri ile elde edilen methanol yükseltgenme pik akımları karşılaştırılmıştır. En yüksek katalitik aktivitenin, K_2PtCl_4 çözeltisinde 60 çevrim kullanılarak elde edilen katalizör ile elde edildiği görülmüştür.
- Polimer yapısına immobilize edilen Pt kompleksinin indirgenmesi ve polimer yapısında metalik Pt tanecikleri elde edilmesi için kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ayrı ayrı çalışılıp karşılaştırılmıştır. Optimum koşullarda kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri ile hazırlanan modifiye elektrotların performansları karşılaştırıldığında kimyasal indirgemenin elektrokimyasal indirgemeye göre çok daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.
- Katalizörün elektrokimyasal karakterizasyonu için farklı miktarlarda Pt içeren katalizör sistemlerinin 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek 0.0 V ile – 0.3 V arasındaki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri karşılaştırılmıştır. En yüksek pik akımları optimum Pt miktarı olan 60 çevrim sayısı için elde edilmiştir.

- Katalizörün fiziksel karakterizasyonu ise taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi ile (SEM-EDS) gerçekleştirilmiştir.
- Tez kapsamında elde edilen veriler ışığında, hazırlanan Pt/PTH katalizör sisteminin metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için yüksek aktivite gösterdiği ortaya konmuştur.

6.KAYNAKLAR

- Aiken, J.D., Lin, Y. & Finke, R.G. (1996). A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts.' *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 114, 29-51.
- Bard, J. Faulkner, & L. R. (2001). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *Analytical Chemistry*, 73, 60-64.
- Edwards, G.A., Bergren, A.J. & Porter, M.D. (2007). Chemically modified electrodes, Handbook of Electrochemistry, Ed. Zoski, C.G., USA, Elsevier, 295-327.
- Galal, A. (1998). Electrochemistry and characterization of some organic molecules at "microsize" conducting polymer electrodes. *Electroanalysis*. 10, 121-126.
- Gerard, M., Chaubey, A. & Malhotra, B.D. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 345-359.
- Ito, T., Shirakawa, H. & Ikeda, S. (1974). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler- type catalyst solution. *Journal of polymer science polymer chemistry edition*. 12, 11-20.
- Karaosmanoğlu F. & Çetinkaya M. (2003). Doğrudan metanol kullanılan yakıt pilleri. Enerji 2023 Derneği.
- Li, S., Zhu, X., Zhang, W., Xie, G. & Feng, W. (2012). Hydrogen peroxide biosensor based on gold nanoparticles/thionine/gold nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes–chitosans composite film-modified electrode. *Applied surface science*. 258, 2802-2807.
- Liu, C., Huang, J. & Wang, L. (2018). Electrochemical synthesis of a nanocomposite consisting of carboxy-modified multi-walled carbon nanotubes, polythionine and platinum nanoparticles for simultaneous voltammetric determination of myricetin and rutin. *Microchimica Acta*. 185, 414.
- Liu, F. J., Huang, L. M., Wen, T. C. & Gopalan, A. (2007). Large-area network of polyaniline nanowires supported platinum nanocatalysts for methanol oxidation. *Synthetic metals*. 157, 651-658.
- Liu, H., Wang, G., Chen, D., Zhang, W., Li, C. & Fang B. (2008). Fabrication of polythionine/NPAu/MWNTs modified electrode for simultaneous determination of adenine and guanine in DNA. *Sensors and actuators*. B128, 414-421.
- Maiyalagan, T. (2008). Electrochemical synthesis, characterization and electro-oxidation of methanol on platinum nanoparticles supported poly(o-phenylenediamine) nanotubes. *Journal of Power Sources*. 179, 443–450.
- Mondal, S. & Malik, S. (2016). Easy synthesis approach of Pt-nanoparticles on polyaniline surface: an efficient electro-catalyst for methanol oxidation reaction. *Journal of power sources*. 328, 271-279.

- Owino, J. H.O., Arotiba, O. A., Hendricks, N., Songa, E. A., Jahed, N., Waryo, T. T., Ngece, R. F., Baker, P. G. L. & Iwuoha, E. I. (2008). Electrochemical Immunosensor Based on Polythionine/Gold Nanoparticles for the Determination of Aflatoxin B1. *Sensors*. 8, 8262-8274.
- Park, Y. J. & Kim, S. (2013). Preparation and electroactivity of polymer-functionalized graphene oxide-supported platinum nanoparticles catalysts. *International journal of hydrogenenergy*. 38, 6275-6282
- Patra, S. & Munichandraiah, N. (2008). Electrooxidation of Methanol on Pt-Modified Conductive Polymer PEDOT. *Langmuir*. 25, 1732-1738.
- Qu, B., Xu, Y., Lin, S., Zheng, Y. & Dai, L. (2010). Fabrication of Pt nanoparticles decorated PPy–MWNTs composites and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Synthetic metals*. 160, 732-742.
- Rahman, M., Lopa, N. S., Kim, Y. J., Choi, D. K. & Lee, J. J. (2016). Label-Free DNA Hybridization Detection by Poly (Thionine)-Gold Nanocomposite on Indium Tin Oxide Electrode. *Journal of the electrochemical society*. 163, B153-B157.
- Selvaraj, V. & Alagar, M. (2007). Pt and Pt–Ru nanoparticles decorated polypyrrole/multiwalled carbon nanotubes and their catalytic activity towards methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 9, 1145-1153.
- Skoog, D. A., West, D.M., Holler, F.J. & Crouch S.R. (2007). Analitik kimyanın temelleri. Çeviri editörleri; Kılıç, E., Yılmaz, H. Bilim Yayıncılık. Ankara, 665-704.
- Skoog, D.A. Holler, F.J. & Nieman, T.A. (1998). Elektroanalitik kimyaya giriş: enstrümantal analiz. Editörler: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Kitap Kırtasiye, Ankara, 639-673.
- Sönmez Çelebi, M., Pekmez, K., Özyörük, H. & Yıldız, A. (2008). Preparation and physical/electrochemical characterization of Pt/poly(vinylferrocenium) electrocatalyst for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 183, 8-13.
- Zhou, W., Du, Y., Ren, F., Wang, C., Xu, J. & Yang, P. (2010). High efficient electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/polyindoles composite catalysts. *International journal of hydrogenenergy*. 35, 3270-3279.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Nesrin KURT
Doğum Yeri	Kocaeli
Doğum Tarihi	21.12.1990
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	05415774837
E-Posta Adresi	kurtnesrinn@gmail.com
Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2014
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Analitik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	2020
Yayımlar	
<p>Nesrin Coşkun Kurt, Mutlu Sönmez Çelebi, “Preparation of Poly thionine Supported Platinum Nanoparticles for Electrocatalytic Applications”. 3rd International Congress on Biosensors, 7 Kasım 2017.</p> <p>Nesrin Coşkun Kurt, Mutlu Sönmez Çelebi, “Electrochemical Synthesis of Prussian Blue in Conducting Poly (Vinylferrocene) Film”. International Congress on Semiconductormaterials and Devices (ICSMD-2017), 15 Kasım 2017.</p> <p>Nesrin Coşkun Kurt, Mutlu Sönmez Çelebi, “Electrochemical Synthesis of Prussian Blue in Conducting Poly (Vinylferrocene) Film”. Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi 8/1 (Haziran 2018): 31-37.</p>	

