



T. C.

ORDU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ(TİYONİN) DESTEKLİ PLATİN VE PALADYUM
NANOPARTİKÜLLERİ İLE BİYOETANOLÜN
ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ**

NURİYE ŞAHİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
YENİLENEBİLİR ENERJİ ANABİLİM DALI

ORDU 2024

TEZ ONAY

Nuriye ŞAHİN tarafından hazırlanan **“POLİ(TİYONİN) DESTEKLİ PLATİN VE PALADYUM NANOPARTİKÜLLERİ İLE BİYOETANOLÜN ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ”** adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.01.2024 tarihinde yapılmış ve jüri tarafından oy birliği ile Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü YENİLENEBİLİR ENERJİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman
Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Jüri Üyeleri

İmza

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

.....

Üye
Prof. Dr. Serkan EYMUR
Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Giresun Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Salih ALKAN
Kimya Bölümü, Ordu Üniversitesi

.....

... / ... / 20... tarihinde enstitüye teslim edilen bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ... / ... / 20... tarih ve / sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Dr. Öğr. Üyesi Mithat AKGÜN

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.

NURİYE ŞAHİN

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 PLATİN VE PALADYUM NANOPARTİKÜLLERİ İLE BİYOETANOLÜN ELEKTROKATALİTİK YÜKSELTGENMESİ

ORDU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİLENEBİLİR ENERJİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ, 74 SAYFA

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

Günümüzde polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri, özellikle taşınabilir cihazlarda, mevcut pil teknolojilerine alternatif olarak değerlendirilmektedir. Hidrojen (H₂) veya metil alkol gibi yakıtların kullanıldığı sistemler, bu tür pillerin öne çıkan tercihleri arasındadır. Yakıt pillerindeki temel sorun özellikle hidrojenin kullanıldığı yakıt pillerinde taşıma potansiyeli, yüksek maliyet ve hidrojenin gaz fazında düşük enerji yoğunluğudur. Metanol tabanlı yakıt pillerinde ise metanolün yüksek enerji yoğunluğuna rağmen elektrokatalitik yükseltgenme hızının yavaş olması önemli bir sorundur. Bunun yanı sıra metanolün Nafion[®] membran ile uyumsuz olması yüksek derişim kullanımını sınırlar. Bu da yakıt tüketimi ile yakıt hücresi performansını olumsuz şekilde etkiler. Hidrojen ve metanol yakıt hücrelerinde karşı karşıya kalınan bu sınırlamalar nedeniyle son yıllarda etil alkole alternatif bir yakıt olarak bu alanda ilgi artmıştır. Diğer taraftan etanolün (biyoetanol) günümüzde bitkilerden elde edilebilen bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanım potansiyelinin bulunması, etanollü yakıt pillerini daha da ilgi çekici hale getirmektedir.

Bu yüksek lisans tezinin hedefi destek malzemesi olarak poli(tiyonin) (PTH) iletken polimerinden yararlanarak Pt(platin) ve Pd(paladyum) monometalik nanokatalizörlerinin ve PtPd bimetalik nanokatalizörünün hazırlanarak etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkinliğinin test edilmesidir. Tez kapsamında yer alan katalizörlerin hazırlanmasında kullanılan deneysel koşulların optimize edilmesi ve optimum koşullarda hazırlanan PTH destekli nanokatalizörlerin elektrokimyasal ve fiziksel yöntemlerle karakterize edilmesi tez çalışmaları dahilinde yürütülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Poli(tiyonin), Platin, Paladyum, Etanol, Elektrokataliz, Yakıt pili

ABSTRACT

ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF BIOETHANOL USING POLY(THIONINE) SUPPORTED PLATINUM AND PALLADIUM NANOPARTICLES

NURİYE ŞAHİN

ORDU UNIVERSITY INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED
SCIENCES

RENEWABLE ENERGY

MASTER THESIS, 74 PAGES

(SUPERVISOR: Assoc. Prof. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ

Today, polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells are considered as candidates to replace existing batteries, especially in portable devices. Although the most preferred fuel cells are systems using hydrogen (H₂) or methanol as fuel, there are still some limitations despite many researches made over the years. The main difficulties encountered in fuel cells using hydrogen as a fuel can be summarized as high cost, potential hazards in transportation and low energy density of hydrogen in the gas phase. In methanol fuel cells, on the other hand, despite the considerably high energy density of methanol, the slow electrocatalytic oxidation rate is an important disadvantage. In addition, the incompatibility of methanol with Nafion[®] membrane limits the use of high concentrations, thus negatively affecting fuel usage and fuel cell performance. Due to these limitations in hydrogen and methanol fuel cells, ethanol has attracted a lot of attention as an alternative fuel in recent years. On the other hand, the potential to use ethanol (bioethanol) as a renewable energy source that can be obtained from plants makes ethanol fuel cells even more interesting.

The aim of the proposed master's thesis is to prepare Pt (Platinum) and Pd (Palladium) monometallic nanocatalysts and PtPd bimetallic nanocatalysts using poly(thionine) (PTH) conductive polymer as support material and to test their effectiveness for the electrocatalytic oxidation of ethanol. Optimization of the experimental conditions for the preparation of the catalysts are included in the scope of the thesis and characterization of the PTH supported nanocatalysts prepared under optimum conditions by electrochemical and physical methods were carried out during the experimental section.

Keywords: Poly(thionine), Platinum, Palladium, Ethanol, Electrocatalysis

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve yazımı esnasında başta danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mutlu SÖNMEZ ÇELEBİ'ye ve tez yazım aşamasında manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Melek ÇOL AYVAZ ve Doç. Dr. Elvan ÜSTÜN hocalarıma teşekkür ederim.

Aynı zamanda, manevi desteklerini her an üzerimde hissettiğim annem Döndü ŞAHİN'e ve eşim Anıl ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Ve son olarak her türlü bilgi birikimini benimle paylaşan ve her konuda destek olan Celal Bayar Üniversitesi Öğretim Görevlisi Ali İhsan BAHÇEPINAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEZ BİLDİRİMİ	I
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİL LİSTESİ	VII
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	IX
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİGİLER	3
2.1 Enerji	3
2.2 Yenilenebilir Enerji.....	3
2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
2.3.1 Güneş Enerjisi	4
2.3.2 Rüzgâr Enerjisi.....	4
2.3.3 Hidrolik (Hidroelektrik) Enerji	4
2.3.4 Biyokütle Enerjisi	5
2.3.5 Jeotermal Enerji	5
2.3.6 Dalga Enerjisi.....	5
2.4 Yakıt Pilleri	5
2.5 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi.....	6
2.6 Yakıt Pili Çeşitleri.....	7
2.6.1 Alkali Yakıt Pili (AYP).....	8
2.6.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)	8
2.6.3. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP).....	8
2.6.4 Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP).....	9
2.6.5 Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP).....	9
2.6.6 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)	10
2.7 Elektrokimya	11
2.8 İletken Polimerler	11
2.9 Kataliz 12	
2.10 Metal Nanopartikül	13
2.10.1 Metal Nanopartiküllerin Temel Özellikleri.....	13
2.10.2 Paladyum nanopartiküller	14
2.10.3 Platin nanopartiküller	15
2.11 Bimetalik Nanopartikül.....	15
2.12 Tiyonin (TH)	15
2.13 Etil Alkol (Etanol-CH ₃ CH ₂ OH).....	16
2.14 Biyoetanol	17
2.15 Önceki Çalışmalar.....	18
3.MATERYAL VE YÖNTEM	22
3.1 Voltametri	22
3.1.1 Voltametrik Cihazlar	22
3.1.2 Dönüşümlü Voltametri.....	23
3.2 Sabit Potansiyelde Elektroliz	24
3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	25

3.4 Modifiye Elektrotlar	26
3.5 Mikroelektrotlar	27
3.5.1 Karşılaştırma (referans) Elektrodu	28
3.5.1.1 Ag/AgCl Referans Elektrot	28
3.5.2 Çalışma (indikatör) Elektrodu	29
3.5.2.1 Kalem Grafit Elektrot (KGE)	30
3.5.3 Yardımcı (karşıt) Elektrot	32
3.6 Kullanılan Kimyasallar	33
3.7 Kullanılan Cihazlar	33
3.8 Elektrokimyasal Hücre	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Modifiye elektrotların hazırlanması	35
4.2. Pt/PTH katalizör sistemi	36
4.2.1. Elektrodun PTH ile kaplanması ve optimum polimer film kalınlığının saptanması	36
4.2.2. Pt partiküllerinin polimer filmine immobilize edilmesi	38
4.2.3. Uygun indirgeme yönteminin saptanması ve indirgeme koşullarının optimizasyonu	40
4.2.3.1. Kimyasal indirgeme	40
4.2.3.2. Elektrokimyasal indirgeme	41
4.2.3.3. İndirgeme yöntemlerinin karşılaştırılması	42
4.3. Pd/PTH katalizör sistemi	44
4.4. PtPd/PTH bimetalik katalizör sistemi	46
4.5. Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün karakterize edilmesi	48
4.5.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon	48
4.5.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile Karakterizasyon	49
4.6. Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörü ile biyoetanol yükseltgenmesi	57
5.SONUÇ ve ÖNERİLER.....	59
6. KAYNAKLAR	60
6. ÖZGEÇMİŞ	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Proton değişim membran yakıt pilinin şematik gösterimi.	7
Şekil 2.2. Tiyonin molekülünün kimyasal yapısı.	16
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltamogram örneği.	23
Şekil 3.2. Sabit potansiyelin elektroliz esnasında akım değişim grafiği.	24
Şekil 3.3. Kalem Grafit Elektrot.	32
Şekil 3.4. Karşıt Elektrot (Platin Tel).	33
Şekil 3.5. Elektrokimyasal hücre.	34
Şekil 4.1. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ile kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramı. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	35
Şekil 4.2. KGE ile 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M tiyonin asetat çözeltisinde kaydedilmiş çok döngülü dönüşümlü voltamogram. (Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹)	36
Şekil 4.3. Kaplanmamış KGE (○○○) ve PTH kaplı KGE (—) ile 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen boş çözelti voltamogramları. (Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹)	37
Şekil 4.4. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı kalınlıklarda polimer filmi ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	38
Şekil 4.5. PTH kaplı KGE ile 2 mM K ₂ PtCl ₄ çözeltisinde kaydedilmiş çok döngülü dönüşümlü voltamogram. (Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹)	39
Şekil 4.6. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt partikülleri içeren Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	40
Şekil 4.7. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı sürelerde kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	41
Şekil 4.8. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı sürelerde elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	42
Şekil 4.9. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	43
Şekil 4.10. 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış katalizörlerle kaydedilen voltamogramları. (Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹)	43
Şekil 4.11. PTH kaplı KGE ile 2 mM K ₂ PdCl ₄ çözeltisinde kaydedilmiş çok döngülü dönüşümlü voltamogram. (Tarama hızı: 0.1 V s ⁻¹)	44
Şekil 4.12. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pd partikülleri içeren Pd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	45
Şekil 4.13. Pd metalinin 2 mM K ₂ PdCl ₄ çözeltisinden elektroliz ile polimer yapısına tutuklanması.	46

Şekil 4.14. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin elektroliz ile hazırlanan ve farklı miktarlarda Pd kompleksi içeren Pd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	46
Şekil 4.15. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt ve Pd partikülleri içeren PtPd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	47
Şekil 4.16. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M C ₂ H ₅ OH çözeltisinin Pt/PTH (—) ve PtPd/PTH (○○○) modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	48
Şekil 4.17. 5 mM Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ redoks çifti içeren 0.1 M KCl çözeltisinin kaplanmamış KGE, PTH kaplı KGE, elektroliz ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ve kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹)	49
Şekil 4.18. Kapanmamış KGE ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri	50
Şekil 4.19. PTH kaplı KGE ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri	51
Şekil 4.20. Elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.21. Kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.22. Kapanmamış KGE ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri	54
Şekil 4.23. PTH kaplı KGE ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri	55
.....	56
Şekil 4.24. Elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri	56
Şekil 4.25. Kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri.....	57
Şekil 4.26. 0.5 M H ₂ SO ₄ içeren 0.5 M biyoetanol (—) ve sentetik etanol (●●●) çözeltilerinin optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s ⁻¹).....	58

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

CV	:	Dönüşümlü voltametri
g	:	gram
H₂SO₄	:	Sülfürik Asit
KGE	:	Kalem Grafit Elektrot
mg	:	Miligram
PEM	:	Polimer Elektrolit Membran
PTH	:	Poli(tiyonin)
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskop

1.GİRİŞ

Günümüzde iklim değişikliği ve sürdürülebilirlik endişeleriyle birlikte, güneş, rüzgâr, hidroelektrik ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik artan bir ilgi görülmektedir. Bu kaynaklar, temiz enerji üretimi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltma potansiyeli ile ön plana çıkmaktadır.

Biyometanol, organik bitkilerden veya biyolojik atıklardan elde edilen bir biyoyakıttır. Temel üretim süreci fermantasyon ile gerçekleşir. Nişasta veya şeker içeren bitkisel materyaller mikroorganizmalar tarafından etanole dönüştürülür. Bu sürecin ardından distilasyon ve saflaştırma işlemleri uygulanarak biyometanol elde edilir. Biyometanolün kullanımı, karbon ayak izini azaltma potansiyeli ve tarım ürünlerinden elde edilmesi nedeniyle enerji bağımsızlığına katkı sağlama avantajları sunmaktadır. Ayrıca, fosil yakıtların yerine kullanılmasıyla çevresel etkilerin azaltılmasına yönelik olumlu etkiler taşır. Diğer taraftan biyometanol, benzine karıştırılarak kullanılabilen bir yakıt alternatifidir. Bu karışımın içten yanmalı motorlarda kullanımı, emisyonları azaltma ve enerji verimliliğini artırma potansiyeli sunar. Ancak, biyometanol üretimi ve kullanımıyla ilgili bazı sürdürülebilirlik problemleri bulunmaktadır.

Enerji ihtiyacının gittikçe artması, var olan enerji kaynaklarının azalması nedeni ile son zamanlarda enerjiyle ilgili araştırmalar yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Yakıtın türüne göre yenilenebilir enerji kaynakları kullanan araçlardan biri olan yakıt pilleri, çevreye dost sistemler olarak önemli bir potansiyel taşımaktadır. Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri, özellikle portatif cihazlarda, var olan pillerin yerini alabilecek cihazlar olarak kabul edilmektedir. En çok tercih edilen yakıt pilleri, yakıt olarak H₂ veya metanolün kullanıldığı sistemlerdir. Ancak buna rağmen bu sistemde hala bazı sorunlar vardır. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde karşılaşılan temel sorunlardan biri, taşıma sürecinde potansiyel tehlikelerin olmasıdır. Bir diğer önemli sorun ise hidrojenin gaz fazında düşük enerji yoğunluğuna sahip olması ve yüksek maliyetidir.

Son zamanlarda önemi hızla artan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerji kaynaklarından üretilen biyoyakıtlar biyometanol ve biyodizel olarak karşımıza çıkmaktadır. Dünyada ve ülkemizde alternatif enerji

kaynaklarında yaşanan olumlu gelişmelere paralel olarak biyoetanol kullanımına olan ilgi de aynı ölçüde artmaktadır. Dolayısı ile gelecekte biyoetanolün ulaşımında önemli bir rol oynaması beklenmektedir.

Pt ve Pd nanopartikülleri, biyoetanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için öncelikli tercih edilen katalizörler arasındadır. Bu metal partiküllerinin katalizör olarak işlev gördüğü sistemlerde, metallerin uygun bir destek malzemesine bağlanmasıyla daha düzgün bir dağılım ve yüksek kararlılık elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu, katalizörün özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Bu alandaki araştırmalarda, çeşitli destek seçenekleri bulunmaktadır; bunlar arasında karbon (C) bazlı malzemelerden titanyum (Ti) ve silisyum (Si) içeren desteklere kadar çeşitli seçenekler yer almaktadır. Ancak, iletken polimerler, yüksek iletkenlik avantajlarına ek olarak yüksek yüzey alanına ve gözenekli bir yapıya sahip olmaları sebebiyle, metal parçacıklarını bağlamak için ideal destek malzemeleri olarak dikkat çekmektedirler.

Bu tez kapsamında, biyoetanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için Pt ve Pd bazlı yeni katalizör sistemlerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, iletken bir polimer olan poli(tiyonin) (PTH), destek malzemesi olarak kullanılmış ve PTH yapısına Pt ve Pd nanopartikülleri immobilize edilmiştir. Katalizör sistemlerinin hazırlanması sırasında gereken uygun deneysel koşullar sağlanmış ve optimum koşullarda elde edilen katalizörün fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu karakterizasyon süreci, katalizörün yapısal özellikleri, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve elektrokatalitik aktivitesi gibi önemli özelliklerini değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması, biyoetanolün yakıt olarak kullanılmasının mümkün olup olmayacağını ortaya konmasını amaçlamaktadır. Elde edilen bulgular, biyoetanolün enerji sektöründeki rolünü anlamamıza katkı sağlayacak ve gelecekteki çalışmalara yönelik öneriler sunacaktır.

2.GENEL BİGİLER

2.1 Enerji

Enerji, bir toplumun ilerleme düzeyini artırmak, ekonomik ve sosyal gelişim sağlamak için kurulacak tüm sistemlerin temel bir unsuru olarak kabul edilir. Medeniyet seviyesi ve teknolojik ilerleme ile doğru orantılı olarak, kullanıcıların arzuladığı konfor koşullarını sağlamak için enerji kullanımı kaçınılmazdır. Bu nedenle, sürdürülebilir bir kalkınma ve refah seviyesi elde etmek için sürekli ve etkili bir şekilde enerji sağlanması oldukça önemlidir. Küresel ölçekte artan endüstrileşme ve sosyal refah seviyelerindeki çarpıcı artış, enerji kullanımının artmasıyla birlikte enerji kaynakları, enerji tüketimi ve yenilenebilir enerji gibi konuları sürekli olarak gündemde tutmaktadır (Karaca, 2011, Kayın, 2019).

2.2 Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanılmasına ilişkin olarak ülkemizde 5346 sayılı Kanunda hidrolik, akıntı, jeotermal, güneş, biyokütle, gel-git, rüzgâr, biyogaz ve dalga enerji kaynakları olarak sınıflandırılır. Yenilenebilir enerji fikri doğal olarak var olan ve devamlılık gösteren, bitmeyen enerji olarak bilinmektedir. Ülkelerin bulunduğu konuma göre çok ya da az olduğu gibi kaynaklar üzerinden üretim sürecini insanların kurguladığı, yeni gelişmelerle geliştirilmesine ve desteklenebilmesine olanak sağlayacak yatırımlar önümüze çıkmaktadır. Genel özelliklerinden biri de çevreye zararlarının az olmasıdır. Dünya nüfusunun giderek artması ile kaynakların aktif kullanılması ve ihtiyaçların karşılanabilmesi için ülkeler fosil yakıtların yanında yenilenebilir enerji kaynaklarını da mevcut sistemlere entegre etmeye ve geliştirme arayışına girmişlerdir. Bu sektördeki teknolojik gelişmeler, yatırım potansiyelinin artmasına ve yenilenebilir enerji yatırımlarının hızla artmasına neden olmuştur. Bu eğilim, ülkelerin yenilenebilir enerji projelerine yönelik teşvikler ve kolaylıklar sunmalarıyla daha da desteklenmektedir, bu da sektördeki yatırımların artmasına katkı sağlamaktadır (Kanat, 2019). Küresel enerji talebinin 2040 yılına kadar yaklaşık üçte bir artması öngörülmektedir. 2013 sonunda üretilen elektriğin toplamında yüzde 22'lik bir paya sahip olan yenilenebilir enerji kaynaklarının bu oranının 2040 yılına kadar yüzde 43'e çıkması beklenmektedir. Bu artış, sektördeki yatırım süreçlerinin devam etmesini destekleyecektir (IEA, 2015).

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması atıkların azalması, çevreye duyarlı, kirlenmenin azalması ve maliyetinin ekonomik olması nedeniyle git gide artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının verimliliğini arttırmak için Dünya genelinde çalışmalar hızlanmıştır.

2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

2.3.1 Güneş Enerjisi

Dünyanın bilinen en büyük enerji kaynağı güneş olarak bilinir. Güneş enerjisi, sadece kendisi bir enerji kaynağı değildir. Güneş enerjisi, güneşteki hidrojenin (H) helyuma (He) dönüşmesi sürecinden kaynaklanır. Bu süreç, güneşin içindeki nükleer reaksiyonlardan meydana gelir ve devam eden bir termal ve elektromanyetik enerji yayımına sebep olur. Güneş enerjisi, tükenmeyen ve azalmayan bir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu özelliği, güneşin ömrü boyunca sürekli olarak enerji üretebilmesi ve bu enerjinin insanlığın ihtiyaçları için kullanılabilir bir kaynak oluşturması anlamına gelir. Bu durum, güneş enerjisinin sürdürülebilir ve çevre dostu bir enerji alternatifi olarak önemli bir konuma gelmesine neden olmuştur (Sayın, 2006).

2.3.2 Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr, atmosfer içinde hareket eden hava kütesidir. Güneşin dünyayı ısıtmasıyla atmosferin potansiyel enerjisinin basınç kuvvetleriyle kinetik enerjiye dönüşmesi rüzgarları oluşturur. Rüzgâr enerjisi çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Farklı enerji çeşitlerine dönüştüren teknoloji sayesinde başka güç kaynaklarına göre daha uygundur. Bir yerden başka bir yere taşıma sorunu olmadığı için ekstra bir teknoloji gerektirmez. Rüzgar gücünün fazla olduğu yerlerde enerji sistemleri kurularak ekonomiye büyük yararlar sağlanır (İlkılıç, 2016) .

2.3.3 Hidrolik (Hidroelektrik) Enerji

Hidrolik enerji, kendini sürekli olarak yenileyebilen bir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Bu enerji türü, suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi yoluyla enerji üretimini gerçekleştirir. Bu şekilde elektrik üretimi Dünya için en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Çin ve Hindistan gibi

gelişme yolunda olan ülkelerde yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin önemli bir kısmını hidrolik enerji santralleri oluşturur (Koçaslan,2006)

2.3.4 Biyokütle Enerjisi

Dünya genelinde ve ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarının bir kısmını oluşturan biyokütle kaynakları, enerji üretimi için kullanılan bitkisel, hayvansal ve organik kökenli şehrsel atıklardan türetilmektedir. Biyokütle kaynakları, iklim, bitki örtüsü ve ülkelerin coğrafi konumlarına bağlı olarak farklılık gösterir. Bu kaynaklar genellikle heterojen bir yapıya sahip olup, oksijen ile birlikte büyük oranda su içermektedirler (Bayraç ve Özarslan, 2018).

2.3.5 Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, dünyanın alt katmanlarından çıkan bir termal enerji kaynağıdır. Doğal bir yenilenebilir enerji türüdür. Bu enerjinin oluşmasındaki ısı kaynağı, yer kabuğunun derinlerindeki magma olarak bilinmektedir. Yer kabuğunun altında var olan ısı enerjisi, yağmur sularının sondaj ile yer üstüne çıkarılarak insanlığa yararlı hale getirilmesiyle elde edilmektedir. Ülkemizde çok sayıda jeotermal kaynak bulunmaktadır. Binalardaki soğutma, ısıtma ve elektrik üretimi bu kaynaklardan sağlanabilir (Küleççi, 2009).

2.3.6 Dalga Enerjisi

Enerji kaynağı olarak rüzgârı kullanan bir tür olan dalga enerjisi, rüzgâr kaynaklıdır. Denizlerin ve okyanusların üstünde esen rüzgârın meydana getirdiği dalgalardan oluşmakta olup dalgaların fazla olduğu açık denizlerle kıyılara teknik santraller kurularak elde edilmektedir.

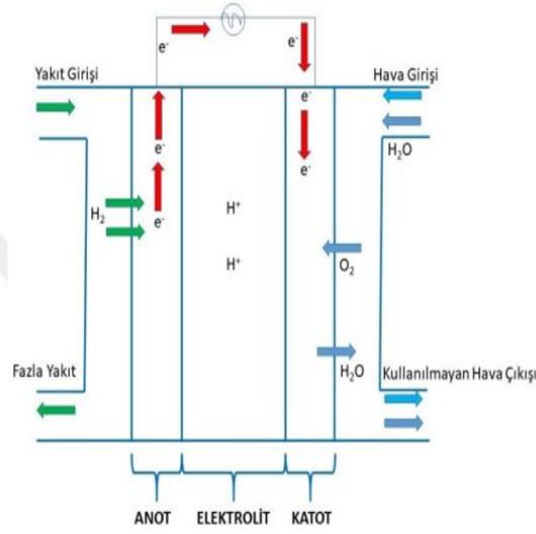
2.4 Yakıt Pilleri

Son yıllarda, petrol arzındaki kesintiler, fosil yakıtların tükenme tehlikesi ve maliyet artışları nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha fazla anlaşılmıştır. Özellikle fosil yakıtlara dayanan enerji dönüşüm sistemleri, fosil yakıt rezervi sınırlı olan ülkelerde önemli bir maliyet haline gelmektedir. Ayrıca bu sistemlerin çevreye olumsuz etkileri ucuz, yenilikçi ve çevre dostu alternatif teknolojilerin kullanımının önünü açmıştır. Yakıt pili, bir kimyasal reaksiyonun serbest enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal cihazdır. Eğer

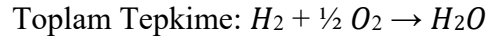
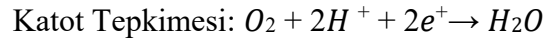
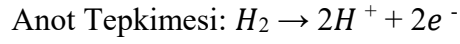
reaksiyonun girdileri oksijen ve hidrojen ise yan ürünler su buharı ve ısıdır. Dolayısı ile çoğu enerji dönüşüm sistemlerinde olduğu gibi NO_x ve SO_x salınımı söz konusu değildir. Yakıt pilleri; yakıt ve oksijen beslemesi devam ettiği sürece elektrik üretir. Yakıt hücresi enerji santrali emisyonları, konvansiyonel içeriden yanmalı motorlara göre daha düşüktür. Ayrıca yakıt hücresinden elde edilen su temizdir. Herhangi bir ön arıtma gerektirmez. Yakıt hücreli enerji santrali, geleneksel buhar ya da gaz türbini santraline kıyasla daha az gürültü üretir. Gürültü, yalnızca katot havasını pompalamak için kullanılan kompresörden kaynaklanır. Yakıt hücresi çalışmasından kül veya büyük hacimli atık üretilmez. Yakıt pilleri sahip olduğu bu avantajlardan dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu konudaki çalışmalar daha ucuz ve performansı yüksek anot katalizörlerinin ve membran sistemlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır (Ulaş, 2021).

2.5 Yakıt Pillerinin Çalışma Prensibi

Bir yakıt pili basitçe; bir anot, bir katot ve bu iki kısmı birbirinden ayıran, yakıt pilinin kalbi olarak nitelendirilebilecek elektrolit membrandan oluşur. Yakıt olarak hidrojen anot tarafından yakıt piline beslenirken, oksijen katot tarafından beslenir. Her iki tarafta da elektrokatalitik reaksiyonlar gerçekleşir, dolayısıyla elektrotların yüzey alanı performans açısından kritik öneme sahiptir (Saleh ve Easton, 2013). Anottan beslenen hidrojen, anot katalizör yardımıyla protonlarına ayrılır ve bu ayrılan protonlar, bir proton iletken membran ile katot tarafına taşınır. Katot tarafındaki oksijen ile protonların birleşmesi sonucunda, su açığa çıkar. Anottaki elektronlar ise bir dış devreden iletilir ve bu sayede elektrik üretilir. Söz konusu işlemin şematik gösterimi Şekil 2.1'de gösterilirken, ilintili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1. Proton değişim membran yakıt pilinin şematik gösterimi.



2.6 Yakıt Pili Çeşitleri

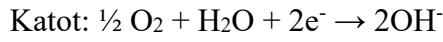
Literatürdeki kaynaklara göre yakıt pilleri, operasyon sıcaklığına göre düşük sıcaklık yakıt pilleri ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılmıştır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar yakıt pillerinin elektrolit cinsine göre sınıflandırmanın daha amaca uygun olduğunu göstermektedir. Elektrolit tiplerine göre yakıt pilleri;

- 1- Alkali yakıt pili (AYP),
- 2- Fosforik asit yakıt pili (FAYP),
- 3- Proton değişimli membran (polimer elektrolit membran) yakıt pili (PEMYP)
- 4- Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)
- 5- Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP),
- 6- Katı oksit yakıt pili (KOYP),

olarak sınıflandırılabilir (Giorgi ve Leccese, 2013) (Ulaş, 2021).

2.6.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

İlk olarak geliştirilen yakıt pilleri arasında alkali yakıt pili yer almaktadır. Çevrimli elektrolitli ve sabit elektrolitli olmak üzere iki türdür. Alkali yakıt pillerinde yüksek (250 °C) ve düşük (< 120 °C) sıcaklıklarda elektrolit olarak sırası ile ağırlıkça %85 ve %35-50 potasyum hidroksit çözeltisi kullanılır. Düşük sıcaklıktaki alkali sistemler 25 °C'de çalışabilir. Diğer yakıt pillerinden çok yüksek voltaja sahiptir (San ve ark. , 2001). Alkali yakıt pillerindeki tepkimeler aşağıdaki gibidir:



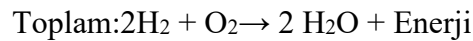
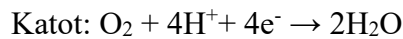
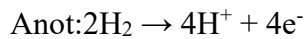
2.6.2 Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

Günümüzde fosforik asit yakıt pillerinin güç santrallerinde kullanılması hedeflenmektedir. Çalışma sıcaklığı 150-220 °C'dir. Elektrolit olarak yoğun (~ %100) CH₂O₂ çözeltisi kullanılır. Katalizör olarak Platin (Pt) kullanılmaktadır. Platini desteklemek için delikli yapıdaki grafit kullanılır. Platin katalizörün karbonmonoksit ile zehirlenmesi sorun olmaktadır. Fakat, asitli ortamda oksijenin indirgenme reaksiyonunun kinetiği yavaş ilerleme hızında olduğundan, soy metal kullanımı katalizör olarak zorunlu hale gelmektedir. Bu durum da sistem maliyetini artırmaktadır.

CH₂O₂ iletkenliğini yükseltmek için, sistemler çok yüksek sıcaklıklarda çalıştırılabilmektedir (Kazan, 2019).

2.6.3. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

Polimer Elektrolit Membranlı yakıt pillerinde yakıt olarak oksijenin kullanıldığı membran ince polimer yapıda ve proton değiştirici özelliğindedir. İnce polimer tabakadan protonlar rahatça farklı tarafa geçebilirler, ancak elektronların geçişi imkansızdır. Elektrotlar üzerinde oluşan tepkimeler aşağıda gösterilmiştir:

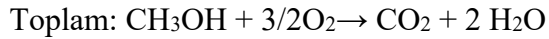
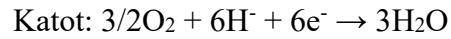
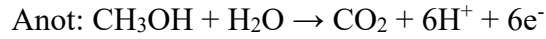


PEM yakıt pilleri aşağı yukarı 80 °C sıcaklıkta çalışabilmektedir. Akabinde sıcaklık, elektrokimyasal tepkimeler için yeterli yüksekliğe ulaşmadığından dolayı elektrotlar ince platin tabakaları ile desteklenmektedir.

Bu sistemin avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan ilki, membran ve katalizör malzemelerinin pahalı olmasıdır. Bir diğer dezavantaj ise düşük sıcaklıklarda çalışmasından dolayı oluşabilecek karbonmonoksit ve diğer safsızlıklardan kaynaklanan zehirlenmeler nedeniyle yakıt olarak saf hidrojen kullanımının zorunlu olmasıdır. Bu problemlerin giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Çetinkaya ve Karaosmanoglu, 2005).

2.6.4 Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

DMYP, Polimer Elektron Membran yakıt pillerinin bir alt türüdür. Aynı anda ön işleme ihtiyaç olmadan metil alkolün doğrudan kullanılmasına olanak sağlayan yapıya sahiptir. Metil alkol, anotta karbondioksit ve H⁺ iyonlarına ayrılır ve sonra H⁺ iyonları standart Polimer Elektron Membran yakıt pillerinde olduğu gibi O₂ ile tepkimeye girer. Doğrudan Metanol Yakıt Pillerinde katot (+) ve anotta(-) olan tepkimeler aşağıdaki gibidir:



Gelişim aşamasındaki doğrudan metanol yakıt pili, gelecek yıllarda telefonlar, taşınabilir güç kaynakları ve dizüstü bilgisayarlar için potansiyel bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu tür yakıt pillerindeki araştırmalar tüm hızıyla devam etmektedir (Kazan, 2019).

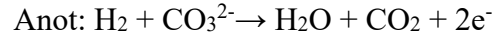
2.6.5 Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

Elektrolit olarak sodyum, potasyum, lityum gibi alkali metal karbonatlarının karışımı ya da Li₂CO₃ (lityum karbonat) - K₂CO₃ (potasyum karbonat) kullanılmaktadır. Elektrolit destek malzemesi olarak ise LiAlO₂ (lityum alüminyum oksit) seramik matrisi kullanılır. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri 600-700 °C gibi yüksek sıcaklıklara sahip pillerdir ve bu sıcaklıklarda fazla iletken erimiş bir karbonat (CO₃)

tabakasının oluşumu ile iyonik iletkenliği sağlamaktadır. Yüksek etkin sistemlerde oluşan ısı, buhar türbinlerinde tekrar tekrar kullanılabilir.

Anot malzemesi olarak genellikle Platin, Paladyum ya da Nikel kullanılmakta olup günümüzde anod malzemesi olarak daha ziyade Nikel-Krom kullanılır. Katot malzemesi olarak ise Lityum-Nikel oksit kullanılır. Erimiş Karbonat Yakıt Pillerinde görülen sorun, yakıt pili yığınları arasında meydana gelen karbonlaşmalardır. Bu sorun yakıt pili yığınları arasında kısa devre olmasına neden olur (Çetinkaya ve Karaosmanoglu. , 2005).

EKYP oluşan tepkimler aşağıdaki gibidir:

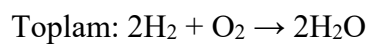
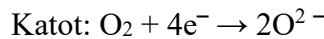
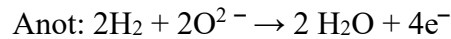


2.6.6 Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)

Katı Oksit Yakıt Pilleri, anod, katot ve aralarında yer alan elektrolitten oluşan bir yapıya sahiptir. Bu tip yakıt hücrelerinde, genellikle elektrolit olarak katı seramik malzemeler tercih edilmektedir.

Katod bölgesinde, atmosferden alınan oksijen, oksijen iyonuna indirgenir. Seramik tabanlı elektrolit bu iyonların iki elektrot arasından geçmesine olanak verir. Anod bölgesinde hidrojen ile karbon monoksit, katot tarafından gelmekte olan oksijen iyonu ile oksitlenir.

Katı oksit yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklık aralığı çok yüksek sıcaklıklardadır ve 800-1000 °C arası değişir. Katı oksit yakıt hücresinin güç verimi %60 ile %50 arasında değişkenlik gösterirken açığa çıkan ısıdan da yakalanarak verim %80'e kadar çıkmaktadır. Katı Oksit Yakıt Pili tepkimeleri aşağıdaki gibidir (Kazan, 2019):



2.7 Elektrokimya

Çözeltilerin elektriksel özelliklerinin analiz edildiği bilim dalına elektrokimya denir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda sistemdeki akım, gerilim, iletkenlik, yük miktarı ve benzeri sistemdeki kimyasal enerjiyle elektriksel özelliklerin değişimi arasındaki ilişkiyi incelenmektedir. Elektroanalitik yöntemlerde, kantitatif analiz yöntemi ile elektrokimyasal hücredeki akım değerleri ve analitin gerilim ölçülerek miktar analizi yapılır. Bu yöntemler voltometri, potansiyometri ve kulometri olarak 3 grupta incelenmektedir. Kulometride elektrokimyasal hücrenin zamana bağlı akım değeri ölçülmektedir. Potansiyometride elektrot gerilimlerinin farkı ölçülmektedir. Voltametride ise elektrokimyasal hücrenin gerilimi değiştirilerek hücrenin akımı ölçülmektedir (Yıldız ,2022).

Elektrokimyanın temel avantajlarından biri, elektrokimyasal ölçümlerin genellikle belirli bir elementin özel yükseltgenme basamağına spesifik olmasıdır. Diğer bir önemli avantaj, bu tür ölçümlerde kullanılan cihazların genellikle maliyet açısından uygun olmasıdır. Elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal türlerin derişimi yerine aktiviteleri hakkında bilgi sağlamaı, bu tekniklerin kullanımını hem avantajlı hem de zorlayıcı kılan bir özelliktir (Skoog ve ark., 1998).

Yük, akım ya da potansiyel yük gibi elektrokimyasal büyüklükleri ölçerek ve bunların kimyasal değerlerle aralarındaki bağları analiz edilerek kimya ile elektriğin birbiri ile etkileşimi elektroanalitik yöntemlerle incelenir. Elektriksel ölçümlerin analitik amaçlı kullanılması, endüstriyel biyomedikal analiz, kalite kontrol ve çevresel görüntüleme olarak yaygın uygulama alanları bulunmaktadır (Wang, 2000).

2.8 İletken Polimerler

Kendi bağ yapısındaki elektronlarla elektriksel iletimi sağlayan polimerlere iletken polimer denir. Günümüzde pek çok fazla iletken polimer ile çalışılmaktadır. En çok bilinen iletken polimerler arasında polifuran, polipirol, polianalin ve politiyofen sayılabilir (Saçak, 2015).

İletken polimerlerin avantajı, sıcaklık yükseldikçe iletkenliklerinin yükselmesi, ayrıca korozyona dayanıklı olmalarıdır. Ancak, genelde amorf bir özelliğe sahip olmalarından kaynaklanan erime noktasının olmaması ve çözücülerle

şekillendirilememeleri (bazı istisnalar dışında), bu malzemelerin dezavantajları arasında yer almaktadır.

Polimer yapısına tuz çözüp iyonik iletkenlik yaratmak veya metal tozları karıştırmak iletken polimer kullanılarak yapılan ilk çalışmalardır. Yapılan bu çalışmalarda polimer, iletken özellik gösteren maddeleri destekleyen bir faz işlevi gösterir (Saçak, 2015).

İletken polimerlerin iletken özellik gösterebilmesi için özel yapısal niteliklere sahip olmaları gerekir. İletken polimerlerin iletken özelliği, moleküler yapılarındaki konjuge çift bağlara bağlıdır. Bu çift bağlar aracılığıyla, polimer zincirleri arasında elektronların yer değiştirmesi gerçekleşir ve bu sayede polimerlerin iletkenliği sağlanır. Çift bağlardaki lokalize π bağları, zayıf bir şekilde bulunan σ -bağlarıyla birleşerek elektronların delokalize olmasını ve bir yerden diğerine hareket etmesini mümkün kılar. Bir polimer zincirinden elektron alındığında, zincir üzerinde artı (+) yüklü bir boşluk oluşur. Bu boşluğa başka bir alandan gelmekte olan elektron yerleştikçe, bu işlem tekrarlandıkça polimer zincirinde iletken özellik sağlanmaktadır (Balint ve ark., 2014).

İletken polimerlerin en fazla kullanıldığı alanlar aşağıdaki gibi sıralanır:

- ✓ Elektrokromik aletler
- ✓ DNA sentezleri
- ✓ Biyosensör
- ✓ Elektrobiriktirme
- ✓ Nanoyapılar
- ✓ İlaç salınım sistemleri
- ✓ Yazıcılar
- ✓ Şarj edilebilen piller
- ✓ Işık saçan diyotlar

2.9 Kataliz

Metallerin katalitik aktivite dahil özellikleri, alaşımlama yoluyla modifiye edilebilir ve ince ayar yapılarak bimetalik katılar oluşturulabilir (Sinfelt, 1973; Sinfelt, 1983). Aynısı metal nanoparçacıkları ve nanoküpleri için de geçerlidir ve alaşım nanokatalizleri alanı çok fazla ilgi görür (Sachtler ve ark., 1981; Schmid ve ark., 1991;

Burda ve ark., 2005). Schmid'e göre kataliz alanında (Schmid, 1991), farklı komşu atomların karşılıklı etkisi (örneğin sinerjik etki), monometalik kümelerden farklı (ve genellikle daha iyi) olan katalitik davranışlara sebep olabilir. Pt ile Re veya Ir gibi nanoalaşım oluşturan bimetalik katalizörler geniş kullanım alanı bulurken, Pt, Pd, Rh ve diğer metalleri içeren bimetalik ve trimetalik kümeler otomobil katalitik dönüştürücülerinde ve farklı alanlarda önemlidir.

2.10 Metal Nanopartikül

Metal nanopartiküller, 1-100 nm boyutlar arasındaki boyutlara (genişlik, kalınlık ya da uzunluk) sahip nano boyutlu metaller olarak tanımlanır. Metal kümeler, metalik element ya da birden çok metalik elementlerden oluşmaktadır (Indo J. Chem, 2006).

Çözeltilerdeki metal özellikteki nanopartiküllerin ilk ortaya çıkışı 1857 yılında Faraday tarafından gerçekleştirilmiştir. Metal özellikli nanopartiküller, biyoteknolojide, terapötik alanlarda, ilaç ve gen iletimi için çok daha geniş uygulama alanları sağlamaktadır (Harish ve ark. , 2018).

2.10.1 Metal Nanopartiküllerin Temel Özellikleri

Boyutları 100 nm ve altında olan nanopartiküller diğer ticari malzemelerden genel olarak farklı ve daha iyi olduğu kabul edilen özellikler arasında gösterilmektedir (Gürmen, 2008). Nanopartiküller elektron transferini kolaylaştırır ve çeşitli matrislerle kolaylıkla birleştirilebilir. Bu özellikler nanopartikülleri kimyasal/biyokimyasal sensörlerde önemli modifikasyon malzemesi olarak ön plana çıkarmaktadır (Hrapovic , 2004). Son yıllarda, metal nanopartiküller yüksek hacim/ yüzey oranı, güçlü adsorpsiyon yeteneği, iyi elektriksel özellikler, yüksek yüzey reaksiyon aktivitesi ve küçük parçacık büyüklüğü gibi birçok gelişmiş özelliğe sahip olduğu için farklı nanokompozitlerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

Metal nanopartiküllerin birçok önemli özellikleri bulunmaktadır. Bunlardan en önemli olanı, başka partiküller ile rahatça etkileşime girmelerini sağlayan hacim oranı ve yüzey alanıdır. Metal nanopartiküllerde, yüksek hacim oranı / yüzey alanı difüzyonu çok hızlı hale getirmektedir. Altın (Au) ve Gümüş (Ag) nanopartiküller bakterilerin daha büyümesini engellemektedir (Harish ve ark., 2018). Metal Nanopartiküller genel olarak aşağıdaki özelliklere sahiptir (Indo J. Chem, 2006):

- ✓ Yığın eşdeğerlerine kıyasla geniş hacim oranı -yüzey alanı,
- ✓ Yüksek reaktiviteye sahip olma (Yüksek yüzey enerjileri),
- ✓ Plazmon uyarımı,
- ✓ Kuantum hapsi (Karakan, 2021).

2.10.2 Paladyum nanopartiküller

Paladyum (Pd), platin (Pt) atomuna benzeyen bir atomdur. Atom numarası 46 ve atom ağırlığı 106.42 olan bir atom olarak bilinir. William Hyde Wollaston 1803 yılında bulunmuştur. Bulunduğu grupta platin metalinden sonra en önemli element paladyum elementidir. Paladyum ince dağılmış hâldeyken periyodik cetvelde kendisinden üstteki nikelden çok fazla hidrojen gazını çözmektedir. Asla gaz geçirmez yapmayan levha hâlinde olan paladyum (Pd) hidrojen gazını geçirmektedir. Paladyum tuz halindeyken +2 değerlidir ve rengi kahvedir.

Platin periyodik cetvelde VIII B grubundadır. Platin (Pt) grubu olan elementler (PGE), rodyum (45Rh), paladyum (46Pd), osmiyum (76Os), rutenyum (44Ru), platin (78Pt) ve iridyum (77Ir) şeklindedir. Paladyum grubun en yoğun ve en düşük erime noktasına sahip elementidir. Paladyum platin grubu metallerle birlikte alaşım halinde olabilir ya da serbest metal halinde bulunur. Platin (Pt) grubu elementler iki grupta incelenir: Ir grubu (İridyum grubu; IPGE-Os, Ir ve Ru) ve Pd-grubu (Paladyum grubu; PPGE-Rh, Pt ve Pd).

Paladyum platine benzer, oksidasyona ve korozyona karşı dayanıklı bir malzemedir. Katalitik özelliktedir. Bunun sebebi paladyumun, hacminin 900 katı daha fazla hidrojen gazı absorbe etme kapasitesine sahip olmasıdır. Paladyum kimyasal olarak kararlı bir elementtir ve iletkenidir.

Paladyumun diğer kullanım alanları aşağıdaki gibidir (Kırlak Kara- Sönmez Çelebi 2021):

- ✓ Yakıt Pili (hidrojen absorpsiyonu)
- ✓ Etanol yakıt üretimi (Wacker Prosesi)
- ✓ Metal para
- ✓ Mücevherat
- ✓ Petrol Arıtma sistemleri (katalitik reformasyon ve hidrolik işleme)
- ✓ Polyester (saflaştırılmış tereftalik asit)

- ✓ Fotoğrafçılık (Platinotip Süreci)
- ✓ Hava ve Su arıtma sistemleri
- ✓ Elektrokimyasal Hücreler
- ✓ Tıbbi Uygulamalar (Diş Protez) (paladyum -103)

2.10.3 Platin nanopartiküller

En çok araştırılan nanopartiküllerden birisi de platin nanopartiküllerdir. Platin nanopartiküller benzersiz optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle biyosensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Platin nanopartiküller kovalent bağlar oluşturabilir ve CN, NH₃ veya SH gibi birçok fonksiyonel grup içeren malzemelerle kompozitler oluşturulabilir (Sakthivel vd., 2019; Lian , 2012). Bu kapsamda, Yogeswaran ve ark. (Yogeswaran ve ark., 2007) askorbik asit, epinefrin ve ürik asitin eş zamanlı tayini için platin nanopartikülleri modifikasyon ajanı olarak kullanmışlardır. Diğer bir çalışmada dopamin ve ürik asitin belirlenmesi amacıyla camsı karbon elektrot platin nanopartiküller kullanılarak modifiye edilmiştir (Xu , 2014).

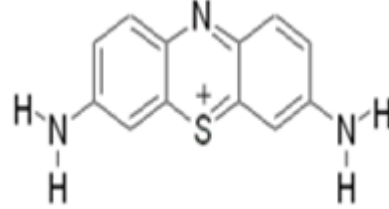
2.11 Bimetalik Nanopartikül

Alaşım nanoparçacıklar, çeşitli özellikleri, bileşimleri ve yapıları nedeniyle şu anda birçok çalışma alanının konusudur (Cerbelaud ve ark., 2012; Taran ve ark., 2016). Alaşım nanoparçacıklarına olan ilgi, boyutlarını, bileşimlerini ve atomik sıralarını değiştirerek ayarlanabilir kimyasal ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Ferrando ve ark., 2008). İki farklı elementten oluşan bimetalik nanoparçacıklar, monometalik nanoparçacıklara kıyasla kataliz, optoelektronik, manyetizma ve biyotıp gibi çeşitli alanlardaki uygulamaları nedeniyle çok daha fazla ilgi görmektedir (Bochicchio ve ark., 2016). Bimetalik alaşımların ana uygulama alanı heterojen katalizör olarak kullanılmasıdır (Taran ve Arslan, 2021).

2.12 Tiyonin (TH)

Tiyonin (TH), fenotiyazin ailesine ait bir metakromatik boya maddesi olup, Şekil 2'de görüldüğü gibi simetrik -NH₂ gruplarına sahip düzlem olan bir molekül olarak bilinir. Suda ve etanolde hızla çözünme özelliğine sahiptir. Tiyonin, mükemmel bir elektronik arabolucu olarak işlev görür ve elektrokatalitik aktiviteye sahiptir.

PTH'nin elektrokimyasal sentezi, hem dönüşümlü voltametri (CV) hem de sabit potansiyel elektroliz yöntemleriyle başarıyla gerçekleştirilebilir (Yang ve ark. 1999).



Şekil 2.2 Tiyonin molekülünün kimyasal yapısı.

Çözeltide bulunan tiyoninin redoks ve asit-baz özellikleri incelenmiştir. İnvrs redoks reaksiyonları, belirgin bir renk değişimi ile gözlemlenir. Mavi renk, yükseltgenmiş formu temsil ederken, renksiz bir yapı indirgenmiş formu ifade eder. Bunun yanı sıra, tiyoninin bu iki form arasında asit-baz aktivitesi de gözlemlenir

Tiyonin; lazer, fotoğraf, lüminesans, analitik kimya materyallerinin boyanması gibi uygulamalar ile ilgili olduğundan dolayı tiyoninle yüzey aktif maddelerin etkileşimi kuvvetli olmaktadır. Bu maddeler ile etkileşime geçen tiyoninin kimyasal ve fiziksel yapısında farklılıklar olabilmektedir.

Tiyonin molekülünün elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle bu molekülle ilgili çok fazla elektrokimyasal deney yapılabilmektedir. Tiyoninle ilgili yapılan literatür taramasında, tiyonin maddesinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elektrot üzerinde farklı kalınlıklarda polimerik filmlerin oluşturulduğu deneysel araştırmalara çok fazla rastlanır. Bir elektrot malzemesinin poli(tiyonin) (PTH) ile modifiye edilmesi sürecinde, en kritik faktörün potansiyel tarama genişliği olduğu ve özellikle yüksek potansiyel sınırlarının önemli olduğu ifade edilmektedir. (Oshaka ve ark., 1984, 1991; Kunimura ve ark., 1988).

2.13 Etil Alkol (Etanol-CH₃CH₂OH)

Etil alkol (CH₃CH₂OH) renksiz, uçucu ve yanıcı bir sıvıdır ve 78 °C'de kaynamaktadır. -114 °C'de donar. Etanol düşük donma noktası sebebiyle -40 °C'den çok daha düşük sıcaklıkları ölçen termometrelerde ve soğutma suyunun donmasını

önlemek için otomobillerde antifriz olarak kullanılır. Mikrobiyolojik bulaşmaları önlemek amacıyla % 70 etil alkol ile yapılan sulu çözeltiler dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Etanol yanma reaksiyonundan açığa çıkan enerji sayesinde yakıt olarak da kullanılmaktadır. Etil alkol su ve başka birçok farklı organik bileşenlerle karıştığından dolayı çözücü olarak boya, parfüm, patlayıcı ve vernik yapımında da kullanılmaktadır. Fosil yakıtların azalmasından dolayı yenilenebilir enerji özelliğine bağlı olarak tarımsal etil alkol biyolojik yakıt olarak kullanılır. (Adigüzel, 2013). Yakıt olarak kullanılacak etil alkolün oransal değeri %10 etil alkol %90 benzin olur. Etil alkolün fazla oksijen içeriği (%35 ağırlıkça), yüksek oktan yakıtı olması motorun yakıtı tamamen yakmasına ve de daha az emisyonu neden olmaktadır (Sarıkaya, 1998).

2.14 Biyoetanol

Biyoetanol, organik maddelerdeki karbonhidrat kaynağının mikroorganizmalar aracılığıyla oksijen olmayan bir ortamda fermantasyon yoluyla dönüştürülmesiyle elde edilen bir sıvı biyoyakıttır (İmrağ, 2006).

Yılmaz'ın (2019) ifadesine göre, biyoetanol üretimi karmaşık bir süreçtir. Yüksek enerji değerine sahip hammaddelerin, örneğin mısır koçanı, şeker kamışı veya lignoselülozik biyokütle gibi biyolojik kaynakların, mikroorganizmalar tarafından etil alkole dönüştürülmesine dayanır. Etanol üretimi, hammaddelerin

1-ön işleme tabii tutulması veya sakkarifikasyonu,

2-fermantasyonu ve

3-fermantasyon sonrasında elde edilen çıkış suyundaki etil alkolün saflığını arttırmak için distilasyon gibi birçok aşamadan oluşmaktadır.

Yakıt olarak etil alkol kullanımı yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alır. Genellikle etil alkol yakıt, "yeşil" doğal enerji kavramı ile ilişkilendirilmektedir. Bunun beraberinde alternatif bir enerji kaynağı aranırken, potansiyel olarak çevresel yararları ve dezavantajları doğru değerlendirebilmek için tüm üretim ve kullanım döngüsünü ele alarak değerlendirme yapmak gerekmektedir (Marcelo ve ark., 2005).

2.15 Önceki Çalışmalar

İletken polimer destekli metal nanopartiküller ve elektrokatalitik etanol yükseltgenmesi ile ilgili son dönemde literatürde yer alan çalışmaların bir kısmı aşağıda özetlenmiştir.

Grubumuz tarafından yapılmış çalışmalarda PTH destekli Pt ve Pd nanopartiküllerinin elektrokataliz ve elektroanaliz alanlarında oldukça iyi sonuçlar verdiği gösterilmiştir. Çoşkun Kurt ve Sönmez Çelebi (2021) tarafından yapılan bir çalışmada PTH destekli Pt nanopartikülleri sentezlenmiş ve metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi yüksek aktivite gösterdiği kaydedilmiştir. Yine grubumuz tarafından yürütülen bir başka çalışmada PTH destekli Pd nanopartikülleri camısı karbon elektrot üzerinde sentezlenmiş ve karakterize edilerek literatüre kazandırılmıştır (Kırlak Kara ve Sönmez Çelebi 2021).

Metanollü yakıt pilleri ile ilgili benzer bir çalışma Zhou ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada camısı karbon elektrot (CKE) poliindol (PIn) ve poli (5-metoksiindol) (PMI) ile modifiye edilmiş ve Pt nanopartikülleri ile dekore edilmiştir. Elde edilen modifiye elektrot sistemi asidik ortamda metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için kullanmış ve katalizör sisteminin karakterizasyonu için SEM, XRD ve EIS gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan kompozit elektrotun katalitik aktivitesi Pt/poliprol/GC (Pt/PPy/GC) ve Pt/GC sistemleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğunu ve elektrot zehirlenmesine karşı daha yüksek tolerans gösterdiğini ortaya koymuştur.

Başka bir çalışmada Park ve Kim (2013), yüzey modifikasyon etkilerini incelemek amacıyla polimer işlevli grafen oksit veya bozulmamış grafen oksit destekli platin nanopartiküller (Pt NP'ler) hazırlamışlardır. Çalışmada hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu için geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınımı (XRD) ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmış, Pt NP'lerin elektrokimyasal karakterizasyonu içinse dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile çalışılmıştır. Çalışmada ayrıca poli(dialyalildetilamonyum klorür) (PDDA) ve grafen oksit (GO) ile modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alanları hesaplanmış ve Pt/grafen ile

karşılaştırılmış, diğer taraftan ortalama Pt/PDDA graphene nanopartikül boyutu 1.8 nm olarak ölçülmüştür.

2016 yılında yayınlanan bir başka çalışmada (Mondal ve Malik, 2016) Pt nanopartikülleri için destek malzemesi olarak benzen tetra-karboksilik asit katkılı polianilin (BDP) kullanılmıştır. Pt@BDP olarak gösterilen modifiye elektrot sisteminin asidik ortamda metanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi için (MOR) yüksek katalitik etki gösterdiği tespit edilmiş, dahası hazırlanan katalizörün etkinliğinin ticari Pt/C katalizörüne göre 12 kat fazla olduğu bulunmuştur. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda ayrıca Pt nanopartikül boyutunun yaklaşık 2.5 nm olduğu belirlenmiştir.

Benzer bir çalışmada Xu ve arkadaşları (2010) Pt nanopartiküllerinin immobilizasyonu için destek malzemesi olarak polipirol (PPy) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) kullanmışlar ve hazırladıkları iletken polimer destekli katalizörün karakterizasyonunu taramalı elektron mikroskopisi (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), element analiz, X-ışını kırınımı (XRD) gibi yöntemlerle gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen katalizörün metanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkinliği dönüşümlü voltametri ile incelenmiş ve Pt/PPy-MWNT üçlü kompozit katalizörünün, Pt ve destek malzemesi arasındaki sinerjik etki sebebiyle Pt/MWNT ikili sistemine göre daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir.

Polipirol (PPy) ve çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) in-situ polimerizasyon ile kullanıldığı, Selvaraj ve Alagar (2007) tarafından yürütülen bir çalışmada Pt nanopartikülleri H_2PtCl_6 'nın kimyasal olarak indirgenmesiyle elde edilmiş, elde edilen sonuçlar Pt-Ru nanopartikülleri ile dekore edilmiş PPy-CNT kompozitleriyle karşılaştırılmıştır. Rapor edilen deneysel çalışmalar ile Pt-Ru/PPy-CNT bimetalik katalizörünün metanol oksidasyonu için Pt/PPy-CNT katalizöründen daha yüksek katalitik aktivite sergilediği gösterilmiştir.

Grubumuzda yürütülen bir başka çalışmada ise (Sönmez Çelebi ve ark., 2008) poli(vinilferrosen) (PVF) redoks polimeri destek malzemesi olarak kullanılarak Pt tabanlı bir elektrokatalizör hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Pt kaynağı olarak K_2PtCl_4 çözeltilisinin kullanıldığı çalışmada hazırlanan katalizör sisteminin

elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri, fiziksel karakterizasyonu için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını spektromu (EDS) kullanılmıştır. Ayrıca, hazırlanan katalizör sistemi için doğrudan metanol yakıt hücresi testleri yapılmış ve açık devre gerilimi (OCV) 680 mV olarak bulunmuş, maksimum güç yoğunluğu 0,63 mA/cm² ve akım yoğunluğu 0,31 mW/cm² olarak kaydedilmiştir.

Patra ve Munichandraiah (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, iletken bir polimer olan poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) üzerindeki Pt nanoparçacıklarının sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen katalizörün metanolün elektrooksidasyonu için yüksek katalitik aktivite sergilediği gösterilmiştir. Pt nanoparçacıkları, PEDOT kaplı karbon kâğıdı üzerine doymuş kalomel elektroduna (SCE) karşı 0.1 V gerilimde kloroplatinik asit çözeltisinden potansiyostatik yöntemle immobilize edilmiştir. Yapılan gözlemler, substrat üzerindeki PEDOT iletken polimerinin nano boyuttaki parçacıkların düzgün dağılımlı olmasını kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır. Bu şekilde hazırlanan katalizör, metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

Liu ve arkadaşları (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, poli(tiyonin)/altın nanopartikülleri/çok duvarlı karbon nanotüpleri (PTH/NPAu/MWNT'ler) içeren modifiye bir camı karbon elektrot (CKE) kullanılmıştır. PTH/NPAu/MWNT modifiye elektrotunun performansı, dönüşümlü voltametri (CV) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Modifiye elektrot sistemi, 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (PBS) içinde (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 x 10⁻⁸ M ve 8 x 10⁻⁹ M olarak hesaplanmıştır ve hazırlanan modifiye elektrot ile gerçek örneklerde guanin ve adenin tayini başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2018) tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada elektrokimyasal yöntemle poli(tiyonin) ve platin nanoparçacıklarından oluşan bir nano-kompozitin (cMWCN@pTh@Pt) hazırlanması anlatılmıştır. Çalışmada elektrot olarak camı karbon elektrot kullanılmış ve mirisetin tayini için biyosensör tasarımında kullanılmıştır. Optimum koşullar altında hazırlanan biyosensörün

doğrusal çalışma aralığı 0.01-15 μM olarak belirlenmiştir. Sensörün seçiciliği, kararlığı ve tekrar üretilebilirliği çalışılmış ve gerçek örnek analizleri de meyve suyu örneklerinde uygulamış başarılı sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Voltametri

Voltametrde, akım genellikle gerilimin bir fonksiyonu olarak ölçülür ve bu akım mikroamper ile miliamper arasında değişebilir. Elde edilen akım ve gerilim eğrisine "voltamogram" denir. Bu teknikte genellikle üçlü elektrot sistemi kullanılır ve bunlar; çalışma, referans ve yardımcı elektrot olarak adlandırılır (Yıldız, 2022).

Elektroanalitik yöntemlerinden bir tanesi olan voltametri, fazla miktarda organik bileşiğin, ilaç ve metal iyonlarının etken maddelerinin düşük derişimlerde tayin edilmesini sağlar. Bu yöntem, çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında uygulanmakta olan potansiyele karşı akımın analizine dayanır. Elektrokimyasal bir yöntem olan voltametri, elektrokimyasal tepkimelerin kinetiğini ve mekanizmasını incelemek için yaygın olarak kullanılır (Kissinger, 1984; Gosser 1994).

Voltametrik yöntemler, farklı ortamda gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme olaylarını araştırmak, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyon süreçlerini ve meydana gelen elektron transfer mekanizmalarını anlamak amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, bu yöntemler moleküler oksijenin belirlenmesinden farmasötik açıdan önemli türlerin tayinine kadar çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Voltametrik yöntemler, çözeltilerdeki maddelerin kararlılıklarını, difüzyon katsayılarını, heterojen hız sabitleri gibi çeşitli fizikokimyasal sabitleri belirleme konusunda da etkili bir araçtır.

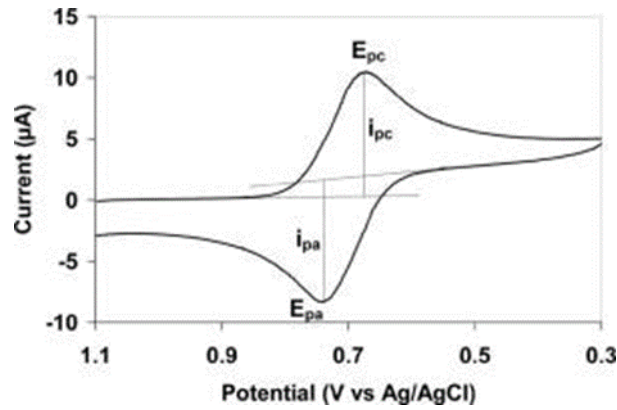
3.1.1 Voltametrik Cihazlar

Üç elektrotlu sistem içeren bir elektrokimyasal hücrede elektrotlar, içinde analit ve destek elektrolit bulunan ve elektrolitin fazlasını içeren bir çözeltiye daldırılmıştır. Bu elektrotlardan birincisi zaman içinde potansiyelini doğrusal olarak değiştiren mikroelektrot ya da çalışma elektrodu olarak adlandırılabilir. Çalışma elektrotunun boyutları ufak tutularak polarize olma eğilimi artırılır. İkinci elektrot, deney boyunca sabit kalan bir referans elektrot olarak görev yapar. Üçüncü elektrot, elektriğin kaynaktan çözelti içindeki mikroelektrota iletilmesini sağlayan karşıt elektrot olarak bir cıva havuzunu içerebilir ya da alternatif olarak helezon şeklinde sarılmış bir Pt tel olabilir.

Sinyal kaynağı, değişken bir direnç (R) ile seri bağlı bir bataryadan meydana gelen değişken güç kaynağıdır. Devrenin içinde yer alan referans elektrotunun direnci oldukça yüksek olduğundan, bu noktadan neredeyse hiç akım geçmez. Bu durum, kaynaktan gelen tüm akımın, mikroelektrota doğru karşı elektrota akmasının temel sebebini oluşturur (Skoog ve ark., 2007).

3.1.2 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV), yaygın olarak kullanılan önemli bir elektroanalitik teknik olarak bilinir. Bu yöntemde, çalışma elektrodundaki gerilim, karşı elektroda göre belirli bir gerilim programına göre değiştirilir. Gerilim programı genellikle başlangıç gerilimi ile başlar, zaman içinde doğrusal olarak artar, belirli bir ileri gerilim değerine ulaştığında tarama yönü tersine çevrilir ve tekrar başlangıç değerine ulaşıldığında gerilim programı tamamlanır. İleri ve geri tarama hızları genellikle aynıdır, ancak istenirse değişik tarama hızları uygulanabilir. İleri tarama sırasında çalışma ve karşı elektrotlar arasındaki akım kaydedildiğinde, pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilmektedir. Bulunan bu pik, çözültideki elektroaktif maddenin indirgenmesine ya da yükseltgenmesine karşılık gelir. Gerilim tarama yönü tersine çevrildiğinde, yükseltgenmiş elektroaktif türün yeniden yükseltgenmesine veya indirgenmesine karşılık gelen geri pik gözlenmektedir (Şekil 3.1). Gerilim programı art arda çok kez yapıldığında, çok döngülü dönüşümlü voltamogram elde edilmektedir.



Şekil 3.1 Dönüşümlü voltamogram örneği

Dönüşümlü voltametri sistemi içinde, çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme gerilimine eriştiğinde yükseltgenme olayı başlar. Bu aşamada, elektrot yüzeyini çevreleyen bölgedeki madde tükenir, buna bağlı olarak

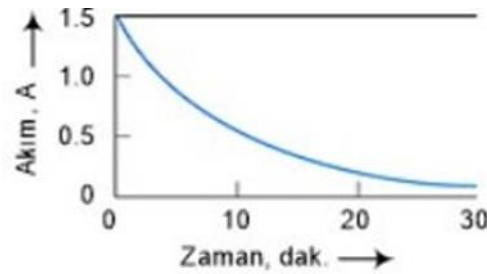
akımda hızlı bir artış meydana gelir. Eş zamanlı olarak, çalışma elektrodu etrafında bir difüzyon tabakası oluşur ve çözülden elektrot yüzeyine doğru madde difüzyonu gerçekleşir. Difüzyonla kütle transfer hızı, elektron transfer hızından belirgin ölçüde düşük olduğunda, voltamogramın tepe noktasından sonra akımda bir miktar azalma gözlemlenir.

Oluşturulan dönüşümlü voltamogramlar, elektron ve kütle transfer hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözülide meydana gelen bağlaşıp kimyasal tepkimelere bağlı olarak farklı şekiller alabilir. Dönüşümlü voltametrinin bir diğer avantajı ise farklı tarama hızlarında uygulanabilir olmasıdır (Kurt, 2020).

3.2 Sabit Potansiyelde Elektroliz

Sabit potansiyelde elektroliz yönteminde elektrot potansiyeli sabit bir değerde tutularak reaksiyon gerçekleştirilir. Bu sistemde çalışma elektrodu ve karşıt elektrot yanı sıra referans elektrotlar da kullanılır. Nernst eşitliğine göre, elektroaktif maddelerin konsantrasyonları zamanla değişebileceğinden, potansiyostat kullanımı ve çalışma elektrodunun potansiyelinin sürekli olarak durağan tutulması gerekir. Bu yöntemle birlikte akımın da kontrolü sağlanarak elektroaktif türler, elektrokimyasal olarak istenen kalınlıkta yüzeyde biriktirebilir. Üçlü elektrot sistemleri genellikle potansiyel kontrollü elektrolizi destekler.

Elektroliz sırasında yüksek akım sağlamak için genellikle başlangıçta oldukça yüksek bir potansiyel uygulanır. Ancak, elektroliz ilerledikçe ölçülen akım miktarı azalır ve elektroliz tamamlandığında akım sıfıra yaklaşır. Özgün bir sabit potansiyelli elektrolizde oluşan bu değişiklikler Şekil 3.2'de gösterilmektedir (Kurt, 2020).



Şekil 3.2 Sabit potansiyelin elektroliz esnasında akım değişim grafiği

3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Katı cisimlerin yüzeylerini incelemek amacıyla 1935 yılında araştırmacı Knoll tarafından icat edilen taramalı elektron mikroskobu (SEM), daha sonra geliştirilerek daha etkili ve detaylı görüntüler elde etme kapasitesiyle yüzey analizinde yaygın olarak kullanılan bir teknik haline gelmiştir. SEM'in üç ana bölümü bulunmaktadır.

- 1- Elektron Kaynağı: Taramalı elektron mikroskoplarında, elektronlar genellikle termoemiyon veya alan emisyonu prensiplerine dayalı bir elektron kaynağından üretilir. Bu elektronlar daha sonra numuneye odaklanarak gönderilir.
- 2- Lens Sistemi: Manyetik bobinler ve elektrostatik alanlar gibi optik öğelerden oluşan bir lens sistemi, elektron demetini odaklamak ve numuneyi taramak için kullanılır. Bu, yüksek çözünürlük ve detay elde etmek için önemlidir.
- 3- Algılayıcı Sistem: Elektronların numuneden saçılması, emilmesi veya yansıtılması sonucu oluşan sinyalleri algılamak için kullanılan bir algılayıcı sistem bulunur. Bu sinyaller genellikle görüntü oluşturmak veya numune yüzeyinin özelliklerini incelemek için kullanılır.

Bu bileşenler, taramalı elektron mikroskopisinin temel işlevselliğini sağlar. Ancak, cihazın marka ve modeline göre, özellikleri değişebilir.

İkincil elektronlar, örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm derinliğinden fırlatılırlar ve genellikle 50 eV tipik enerjiye sahiptirler. Bu ikincil elektronlar, bir fotoçoğaltıcı tüp kullanılarak toplanır.

Derin bölgelerden yüzeye geri saçılan elektronlar, genellikle daha yüksek enerjili elektronlardır (yaklaşık 300 nm derinlikte). Bu enerji seviyesindeki elektronlar, fotoçoğaltıcı tüp tarafından algılanamayacak kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, tipik olarak katı hal dedektörleri olarak adlandırılan quadrant foto dedektörleri ile tespit edilirler.

X ışınlarının örnekten yayılma enerjileri keV seviyesindedir. Bu durumda, örneğe çarpan bir elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron koparması sonucunda enerji dengelemesi gerekir. Buna bağlı olarak, bir üst yörüngeye çıkan elektron, bu geçiş sırasında X ışını yayarak, bu ışına örneğin karakteristik X ışını adı

verilir. Yayılan X ışını, genellikle bir Si (Li) dedektörü tarafından algılanmaktadır. Bu sinyal, önce bir sinyal yükselticiye, ardından çok kanallı analizöre ve nihayetinde SEM sisteminin bilgisayarına iletilir. Elde edilen karakteristik X ışını, her atoma özgü enerjiye sahiptir, bu da SEM tarafından incelenen malzemenin element bakımından içeriğini nitel ve nicel olarak tespit etmeye yardımcı olur.

SEM görüntüleri, nanopartiküllerin şekli, büyüklüğü ve dağılımı hakkında net bilgiler sağlar. Görüntülere yorum yaparken, görüntü işleme yöntemleriyle ilişkili olarak önemli detaylardan olan üç önemli durum şunlardır (Elia ve ark., 2014);

- 1- Çözünürlük ve Detaylar: Görüntülerin çözünürlüğü, nanopartiküllerin detaylı analizi için kritiktir. Yüksek çözünürlük, nanopartikül şekillerini ve yapılarını daha net bir şekilde görmeyi sağlar. Görüntü işleme yöntemleriyle, görüntülerin çözünürlüğü artırılabilir ve detaylar daha belirgin hale getirilebilir.
- 2- Segmentasyon ve Parçacık Sayımı: Görüntü işleme, nanopartikül analizinde parçacıkları tanımlamak ve saymak için kullanılabilir. Segmentasyon algoritmaları, farklı nanopartikülleri ayırmak ve onları belirlemek için görüntüdeki farklı alanları tanımlayabilir. Bu, büyüklük, şekil ve dağılım gibi özelliklerin belirlenmesine yardımcı olur.
- 3- Morfolojik Analiz: Görüntü işleme, nanopartikül morfolojisini değerlendirmek için kullanılabilir. Morfolojik özellikler, partikül şekli, büyüklüğü, yüzey alanı ve hacim gibi faktörleri içerir. Bu analiz, nanopartiküllerin fiziksel özelliklerini anlamak için önemlidir.

3.4 Modifiye Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının özellikleri çeşitli modifikasyonlarla artırılabilir. Camsı karbon elektrot (CKE), kalem grafit elektrot (KGE), karbon pasta elektrot (KPE), altın ve platin elektrotlar gibi farklı elektrot türleri çalışma elektrodu olarak tercih edilir. Bu elektrotların performansı, kimyasal modifikasyonlarla iyileştirilebilir. Kimyasal modifiye elektrotlar, iletken veya yarı iletken malzemeden oluşan ve bir kimyasal modifiye edici filmle kaplanmış elektrotlardır. İdeal modifikasyon ajanı, yüksek katalitik etki göstermeli, hızlı elektron aktarımı sağlamalı ve geniş etkin yüzey alanı sunmalıdır. Elektrot yüzeylerinin

modifikasyonunda karbon nanotüpler, altın ve platin nanopartiküller, moleküler baskılı iletken polimerler, L-sistein, metal kompleksleri gibi çeşitli malzemeler kullanılabilir (Chillawar, 2015).

Elektrotlara uygulanan modifikasyon işlemi, voltametrik ve amperometrik ölçümlerin yanı sıra tek kullanımlık elektrokimyasal cihazların da ortaya çıkmasına olanak tanımıştır. Modifiye elektrotların avantajları arasında kullanım kolaylığı, düşük maliyet, ticarileştirilebilirlik, taşınabilirlik ve (biyo)kimyasal modifikasyon olanakları bulunmaktadır (Dago ve ark., 2015). Modifiye edilmiş elektrotlar, analitik kimyada kullanıldığında çeşitli avantajlar sunar. Örneğin, elektrot modifikasyonu için kullanılan kimyasal madde sayısında bir sınırlama bulunmaz. Modifikasyon için kullanılan malzeme ve yöntemi değiştirerek elektron transfer hızı artırılabilir veya azaltılabilir. Belirli türler için seçici, yüksek duyarlılığa sahip, özgün yüzeyler oluşturulabilir ve dış etkilere karşı dirençli yüzeyler elde etme olanağı vardır (Zurawski ve ark., 1987 ; Üstündağ ve ark., 2009).

3.5 Mikroelektrotlar

Voltametri de kullanılan mikroelektrotlar, çeşitli şekil ve büyüklüklerde olabilir. Genel olarak, Kel-F ya da Teflon gibi malzemeler içine yerleştirilmiş bir bağlantı telinden oluşan pasif malzemeden yapılmış bir malzemeye baskılanarak tutturulmuş küçük düz iletken diskler olarak bilinir. Bu iletken diskler, inert metallere (örneğin, platin veya altın), pirolitik grafit veya camsı karbon gibi malzemelerden veya indiyum oksit ve kalay gibi yarı iletken malzemelerden yapılabilir. Ayrıca, metalin bir cıva filmi ile kaplanması ile hazırlanmış olanlar da bulunmaktadır.

Bu elektrotlar, sulu çözeltilerde kullanıldığında potansiyel aralıkları, elektrot malzemesi yanı sıra, elektrotların batırıldığı çözeltinin bileşimi ile değişebilir. Genel olarak, artı potansiyel sınırlamaları, suyun yükseltgenmesiyle oluşan büyük akımlardan kaynaklanırken, negatif sınırlamalar suyun indirgenmesiyle ve oksijen üretimiyle ilgili olarak ortaya çıkabilir. Özellikle cıva elektrotlar, metal üzerindeki yüksek aşırı gerilim nedeniyle kısmen büyük eksi potansiyellerde kullanılabilir. (Skoog ve ark., 1998).

3.5.1 Karşılaştırma (referans) Elektrodu

Elektroanalitik uygulamalarda genellikle, elektrotlardan birinin yarı-hücre potansiyeli sabit kalmalıdır. Bu elektrodun adı referans elektrodudur ve ideal bir referans elektrotun şu özelliklere sahip olması beklenir:

- 1- Tersinir Olmalıdır: Elektrotun tepkimesi tamamen tersine çevrilebilir olmalıdır.
- 2- Zaman içinde değişmeyen bir potansiyele sahip olmalıdır: Referans elektrotun potansiyeli zamanla değişmemelidir.
- 3- Referans elektrot, hafif bir akıma maruz kaldıktan sonra ilk potansiyeline tekrar ulaşmalıdır.
- 4- Referans elektrot, sıcaklık değişimine karşı küçük bir histeri göstermelidir. (Holler, 2007)

Ag/AgCl ve kalomel elektrotları, yaygın olarak kullanılan elektrot türlerindedir. Bu elektrotlarda, anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve çözeltideki aşırı klorür ile birleşerek elektrot yüzeyindeki konsantrasyonları etkiler. Ek olarak, potansiyel ile akım arasında belirgin bir ilişki bulunmaktadır (Şen, 2014).

Gümüş klorür ve doymuş potasyum klorür çözeltisi içine bir gümüş telin batırılmasıyla elde edilen referans elektrot sistemleri, oldukça tercih edilenler arasındadır. Bu referans elektrotun potansiyeli, deneyin farklı aşamalarında sabit kalır. Genellikle doymuş kalomel elektrot veya Ag/AgCl gibi referans elektrotlar tercih edilir (Tekin, 2008).

3.5.1.1 Ag/AgCl Referans Elektrot

Elektrik akımı, dokularda ve sıvılarda iyonlar aracılığıyla, metallerde ise elektronlar aracılığıyla taşınmaktadır. (Megep, 2007). Elektrolit içeren bir kabın içine farklı iki metal yerleştirildiğinde, bu metaller arasında bir potansiyel farkı meydana gelebilir. Örneğin, biri gümüş (Ag) diğeri bakır (Cu) ise, bu potansiyele gümüş/bakır hücresi (pil) potansiyeli denir ve bu akım genellikle 0.4 V seviyelerindedir. Bu potansiyel, cebirsel olarak iki ayrı bileşeni içerir: gümüş elektrodun yarı hücre potansiyeli ve bakır elektrodun yarı hücre potansiyeli. Bu yarı hücre potansiyelleri

metal-elektrolit arayüzeyinde oluşur. Kimyasal faktörlerin bazıları ihmal edilirse, ilk yaklaşımla, yarı hücre potansiyeli ilgili elektrodun elektrot potansiyeline eşit olacaktır. Böylece, Ag ve Cu elektrotları arasındaki potansiyel farkı, yaklaşık Ag ve Cu'nun elektrot potansiyellerinin farkına eşit olur; yani yaklaşık $0.80-0.34=0.46$ V'a eşit olur. Bu potansiyelin gerçek değeri birçok kimyasal faktöre (özellikle elektrodun cinsi ve derişimi gibi) bağlıdır. Ancak, verilen değer muhtemelen fizyolojik ortamda ölçülen 100 mV'luk gerçek değer civarlarındadır. (Megep, 2007).

3.5.2 Çalışma (indikatör) Elektrodu

Voltametri uygulamalarında elektrotların elektrokimyasal ve kimyasal özellikleri büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle, sınırlı sayıda polarlanabilen elektrotlar tercih edilir. Bu elektrotlar arasında çeşitli karbon elektrotlar, soy metal elektrotlar ve modifiye elektrotlar bulunmaktadır. (Gençdağ, 2013).

Her biri sabit veya döndürülerek kullanılabilen bu elektrot türlerinin potansiyel çalışma aralıkları birbirinden farklıdır. Bu aralık, elektrotun cinsine, pH seviyesine, kullanılan elektrolitin türüne ve çözücünün özelliklerine bağlı olarak değişir. Elektrodun katodik sınırı, destek elektrolitindeki indirgenmenin veya hidrojen oluşumunun başladığı potansiyeli belirlerken, anodik sınır, çözücünün veya elektrot malzemesinin yükseltilmesinin başladığı potansiyeli belirler (Baycan, 2006).

Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesiyle meydana gelen akıma katodik akım, yükseltgenmesiyle oluşan akıma ise anodik akım denir. Çalışma elektrodu için aşağıdaki özellikler önemlidir:

- ✓ İletkenlik: Çalışma elektrodu iyi bir elektrik iletkenine sahip olmalıdır, böylece elektrik akımını etkili bir şekilde iletebilir.
- ✓ Kimyasal Dayanıklılık: Elektrot, çalışma koşullarına (örneğin, çözeltinin pH seviyesi, kimyasal reaktanlar) dayanıklı olmalıdır. Kimyasal olarak stabil olmalı ve çözelti veya reaktanlarla reaksiyona girmemelidir.
- ✓ Yüzey Alanı: Elektrodun yüzey alanı, elektrokimyasal reaksiyonların hızını etkileyebilir. Genellikle büyük yüzey alanına sahip elektrotlar tercih edilir, bu da daha fazla reaksiyonun gerçekleşmesine olanak tanır.

- ✓ Elektrokatalitik Özellikler: Bazı durumlarda, çalışma elektrodu elektrokatalitik özelliklere sahip olabilir. Bu özellik, belirli kimyasal reaksiyonların hızını artırabilir ve elektrotun performansını optimize edebilir.
- ✓ Uygun Potansiyel Aralığı: Çalışma elektrodu, belirli bir elektrokimyasal uygulama için uygun potansiyel aralığında çalışabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- ✓ Yüksek Stabilitate: Elektrot, uzun süreli deneyler veya uygulamalar için yüksek termal ve mekanik stabiliteye sahip olmalıdır.
- ✓ Yüzey Modifikasyonu: Bazı durumlarda, elektrot yüzeyi özel bir kaplama veya modifikasyon ile değiştirilebilir. Bu, belirli reaksiyonları kolaylaştırabilir veya seçiciliği artırabilir (Öztekin, 2008).

3.5.2.1 Kalem Grafit Elektrot (KGE)

Grafit, elektrokimyasal çalışmalarda sıkça kullanılan bir malzemedir ve genellikle doğal olarak oluşur. Ancak, içerisinde %5 ila %20 arasında değişen kül bulundurması, grafitin elektrokimyasal uygulama alanını sınırlar. Bu sebeple, elektrokimyasal çalışmalarda saf olarak kullanılmış grafit yerine yapay grafit kullanılması en çok tercih yöntemlerinden biridir. Kimyasal olarak temizlenmiş grafit genel olarak Acheson tarafından 1896'da geliştirilen bir yöntem ile hazırlanmaktadır. Grafitin karakteristik olarak yumuşak ve gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesine olanak tanır.

Karbon atomları, grafen tabakalarını oluşturmak için hegzagonal halkalar şeklinde bir araya gelirler. Bu tabakalar, iki boyutlu düzlemde birbirine bağlanarak üst üste yığılmış, yassı levhalar oluşturur. Bu şekilde grafit oluşur. Grafit elektrodun tabakalı yapısı, elektrokimyasal modifikasyon süreçlerinde kullanıldığında, yüzeye yerleştirilmek istenen kompozit yapıların tutunmasını kolaylaştırır (Bhowmik, 2012; Yuvaraj, 2014).

Düşük zemin akımı, kimyasal inertlik, uygun maliyet ve çeşitli uygulamalara uygunluğu nedeniyle karbon elektrotlar, elektroanalitik uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu kapsamda, kalem grafit elektrot (KGE) da öne çıkanlardan biridir. Kalem Grafit Elektrotunun özellikleri şu şekildedir:

- 1- Kolay temin edilebilir olması: Kalem grafit elektrot, yaygın olarak bulunan malzemelerden üretildiği için kolaylıkla temin edilebilir.
- 2- Maliyetinin düşük olması: Üretiminde kullanılan malzemelerin yaygınlığı nedeniyle kalem grafit elektrotunun maliyeti düşüktür, bu da geniş kullanım alanlarına olanak tanır.
- 3- Mekanik kararlılığının yüksek olması: Kalem grafit elektrot, yüksek mekanik kararlılığa sahiptir, bu da dayanıklılığını artırır ve uzun süreli kullanım için uygundur.
- 4- Kimyasal açıdan inert olması: Elektrotun kimyasal olarak inert olması, çeşitli analitik uygulamalarda kullanılmasını sağlar, çünkü elektrotun kendi özellikleri analitik sonuçları etkilemez.
- 5- Zemin akımının düşük olması: Düşük zemin akımı, hassas analitik ölçümlerde istenilen düzeyde duyarlılığı sağlar.
- 6- Potansiyel çalışma aralığının geniş olması: Geniş potansiyel çalışma aralığı, çeşitli uygulamalarda kullanılabilme esnekliği sağlar.
- 7- Analitin adsorpsiyonuna kolaylık oluşturması: Elektrotun yüzey özellikleri, analitin adsorpsiyonunu kolaylaştırır, bu da analitik performansı artırır.
- 8- Kolay modifiye edilmesi: Elektrot, farklı analitik ihtiyaçlara uyacak şekilde kolayca modifiye edilebilir.
- 9- Tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar vermesi: Kalem grafit elektrot, tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde etme yeteneğiyle öne çıkar.
- 10- Tek kullanımlık özelliğe sahip olması: Bazı uygulamalarda tek kullanımlık olma özelliği, kirlenme riskini azaltabilir ve pratik bir kullanım sağlayabilir.
- 11- Geniş ve aktif bir yüzey alanının olması: Yüksek yüzey alanı, elektrotun analitleri düşük derişimlerde algılayabilmesini sağlar, bu da duyarlılık açısından avantaj sağlar. (Özcan, 2008; Akanda, 2016).



Şekil 3.3 Kalem Grafit Elektrot

3.5.3 Yardımcı (karşıt) Elektrot

İki elektrotlu sistemlerde, polarlanmayan elektrot üzerinden geçen yüksek akımlar nedeniyle polarize olma eğilimindedir. Ayrıca, çözelti direnci yüksekse, bu direnci aşmak için gereken potansiyel (IR) önemli ölçüde artar. Bu iki faktör nedeniyle çalışma elektrodunun polarizasyon potansiyeli yanlış ölçülebilir. Bu durum, $i = f(E)$ eğrilerinin yatık olmasına ve belirli bir noktadan sonra piklerin kaybolmasına neden olur. Bu tür sorunlar, üçüncü elektrot ile çözülebilir (Maraba, 2008; Gürler, 2012; Şen, 2014).

Akım, yardımcı elektrot ve çalışma elektrottan geçirilerek çalışma elektrodunun potansiyeli, karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım altında belirlenmektedir. Bu süreçte akımın yardımcı elektrottan geçmesi nedeniyle, bu elektrotların soy metal olması gereklidir. Bu sebeple genellikle tantal, tungsten, platin tantal veya grafit tel çubuklar tercih edilir (Gürler, 2012; Maraba, 2008). Bu tarz elektrotların alanının, çalışma elektrodu alanının 50 katı olması gerekir. Bunun yanı sıra çok düşük hacimlerde kullanıldığında, karşıt elektrotta oluşabilen ürünlerin çalışma elektrodunda girişim yapmaması için elektrot cinsi dikkatlice seçilmesi gerekmektedir (Maraba, 2008).

Üçlü elektrot sisteminde çalışma elektroduyla referans elektrot aralarındaki potansiyel fark ölçülürken, akımın karşıt elektrottan geçmesi sağlanmaktadır. Bu

sayede, referans elektrodun potansiyeli devreden geçen akım tarafından etkilenmez. Platin tel, genellikle karşıt elektrot olarak tercih edilir. (Tekin, 2008).



Şekil 3.4 Karşıt Elektrot (Platin Tel)

3.6 Kullanılan Kimyasallar

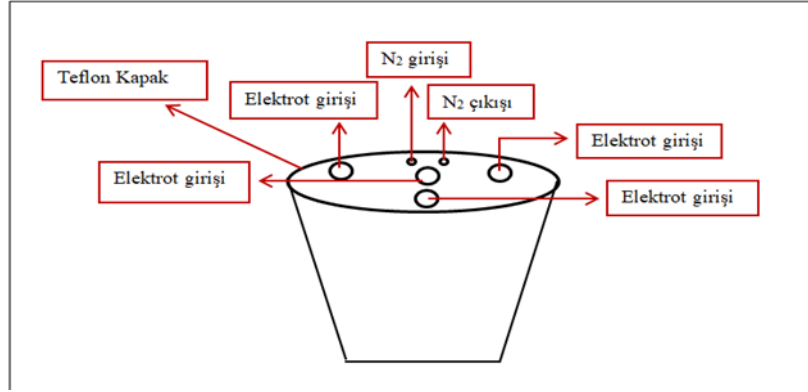
We obtained thionine monomer, H₂SO₄, K₂PtCl₄ and ethanol from Sigma-Aldrich and used without further purification. 80% hydrazine hydrate solution in water was obtained from Merck and used after dilution. The dissolved oxygen existed in the solutions were removed by bubbling 99.99% nitrogen gas through the cells. No temperature adjustment was needed, the electrochemical experiments were all done at ambient temperature.

3.7 Kullanılan Cihazlar

A CHI 600E electrochemical workstation connected to a personal computer was used with a three-electrode system glass cell. The working electrode was a Tombow pencil connected graphite electrode, PGE, with a geometrical area of 6.48 x 10⁻² cm². All potentials were recorded using a silver/silver chloride reference electrode (Ag/AgCl) and a linear platinum (Pt) wire was the auxiliary electrode. Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded using JEOL model JSM-7001F.

3.8 Elektrokimyasal Hücre

Deneysel çalışmaların tümü 3-elektrotlu sistemle yapılmıştır. Kullanılan hücrenin şeması Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Ŗekil 3.5 Elektrokimyasal hücre

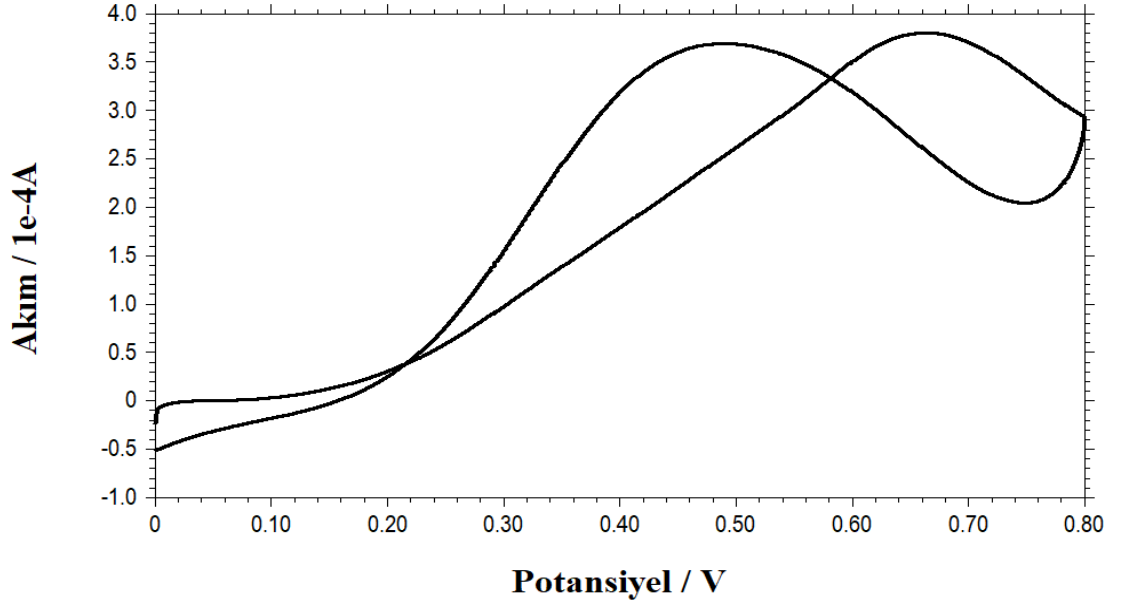
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Modifiye elektrotların hazırlanması

Deneysel çalışmalar sırasında Pt, Pd ve bimetalik PtPd modifiye elektrot sistemlerinin hazırlanması aşağıdaki aşamalar ile gerçekleştirilmiştir:

- i) Elektrotun temizlendikten sonra PTH polimer filmi ile kaplanması.
- ii) PTH kaplı elektrot yüzeyine K_2PtCl_4 ve/veya K_2PdCl_4 çözeltisinden Pt ve Pd komplekslerinin polimer matrisine immobilize edilmesi.
- iii) Kimyasal veya elektrokimyasal indirgeme ile komplekslerden metalik Pt ve Pd partiküllerinin elde edilmesi.

Bu şekilde hazırlanan modifiye Pt/PTH, Pd/PTH ve PtPd/PTH katalizör sistemlerinin etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesine karşı etkinliği 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M C_2H_5OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı kaydedilerek test edilmiştir. Pt/PTH ile modifiye elektrotu kullanılarak kaydedilmiş örnek bir etanol voltamogramı Şekil 4.1’de verilmiştir.

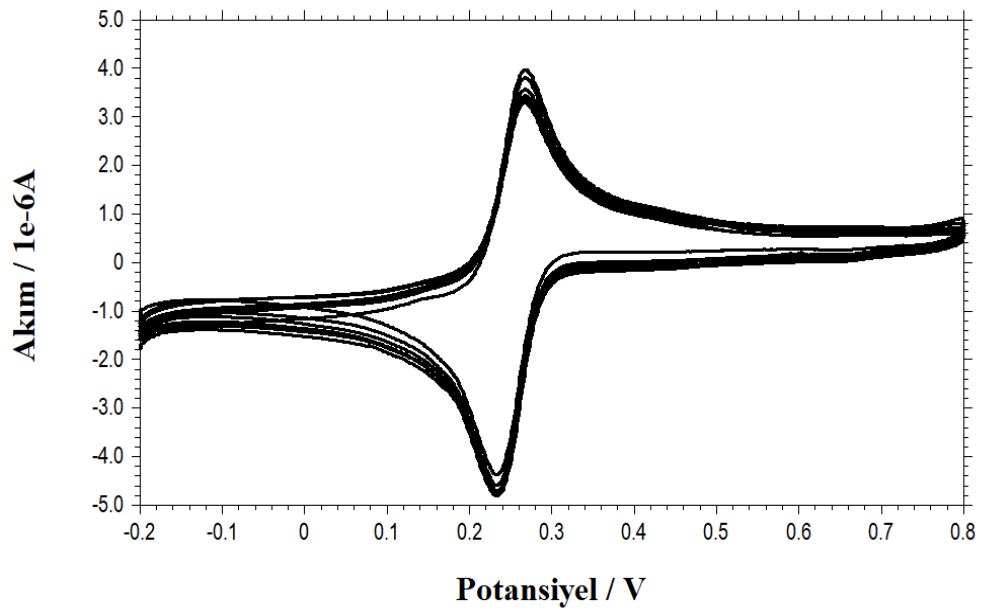


Şekil 4.1. 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M C_2H_5OH çözeltisinin Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ile kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: $0.100 V s^{-1}$)

4.2. Pt/PTH katalizör sistemi

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

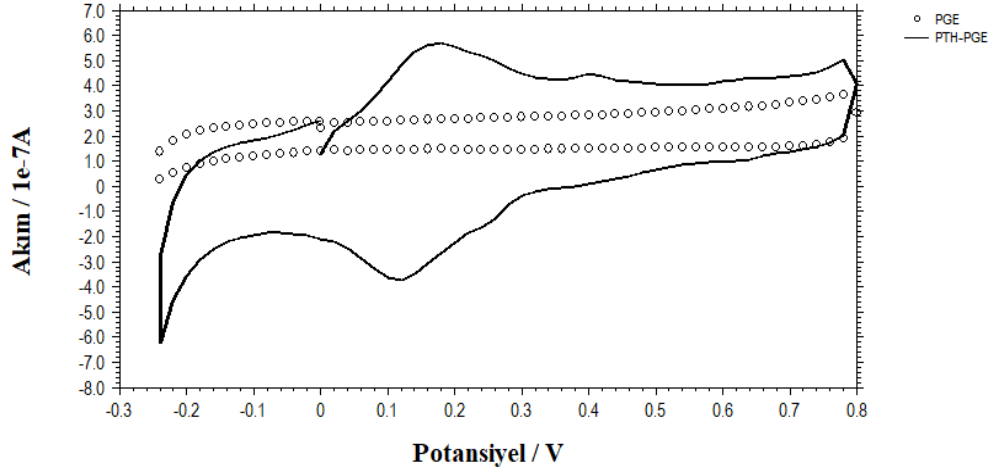
Elektrot yüzeyine polimer filminin kaplanması monomer çözeltisinden dönüşümlü voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla KGE 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M tiyonin asetat çözeltisine daldırılmış ve Ag/AgCl referans elektrotuna karşı -0.2 V ile +0.8 V potansiyel aralığında çok döngülü dönüşümlü voltamogram alınarak elektrokimyasal polimerizasyon sağlanmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. KGE ile 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M tiyonin asetat çözeltisinde kaydedilmiş çok döngülü dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 0.1 V s⁻¹)

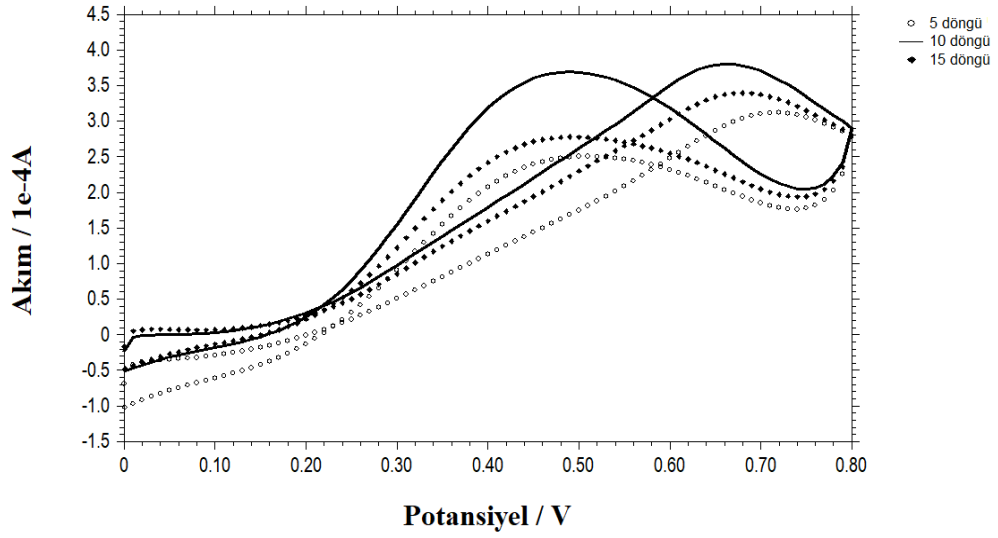
Elektrot yüzeyinde polimerizasyonun gerçekleştiğinin ve polimer filminin yüzeye immobilize olduğunun kontrolü ise boş çözeltide dönüşümlü voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için polimerizasyon sonrasında elektrot saf su ile yıkanmış ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.3). Şekilden anlaşıldığı üzere polimerizasyon işlemi sonrasında polimere ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla +0.12 V ile +0.17 V civarında gözlenmektedir. Ayrıca dikkat çeken bir durum ise bu pik potansiyellerinin monomere ait yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinden farklı olmasıdır. Bu durumda elektrokimyasal yöntemle yukarıda anlatıldığı şekilde tiyonin monomer çözeltisinden

politiyonin polimerinin elektrot yüzeyine başarı ile immobilize edildiği anlaşılmaktadır (Bkz. Şekil 4.2).



Şekil 4.3. Kaplanmamış KGE (○○○) ve PTH kaplı KGE (—) ile 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen boş çözelti voltamogramları (Tarama hızı: 0.1 V s⁻¹)

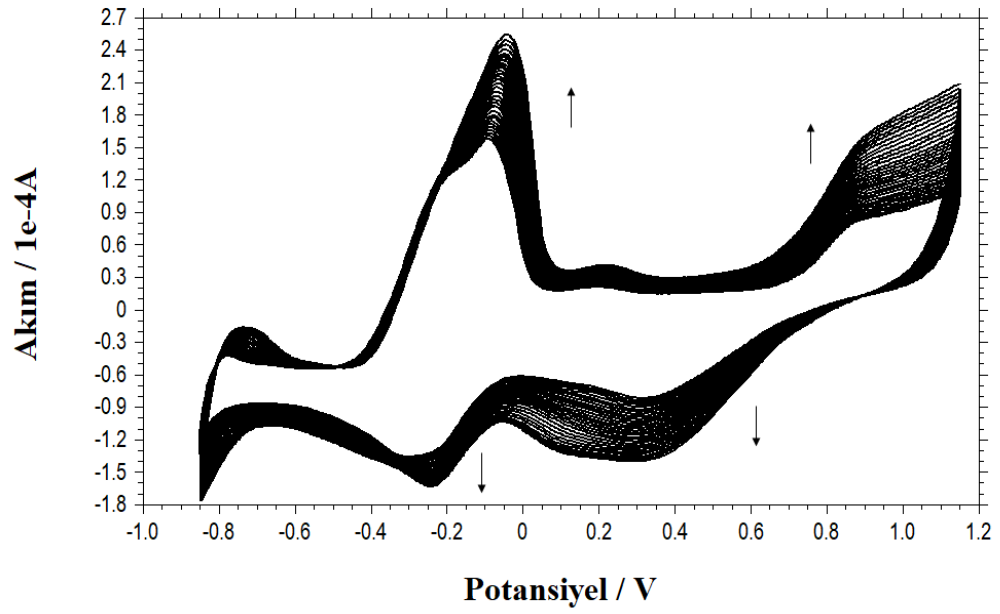
Tez kapsamında hazırlanan katalizör sistemlerinin test edilmesi ve optimum deneysel koşulların saptanması için etanol çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve etanol için elde edilen yükseltgenme pik akımları performans göstergesi olarak kabul edilmiştir. İlk optimize edilecek deneysel parametre olarak polimer film kalınlığı çalışılmış ve polimer film kalınlığının kontrolü için ise polimerizasyon sırasında uygulanan döngü sayısı kullanılmıştır. Optimum polimer film kalınlığının saptanması için KGE 5, 10 veya 15 döngü sayısı kullanılarak monomer filminden elektrot yüzeyine polimer kaplanmış ve daha sonra elde edilen polimer filmine sabit miktarda Pt immobilize edilip kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Farklı kalınlıkta polimer filmleri ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörleri ile kaydedilmiş etanol voltamogramları karşılaştırıldığında, en yüksek pik akımının 10 döngü kullanılarak elde edilen katalizör ile elde edildiği gözlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin farklı kalınlıklarda polimer filmi ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

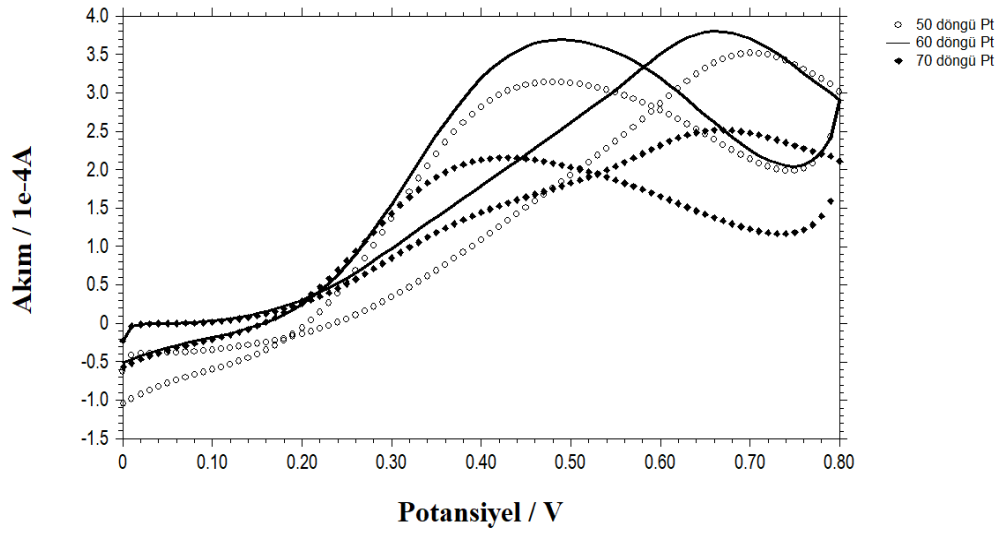
4.2.2. Pt partiküllerinin polimer filmine immobilize edilmesi

Etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için en yüksek etkinlikte katalizörün hazırlanması sırasında en önemli aşamalardan bir tanesi Pt partiküllerinin polimer filmine immobilize edilmesidir. Bu aşamada PTH kaplı elektrot destek elektrot içermeyen 2 mM K₂PtCl₄ çözeltisine daldırılıp çok dögümlü voltamogram alındığında, her dögüde polimer matriksine Pt kompleksi immobilize edilmekte, daha sonra kimyasal veya elektrokimyasal indirgeme ile de elektrot yüzeyinde metal partikülleri elde edilebilmektedir. Örnek bir dönüşümlü voltamogram Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. PTH kaplı KGE ile 2 mM K_2PtCl_4 çözeltisinde kaydedilmiş çok döngülü dönüşümlü voltamogram. (Tarama hızı: 0.1 V s^{-1})

Optimum Pt miktarının saptanması için ise Pt kompleks çözeltisinde farklı döngü sayıları kullanılarak hazırlanan katalizörler ile etanol çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve en yüksek pik akımının elde edildiği koşul optimum olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, en yüksek pik akımının elde edilmesi için gerekli çevrim sayısı 60 olarak bulunmuştur.



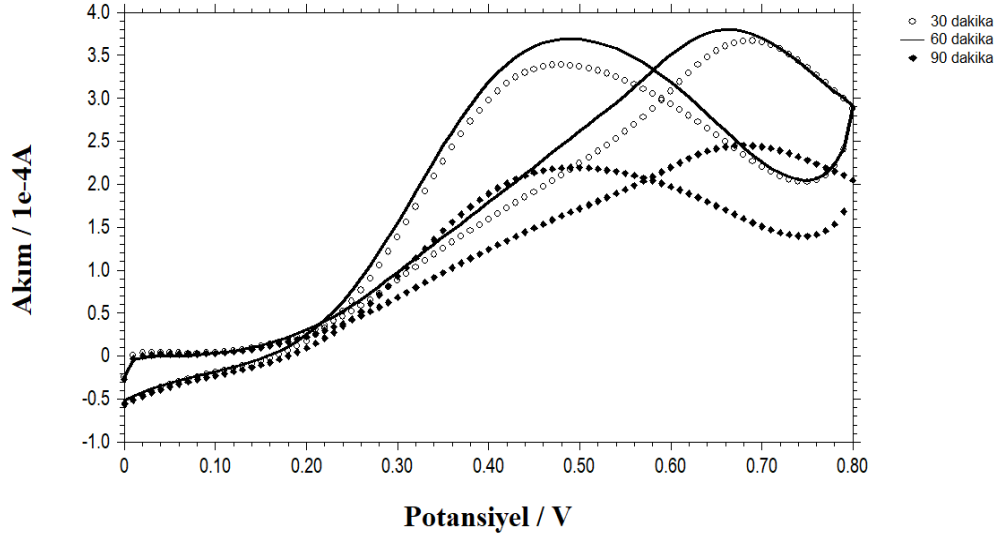
Şekil 4.6. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt partikülleri içeren Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

4.2.3. Uygun indirgeme yönteminin saptanması ve indirgeme koşullarının optimizasyonu

Polimer film yapısına Pt metali kompleks halinde immobilize edildikten sonra metalik formuna dönüştürülmesi için uygun bir indirgeme işleminin uygulanması gerekmektedir. Bu amaçla tez kapsamında kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri çalışılmış ve karşılaştırılmıştır.

4.2.3.1. Kimyasal indirgeme

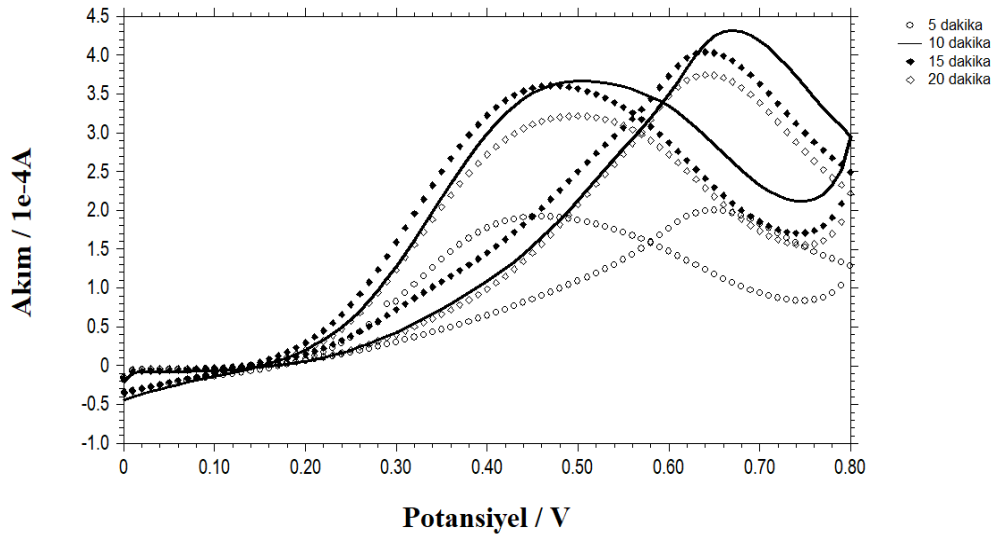
Polimer filmine immobilize edilen Pt kompleksinin indirgenmesi için kimyasal indirgeme ajanı olarak hidrazin kullanılmış ve bu işlem için polimer ve Pt kompleksi içeren elektrot basitçe 0.1 M hidrazin hidrat çözeltisinde karıştırılarak bekletilmiştir. 30, 60 ve 90 dakika indirgeme yapılarak elde edilen katalizör sistemleri ile etanol çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedildiğinde, en iyi sonucun 60 dakika indirgeme ile indirgendiği sonucuna varılmış ve bu koşul optimum kimyasal indirgeme süresi olarak kabul edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin farklı sürelerde kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

4.2.3.2. Elektrokimyasal indirgeme

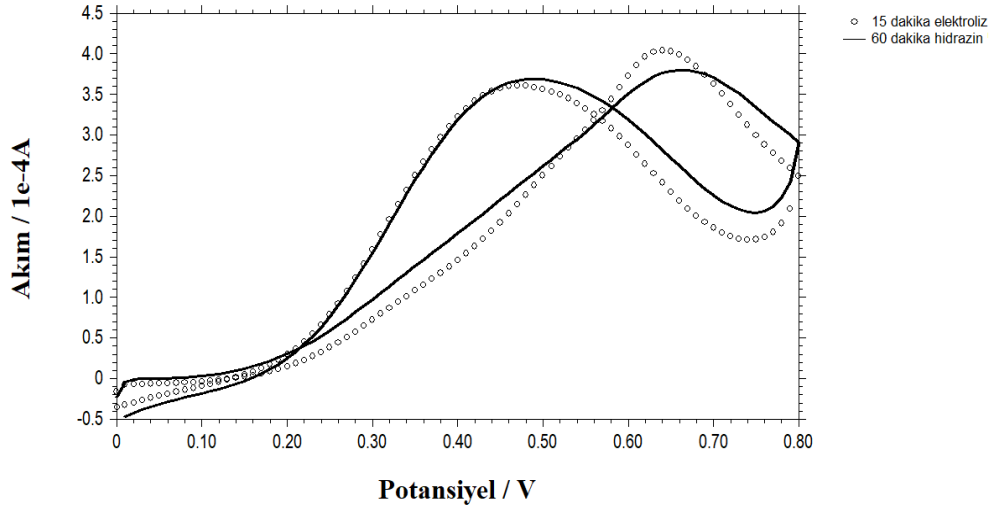
Pt kompleksinin metalik platine elektrokimyasal olarak indirgenmesi için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde -0.2 V potansiyel uygulanarak elektroliz yapılmış ve farklı elektroliz süreleri kullanılarak elde edilen katalizörlerle kaydedilen etanol voltamogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8). 5, 10, 15 ve 20 dakikalık elektroliz süreleri karşılaştırıldığında en yüksek pik akımının 10 dakika elektroliz uygulanan katalizör ile elde edildiği şekilden görülmektedir.



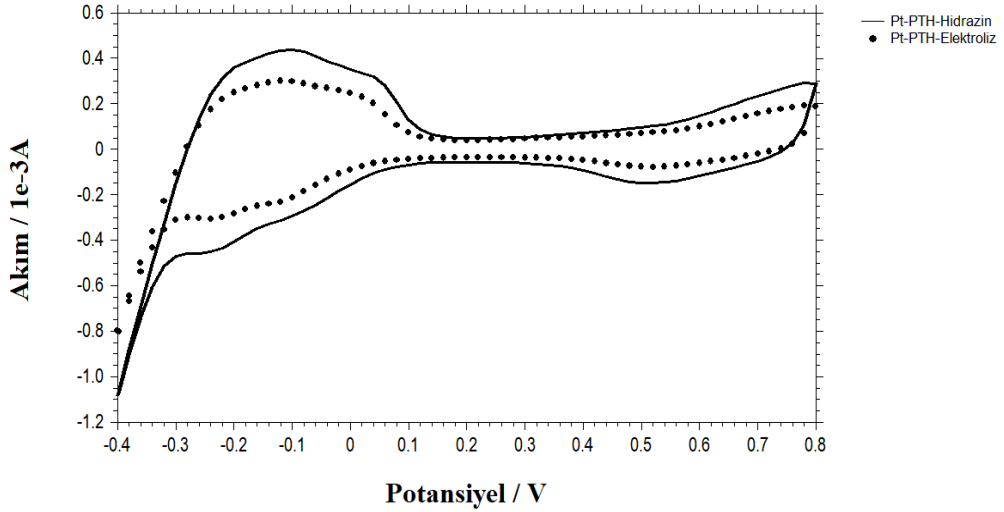
Şekil 4.8. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin farklı sürelerde elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

4.2.3.3. İndirgeme yöntemlerinin karşılaştırılması

Etil alkolün elektrokatalitik indirgenmesi için en etkin katalizörün hazırlanması için optimum indirgeme yöntemini saptamak için kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme yöntemleri karşılaştırıldığında gerek pik akımı gerekse pik potansiyeli açısından iki yöntemin benzer etkinlikte olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9). Ancak, her iki yöntemle hazırlanan katalizörlerle 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedildiğinde, negatif bölgede gözlenen hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon piklerinin kimyasal indirgeme ile hazırlanan katalizörle daha iyi gözlendiği görülmüştür (Şekil 4.10). Bu nedenle kimyasal indirgeme yönteminin elektrokimyasal yöntemle göre daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.9. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

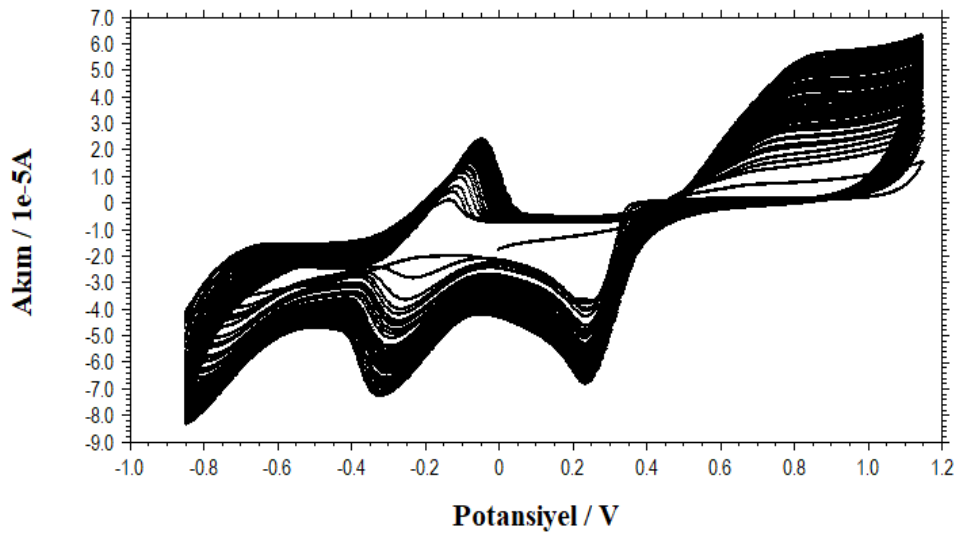


Şekil 4.10. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinin kimyasal ve elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış katalizörlerle kaydedilen voltamogramları (Tarama hızı: 0.1Vs⁻¹)

Bu aşamaya kadar yapılan optimizasyon deneyleri ışığında etanolün elektrokatalitik indirgenmesi için hazırlanan Pt/PTH katalizörü için optimum koşullar 10 döngü polimerizasyon, 60 döngü platin immobilizasyonu ve 60 dakika kimyasal indirgeme olarak saptanmıştır.

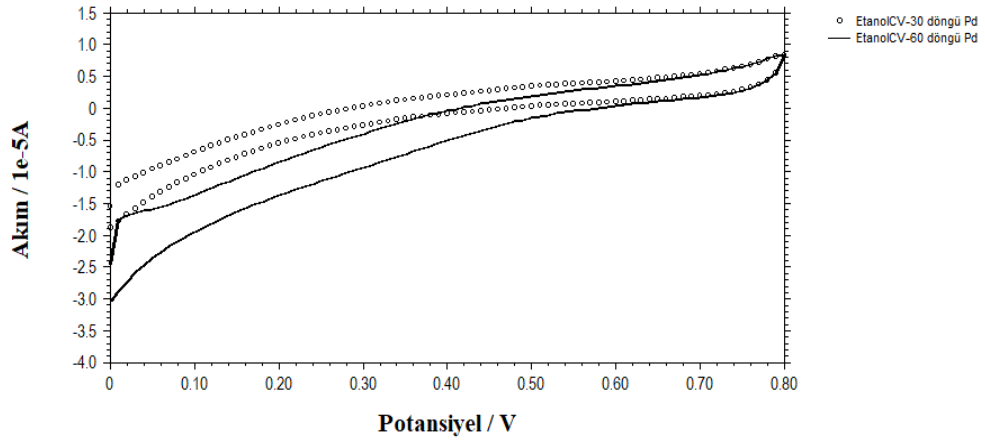
4.3. Pd/PTH katalizör sistemi

Yürütülen yüksek lisans tezinin ikinci kısmında etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için Pd/PTH katalizör sistemi geliştirilmeye çalışılmıştır. Pd komplekslerinin elektrot yüzeyinde yer alan PTH polimer matrisine immobilize edilmesi için ilk kısımda Pt ile yapılan deneylere benzer olarak K_2PdCl_4 çözeltisinden dönüşümlü voltametri ile Pd komplekslerinin polimer yapısında tutuklanması denenmiştir. Destek elektrolit içermeyen 2 mM K_2PdCl_4 çözeltisi ile kaydedilen çok döngümlü dönüşümlü voltamogram Şekil 4.11’de verilmiştir.



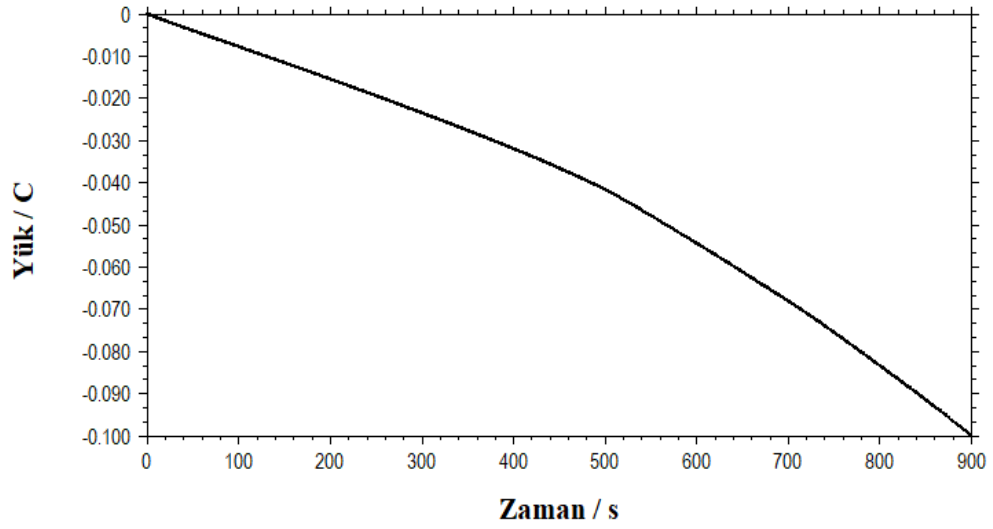
Şekil 4.11. PTH kaplı KGE ile 2 mM K_2PdCl_4 çözeltisinde kaydedilmiş çok döngümlü dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 0.1 V s^{-1})

Ancak, dönüşümlü voltametri ile polimer yapısına tutuklanan Pd kompleksi kimyasal indirgeme ile indirgendikten sonra 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M C_2H_5OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı kaydedildiğinde beklendiği gibi etanole ait yükseltgenme piklerinin gözlenmemiştir. Şekil 4.12’den görüleceği gibi iki ayrı Pd miktarı için denemeler tekrarlanmış ve bu şekilde hazırlanan Pd/PTH katalizörü için elektrokatalitik aktivite gözlenmemiştir.

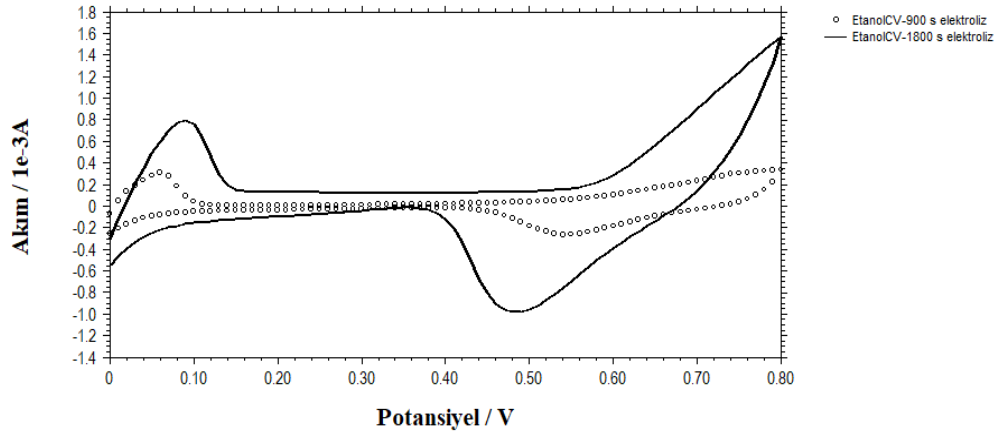


Şekil 4.12. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pd partikülleri içeren Pd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile hazırlanan Pd/PTH modifiye elektrotu ile etanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi için katalitik aktivite elde edilemediği için alternatif bir yöntem olarak elektroliz ile Pd immobilizasyonu çalışılmıştır. Bu yöntemde Pd metalinin polimer matriksine tutuklanması için -0.8 V potansiyelde K₂PdCl₄ çözeltisinde karıştırılarak elektroliz gerçekleştirilmiş ve ekstra bir indirgeme aşaması uygulanmamıştır (Şekil 4.13). Ancak iki farklı elektroliz süresi için yapılan denemelerde herhangi bir katalitik aktivite gözlenmemiştir (Şekil 4.14). Bu nedenle tez kapsamında hazırlanan Pd/PTH modifiye elektrot sisteminin etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için aktivite göstermediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.13. Pd metalinin 2 mM K_2PdCl_4 çözeltisinden elektroliz ile polimer yapısına tutuklanması

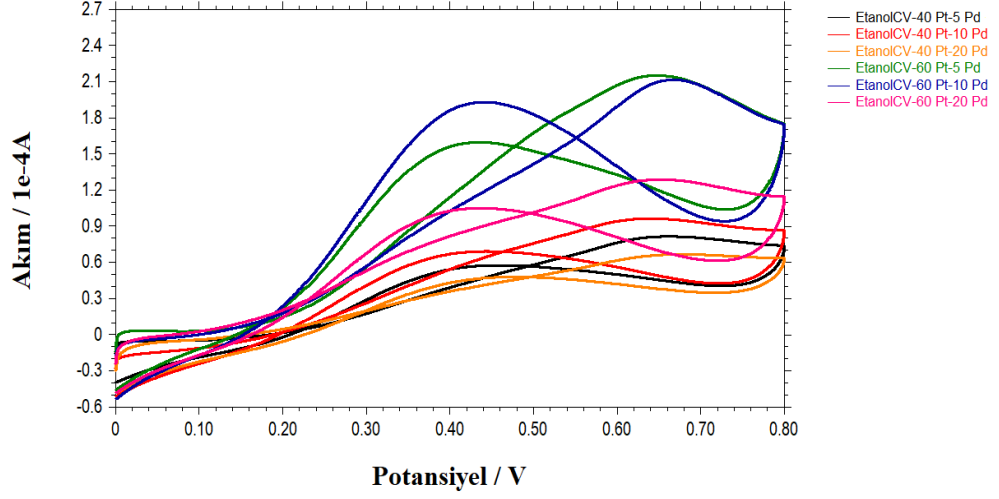


Şekil 4.14. 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M C_2H_5OH çözeltisinin elektroliz ile hazırlanan ve farklı miktarlarda Pd kompleksi içeren Pd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: $0.100 V s^{-1}$)

4.4. PtPd/PTH bimetallik katalizör sistemi

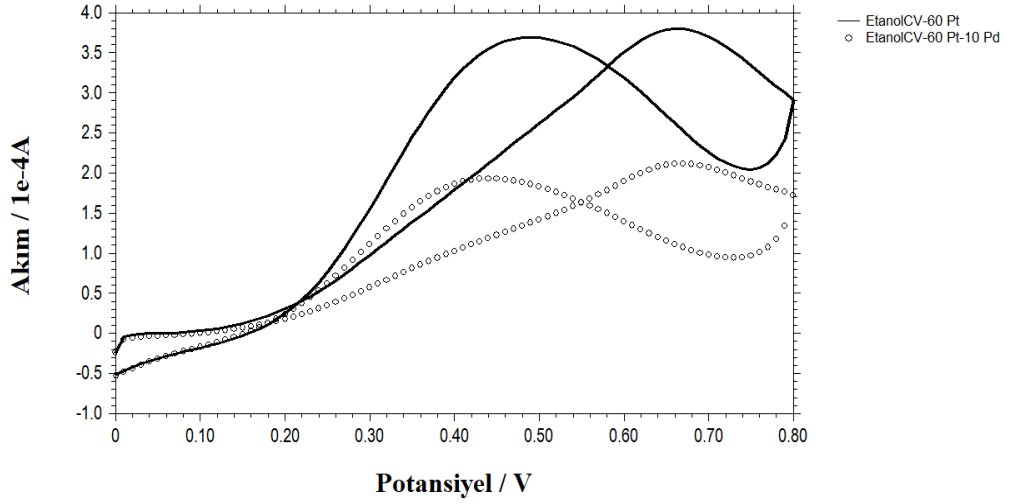
Tezin üçüncü kısmında etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için PtPd/PTH bimetallik katalizör sistemi geliştirilmiş ve monometallik Pt/PTH katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Bu amaçla dönüşümlü voltametrik yöntemle farklı kombinasyonlarda Pt ve Pd kompleksleri için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve indirgeme yöntemi olarak 60 dakika kimyasal indirgeme kullanılmıştır. Şekil 4.15'ten

de görüleceği üzere en yüksek katalitik aktivite K_2PtCl_4 çözeltisinde 60 çevrim, K_2PdCl_4 çözeltisinde ise 10 çevrim uygulandığında elde edilmiştir.



Şekil 4.15. 0.5 M H_2SO_4 içeren 0.5 M C_2H_5OH çözeltisinin farklı miktarlarda Pt ve Pd partikülleri içeren PtPd/PTH modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: $0.100 V s^{-1}$)

En yüksek aktivite gösteren bimetalik katalizör, tezin ilk kısmında geliştirilen Pt/PTH katalizörü ile karşılaştırıldığında ise monometalik katalizörün çok daha yüksek aktivite gösterdiği gözlenmiş, bu nedenle katalizör yapısına ikinci bir metal olarak Pd metalinin tutuklanması bir avantaj getirmediği anlaşılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin Pt/PTH (—) ve PtPd/PTH (○○○) modifiye KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

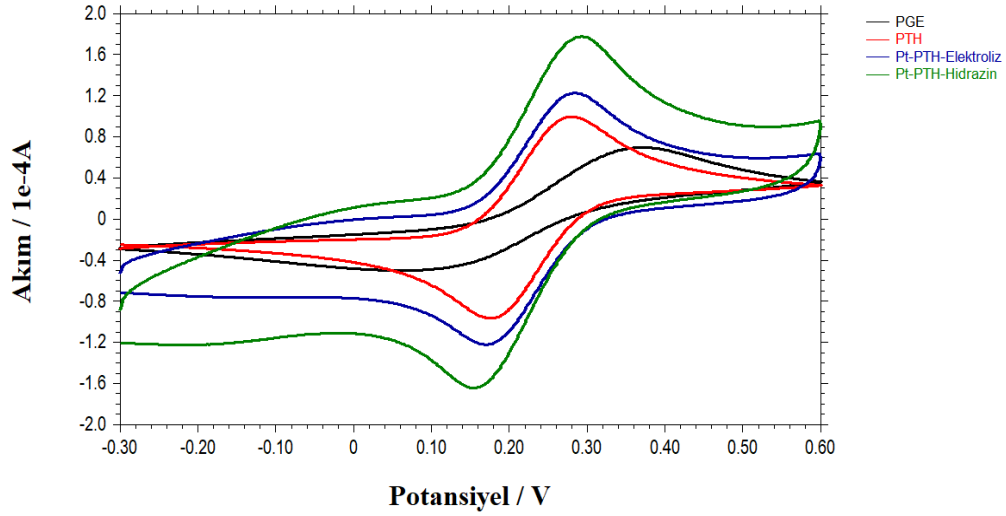
4.5. Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün karakterize edilmesi

Hazırlanan yüksek lisans tezinin buraya kadar çalışılan kısmında etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için en yüksek katalitik aktiviteyi Pt/PTH katalizörünün gösterdiği ortaya koyulmuştur. Bu katalizör sisteminin karakterizasyonu ise hem elektrokimyasal hem de fiziksel yöntemlerle çalışılmıştır.

4.5.1. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün elektrokimyasal karakterizasyonu için 5 mM Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çifti içeren 0.1 M KCl çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek ferri/ferro çiftinin redoks davranışı karşılaştırılmıştır. Şekil 4.17’de kaplanmamış KGE, PTH kaplı KGE, elektroliz ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ve kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ile kaydedilen Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ çözeltisinin voltamogramları verilmiştir. Beklendiği üzere kaplanmamış elektrot ile ferri/ferro çifti için en az tersinir redoks davranışı gözlenmiştir. Elektrot iletken PTH filmi ile kaplandığında redoks çifti için daha tersinir bir redoks davranışı gözlenmiş ve beklendiği üzere en yüksek pik akımları ve tersinirlik ise optimum koşullarda hazırlanan katalizör sistemi ile elde edilmiştir. Bu davranış daha önce karşılaştırılması

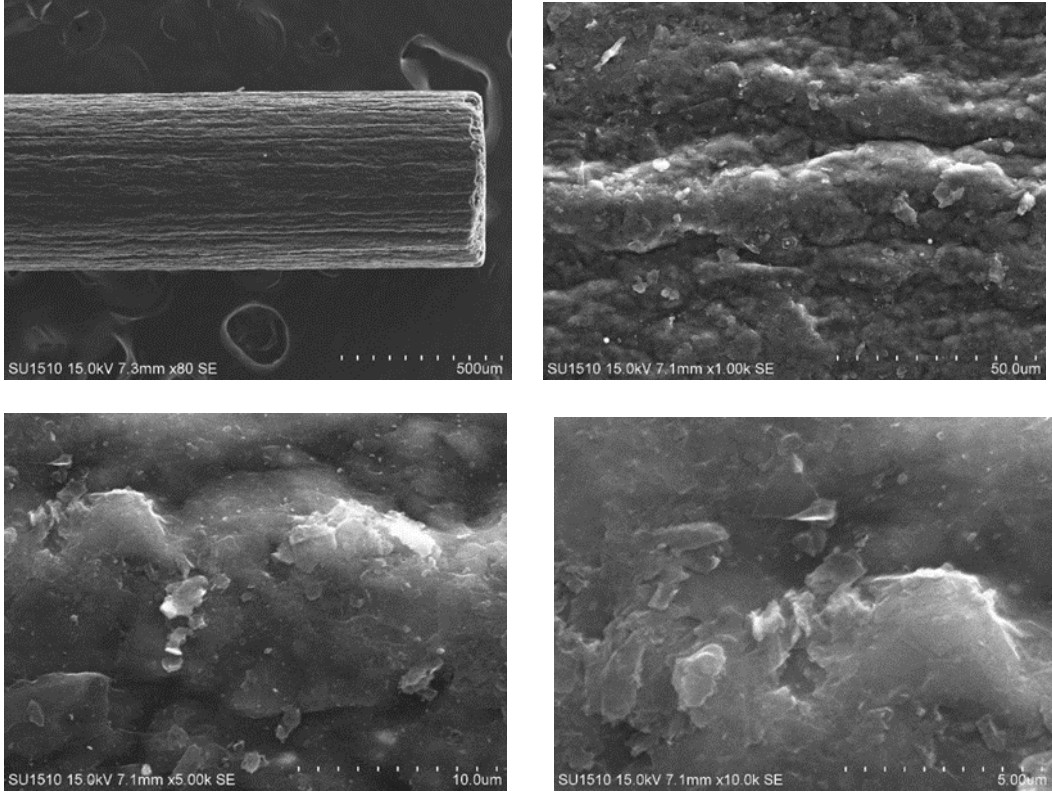
yapılan indirgeme yöntemleri için kimyasal indirgemenin tercih edilmesini de destekler niteliktedir.



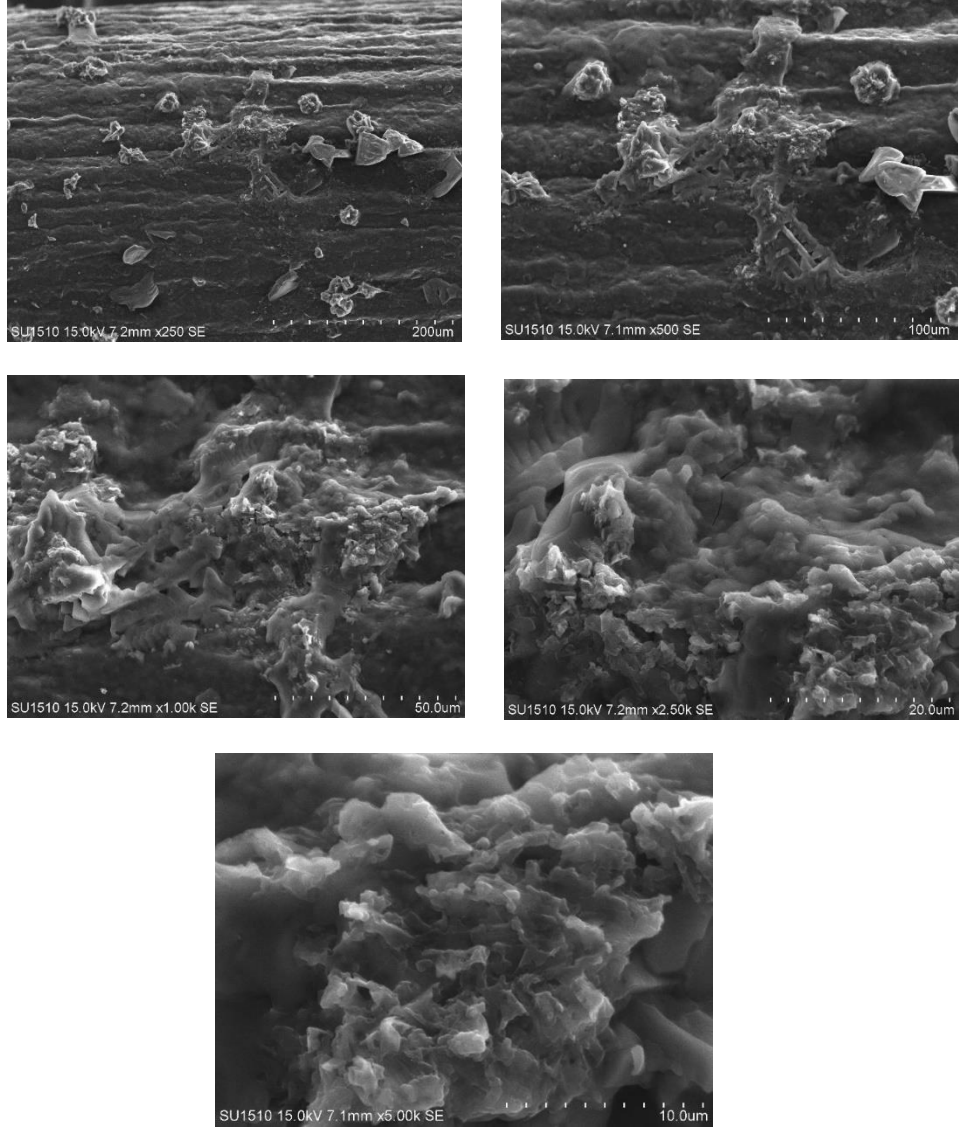
Şekil 4.17. 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoks çifti içeren 0.1 M KCl çözeltisinin kaplanmamış KGE, PTH kaplı KGE, elektroliz ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ve kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH ile modifiye edilmiş KGE ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 0.100 V s^{-1})

4.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon

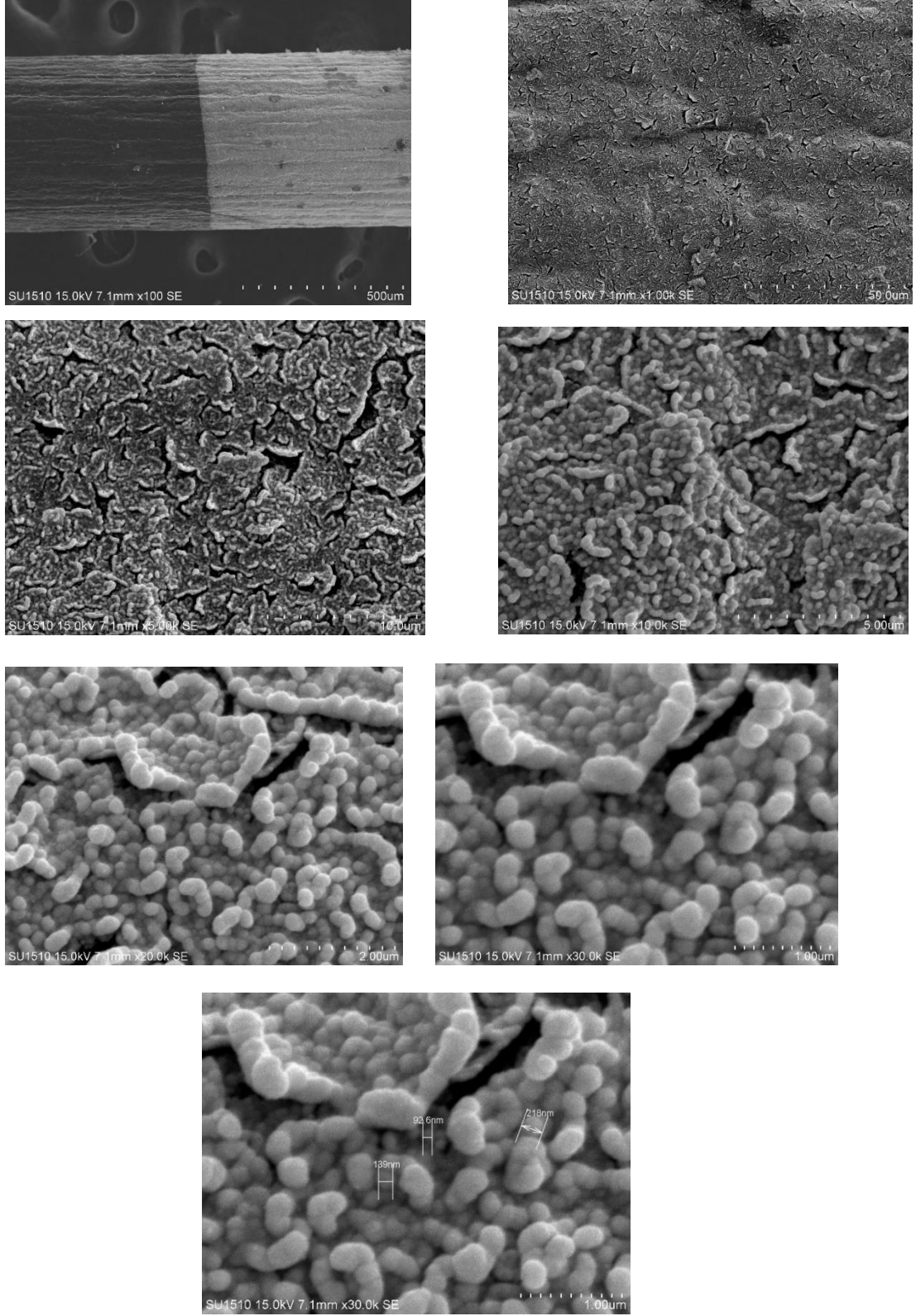
Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün fiziksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu ile SEM görüntüleri kaydedilmiş ve Enerji dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (EDX) ile analizler yapılmıştır. Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de sırasıyla kaplanmamış KGE, PTH kaplı KGE, elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH kaplı KGE ve kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH kaplı KGE için kaydedilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler karşılaştırıldığında gerek polimerin gerekse Pt partiküllerinin elektrot yüzeyine düzgün olarak kaplanıp tutuklandığı ve istendiği şekilde gözenekli yapıda bir kaplamanın elde edildiği anlaşılmaktadır. Her bir malzeme için EDX ile elde edilen haritalamalar karşılaştırıldığında ise yine benzer davranışın desteklendiği ve elektrot yüzeyinde düzgün bir dağılımın sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25).



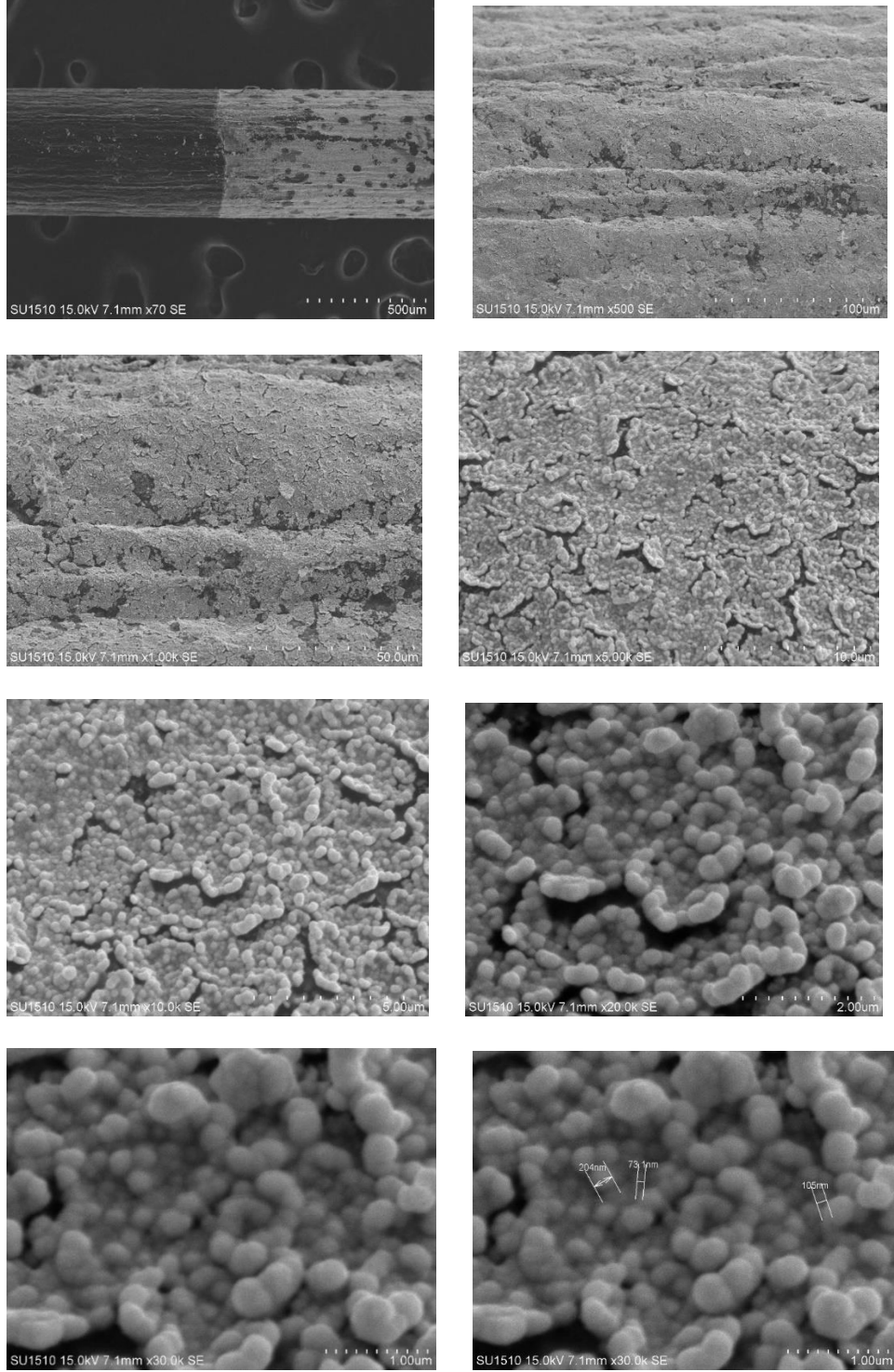
Şekil 4.18. Kaplanmamış KGE ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri



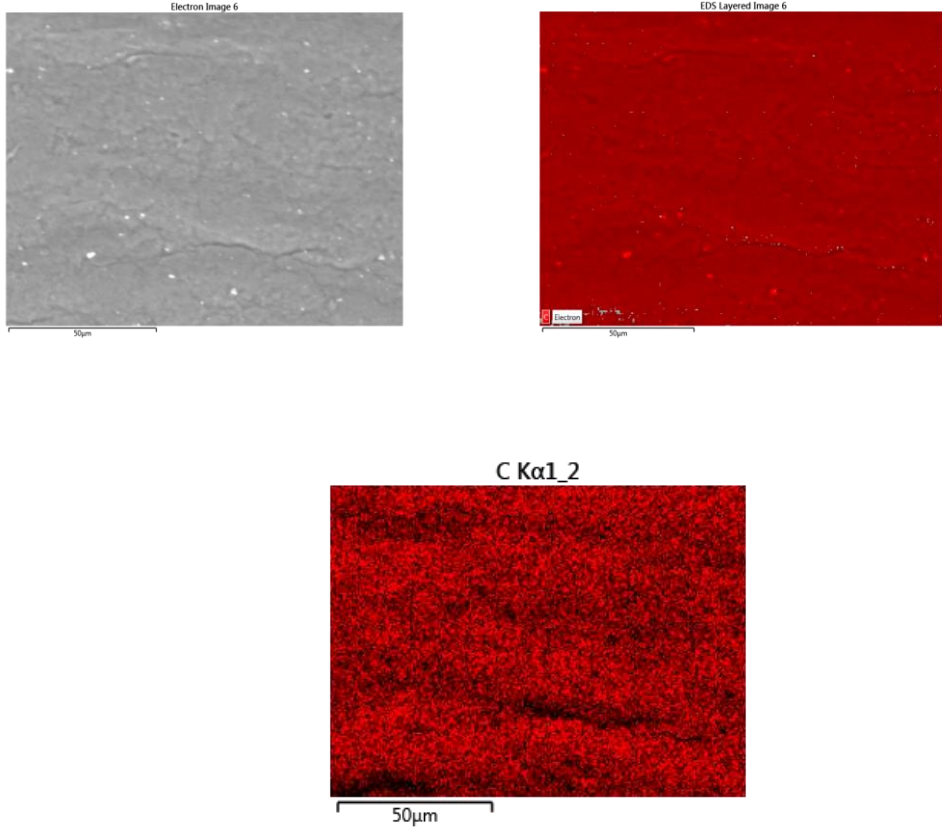
Şekil 4.19. PTH kaplı KGE ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri



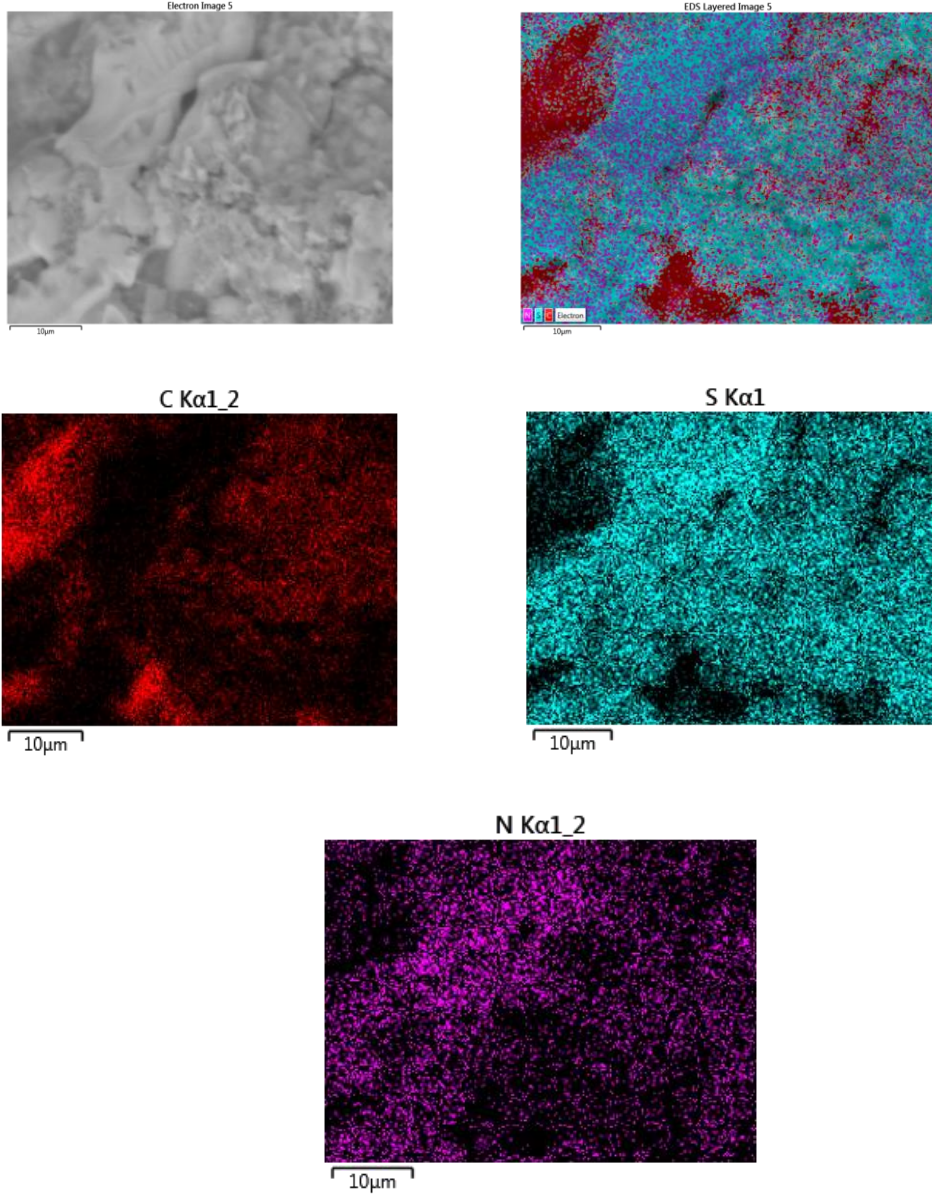
Şekil 4.20. Elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri



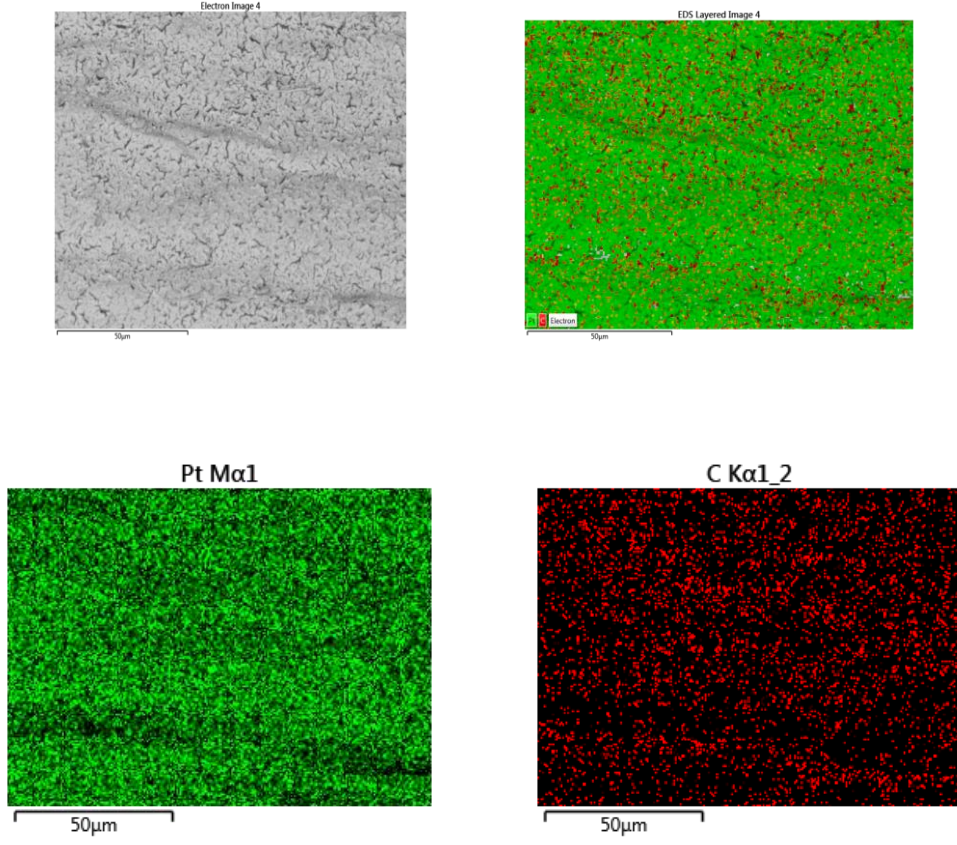
Şekil 4.21. Kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile farklı magnifikasyonlarda kaydedilen SEM görüntüleri



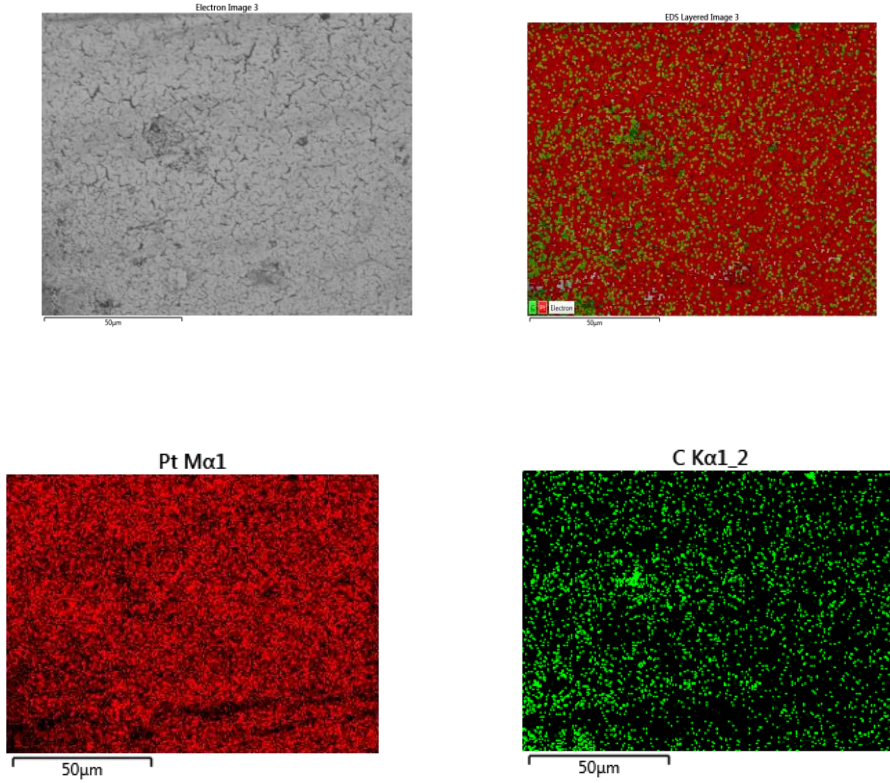
Şekil 4.22. Kaplanmamış KGE ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri



Şekil 4.23. PTH kaplı KGE ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri



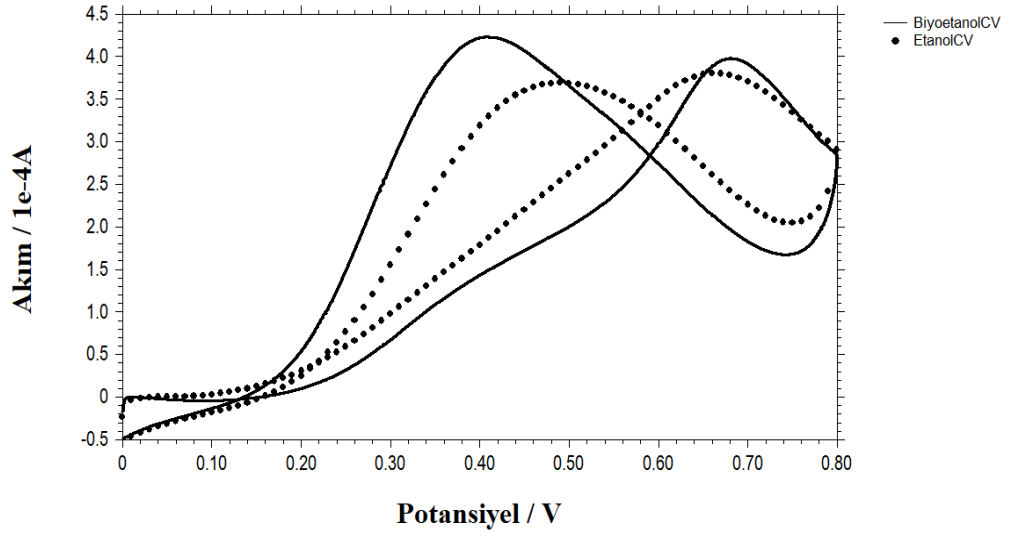
Şekil 4.24. Elektrokimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri



Şekil 4.25. Kimyasal indirgeme ile hazırlanmış Pt/PTH katalizörü ile kaydedilen elementel haritalama görüntüleri

4.6. Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörü ile biyoetanol yükseltgenmesi

Yürütülen yüksek lisans tezinin nihai hedefi yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak bitkisel kaynaklardan elde edilen biyoetanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için etkin bir katalizör geliştirilmesidir. Bu nedenle tezin buraya kadar verilen kısımlarında ticari olarak satın alınan etanol kullanılarak optimizasyonu ve karakterizasyonu anlatılan Pt/PTH katalizör sisteminin biyoetanolle karşı da yüksek bir katalitik aktivite göstermesi oldukça önem arz etmektedir. Şekil 4.26'da optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörü ile kaydedilmiş biyoetanol ve ticari etanolün dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılmıştır. Şekilden açıkça görüldüğü üzere biyoetanol kullanıldığında gerek pik akımı gerekse pik potansiyelleri açısından teknik etanole kıyasla daha yüksek akım ve avantajlı potansiyel gözlenmiştir. Bu nedenle bu tez kapsamında geliştirilen Pt/PTH katalizörünün biyoetanol yükseltgenmesi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği sonucuna rahatlıkla varılabilir.



Şekil 4.26. 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M biyoetanol (—) ve sentetik etanol (●●●) çözeltilerinin optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH ile kaydedilen dönüşümlü voltamogramları. (Tarama hızı: 0.100 V s⁻¹)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyoetanolün elektrokimyasal yükseltgenmesi için poli(tiyonin) (PTH) destekli Pt ve Pd nanopartikülleri hazırlanmış ve katalitik aktiviteleri test edilerek karşılaştırılmıştır.
- Hazırlanan katalizör sistemlerinin optimize edilmesi ve etkinliklerinin saptanması için 0.5 M H₂SO₄ içeren 0.5 M C₂H₅OH çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek elde edilen yükseltgenme pik akımları karşılaştırılmıştır.
- Etanolün elektrokatalitik yükseltgenmesi için katalizör olarak Pt/PTH, Pd/PTH ve PtPd/PTH sistemleri test edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek katalitik aktiviteye monometalik Pt/PTH katalizörü ile ulaşılmıştır. Pd/PTH katalizörü etanolün yükseltgenmesi için katalitik aktivite göstermezken PtPd/PTH bimetalik katalizörü ise monometalik Pt/PTH katalizörüne göre daha düşük aktivite göstermiştir.
- Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün elektrokimyasal karakterizasyonu için 5 mM Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ redoks çifti içeren 0.1 M KCl çözeltisinin dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek ferri/ferro çiftinin redoks davranışı karşılaştırılmıştır.
- Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörünün fiziksel karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu ile SEM görüntüleri kaydedilmiş ve Enerji dağılımlı X-Işımları Spektroskopisi (EDX) ile analizler yapılmıştır.
- Optimum koşullarda hazırlanan Pt/PTH katalizörü ile biyoetanolün dönüşümlü voltametrik davranışı incelendiğinde geliştirilen katalizörünün biyoetanol yükseltgenmesi için yüksek katalitik aktivite gösterdiği ortaya çıkmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Adıgüzel, A. O. (2013). Biyoetanolün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 204-220.
- Akanda, M. R., Sohail, M., Aziz, M. A., & Kawde, A. N. (2016). Recent advances in nanomaterial-modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis*, 28(3), 408-424.
- Baycan, F. (2006). Zopiklonun voltametrik metotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve ilaçlarda kantitatif tayini (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Bayraç, H., Özarıslan, B. (2018). “Biyokütle Enerjisi ve Ekonomik Büyüme Arasındaki İlişkinin Ampirik Bir Analizi: Türkiye Örneği”. *Yalova Sosyal Bilimler Dergisi* 8/17 (Ekim 2018): 1-17
- Bhowmik, R. N. (2012). Ferromagnetism in lead graphite-pencils and magnetic composite with CoFe₂O₄ particles. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 503-509.
- Bochicchio, D., Ferrando, R., Panizon, E., & Rossi, G. (2016). Structures and segregation patterns of Ag–Cu and Ag–Ni nanoalloys adsorbed on MgO (0 0 1). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(6), 064005.
- Cerbelaud, M., Barcaro, G., Fortunelli, A., & Ferrando, R. (2012). Theoretical study of AuCu nanoalloys adsorbed on MgO (001). *Surface science*, 606(11-12), 938-944.4.
- Chillawar, R. R., Tadi, K. K., & Motghare, R. V. (2015). Voltammetric techniques at chemically modified electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*, 70(4), 399–418.
- Çoşkun Kurt, N. & Sönmez Çelebi, M. (2021). Conducting poly (thionine) film as a support material for Pt particles: Electrocatalytic activity towards methanol oxidation. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(1), 53-63.
- Dago, À., Navarro, J., Ariño, C., Díaz-Cruz, J. M., & Esteban, M. (2015). Carbon nanotubes and graphene modified screen-printed carbon electrodes as sensitive sensors for the determination of phytochelatins in plants using liquid chromatography with amperometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1409, 210-217.
- Elia, P., Zach, R., Hazan, S., Kolusheva, S., Porat, Z. E., & Zeiri, Y. (2014). Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. *International journal of nanomedicine*, 9, 4007.
- Gençdağ, K. (2013). *Adsorptif sıyırma voltametrisi ile bazı eser elementlerinin miktar tayini* (Master's thesis, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Giorgi, L., Leccese, F., (2013). Fuel cells: Technologies and applications. *The Open Fuel Cells Journal*, 6: 1-20.
- Gosser, D. K. (1993). *Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms* (Vol. 43). New York: VCH.


- Gürmen, S., Ebin, B., & İTÜ, M. (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - I. *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.
- Holler, S. W., 2007, Analitik Kimya Temel İlkeler soruların Cevapları ve Problemlerin Çözümleri 1, BİLİM YAYINLARI SAHAFA, p. 202.
- Hrapovic, S., Liu, Y., Male, K. B., & Luong, J. H. (2004). Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes. *Analytical chemistry*, 76(4), 1083-1088.
- IEA (International Energy Agency), World Energy Outlook (2015). www.worldenergyoutlook.org/weo2015/ Erişim Tarihi:10.01.2018
- İLKILIÇ, Z. (2016). Türkiye’de rüzgâr enerjisi ve rüzgâr enerji sistemlerinin gelişimi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 6(2/2), 1-13.
- İmrağ, H. (2006). *Benzinli motorlarda biyoetanol kullanımının motor karakteristik değerlerine ve egzoz emisyonlarına etkilerinin araştırılması* (Master's thesis, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kanat, H. (2019). *Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi yatırımlarını etkileyen faktörler: Konya güneş enerjisi yatırımları analizi* (Master's thesis, Sosyal Bilimler Enstitüsü).
- Karakan, T. Ö. (2021). *Yoğun ortam plazma yöntemi ile sıvı fazda karbon bazlı metal nanopartikül üretimi* (Master's thesis, Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kazan, E.S. (2019). Alkali doğrudan etanol yakıt pilleri için MoO₂ Mo₂C destekli nikel içeren anot katalizörü geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.
- Kırlak Kara, S. & Sönmez Çelebi, M. (2021). Modification of Glassy Carbon Electrode with Palladium Doped Conducting Poly (thionine) Film. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(2), 179-185.
- Koçaslan, G. (2006). Türkiye’nin enerji kaynakları ve alternatif bir kaynak olarak rüzgâr enerjisinin değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, İstanbul*.
- Lian, W., Liu, S., Yu, J., Xing, X., Li, J., Cui, M., & Huang, J. (2012). Electrochemical sensor based on gold nanoparticles fabricated molecularly imprinted polymer film at chitosan–platinum nanoparticles/graphene–gold nanoparticles double nanocomposites modified electrode for detection of erythromycin. *Biosensors and Bioelectronics*, 38(1), 163-169.
- Maraba, Y. (2008). *Kuartz kristal mikrobals ile DNA hibridizasyon tayini ve bazı maddelerin DNA ile etkileşiminin biyosensörlerle algılanması* (Master's thesis, Ege Üniversitesi).
- Dias De Oliveira, M. E., Vaughan, B. E., & Rykiel, E. J. (2005). Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological footprint. *BioScience*, 55(7), 593-602.

- Megep, (2007), Biyomedikal Cihaz Teknolojileri -Elektrotlar, Ankara, <http://www.cahilim.com/pdf/medikal/elektrotlar.pdf>: (Ziyaret Tarihi: 21 Ocak 2017).
- Özcan, L., Şahin, M., & Şahin, Y. (2008). Electrochemical preparation of a molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil graphite electrode for determination of ascorbic acid. *Sensors*, 8(9), 5792-5805.
- ÖZTEKİN, Y., & YAZICIGİL, Z. (2008). 1, 10-Fenantrolin Mono Hidrat'ın Elektrokimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 2(31), 1-8.
- Saçak, M. (2004). Polimer kimyası Gazi Kitabevi.
- Sakthivel, C., Keerthana, L., & Prabha, I. (2019). Current Status of Platinum Based Nanoparticles: Physicochemical Properties and Selected Applications-A Review. *Johnson Matthey Technology Review*, 63(2), 122-133.
- Saleh, F. S., & Easton, E. B. (2013). Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochimica Acta*, 114, 278-284.
- San, F., Özdemir, S., Örs, N., Kalafatoğlu, E., & Bahar, T. (2001). Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği. *TÜBİTAK*.
- Sarıkaya A., (1998). *Fermantasyonla Etil Alkol Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998, 76248.
- Sayın, S. (2006). *Yenilenebilir enerjinin ülkemiz yapı sektöründe kullanımının önemi ve yapılarda güneş enerjisinden yararlanma olanakları* (Master's thesis, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- 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.
- Şen, S. (2014). *Tetra sodyum; 3-[[4-[[4-[(6-amino-1-hidroksi-3-sülfonato-2-naftilazo)]-6-sülfonato-1-naftil] azo]-1-naftil] azo] naftalin-1, 5 disülfonat (direct blue 71)'ın elektrokimyasal indirgenme davranışının belirlenmesi* (Doctoral dissertation).
- Taran, S., & Arslan, H. (2021). Structural and dynamical properties of Au-Pd bimetallic nanoalloys supported on MgO (001). *Molecular Physics*, 119(8), e1881180.
- Tekin, S. (2008). *Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Ulaş, B. (2021). *PEM yakıt pilleri için anot katalizör ve membran sentezi, karakterizasyonu ve yakıt pili performans testleri* (Doctoral dissertation,

- Doktora tezi. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye).
- Xu, T. Q., Zhang, Q. L., Zheng, J. N., Lv, Z. Y., Wei, J., Wang, A. J., & Feng, J. J. (2014). Simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid using Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide. *Electrochimica Acta*, *115*, 109-115.
- Yang, R., Ruan, C., Dai, W., Deng, J., & Kong, J. (1999). Electropolymerization of thionine in neutral aqueous media and H₂O₂ biosensor based on poly (thionine). *Electrochimica Acta*, *44*(10), 1585-1596.
- Yıldız, M. B. (2022). *Voltametri yöntemi kullanarak ham petrolde nikel tayini* (Master's thesis, Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü).
- Yılmaz, T., (2019). *Atık Ekmeklerden Biyoetanol Üretim Sürecinde Halojen Etkisinin Araştırılması*. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Yogeswaran, U., Thiagarajan, S., & Chen, S. M. (2007). Nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotubes with nafion, nano platinum, and nano gold biosensing film for simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid. *Analytical biochemistry*, *365*(1), 122-131.
- Yuvaraj, A. L., & Santhanaraj, D. (2014). A systematic study on electrolytic production of hydrogen gas by using graphite as electrode. *Materials Research*, *17*, 83-87.
- Wang, J. (2000). *Analytical Electrochemistry*. John Wiley and Sons. Inc., 186 s. New York.

6. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	NURİYE ŞAHİN
Doğum Yeri	ORDU
Doğum Tarihi	
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Kırıkkale üniversitesi
Fakülte	Fen Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2014
Yüksek Lisans	
Üniversite	Ordu Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Yenilenebilir Enerji Anabilim Dalı
Programı	
Mezuniyet Tarihi	2024
Yayınlar	