



**DOĞRUDAN ETİLEN GLİKOL YAKIT
HÜCRELERİ İÇİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ
ALTIN/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE AKTİVİTELERİNİN
BELİRLENMESİ**

Doktora Tezi

Zeynep DAŞDELEN KEPİR

Eskişehir, 2024

**DOĞRUDAN ETİLEN GLİKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN
FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ ALTIN/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT
NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ**

Zeynep DAŞDELEN KEPİR

Doktora Tezi

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali ÖZCAN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Temmuz 2024

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21DRP145 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Zeynep DAŞDELEN KEPİR'in DOĞRUDAN ETİLEN GLİKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ ALTIN/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ başlıklı çalışması 30/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Analitik Kimya Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye	: Prof. Dr. Ali ÖZCAN	
Üye	: Prof. Dr. Nezihe AYAS	
Üye	: Prof. Dr. Bülent ZEYBEK	
Üye	: Dr. Öğr. Üy. Yasemin ÇELİK	
Üye	: Dr. Öğr. Üy. Recep YÜKSEL	

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIŞMAN ONAYI

Danışmanlığını yürüttüğüm Doktora öğrencisi Zeynep DAŞDELEN KEPİR, DOĞRUDAN ETİLEN GLİKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ ALTIN/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ali ÖZCAN

ÖZET

DOĞRUDAN ETİLEN GLİKOL YAKIT HÜCRELERİ İÇİN FONKSİYONELLEŞTİRİLMİŞ ALTIN/İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE AKTİVİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Zeynep DAŞDELEN KEPİR

Analitik Kimya Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2024

Danışman: Prof. Dr. Ali ÖZCAN

Tez çalışması kapsamında doğrudan etilen glikol (EG) yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılmak üzere azot (N), azot-kükürt (NS) ve kükürt (S) katkılı indirgenmiş grafen oksit (rGO) destekli altın nanopartiküller (Au NP) hidrotermal ve termal olmak üzere iki farklı yöntemle hazırlanmış ve etilen glikol yükseltgenme performansları değerlendirilmiştir. Nanokatalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları için döngüsel voltametri (DV) ve kronoamperometri (KA), yapısal karakterizasyonları için ise geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X ışını kırınımı (XRD) gibi teknikler kullanılmıştır.

Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerde etanolamin, sisteamin ve 2-merkaptetanol hem kararlılaştırma hem de katkılama ajanı olarak, sodyum sitrat ise kararlılaştırma ajanı olarak kullanılmıştır. Aktivite kıyaslaması için herhangi bir kararlılaştırma ve katkılama ajanı kullanılmadan rGO destekli Au nanokatalizörler sentezlenmiştir. Etilen glikol yükseltgenmesinde en yüksek aktiviteye ($58,50 \text{ mA/cm}^2$) etanolamin varlığında hazırlanan katalizörle ulaşılmıştır. Bu değer herhangi bir katkılama ve kararlılaştırma ajanı kullanılmadan hazırlanan katalizöre göre 65 kat daha yüksektir. Elde edilen akım yoğunluğu değerleri hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin kullanılan katkılama ajanının türüne önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir.

Termal yöntemle hazırlanan nanokatalizörlerde ise kararlılaştırma ajanı olarak 1-oktantiyol, katkılama ajanı olarak üre (N), tiyüre (NS) ve sodyum bisülfid (S) kullanılmıştır. Etilen glikolün akım yoğunluğu katkılama ajanı olarak üre kullanıldığında, herhangi bir katkılama ajanı kullanılmadan hazırlanan katalizöre göre 1,92 kat artış göstermiştir. Elde edilen sonuçlar hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini sentez sıcaklığı, katkılama oranı gibi çeşitli parametrelerin önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Etilen glikol, Yakıt hücresi, Altın nanopartikül, İndirgenmiş grafen oksit, Heteroatom katkılama

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DETERMINATION OF THE ACTIVITIES OF FUNCTIONALIZED GOLD/REDUCED GRAPHENE OXIDE NANOCATALYSTS FOR DIRECT ETHYLENE GLYCOL FUEL CELLS

Zeynep DAŞDELEN KEİR

Department of Analytical Chemistry

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2024

Supervisor: Prof. Dr. Ali ÖZCAN

In this thesis, nitrogen (N), nitrogen-sulfur (NS) and sulfur (S) doped reduced graphene oxide (rGO) supported gold nanoparticles (Au NPs) were synthesized using hydrothermal and thermal methods for use as anode catalysts in direct ethylene glycol (EG) fuel cells. The performance and stability of these nanocatalysts for ethylene glycol oxidation were evaluated. Electrochemical characterization was conducted using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and structural characterization was performed using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) etc.

In the hydrothermal method, ethanolamine, cysteamine, and 2-mercaptoethanol were used as both capping and doping agents and sodium citrate used as capping agent. For activity comparison, rGO supported Au nanocatalysts were synthesized without using any stabilizing and doping agents. The highest activity (58.50 mA/cm^2) in ethylene glycol oxidation was achieved with the catalyst prepared in the presence of ethanolamine. This value is 65 times higher than the catalyst prepared without using any doping or stabilizing agents. The current density values obtained showed that the activities of the prepared catalysts depended significantly on the type of doping agent used.

In the thermal method, 1-octanethiol was used as the stabilizing agent, and urea (N), thiourea (NS) and sodium bisulfite (S) were used as doping agents. The current density of ethylene glycol increased by 1.92 times when urea was used as a doping agent compared to the catalyst prepared without using any doping agent. The obtained results showed that various parameters such as synthesis temperature and doping ratio significantly affected the activities of the prepared catalysts.

Keywords: Ethylene glycol, Fuel cell, Gold nanoparticle, Reduced graphene oxide, Heteroatom doping

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca derin bilgi birikimi, tecrübesi, rehberliği ve sonsuz anlayışı ile beni her zaman destekleyen, kendisiyle tanışma ve çalışma şansı bulduğum için çok mutlu olduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Ali ÖZCAN'a katkı ve desteklerinden dolayı sonsuz teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitemde yer alan ve değerli önerileriyle tezime katkıda bulunan sayın hocalarım Prof. Dr. Nezihe AYAS ve Dr. Öğr. Üy. Yasemin ÇELİK'e çok teşekkür ederim. Kıymetli zamanlarını ayırarak tezimin değerlendirme aşamasında jüri üyesi olarak yer alan Prof. Dr. Bülent ZEYBEK'e ve Dr. Öğr. Üy. Recep YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Eğitimim boyunca 100/2000 YÖK doktora bursu kapsamında 'Hidrojen ve Yakıt Pilleri' alanında beni destekleyen Yükseköğretim Kurulu'na ve 2211-A burs programı kapsamında beni destekleyen ve her zaman bilimin ve bilim insanının destekçisi olan TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımnda yardımlarını esirgemeyip her durumda bana destek olan ve beni yüreklendiren canım arkadaşlarım Arş. Gör. Pınar Özkara, Arş. Gör. Gizem Demirdiş, Arş. Gör. Ayşegül Özbal, Yasemin Büşra Atmaca, Harun Baş ve KL-124 laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde şüphesiz en büyük emeği olan, doktora öğrenimim boyunca desteklerini ve sevgilerini bir an olsun eksik etmeyen canım ailem annem Zale DAŞDELEN'e, babam İlyas DAŞDELEN'e, ablam Sümeyra YAŞAR'a, kardeşlerim Fatmanur DAŞDELEN, Musab DAŞDELEN'e ve en mutsuz ve umutsuz anlarımda bile yüzümün gülümsemesine sebep olan canım yeğenim Meyra YAŞAR'a çok teşekkür ederim.

Son olarak desteğini her zaman hissettiğim, sevgisi ve anlayışıyla her zaman yanımda olan canım eşim İbrahim KEPİR'e sonsuz teşekkür ederim.

Zeynep DAŞDELEN KEPİR

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Zeynep DAŞDELEN KEPİR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Yakıt Hücreleri ve Tarihsel Gelişimi.....	6
2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	8
2.3. Yakıt Hücrelerinin Avantaj ve Dezavantajları	9
2.4. Yakıt Hücresi Türleri	11
2.4.1. Alkali yakıt hücreleri	11
2.4.2. Katı oksit yakıt hücreleri	13
2.4.3. Fosforik asit yakıt hücreleri	14
2.4.4. Erimiş karbonat yakıt hücreleri	15
2.4.5. Proton geçirgen membranlı yakıt hücreleri.....	16
2.4.5.1. Doğrudan alkol yakıt hücreleri	18
2.5. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücreleri	19
2.6. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücrelerinde Katalizör Kullanımı.....	21
2.6.1. Katalizör olarak nanopartikül kullanımı.....	23
2.6.1.1. Nanopartiküllerin özellikleri	24

2.6.1.2. Nanopartiküllerin uygulama alanları.....	25
2.6.1.3. Nanopartikül sentez yöntemleri	27
2.6.2. Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde katalizör olarak Au nanopartiküllerinin kullanımı.....	32
2.6.3. Katalizör kararlılaştırma ajanları	34
2.6.4. Katalizör destek malzemeleri	38
2.6.5. Katalizör destek malzemelerinin heteroatom katkılanması.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1. Kullanılan Kimyasallar	42
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	42
3.3. Katalizör Sentezi	44
3.3.1. Etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere hidrotermal yöntem ile altın nanopartikül içeren grafen esaslı anot katalizörlerinin hazırlanması.....	44
3.3.1.1. Hummer's yöntemiyle grafen oksit sentezlenmesi.....	44
3.3.1.2. Altın nanopartikül içeren grafen esaslı nanokatalizörlerin sentezlenmesi.....	46
3.3.2. Etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere termal yöntem ile altın nanopartikül içeren grafen esaslı anot katalizörlerinin hazırlanması.....	47
3.3.2.1. 1-Oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin sentezlenmesi.....	48
3.3.2.2. N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksitlerin sentezlenmesi	48
3.3.2.3. N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksitlerin 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller ile modifikasyonu	49
3.3.3. Çalışma elektrotlarının hazırlanması	50
3.3.4. Etilen glikol aktivitesinin ölçümü	51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	53

4.1.1.	Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki performanslarının incelenmesi	53
4.1.2.	Ölçüm parametrelerinin etkisinin incelenmesi	59
4.1.2.1.	<i>KOH ve EG derişimi etkisi.....</i>	59
4.1.2.2.	<i>Ölçüm sıcaklığının etkisi</i>	61
4.1.3.	Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki kararlılıklarının incelenmesi.....	62
4.1.3.1.	<i>Çoklu taramalı döngüsel voltametri sonuçlarının değerlendirilmesi.....</i>	62
4.1.3.2.	<i>Kronoamperometri ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....</i>	64
4.2.	Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları.....	66
4.2.1.	Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizleri.....	66
4.2.2.	Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri	70
4.2.3.	Stereomikroskop analizleri	73
4.2.4.	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri	74
4.2.5.	Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) analizleri.....	77
4.2.6.	X-ışını kırınımı (XRD) analizleri.....	78
4.2.7.	Raman spektroskopisi analizleri	79
4.2.8.	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri	81
4.2.9.	UV-görünür bölge spektroskopisi analizi	82
4.3.	Termal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları.....	84
4.3.1.	Termal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki performanslarının incelenmesi.....	84
4.3.2.	Termal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki kararlılıklarının incelenmesi	86
4.3.2.1.	<i>Çoklu taramalı döngüsel voltametri sonuçlarının değerlendirilmesi.....</i>	87
4.3.2.2.	<i>Kronoamperometri ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi.....</i>	88
4.3.3.	Ölçüm parametrelerinin etkisinin incelenmesi	89

4.3.3.1.	<i>Katkılama oranı etkisi.....</i>	89
4.3.3.2.	<i>Au nanopartikül ve destek malzemesi oranı etkisi.....</i>	93
4.3.3.3.	<i>KOH ve EG derişimi etkisi.....</i>	94
4.3.3.4.	<i>Au nanopartikül ve destek malzemesinin birleştirme sıcaklığının etkisi</i>	95
4.3.3.5.	<i>Ölçüm sıcaklığının etkisi</i>	96
4.4.	Termal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları	98
4.4.1.	Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizleri.....	98
4.4.2.	Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri	99
4.4.3.	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri	101
4.4.4.	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizleri.....	104
4.4.5.	X-ışını kırınımı (XRD) analizleri.....	105
4.4.6.	Raman spektroskopisi analizleri	106
4.4.7.	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri	108
4.4.8.	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri	111
5.	SONUÇLAR.....	113
	KAYNAKÇA.....	116
	ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kullanılan elektrolite göre yakıt hücresi türleri.....	11
Tablo 2.2. Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan bazı alkollerin özelliklerinin kıyaslanması	19
Tablo 3.1. Deneysel süreçlerde kullanılan kimyasallar	42
Tablo 3.2. Deneysel süreçlerde kullanılan cihazlar	43
Tablo 3.3. Katalizörlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	43
Tablo 3.4. Kullanılan metal, kararlılaştırma ajanı ve destek malzemesine göre hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizörler	47
Tablo 3.5. Kullanılan metal, kararlılaştırma ajanı, destek malzemesi, katkılama ajanı ve katkılama oranına göre termal yöntemle sentezlenen katalizörler	50
Tablo 4.1. Hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar ve literatürde yer alan farklı elektrotlar yüzeyinde EG'nin yükseltgenmesi esnasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması.....	57
Tablo 4.2. Termal ve hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar ve literatürde yer alan farklı elektrotlar yüzeyinde EG'nin yükseltgenmesi esnasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması	92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin şematik gösterimi	2
Şekil 1.2. Nanopartikül sentez yöntemlerinin şematik gösterimi	3
Şekil 1.3. Grafenin farklı heteroatomlarla katkılanmasının şematik gösterimi	4
Şekil 2.1. William R. Grove tarafından üretilen ilk yakıt hücresi (a) ve seri bağlı yakıt hücresi sisteminin şematik gösterimi	6
Şekil 2.2. Thomas Francis Bacon ve tasarladığı alkali yakıt hücresi	7
Şekil 2.3. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişim şeması	8
Şekil 2.4. Yakıt hücresinin şematik gösterimi	9
Şekil 2.5. Alkali yakıt hücresinin şematik gösterimi	12
Şekil 2.6. Katı oksit yakıt hücresinin şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. Fosforik asit yakıt hücresinin şematik gösterimi	14
Şekil 2.8. Erimiş karbonat yakıt hücresinin şematik gösterimi	16
Şekil 2.9. Proton geçirgen membranlı yakıt hücresinin şematik gösterimi	17
Şekil 2.10. Doğrudan alkol yakıt hücresinin şematik gösterimi	18
Şekil 2.11. Alkali ortamda etilen glikolün yükseltgenme reaksiyonu basamakları	21
Şekil 2.12. Reaksiyona katalizör ilavesi ile aktivasyon enerjisinde meydana gelen değişim	22
Şekil 2.13. Boyutlarına göre nanopartikül örnekleri	23
Şekil 2.14. Nanopartiküllerin özellikleri	24
Şekil 2.15. Nanopartiküllerin uygulama alanları	26
Şekil 2.16. Nanopartikül sentez yöntemleri	28
Şekil 2.17. Sol-jel yöntemiyle nanopartikül üretiminin şematik görüntüsü	29
Şekil 2.18. Hidrotermal sentezde kullanılan basınç ve sıcaklık kontrollü (a) ve teflon hazneli (b) reaktörler	31
Şekil 2.19. Termal sentezde kullanılan tüp fırın örneği	32
Şekil 2.20. Altın nanomalzemelerin şekilleri ve uygulama alanları	33
Şekil 2.21. Nanopartikül sentezinde kullanılan kararlılaştırma ajanı türleri	34
Şekil 2.22. Sisteamin kullanılarak kararlı hale getirilmiş Au nanopartiküllerinin sentezlenmesi	36
Şekil 2.23. Tez çalışması kapsamında kullanılan kararlılaştırma ajanları	37
Şekil 2.24. Karbon esaslı katalizör destek malzemesi örnekleri	39

Şekil 2.25. Grafitten indirgenmiş grafen oksit eldesinin şematik gösterimi	40
Şekil 2.26. Heteroatom katkılanmış tek duvarlı karbon nanotüp (a) ve grafenin (b) şematik gösterimi	41
Şekil 3.1. Grafen oksitin sentez basamakları.....	45
Şekil 3.2. Soldan sağa sırasıyla Au/E, Au/SA, Au/S, Au/M ve Au nanopartikülleri.....	46
Şekil 3.3. Au/E@rGO'nun hidrotermal yöntemle sentezinin şematik gösterimi	47
Şekil 3.4. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin sentez basamakları	48
Şekil 3.5. Termal işlem öncesi N, NS ve S katkılama ajanları ile karıştırılmış grafen oksit görüntüleri.....	49
Şekil 3.6. Heteroatom katkılı-rGO destekli altın nanokatalizörlerin sentez basamaklarının şematik gösterimi.....	50
Şekil 3.7. Katalizör damlatma öncesi (a) ve sonrası (b) camı karbon elektrot yüzey görüntüleri	51
Şekil 3.8. Voltametrik ölçümler için kullanılan üç elektrotlu sistem	52
Şekil 4.1. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s	54
Şekil 4.2. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s.....	55
Şekil 4.3. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama hızlarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri	58
Şekil 4.4. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri.....	59
Şekil 4.5. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış farklı derişimlerde KOH çözeltilerinde (a) ve farklı derişimlerde EG içeren	

N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde (b) elde edilen akım yoğunluğu değerleri	60
Şekil 4.6. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı ölçüm sıcaklığı değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri	62
Şekil 4.7. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama sayılarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri	63
Şekil 4.8. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO _H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde +0,29 V sabit potansiyelde kronoamperometri analizi ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri	65
Şekil 4.9. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), Au@rGO _H (d) nanokatalizörlerine ait sırasıyla 100.000x, 60.000x, 100.000x, 100.000x, 15.000x büyütmedeki TEM görüntüleri.	67
Şekil 4.10. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), nanokatalizörlerine ait 300.000x büyütmedeki ve Au@rGO _H (d) nanokatalizörünün 50.000x büyütmedeki TEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.11. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/S@rGO (büyük partikül içeren bölge) (c), Au/S@rGO (küçük partikül içeren bölge) (ç), Au/M@rGO (d), Au@rGO _H (e) nanokatalizörlerinin TEM görüntülerinden elde edilen partikül boyutu histogramları	69
Şekil 4.12. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), Au@rGO _H (d) nanokatalizörlerine ait 5.000x büyütmedeki SEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.13. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), Au@rGO _H (d) nanokatalizörlerine ait 50.000x büyütmedeki SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.14. Au/E@rGO nanokatalizörünün 500 tarama döngüsel voltametri ölçümü öncesi 500x (a), 20.000x (b) ve sonrasında 500x (c), 20.000x (ç) büyütmedeki elektrot yüzeyindeki SEM görüntüleri	73

Şekil 4.15. Au/E@rGO ile modifiye edilmiş CKE (a, b) ve Au@rGO _H ile modifiye edilmiş CKE (c, ç)'nin farklı büyütme ölçeklerindeki stereomikroskop görüntüleri	74
Şekil 4.16. Au@rGO _H nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	75
Şekil 4.17. Au/S@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	75
Şekil 4.18. Au/E@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	76
Şekil 4.19. Au/SA@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	76
Şekil 4.20. Au/M@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	77
Şekil 4.21. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO _H nanokatalizörleri ve grafit oksit için XRD spektrumları	79
Şekil 4.22. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO _H nanokatalizörleri ve grafit oksit için Raman spektrumları	80
Şekil 4.23. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO _H nanokatalizörleri ve grafit oksit için FTIR spektrumları	81
Şekil 4.24. Au/E, Au/SA, Au/S, Au/M ve Au _H nanopartiküllerine ait UV-görünür bölge spektrumları	83
Şekil 4.25. Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) , Au@SrGO _(1:2) ve Au@rGO _T nanokatalizörlerinin N ₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s	85
Şekil 4.26. Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) , Au@SrGO _(1:2) ve Au@rGO _T nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s	86

Şekil 4.27. Au@rGO _T , Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) ve Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama sayılarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri	87
Şekil 4.28. Au@rGO _T , Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) ve Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde +0,35 V sabit potansiyelde kronoamperometri analizi ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri	88
Şekil 4.29. Au@NrGO _(1:0,5) , Au@NrGO _(1:1) , Au@NrGO _(1:1,5) , Au@NrGO _(1:2) ve Au@NrGO _(1:3) nanokatalizörlerinin N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M EG içeren 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s	90
Şekil 4.30. Au@NrGO _(1:1,5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri ve tarama hızı/tarama hızının kare köküne karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri	91
Şekil 4.31. Farklı oranlarda 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartikül ve NrGO _(1:1,5) 'nin birleştirilmesiyle elde edilen nanokatalizörlerin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s	93
Şekil 4.32. Au@NrGO _(1:1,5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış farklı derişimlerde KOH çözeltilerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri	94
Şekil 4.33. Au@NrGO _(1:1,5) nanokatalizörünün farklı derişimlerde EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde (b) elde edilen akım yoğunluğu değerleri	95
Şekil 4.34. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller ve NrGO _(1:1,5) 'nın farklı birleştirme sıcaklıklarıyla sentezlenen Au@NrGO _(1:1,5) nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N ₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri. Tarama hızı 50 mV/s	96

Şekil 4.35. Au@NrGO _(1:1,5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N ₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı ölçüm sıcaklığı değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri	97
Şekil 4.36. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllere ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a, b, c, ç, d) ve bu nanopartiküllere ait partikül boyutu dağılım histogramı (e)	99
Şekil 4.37. Au@rGO _T (a), Au@NrGO _(1:2) (b), Au@NSrGO _(1:2) (c) ve Au@SrGO _(1:2) (ç) nanokatalizörlerine ait SEM görüntüleri (200.000x) ...	100
Şekil 4.38. rGO _T (a), NrGO _(1:2) (b), NSrGO _(1:2) (c) ve SrGO _(1:2) (ç) destek malzemelerine ait SEM görüntüleri (10.000x)	101
Şekil 4.39. Au@rGO _T nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	102
Şekil 4.40. Au@NrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	103
Şekil 4.41. Au@NSrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	103
Şekil 4.42. Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları	104
Şekil 4.43. rGO _T , NrGO _(1:2) , SrGO _(1:2) , NSrGO _(1:2) destek malzemelerine ait XRD spektrumları	105
Şekil 4.44. Au@rGO _T , Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) ve Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörlerine ait XRD spektrumları	106
Şekil 4.45. rGO _T , NrGO _(1:2) , SrGO _(1:2) , NSrGO _(1:2) destek malzemelerinin ve Au@NrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait Raman spektrumları	107
Şekil 4.46. Au@NrGO _(1:2) (a), Au@NSrGO _(1:2) (b) ve Au@SrGO _(1:2) (c) nanokatalizörlerine ait XPS genel tarama analizleri	108
Şekil 4.47. Au@NrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait Au 4f (a) , C 1s (b), O 1s (c), N 1s (ç) ve Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörüne ait S 2p (d) XPS spektrumları	110

Şekil 4.48. Au@rGO _T , Au@NrGO _(1:2) , Au@NSrGO _(1:2) ve Au@SrGO _(1:2) nanokatalizörleri ve grafen oksite ait FTIR spektrumları	111
---	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	:	Santigrat derece
θ	:	Teta
%	:	Yüzde
$\pm$	:	Artı eksi
~	:	Yaklaşık
nm	:	Nanometre
cm	:	Santimetre
μ L	:	Mikrolitre
mL	:	Mililitre
L	:	Litre
M	:	Molar
g	:	Gram
dk	:	Dakika
mg	:	Miligram
mmol	:	Milimol
mbar	:	Milibar
V	:	Volt
mV	:	Milivolt
mA	:	Miliamper
kW	:	Kilowatt
MW	:	Megawatt
Wh	:	Watt-saat
kPa	:	Kilopaskal
vd.	:	Ve diğerleri
Ea	:	Aktivasyon enerjisi
GO	:	Grafen oksit
rGO	:	İndirgenmiş grafen oksit
GNR	:	Grafen nanoribon
DAYH	:	Doğrudan alkol yakıt hücresi
DEYH	:	Doğrudan etanol yakıt hücresi

DEGYH	:	Doğrudan etilen glikol yakıt hücresi
DMYH	:	Doğrudan metanol yakıt hücresi
AYH	:	Alkali yakıt hücresi
EKYH	:	Erimiş karbonat yakıt hücresi
FAYH	:	Fosforik asit yakıt hücresi
KOYH	:	Katı oksit yakıt hücresi
PEMYH	:	Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi
DV	:	Döngüsel voltametri
KA	:	Kronoamperometri
XRD	:	X-ışını kırınımı
XPS	:	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	:	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
ICP-MS	:	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi
EDX	:	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
DM	:	Destek Malzemesi
NP	:	Nanopartikül
SSA	:	Sığır serum albümini
PEG	:	Polietilen glikol
PVA	:	Polivinil alkol

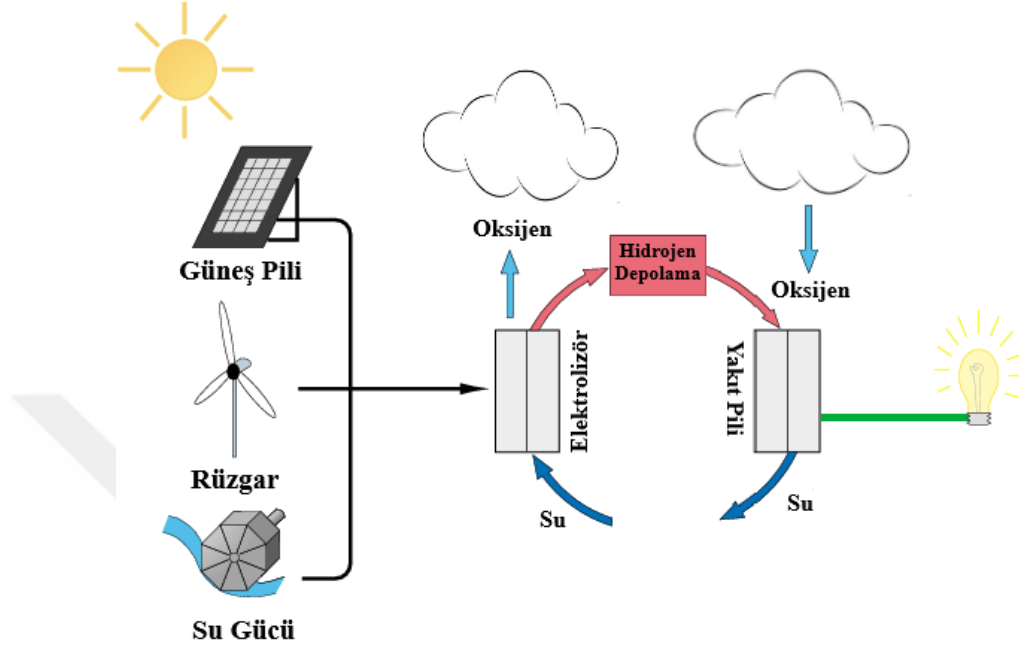
1. GİRİŞ

Enerji; elektrik, ulaşım, ısınma, soğutma, iletişim, endüstriyel süreçler gibi hayatımızın her alanında kullandığımız vazgeçilmez tüketim araçlarından biridir. Günümüzde yaklaşık 8 milyar olan dünya nüfusunun 2050 yılında 9-10 milyarı bulması beklenmektedir. Dünya nüfusunun artışına paralel olarak enerji tüketiminin arttığı ve bu artışın gelecekte de devam edeceği açıkça bilinmektedir. 18. yüzyılın ortalarında meydana gelen sanayi devrimiyle birlikte insan ve hayvan gücü yerini önce buharlı tren ve gemilere ardından ise içten yanmalı motorlara bırakmıştır. Gelişen teknolojiyle birlikte enerji üretimi için kullanılan yakıtların meydana getirdiği karbon salınımında ciddi artışlar olmuştur (Chu & Majumdar, 2012).

Günümüzde kullandığımız enerjinin büyük bir kısmı petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynaklı yakıtlardan sağlanmaktadır ancak bu yakıtların birçok çevresel soruna sebep olması ve yakın gelecekte tükenme tehlikesinin bulunması gibi nedenlerle yeni ve temiz enerji kaynaklarının bulunması ve kullanılmasına olan ilgi artmaktadır (Kaur vd., 2021). Fosil kaynaklı yakıtların kullanılmasıyla birlikte sera etkisi, asit yağmurları ve iklim değişikliklerine neden olan karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitler ve metan gibi çeşitli gazlar meydana gelmektedir. Sera etkisi, atmosferde biriken karbon dioksit ve metan gibi gazların, güneşten gelen ışınları tutarak dünyanın ısınmasına neden olmasıdır. Küçük çapta bile gerçekleşen sıcaklık artışı, dünya için ciddi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlar arasında kutuplardaki buzulların erimesi, ekolojik dengenin bozulması ve iklim değişiklikleri yer almaktadır (Owusu & Asumadu-Sarkodie, 2016). Çevre kirliliğini azaltarak gelecekteki nesillere daha sürdürülebilir bir dünya bırakmak amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması son dönemde en fazla odaklanılan konulardan biri haline gelmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynakları, çevreye duyarlı olmaları ve sınırsız veya geri dönüştürülebilir kaynaklardan elde edilmeleri nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, bu alternatif enerji kaynakları günlük hayatımızda enerjiyi verimli ve pratik bir şekilde kullanma gereksinimini de beraberinde getirmiştir. Alternatif bir yakıtın temel özellikleri arasında çevre dostu olması, ekonomik olması, verimli olması, yüksek ısıl değere sahip olması ve farklı enerji dönüştürücülerinde kullanılabilir olması bulunmaktadır (Ellabban vd., 2014). Bu nedenle güneş enerjisi (Timilsina vd., 2012), rüzgâr enerjisi (Kaygusuz, 2009), hidroelektrik enerjisi (Wang & Yang, 2011) biyokütle enerjisi (Srirangan vd., 2012), jeotermal enerji (Fridleifsson, 2001) ve yakıt hücresi

(Sharaf & Orhan, 2014) gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının farklı sektörlerde uygulanabilmesi için araştırmalar sürmektedir. Şekil 1.1’de farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik enerjisi üretiminin şematik görüntüsü verilmiştir.



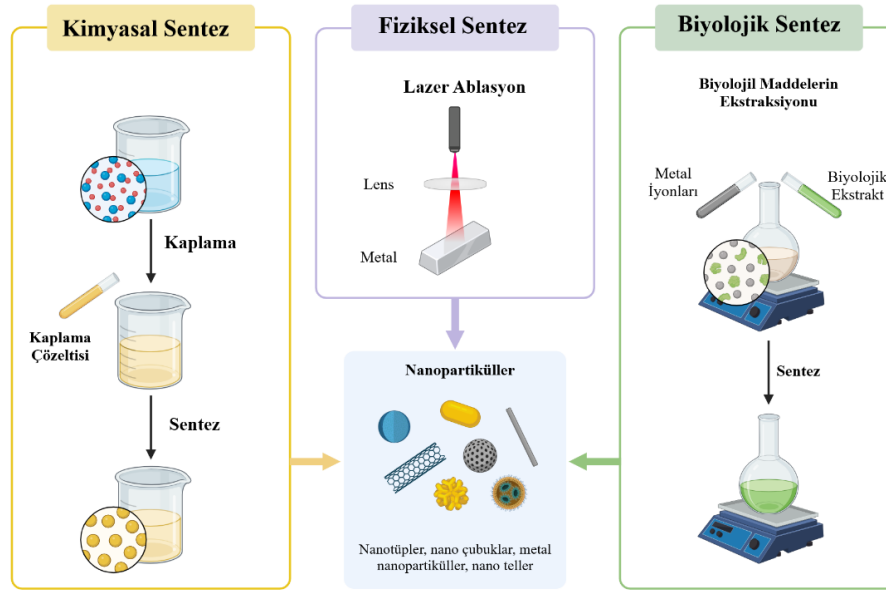
Şekil 1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin şematik gösterimi (Cook, 2001)

Yakıt hücresi teknolojisi, günümüzde değerlendirilmesi gereken önemli bir alternatif enerji dönüşüm sistemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Yakıt hücreleri; dışarıdan sağlanan yakıt ve oksitleyicinin reaksiyona girmesi ile kimyasal enerjiyi doğrudan ısı ve elektrik enerjisine dönüştüren güç üretim elemanlarıdır. Kullanılan elektrolite göre yakıt hücreleri; katı oksit yakıt hücresi (KOYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH), erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH), alkali yakıt hücresi (AYH) ve polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH) olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır (Gasik, 2008). Doğrudan alkol yakıt hücreleri (DAYH) ise yakıt olarak alkolün kullanıldığı PEMYH'nin alt türlerinden bir tanesi olan yakıt hücresi teknolojisinin en önemli elemanlarından biridir. DAYH'lerin pratikte kullanılmasını sınırlayan en büyük problemler; elektrokimyasal aktivitelerinin düşük olması ve yakıt olarak kullanılan alkolün tek başına aktivite göstermemesidir.

Yakıt hücresi kullanımı, yüksek seviyede bilgi birikimi ve ileri teknoloji gerektiren diğer sistemlere göre daha maliyetli bir süreçtir (Fakhreddine vd., 2023). Uygulamalarının tam verimle gerçekleşebilmesi için uzun süre ve yüksek finansman

gerekmektedir. Ayrıca, büyük hacim veya ağırlıkta yakıt depolama ihtiyaçları da dezavantajları arasında sayılabilmektedir.

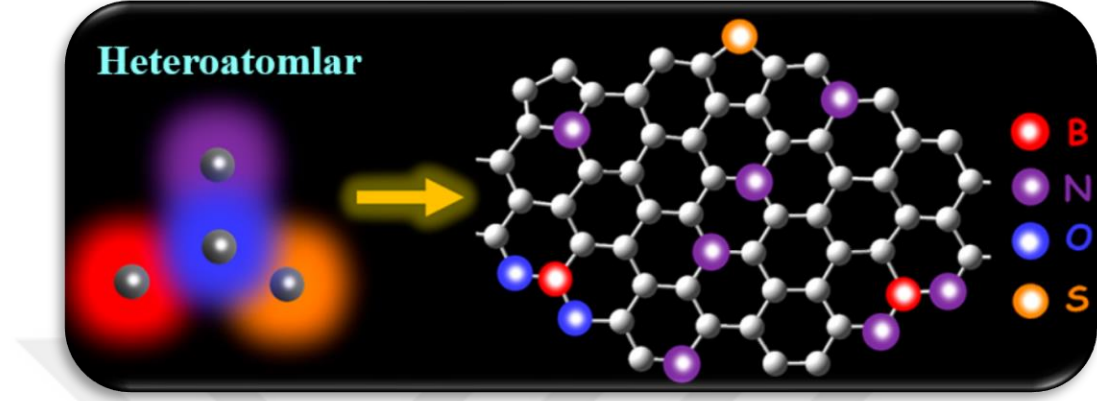
Küçük partikül boyutları sayesinde benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan nanopartiküller, alkol yükseltgenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır (Jitsukawa & Mitsudome, 2020). Nanopartiküllerin aktivitesini etkileyen parametrelerden biri kullanılan sentez yöntemleridir. Bu yöntemler genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.2). Kimyasal yöntemler, çözeltideki reaktiflerin kimyasal reaksiyonlar yoluyla nanopartikül oluşturmalarını sağlarken, fiziksel yöntemler yüksek enerji ve fiziksel işlemler kullanarak büyük boyutlu malzemeleri nanoboyutlara indirgemektedir. Biyolojik yöntemler ise mikroorganizmalar ve biyomoleküller kullanılarak nanopartikül sentezini içeren yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem ve termal bozunma yöntemi kimyasal sentez yöntemlerindendir.



Şekil 1.2. Nanopartikül sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (Jeyaraj vd., 2019)

Alkol yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin etkinliklerini artırmak için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi metalin aktif yüzey alanını artırmak, yani reaksiyonun gerçekleşeceği merkezlerin sayısının artırılmasıdır. Bir diğer yöntem ise destek malzemeleri (karbon malzemeler, polimerler, kompozitler, metal oksitler vb.) aracılığıyla katalizörlerin dağılımını ve kararlılıklarını artırmaktır (Xu vd., 2024). Ancak bu alandaki bazı çalışmalar, aktif katalizörlerin üretiminde yeterince başarılı olunamadığını ortaya koymaktadır. Bu nedenle son dönemde üzerinde yoğunlaşılan

konulardan bir tanesi de destek malzemelerinin N, S, P ve B gibi farklı atomlarla katkılanmasıdır (Şekil 1.3). Heteroatom katkılama ile katalizörlerin elektronik özellikleri, dağılımları, kararlılıkları ve ara ürün zehirlenmelerine karşı dirençleri geliştirilebilmektedir (Alom vd., 2023).



Şekil 1.3. Grafinin farklı heteroatomlarla katkılanmasının şematik gösterimi (Wang vd., 2019)

Tez çalışması kapsamında, etilen glikol yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılmak üzere Au esaslı katalizörler hidrotermal ve termal olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Katalizörlerin dağılımlarını artırmak ve maliyeti azaltmak için destek malzemesi olarak indirgenmiş grafen oksit kullanılmış (rGO) ve farklı katkılama ajanları kullanılarak rGO yapısına N ve S gibi heteroatomların katılması sağlanmıştır. Katkılama ajanlarının etilen glikol yükseltgenme reaksiyonuna etkisini incelemek için ise katkılanmamış rGO kullanılarak Au esaslı katalizörler sentezlenmiş ve katalizörlerin aktiviteleri kıyaslanmıştır.

Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltametri (DV) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Kararlılıkları ise kronoamperometri (KA) ve çoklu taramalı döngüsel voltametri ölçümleri alınarak belirlenmiştir. Ardından katalizörlerin yapısal karakterizasyonları için geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi, X-ışını kırınımı (XRD) analizi, Raman spektroskopisi analizi, fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) analizi, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizi ve stereomikroskop analizi gibi farklı teknikler kullanılmıştır.

Hidrotermal yöntemle hazırlanan Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin etilen glikol yükseltgenmesindeki

aktiviteleri incelendiğinde akım yoğunlukları sırasıyla 58,50 mA/cm², 33,60 mA/cm², 11,75 mA/cm², 4,20 mA/cm² ve 0,90 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Kararlılaştırma ajanları ile sentezlenen nanokatalizörlerden elde edilen akım yoğunluklarının Au@rGO_H'ya oranla sırasıyla 65,0-37,3-13,0 ve 4,7 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde nanopartiküllerin kararlılaştırma ajanlarının varlığında aglomerasyonlarının azalarak daha homojen şekilde dağıldığı görülmüştür.

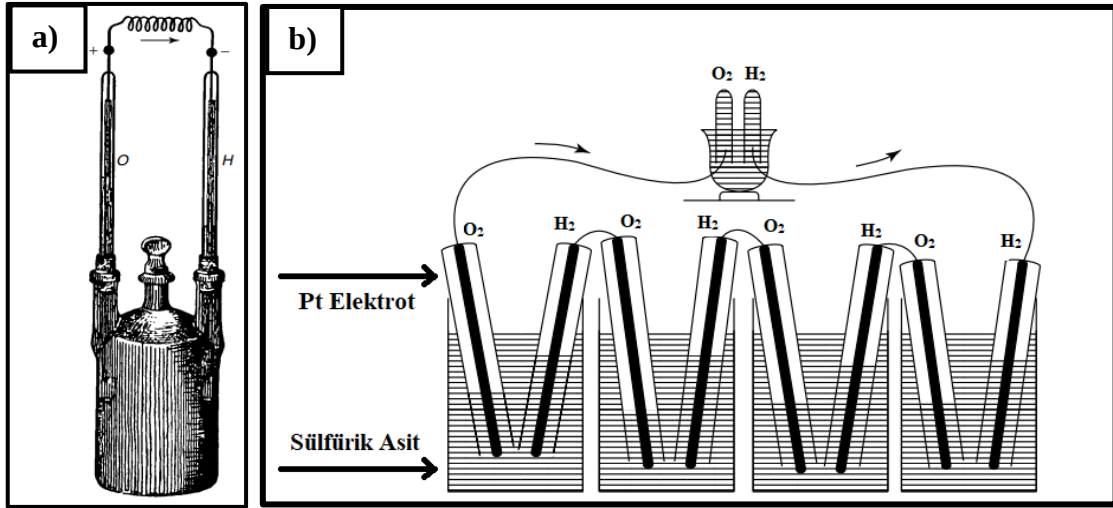
Termal yöntemle hazırlanan Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2), Au@SrGO_(1:2) ve Au@rGO_T nanokatalizörlerinin aktiviteleri incelendiğinde ise akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 50,70 mA/cm², 38,50 mA/cm², 32,15 mA/cm² ve 26,37 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Deneysel parametrelerden biri olan katkılama oranının etkisi incelendiğinde ise en yüksek aktivite 64,30 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilen Au@NrGO_(1:1,5) nanokatalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. Katalizörlerin kararlılık durumları incelendiğinde, çoklu taramalı döngüsel voltametri testi sonucunda 500. döngü sonunda bile tüm nanokatalizörlerin akım yoğunluklarının 1. döngüde elde edilen değerlerden önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen veriler incelendiğinde her iki sentez yöntemi kullanıldığında da katkılama ajanlarının varlığının katalizör performansını iyileştirdiği ve aglomerasyonu önlediği görülmüştür. Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılan literatürdeki Au esaslı katalizör çalışmaları incelendiğinde akım yoğunluğu değerlerinin, bu çalışma kapsamında sentezlenen özellikle N katkılı rGO destekli Au nanokatalizörler ile elde edilen akım yoğunluğu değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. Bu durum tez çalışması kapsamında her iki yöntemle sentezlenen katalizörlerin doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde oldukça umut vaat ettiğini göstermektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Hücreleri ve Tarihsel Gelişimi

Yakıt hücreleri, yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjiyi bir oksitleyici yardımıyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir (Del Zotto vd., 2021). Oksitleyici olarak hava ya da saf oksijen kullanılan bu sistemlerde elektrolizin tersine çalışan bir reaksiyon mekanizması gerçekleşmektedir. Elektrolizde suyu hidrojen ve oksijene ayırmak için elektrik enerjisi kullanılırken, yakıt hücrelerinde hidrojen ve oksijenin birleşmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Enerji üretimi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sonunda su ve ısı açığa çıkmaktadır. Sıfır ya da düşük emisyon ile çalışan yakıt hücreleri çevre dostu ve verimli enerji kaynakları olarak kabul edilmektedir (Samsun vd., 2022).

Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişimi, 19. yüzyıldan günümüze kadar uzanmakta ve çeşitli teknolojik yenilikler içermektedir. Sir William Grove tarafından geliştirilen ve gazlı voltaj hücresi olarak bilinen ilk yakıt hücresi, seyreltik sülfürik aside daldırılmış platin elektrotlar üzerinde hidrojen ve oksijenin su oluştururken elektrik üretmesi prensibiyle çalışmaktadır (Şekil 2.1a). Grove sonraki çalışmalarında seri bağlı bir dizi sistem kullanarak daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır (Şekil 2.1b).



Şekil 2.1. William R. Grove tarafından üretilen ilk yakıt hücresi (a) ve seri bağlı yakıt hücresi sisteminin şematik gösterimi (Gregoris vd., 2010)

Yakıt hücresi sistemini kurduktan sonra platin elektrot üzerine platin parçacıkları biriktirerek yüksek yüzey alanına sahip bir elektrot geliştiren Grove, yüksek yüzey alanlı elektrotların geliştirilmesinde ilk adımı atmıştır. Elektrotların yüzey alanlarına yönelik

araştırmalar 1882 yılında Lord Rayleigh'in çalışmalarıyla sürdürülmüştür. Bu alışmalar sayesinde, yakıt hücreleri ve diğerk elektrokimyasal sistemlerde kullanılan elektrotların verimliliğinin artırılması sağlanmıştır.

1889 yılında Ludwig Mond ve Charles Langer, Grove'nin tasarladığı yakıt hücresini geliştirerek karbon monoksit ve oksijen kullanarak çalışan bir yakıt hücresi tasarlamıştır. Bu alışma sayesinde yakıt hücrelerinde yakıt olarak yalnızca hidrojen kullanımının gerekli olmadığı kanıtlanmıştır (Bacon, 1969). Geliştirilen bu yakıt hücresinin yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle reaksiyonların yüksek verimle gerçekleşmesini sağlamıştır. Yakıt hücrelerinin parçaları hakkında deneyler yapan Friedrich Wilhelm Ostwald, elektrolitlerin davranışı, elektrot reaksiyonları, katalizörler ve hücre potansiyelleri üzerine çeşitli çalışmalar yapmıştır. William W. Jacques 1896 yılında kömürden elektrik üreterek fosil yakıtların daha verimli ve evre dostu bir şekilde kullanımını amaçlamıştır (Katz, 2023).

Thomas Francis Bacon, 1930'ların sonlarında yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak oksijen ve elektrolit olarak potasyum hidroksiti kullanarak çalışan alkali yakıt hücrelerini tasarlamıştır (şekil 2.2).

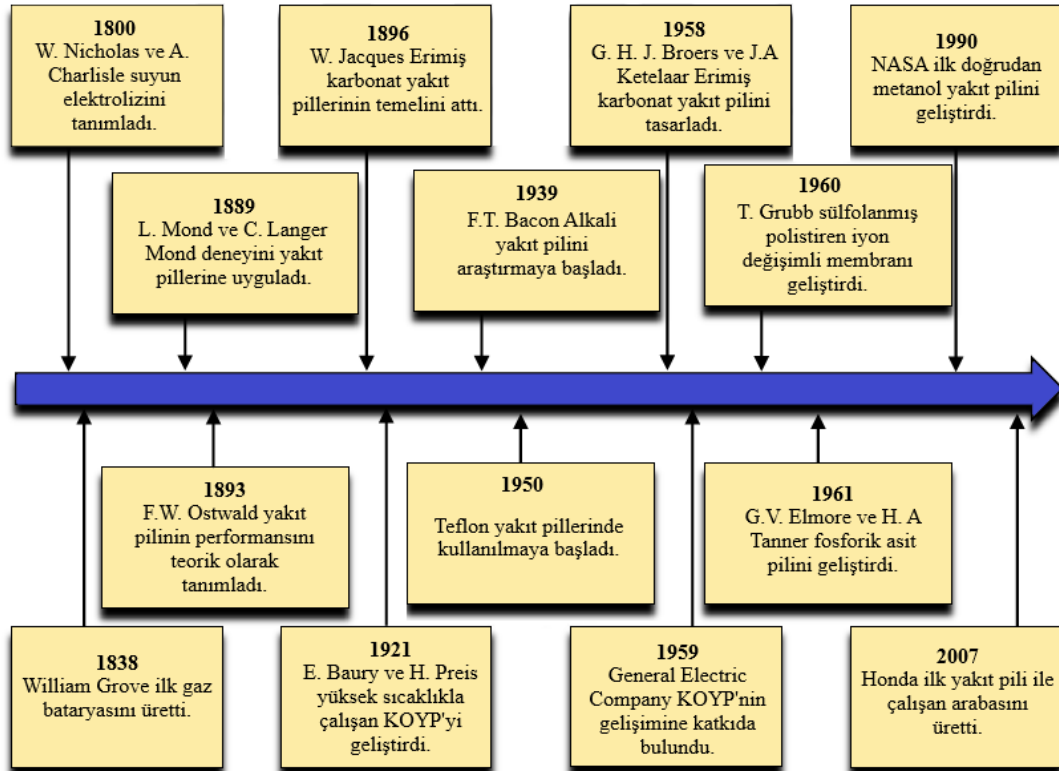


şekil 2.2. Thomas Francis Bacon ve tasarladığı alkali yakıt hücresi (Britannica, 2024)

Bacon, 1959 yılında National Research Development Corporation şirketi için 5 kW'lık güç üretebilen bir alkali yakıt hücresi geliştirmiştir. Geliştirilen bu yeni hücrenin maliyeti yüksek olmasına rağmen Pratt & Whitney şirketi bu çalışmanın patentini satın alarak geliştirmeye devam etmiş ve NASA'nın Apollo uzay aracına güç sağlamak için

yüksek performanslı alkali yakıt hücrelerini üretmiştir (Eisler, 2009). Bu çalışmanın başarısının ardından NASA yakıt hücreleri ile ilgili çalışmalara destek olmuş ve 1958 yılında hidrojen-oksijen yakıt hücreleri uzay çalışmalarında kullanılmaya başlanmıştır.

Yüksek performanslı proton değişim membranı olarak kullanılmak üzere tasarlanan Nafyon, DuPont firması tarafından 1960'larda keşfedilmiştir. En önemli özellikleri arasında yüksek proton iletkenliği, kimyasal dayanıklılık ve su geçirgenliği kontrolü bulunmaktadır. 1961 yılında fosforik asit yakıt hücrelerini tanıtan Elmore ve Tanner, NASA Marshall Uzay Uçuş Merkezi'nde bu teknoloji üzerine çalışmalar yapmıştır (Behling, 2013). Doğrudan metanol yakıt hücresi ise NASA'nın Jet Propulsion Laboratuvarı'nda 1990 yılında geliştirilmiştir. Uzay araçlarında ve taşınabilir elektronik cihazlarda enerji verimliliği ve sürdürülebilirlik açısından bu keşif önemli bir adımı temsil etmektedir. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişim şeması Şekil 2.3'de verilmiştir.

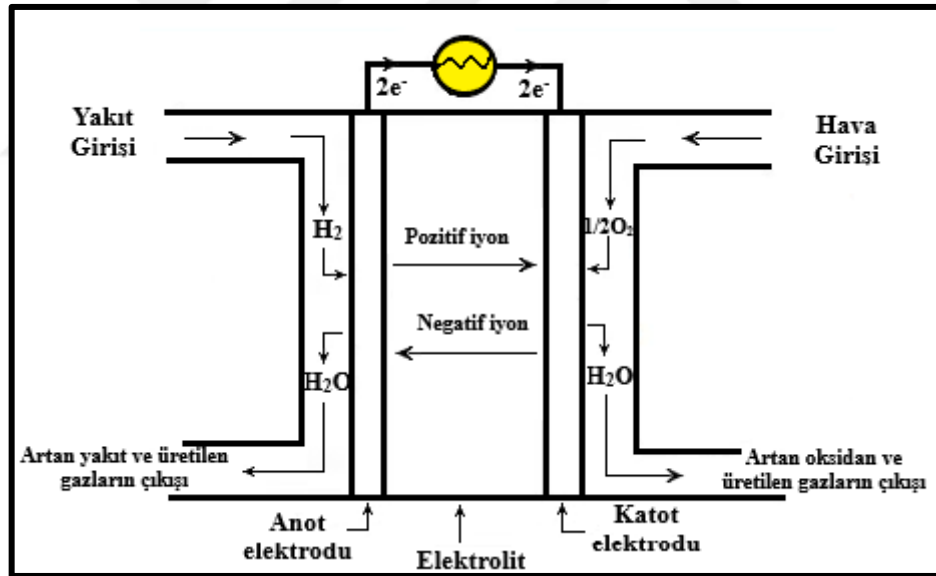


Şekil 2.3. Yakıt hücrelerinin tarihsel gelişim şeması (Ortiz-Rivera vd., 2007)

2.2. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri, yakıtın enerjisini yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları aracılığıyla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Yakıt hücrelerinin temel çalışma prensibi; anot kutbuna yakıt, katot kutbuna ise oksitleyicinin devamlı olarak gönderilmesiyle gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar esnasında oluşan elektronların

anottan katoda doğru dış devreden geçerek elektrik akımı oluşturmaya dayanmaktadır (Carrette vd., 2001). Kullanılan yakıtın cinsine göre reaksiyon sonrasında yalnızca saf su veya karbon içeren yakıtlar kullanıldığında saf su ve CO₂ oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinde elektrotlar, bir membran elektrolit ile ayrılmıştır ve bu membran elektrolit iyonların geçişine izin verirken elektronların geçişini engellemektedir. Elektrokimyasal tepkimeler elektrot ve membran tabakası arasında yer alan katalizörler üzerinde gerçekleşmektedir. Yakıt hücreleri yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesi prensibiyle çalıştığı için, geleneksel enerji üretim sistemlerinde olduğu gibi ara basamaklara ihtiyaç duymaz. Bu nedenle enerji dönüşüm sürecinde kayıpları azalmakta ve daha yüksek verimlilik sağlanmaktadır. Ayrıca geleneksel enerji üretim sistemlerinden farklı olarak hareketli parçalar içermeyen yakıt hücrelerinde mekanik aşınma gerçekleşmediği için daha uzun süre verimli bir şekilde çalışmasını sağlamaktadır. Şekil 2.4’de yakıt hücresinin genel bir şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4. Yakıt hücresinin şematik gösterimi

2.3. Yakıt Hücrelerinin Avantaj ve Dezavantajları

Yakıt hücreleri, enerji üretiminde sürdürülebilir bir alternatif sunarak çevre dostu çözüm arayışında önemli bir rol oynamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile entegrasyon kolaylığı ve çevresel avantajları sayesinde yakıt hücreleri, geleceğin enerji çözümlerinden biri olarak öne çıkmaktadır. Ancak bu teknolojinin birçok avantajının bulunmasının yanı sıra teknolojik gelişmelere ihtiyaç duyması ve maliyet engelleri gibi bazı dezavantajları ve geliştirilmeye açık özellikleri de bulunmaktadır (Salameh, 2014).

Yakıt hücrelerinin başlıca avantaj ve dezavantajları sırasıyla açıklanmıştır (Qussay & Khalid Al-Zubaidi, 2021).

Avantajları;

- Ara basamaklara ihtiyaç duyulmadan yakıt kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürdükleri için, enerji dönüşüm süreçlerinde meydana gelen kayıplar yaşanmaz ve geleneksel enerji üretim sistemlerine göre daha yüksek verimlilik sağlar.
- Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda su buharı gibi zararsız yan ürünler oluşur.
- Metanol, etanol, etilen glikol, hidrojen, doğalgaz gibi farklı yakıtların kullanılabilmesine imkân tanır.
- Yakıt hücreleri hareketli parçalar içermediği için sessiz çalışır. Böylelikle gürültü kirliliğinin önüne geçilmiş olur.
- Farklı boyutlarda tasarlanabilir olma özellikleri sayesinde taşınabilir cihazlar ve enerji santralleri gibi geniş uygulama alanlarında tercih edilebilir.
- Yakıt hücrelerinde yakıt takviyesi hızlı bir şekilde gerçekleştirilebildiği için elektrikli araçlardaki uzun şarj sürelerine göre avantaj sağlamaktadır.
- Üretilen atık ısı geri kazanılarak buhar santrallerinde kullanılabilir.
- Otomotiv sektörünün yanı sıra, enerji üretimi, deniz taşımacılığı ve uzay araştırmaları gibi birçok alanda da geniş bir uygulama alanına sahiptir.
- Uzun ömürlü ve dayanıklı sistemlerdir.
- Modüler sistemler oldukları için istenilen her yerde kurulup çalıştırılabilirler.
- Tek bir yakıt dolumuyla uzun mesafeler kat edebilme yeteneğine sahiptir, bu da özellikle ticari araçlar için büyük bir avantaj sağlamaktadır.

Dezavantajları;

- Üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle geniş çaplı ticari uygulamaları sınırlıdır.
- Platin, paladyum, altın gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duymaktadır.
- Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı yakıt hücrelerinde gerekli yakıt dağıtım altyapısı gelişmemiştir. Ayrıca hidrojenin güvenli şekilde depolanması ve taşınması zordur.
- Karbon monoksit gibi ara ürünler katalizörleri zehirleyerek performanslarının düşmesine neden olmaktadır.

- Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri için uygun ısı yönetim sistemleri gerekmektedir.
- Yakıt hücresi teknolojisinin verimliliğini artırmak ve maliyetleri azaltmak için sürekli araştırma ve geliştirme çalışmaları gereklidir.
- Kullanılan bazı malzemelerin sınırlı kaynaklara sahip olması nedeniyle uzun vadeli çalışmalarda sürdürülebilirlik sağlanamamaktadır.

2.4. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücreleri; kullanılan yakıt ve oksitleyici tipi, çalışma sıcaklığı ve kullanılan elektrolitin türüne göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Yakıt hücrelerinin sınıflandırılmasında en çok kullanılan grup ise elektrolit türü olup, elektrolit türüne göre yakıt hücrelerinin sınıflandırılması Tablo 2.1’de verilmiştir (Das vd., 2017).

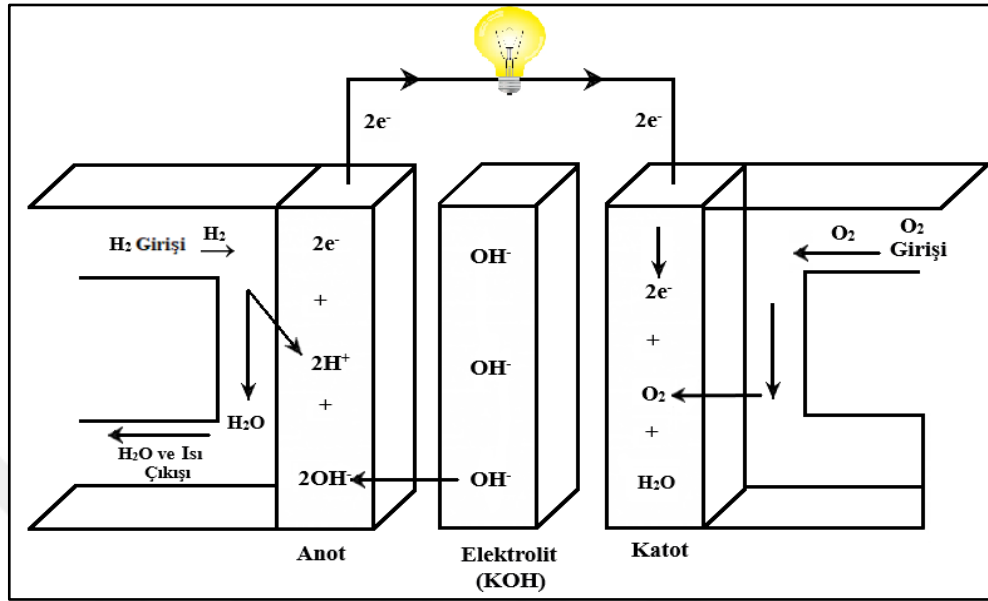
Tablo 2.1. *Kullanılan elektrolite göre yakıt hücresi türleri*

Yakıt Hücresi Türü	Membran	Mobil İyon	Çalışma Sıcaklığı	Güç Yoğunluğu (W/kg)	Yakıt
Alkali Yakıt Hücresi	Bazik Çözeltiler	OH^-	60-90 °C	35-105	H_2
Katı Oksit Yakıt Hücresi	Seramikler	O^{2-}	600-1000 °C	15-20	H_2 , CO
Fosforik Asit Yakıt Hücresi	Fosforik Asit	H^+	150-220 °C	120-180	H_2
Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi	Erimiş Alkali Karbonatlar	CO_3^{2-}	600-700 °C	30-40	H_2 , CO
Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücresi	Nafyon	H^+	60-220 °C	350-1500	H_2

2.4.1. Alkali yakıt hücreleri

Alkali yakıt hücreleri (AYH) 1930’larda Francis Thomas Bacon tarafından geliştirilmiş ve NASA’nın Apollo uzay programı ve Space Shuttle’de kullanılmıştır. Yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak oksijen veya hava kullanarak elektrik üreten alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak genellikle farklı derişimlerde KOH çözeltileri kullanılmaktadır (Şekil 2.5). KOH derişiminin artmasıyla çalışma sıcaklığı da artan alkali yakıt hücrelerinde genellikle ağırlıkça %30-50 arasında değişen derişimlerde çözeltiler kullanılmaktadır. Bu derişim aralığı kullanıldığında çalışma sıcaklığı genellikle 120

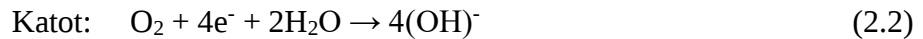
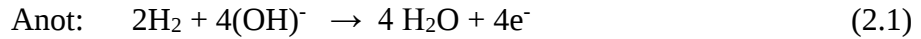
°C'den daha düşük olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışan alkali yakıt hücrelerinden elde edilen verim %60'ları bulabilmektedir.



Şekil 2.5. Alkali yakıt hücresinin şematik gösterimi

Verimlilikleri KOH derişimi, çalışma sıcaklığı ve kullanılan katalizöre bağılı olarak değişmektedir. Alkali yakıt hücresinin en önemli avantajı nikel, gümüş vb. gibi ucuz metallerin katalizör olarak kullanılabilmesidir. En önemli dezavantajı ise, karbondioksit tarafından kolayca zehirlenmesidir. Alkali elektrolit, havadaki karbondioksit ile reaksiyona girerek potasyum karbonat oluşturur, bu da elektrolitin performansını düşürmektedir. Bu nedenle, AYH'lerin daha yüksek verimle çalışabilmesi için saf O₂ veya CO₂'den arındırılmış hava gerekmektedir. Zehirlenmeye karşı duyarlı olması alkali yakıt hücrelerinin ömrünü de kısaltmaktadır.

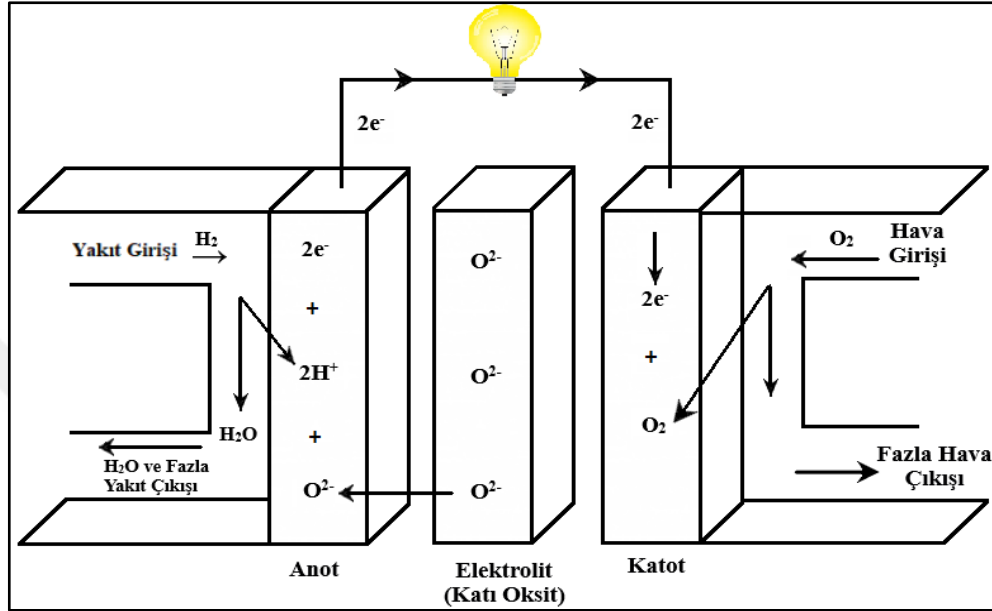
Alkali yakıt hücrelerinde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.1, 2.2 ve 2.3'te verilmiştir.



Eşitliklerden de görüldüğü gibi anotta, hidrojenin hidroksil iyonları ile reaksiyona girmesi sonucunda su buharı ve elektron üretilir. Katotta ise oksijen, su ve anottan ulaşan elektronların reaksiyonu sonucunda hidroksil iyonları üretilir ve tekrar anoda gönderilir (Merle vd., 2011).

2.4.2. Katı oksit yakıt hücreleri

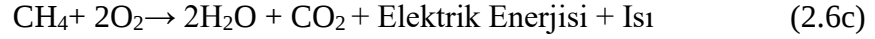
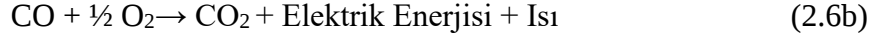
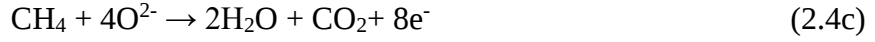
Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) yüksek sıcaklıklarda çalışan ve elektrolit olarak Y_2O_3 katkılı ZrO_2 kullanılan ileri teknoloji yakıt hücreleridir. Elektrolit aracılığıyla katottan anoda oksit iyonlarının (O^{2-}) iletilmesi sağlanır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Katı oksit yakıt hücresinin şematik gösterimi

Katı oksit yakıt hücrelerinin en dikkat çekici özelliği; yüksek maliyetli katalizörlere ihtiyaç duyulmaması için 600-1000°C gibi yüksek sıcaklık aralıklarında çalışarak reaksiyon hızlarını artırması ve çeşitli yakıtların doğrudan kullanılabilmesidir (Huang, 2008). Metan, hidrojen, doğalgaz, karbonmonoksit ve biyogaz gibi farklı yakıtlar kullanılabilmekte ve yakıtların yüksek verimle kullanımı sayesinde zararlı gazların salınımı oldukça düşük olmaktadır. KOYH'lerde doğrudan yakıt dönüşümü ve yüksek çalışma sıcaklığı sayesinde %60-70 oranında elektriksel verimlilik elde edilebilmektedir. Ancak yüksek çalışma sıcaklığı katı oksit yakıt hücresine özel ve karmaşık bir soğutma sistemi eklenmesini gerektirmektedir. Bu yakıt hücrelerinin üretimi yüksek maliyetli olduğu için çok fazla gelişme gösterememiştir. Yakıt anotta oksit iyonlarıyla reaksiyona girerek su veya karbondioksit oluşturmakta ve elektronlar açığa çıkarmaktadır. Katot ise oksijenin indirgenerek negatif yüklü oksijen iyonlarına dönüştüğü kısımdır ve oksit iyonları yakıtı oksitlemek için elektrolitten geçerek anota ulaşmaktadır.

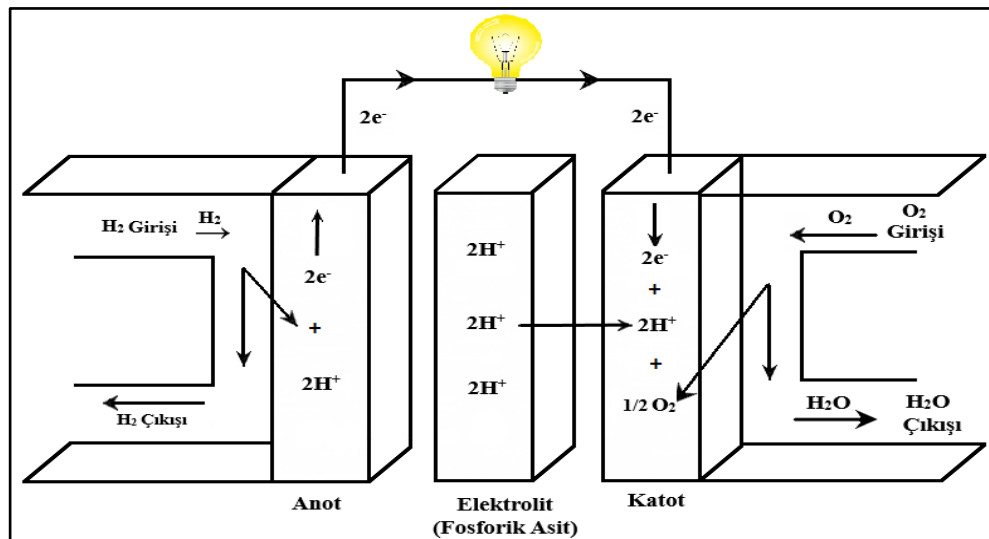
Eşitlik 2.4, 2.5 ve 2.6'da katı oksit yakıt hücrelerinde farklı yakıt türlerinin kullanılmasıyla gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.



2.4.3. Fosforik asit yakıt hücreleri

Elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanılan yakıt hücresi olan fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH) 1960'ların ortalarında icat edilmiş, 1975 yılında ise doğalgaz kullanılan evlerde elektrik sağlayıcı sistem olarak kullanılabilmesini hedefleyerek geliştirilmiştir. Bu hedef kapsamında FAYH kullanımıyla 12,5 kW elektrik üretilmiş sonrasında ise yakıt hücresi santrallerinde megawatt (MW) büyüklüğünde elektrik üretimi için çeşitli testler gerçekleştirilmiştir.

FAYH'lerin çalışma sıcaklıkları 150-220 °C arasında olup, verimleri ise %35-50 civarındadır (Bhosale vd., 2022). Eş zamanlı ısı ve güç üretimi sistemleri kullanılarak bu oran %85'e kadar çıkabilmektedir. Nispeten yüksek sıcaklık aralığında çalışması, bu yakıt hücresi türünün karbon monoksit (CO) zehirlenmesine karşı dirençli olmalarını sağlamaktadır. Fosforik asitin kimyasal olarak kararlı ve termal olarak dayanıklı olması FAYH'lerin uzun ömürlü olmasını sağlamıştır. Fosforik asit yakıt hücrelerinin şematik görüntüsü Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Fosforik asit yakıt hücresinin şematik gösterimi

Fosforik asit yakıt hücrelerinde yakıt olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır. Hidrojen ise doğalgaz, biyogaz veya diğer hidrojen içeren yakıtlardan elde edilebilmektedir. Oksitleyici olarak ise hava veya saf oksijen kullanılmaktadır. Bu tip yakıt hücrelerinde; protonlar elektrolit olan fosforik asit boyunca hareket ederken, elektronlar devre boyunca hareket etmektedir. Katotta oksijen ile hidrojen iyonlarının bir araya gelmesi ve elektronlarla birlikte reaksiyona girmesiyle devre tamamlanmaktadır.

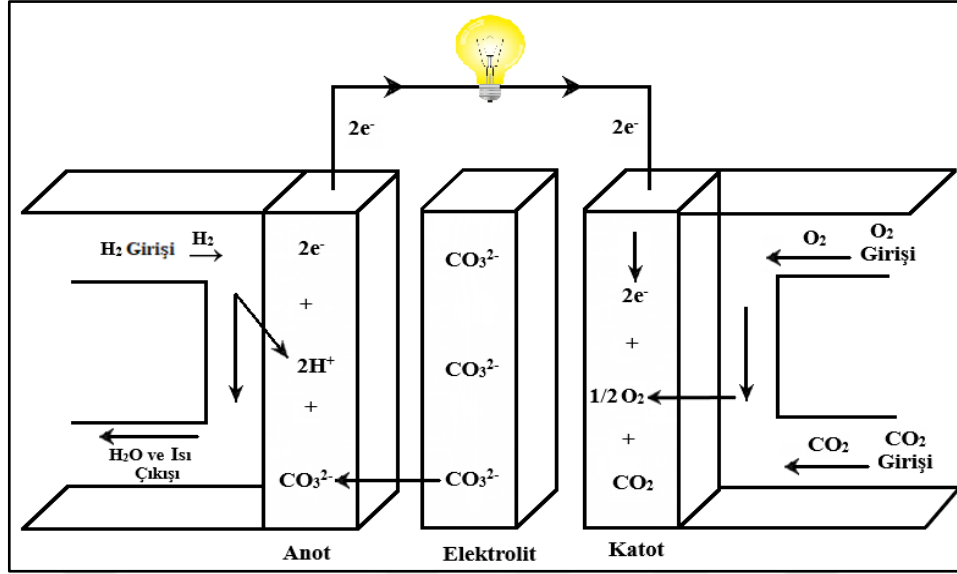
Fosforik asit yakıt hücresinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar Eşitlik 2.8, 2.9 ve 2.10'da verilmiştir.



2.4.4. Erimiş karbonat yakıt hücreleri

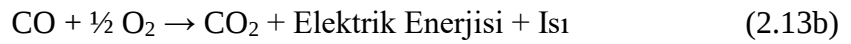
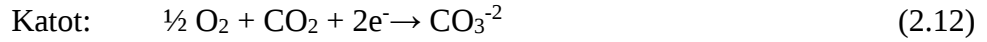
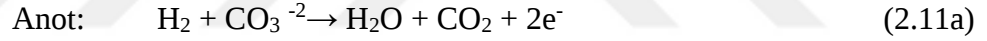
Erimiş karbonat yakıt hücreleri (EKYH); karbonat tuzlarının erimiş halde elektrolit olarak kullanıldığı bir yakıt hücresi türüdür. Karbonat tuzları olarak genellikle lityum karbonat (Li_2CO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) veya sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi tuzların karışımı kullanılmaktadır (Contreras vd., 2021). Bu tuzlar yaklaşık 600-700°C aralığında eriyerek iletken hale geldiği için çalışma sıcaklığı için bu aralık kullanılmaktadır. Bu yüksek sıcaklık aynı zamanda yakıtın elektrokimyasal olarak oksitlenmesi için gerekli olan enerjiyi sağlamaktadır. Yakıt olarak hidrojen, doğalgaz, biyogaz ve diğer hidrokarbonlar kullanılırken oksitleyici olarak ise hava veya saf oksijen kullanılmaktadır. Enerji verimlilikleri %50-60 arasında değişmekle birlikte ısının da kullanımıyla bu oran %80'lere kadar çıkabilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle maliyeti yüksek olan soy metallerin kullanımına ihtiyaç duyulmamaktadır. Çalışmaları esnasında üretilen CO_2 elektrolit olarak kullanılarak CO_2 emisyonlarını azaltır.

EKYP'de gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar Eşitlik 2.11, 2.12 ve 2.13'de verilmiştir. Bu reaksiyonlara göre anoda dışarıdan beslenen hidrojen ve karbonat iyonları reaksiyona girerek su, karbondioksit ve elektron üretmektedir (Şekil 2.8). Üretilen elektronlar dış devre üzerinden katoda taşınarak elektrik akımı oluşturur. Katotta ise dışarıdan beslenen karbondioksit ve oksijen, elektronlar ile birleşerek karbonat iyonlarını oluşturur ve karbonat iyonları, elektrolit aracılığıyla anoda taşınır (Hilmi vd., 2014.). EKYP'ler genellikle askeri ve endüstriyel uygulamalarda tercih edilmektedir.



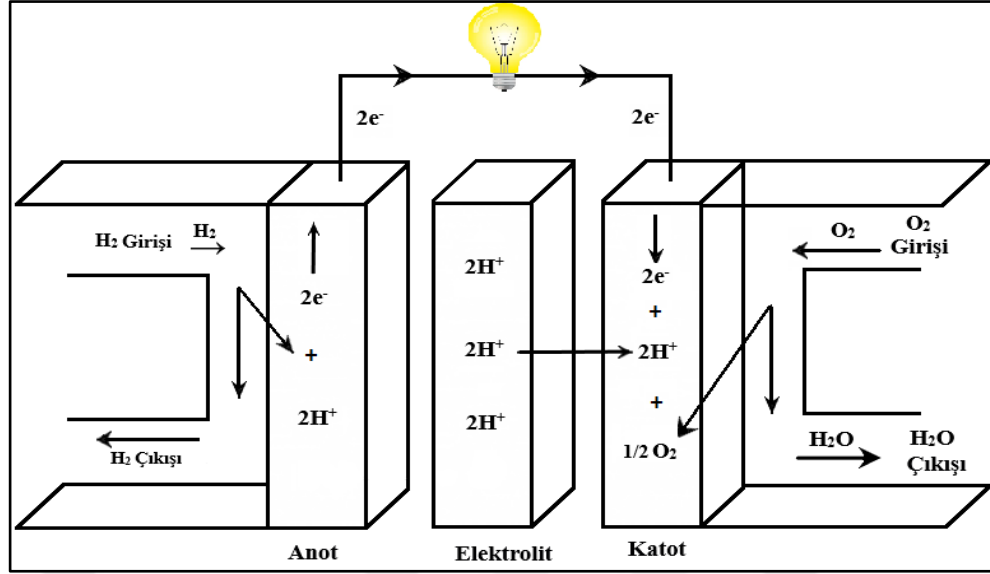
Şekil 2.8. Erimiş karbonat yakıt hücresinin şematik gösterimi

Avantajlarının yanı sıra EKYH'lerin yüksek sıcaklıkta çalışmalarından kaynaklanan dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar; yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme seçimi gerektirmesi ve elektrolitin korozyona sebep olmasından dolayı hücre ömrünün kısalmasıdır.



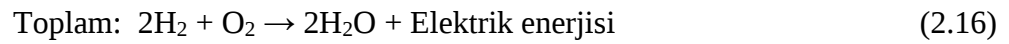
2.4.5. Proton geçirgen membranlı yakıt hücreleri

Proton geçirgen membranlı yakıt hücreleri (PEMYH), iki platin katalizör/gözenekli karbon içeren elektrot arasına teflon benzeri katı bir polimer elektrolit membran kullanılarak iyon değişimine izin veren yakıt hücresi türüdür (Şekil 2.9). Bu membran aracılığıyla sadece protonların (H^+) geçişi sağlanırken elektronların ve gaz geçişinin doğrudan akışı engellenir. Diğer yakıt hücrelerine göre yüksek güç yoğunluğu sağlayan bu hücreler aynı zamanda daha az yer kaplamakta ve daha düşük ağırlıklarda tasarlanabilmektedir. PEMYH'ler genellikle $60-80^\circ\text{C}$ aralığında çalışır, bu durum çalışma başlangıç sürelerinin azalmasını sağlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi, taşınabilir güç kaynakları ve otomotiv sektöründe kullanılabilmesine olanak tanımaktadır (Zhang vd., 2012).



Şekil 2.9. Proton geçirgen membranlı yakıt hücresinin şematik gösterimi

İyon geçirgenliğinin katı membranlar aracılığıyla sağlandığı bu hücrelerde membranların nem dengesinin korunması çok önemlidir. Bu nedenle nem seviyesinin takibinin yapılabilmesi için sisteme su ünitesi eklenmektedir. Aşırı kuruma veya aşırı nemlenme durumlarında hücre performansı olumsuz yönde etkilenmektedir. PEMYH'lerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar Eşitlik 2.14, 2.15 ve 2.16'da verilmiştir.

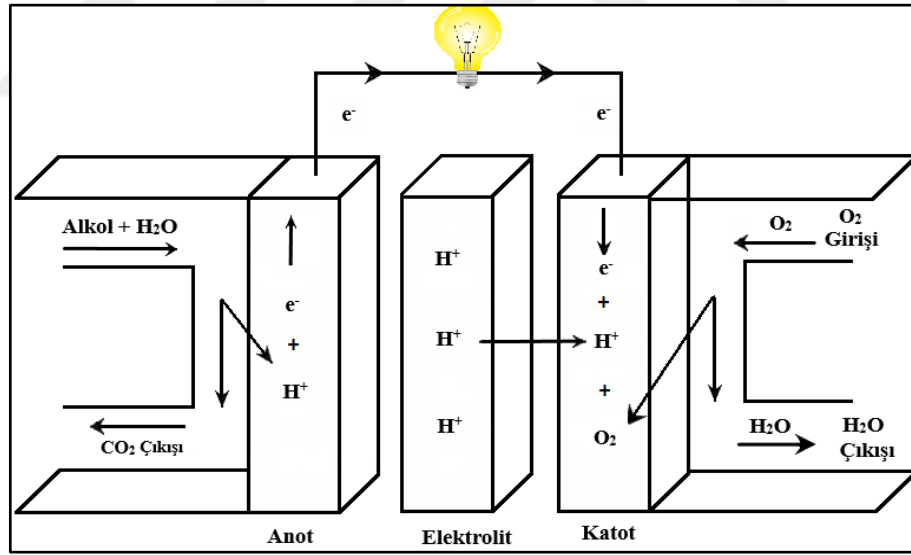


Anoda beslenen H_2 , Pt katalizörler yardımıyla protonlara ve elektronlara ayrıştıktan sonra yüksek seçiciliğe sahip membran sayesinde protonlar katota geçmektedir. Katotta ise dışarıdan beslenen O_2 , protonlar ve dış devreden gelen elektronlar reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır. PEM yakıt hücrelerinin avantajları yanında Pt gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç duyulması, çalışma verimliliklerinin (%40-60) düşük olması ve karbon monoksit gibi safsızlıklarla zehirlenebilmesi gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kirubakaran vd., 2009). Doğrudan alkol yakıt hücrelerini (DAYH) oluşturan doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH), doğrudan etanol yakıt hücreleri (DEYP) ve doğrudan etilen glikol yakıt hücreleri (DEGYH) PEMYH'nin alt kategorisini oluşturmaktadır.

2.4.5.1. Doğrudan alkol yakıt hücreleri

Doğrudan alkol yakıt hücreleri (DAYH) yakıt olarak hidrojen yerine alkolün (metanol, etanol, etilen glikol vb.) kullanıldığı yakıt hücresi türüdür. DAYH'ler taşınabilir elektronik cihazlar, güç kaynakları ve otomotiv sektöründeki uygulamalarda ilgi çekmektedir. Yakıt olarak kullanılan alkolün doğrudan anotta yükseltgenmesi ve oksijenin katotta indirgenmesi ile elektrik üretilmektedir (Berretti vd., 2023). Doğrudan alkol yakıt hücrelerinin şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmiştir.

PEMYH'ye kıyasla kullanılan yakıtın sıvı olması nedeniyle kolay depolanabilmesi ve taşınması, DAYH kullanımını taşınabilir uygulamalarda öne çıkarmaktadır (Ozoemena, 2016). Ayrıca alkol yakıtların yüksek enerji yoğunluğu sayesinde uzun süreli kullanım sağlaması ve genellikle düşük sıcaklıklarda (20-90°C) çalışması nedeniyle reaksiyon başlangıç sürelerinin kısa olması gibi avantajları da bulunmaktadır. Ancak PEMYP'ye kıyasla daha düşük güç yoğunluğu elde edilebilmesi, alkol yükseltgenme reaksiyonlarının daha yavaş olması ve reaksiyonlar sırasında oluşan ara ürünlerin kullanılan katalizörleri zehirlmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır.



Şekil 2.10. Doğrudan alkol yakıt hücresinin şematik gösterimi

DAYH'lerde en sık kullanılan alkoller metanol, etanol ve etilen glikoldür. Tablo 2.2'de etilen glikol, etanol ve metanole ait bazı özelliklerin kıyaslaması verilmiştir. Metanol 4333 Wh/L gibi yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca yüksek enerji/karbon oranına sahip olması, biyobozunur olması ve nispeten ucuz olması da dikkat çeken özelliklerindendir. Etanol ise biyokütleden veya şeker içeren hammaddelerden kolaylıkla üretilabiliyor olması, toksik olmaması ve 5861 Wh/L gibi yüksek enerji

yoğunluğuna sahip olması nedeniyle gelecek vaat eden bir yakıt olarak görülmektedir. Ancak metanol ve etanolün buhar basınçlarının çok yüksek olması nedeniyle kullanımları sırasında yakıtta kayıplar yaşanmaktadır. Ayrıca buhar basınçlarının yüksek olması nedeniyle tutuşma riski yüksektir ve yakıtların depolanma-taşınma riskleri de giderek artmaktadır. Metanolün yüksek toksik özelliğe sahip olması nedeniyle metanol buharının solunması da yüksek dikkat gerektirmektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışan DAYP’de etanol kullanıldığında C-C bağının kırılması oldukça zordur, bu nedenle elektron transfer hızı oldukça düşüktür (Kowal vd., 2009). Bu gibi nedenlerden dolayı son dönemlerde yakıt olarak etilen glikolün kullanımı üzerinde durulmuştur.

Tablo 2.2. Doğrudan alkol yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan bazı alkollerin özelliklerinin kıyaslanması

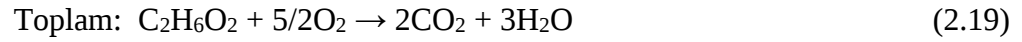
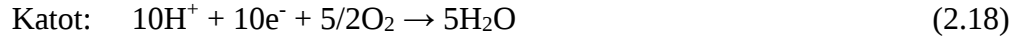
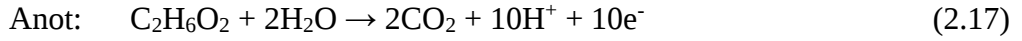
Özellik	Metanol	Etanol	Etilen Glikol
Kimyasal Yapı	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OH
Enerji Yoğunluğu	4333 Wh/L	5861 Wh/L	6333 Wh/L
Buhar Basıncı (20 °C)	12,80 kPa	5,95 kPa	0,06 kPa
Kaynama Noktası	64,7 °C	78,4 °C	197,3 °C
Tutuşma Sıcaklığı	11 °C	13 °C	111 °C
Toksisite	Yüksek	Düşük	Orta
Depolama Kolaylığı	Düşük	Orta	Yüksek
Katalizör Zehirlenmesi	Yüksek	Orta	Düşük

2.5. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücreleri

Doğrudan etilen glikol yakıt hücreleri (DEGYH), yakıt olarak etilen glikolün kullanıldığı ve çalışma prensibi olarak PEMYH’ye benzeyen elektrokimyasal hücrelerdir. Sisteme herhangi bir dönüştürücü eklenmeden yakıtın doğrudan kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Enerji yoğunluğunun yüksek olmasıyla dikkat çeken etilen glikolün enerji yoğunluğu 6333 Wh/L’dir. Bu özelliği sayesinde uzun süreli ve verimli enerji sağlamaya olanak tanıyan DEGYH’ler düşük sıcaklıklarda (60-120 °C) çalışabilmesi sayesinde daha az enerji kaybı yaşanmaktadır. Ayrıca etilen glikolün buhar basıncının (0,06 kPa) metanol ve etanole göre çok daha düşük olması yakıt hücrelerinin daha güvenli şekilde çalışmasını ve yakıt kayıplarının azalmasını sağlamaktadır (An vd., 2010). Etilen glikolün kimyasal olarak kararlı bir bileşik olması sistemin uzun süreli güvenilirliğini de

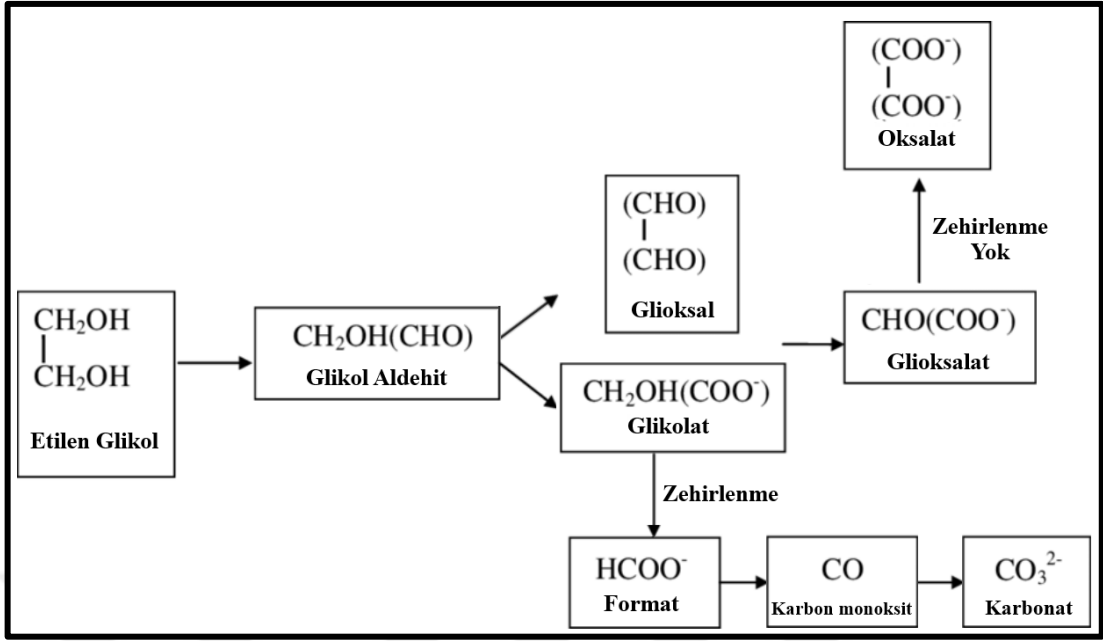
artırmaktadır. Etilen glikol, metanol kadar hızlı zehirlenmelere neden olmaz, bu da sistem arızası durumunda insan sağlığı için daha az risk anlamına gelmektedir.

DEGYH’de etilen glikolün sahip olduğu enerji bir oksitleyici varlığında elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Anotta etilen glikolün yükseltgenmesi ve katotta oksijenin indirgenmesi ile elektrik akımı üretilmektedir. Bu süreç, genellikle bir proton değişim membranı aracılığıyla gerçekleşmektedir.



Ancak, doğrudan sıvı beslemeli yakıt hücrelerinde, yakıtın tamamı veya tamamına yakınının oksitlenmesi beklenmektedir. Bu, DEGYH'ler için hala geliştirilmesi gereken bir basamaktır ve etilen glikolün tamamen oksitlenmesi için yeni katalizörlerin geliştirilmesini son derece önemli hale getirmektedir. Alkali ortamda etilen glikolün yükseltgenmesi sonucunda oluşan reaksiyon ürünleri ve yan ürünler katalizör yüzeyine adsorbe olarak zehirleyebilmektedir. Ancak alkali ortamın daha yüksek anot verimliliği, daha geniş elektrot malzemesi seçeneği ve oksijen indirgeme için daha yüksek verimlilik sağlama gibi avantajları vardır (Nishimura vd., 1988).

Etilen glikolün alkali ortamda yükseltgenme basamakları ve oluşabilecek ürünler Şekil 2.11’de verilmiştir. Reaksiyon basamakları incelendiğinde katalizör yüzeyinde zehirlenmeye neden olan mekanizma takip edildiğinde format oluşturabileceği veya zehirlenmeye neden olmayan mekanizmayla oksalat oluşturulabileceği görülmektedir. Zehirlenmeye neden olan mekanizmada, formatın daha ileri oksidasyonu sonucunda CO gibi zehirleyici türler oluşmaktadır. Zehirlenmeye neden olmayan mekanizmada ise oksalat alkali ortamda kararlı olup daha fazla oksitlenmesi zor olduğu için katalizör yüzeyinde zehirlenme türleri oluşturmamaktadır. Önerilen mekanizmada, etilen glikolün katalizör yüzeyinde elektrokatalitik oksidasyonu sırasında birçok iki karbon içeren ürün/ara ürün/yan ürün oluşturabileceği anlaşılmaktadır. Bu ürünler arasında glikol aldehit, glioksal, glikolat, glikoksalat, oksalat ve format bulunmaktadır (Chauhan vd., 2018).



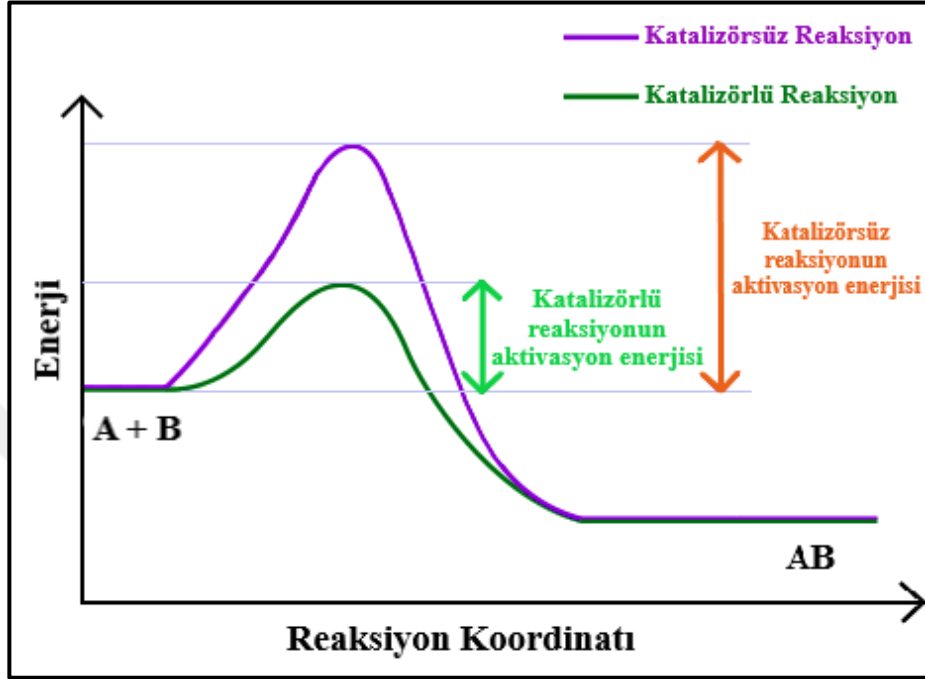
Şekil 2.11. Alkali ortamda etilen glikolün yükseltgenme reaksiyonu basamakları (Yu vd., 2010)

Etilen glikolün tamamen karbondioksit'e yükseltgenmesi mümkündür, ancak birçok ara ürün ve yan ürün içeren karmaşık bir reaksiyon olduğu için katalizör seçiciliği gerektirir. Tam oksidasyonun sağlanması için etkili katalizörlerin yanı sıra optimum sıcaklık, optimum pH ve yüksek katalizör yüzeyinin sağlanması gibi koşulların da sağlanması gerekmektedir. Son yıllarda, alkali ortamda etilen glikolün çeşitli metal elektrotlar üzerindeki yükseltgenmesi geniş kapsamlı olarak araştırılmıştır. Bu metal elektrotlar arasında Pt (Matsuoka vd., 2005), Pd (Lin vd., 2013) ve Au (Angelucci vd., 2013) bulunmaktadır.

2.6. Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Hücrelerinde Katalizör Kullanımı

Doğrudan etilen glikol yakıt hücreleri, etilen glikolün yakıt olarak kullanılması sayesinde yüksek enerji yoğunluğu ve düşük emisyon avantajları sunmaktadır. DEGYF'lerde kullanılan katalizörler, yakıtın verimli bir şekilde oksitlenmesi ve yüksek enerji çıktısı sağlanması açısından kritik öneme sahiptir. Katalizörler, reaksiyonların daha düşük aktivasyon enerjisi ile gerçekleşmesini sağlayarak kimyasal reaksiyonların hızını arttıran fakat reaksiyon sonunda kimyasal olarak değişmeyen maddelerdir. Aktivasyon enerjisi, kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gereken minimum enerji miktarıdır ve katalizörler bu enerji miktarını düşürerek daha fazla molekülün reaksiyona girmesini sağlamaktadır. Katalizörler, farklı bir yol izleyerek daha düşük enerji seviyesine sahip aktifleşmiş kompleks oluşturmaktadır ve bu kompleks reaksiyona giren maddelerin ürünlere dönüşmesini kolaylaştırmaktadır. Reaksiyon sonunda ise katalizör başlangıç

haline dönmektedir. Şekil 2.12’de görüldüğü gibi katalizör kullanılan reaksiyonun aktivasyon enerjisi katalizör kullanılmayan reaksiyonun aktivasyon enerjisinden çok daha düşüktür.



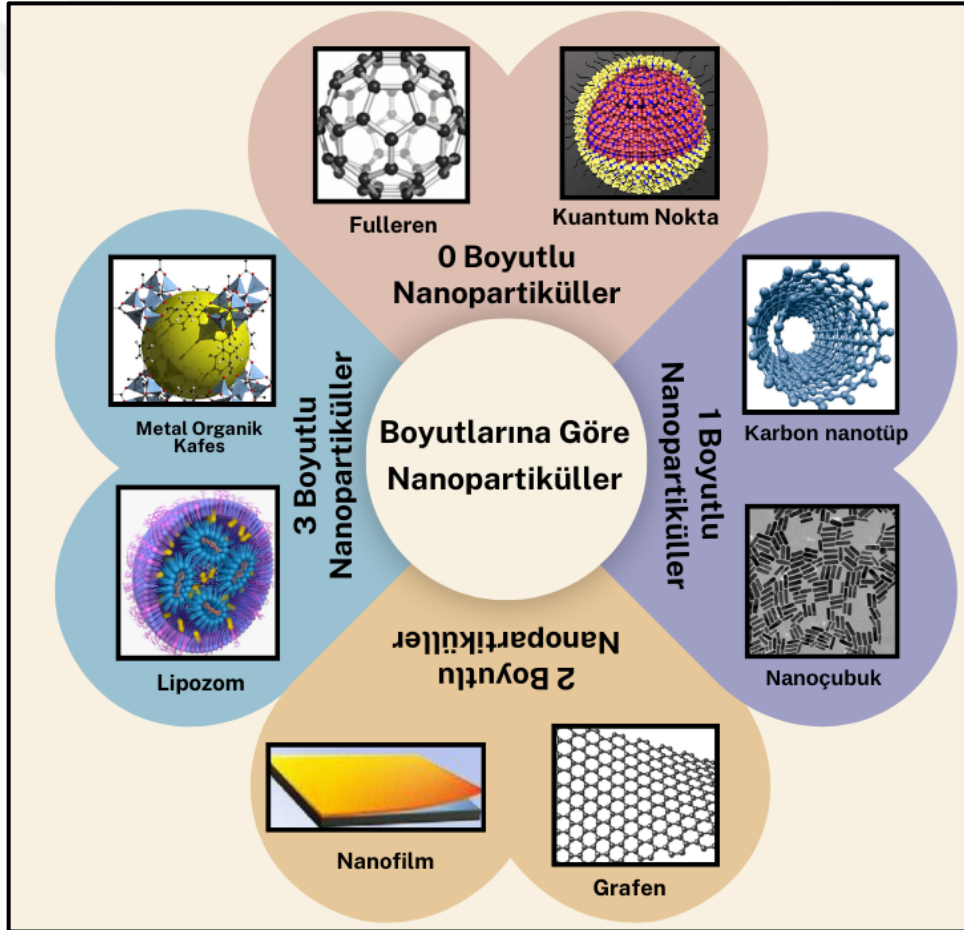
Şekil 2.12. Reaksiyona katalizör ilavesi ile aktivasyon enerjisinde meydana gelen değişim

Katalizörler homojen, heterojen ve biyokatalizörler olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır ve her bir grubun kendine özgü özellikleri, avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır (Zecchina & Groppo, 2017). Homojen katalizörler, katalizör ve reaksiyona giren maddelerin aynı fazda bulunduğu katalizörlerdir. Bu katalizörler yüksek seçiciliğe sahip ve zehirlenmeye karşı dirençli olsalar da reaksiyon sonrası çözeltiden ayrılmaları çok zordur. Heterojen katalizörler ise katalizör ve reaksiyona giren maddelerin farklı fazlarda bulunduğu katalizörlerdir. Genellikle katı fazda olan bu katalizörler sıvı veya gaz fazındaki tepkenlerle reaksiyona girmektedir. Heterojen katalizörlerin en önemli avantajları reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılabilmesi ve ekonomik olmalarıdır. Bu sebeplerden endüstriyel uygulamalarda sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak seçiciliklerinin düşük olması ve oluşan yan ürün ve ara ürünlerden zehirlenebilmeleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Biyokatalizörler, doğal sistemlerde kimyasal reaksiyonları etkili bir şekilde hızlandırmak için kullanılan ve canlı organizmalardan türetilmiş moleküllerdir. Yüksek seçiciliğe sahip olan bu katalizörler aynı zamanda çevre dostudur. Biyokatalizörler, gıda endüstrisi, çevre uygulamaları ve ilaç üretimi gibi birçok endüstriyel ve bilimsel uygulamada kritik bir rol oynamaktadır.

Son dönemde nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte yakıt hücrelerinde nanopartiküllerin kullanımı ön plana çıkmaktadır.

2.6.1. Katalizör olarak nanopartikül kullanımı

Nanopartiküller yüksek yüzey alanları ve katalitik özellikleri ile dikkat çeken katalizörler olarak öne çıkmaktadır. Nanopartiküller, boyutları nanometre ölçeğinde (1-100 nm) olan partiküllerdir ve yüksek yüzey alanlarının sağladığı optik, elektronik, manyetik ve kimyasal özellikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Nanopartiküller boyutlarına göre 0, 1, 2 ve 3 boyutlu nanopartiküller olarak dört gruba ayrılmaktadır (Paras vd., 2023). Boyutlarına göre nanopartikül örnekleri Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13. Boyutlarına göre nanopartikül örnekleri

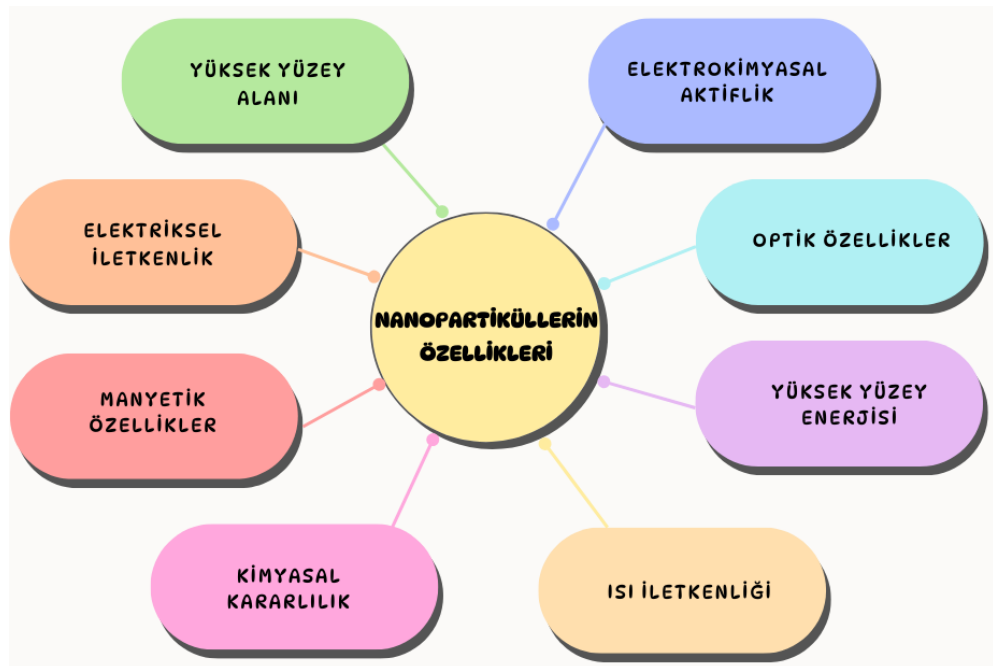
0 boyutlu nanopartiküller, tüm boyutlarının nm ölçeğinde olduğu ve genellikle küresel şekillerde bulunan nanopartiküllerdir. Altın ve gümüş gibi küçük boyutlu nanopartiküller ve kuantum noktalar bu gruba girmektedir. 1 boyutlu nanopartiküller bir boyutunun μm seviyesinde olduğu diğer iki boyutunun ise nm seviyesinde olduğu

nanopartiküllerdir. Nanotüpler, nanoteller ve nanoçubuklar 1 boyutlu nanopartikül örnekleridir ve elektrik, enerji depolama gibi alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Grafen, bor nitrid, nanofilm gibi malzemelerin dahil olduğu 2 boyutlu nanopartiküllerde ise iki boyut μm seviyesindedir. Elektronik devreler ve kaplamalarda bu nanopartiküller kullanılabilir. Tüm boyutları en az 100 nm olan 3 boyutlu nanopartiküllere örnek olarak ise metal organik kafesler, kompozit malzemeler ve metal oksit nanopartiküller verilebilir.

2.6.1.1. Nanopartiküllerin özellikleri

Nanopartiküller sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere göre enerji, elektronik, tıp ve çevre teknolojileri gibi birçok endüstriyel ve bilimsel uygulamada kullanılmaktadır. Nanopartiküllerin özellikleri detaylı olarak açıklanmış ve özet şeması Şekil 2.14’de verilmiştir.

- Nanopartiküller boyutlarının küçük olması ve yüzey alanlarının büyük olması sayesinde kimyasal reaksiyonların daha hızlı ve verimli gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu özellik sayesinde nanopartikül kullanımı; katalizörler, sensörler ve enerji depolama cihazları gibi uygulamalarda önemli bir avantaj sağlamaktadır.
- Nanopartiküller boyutlarına ve şekillerine bağlı olarak farklı dalga boylarında ışığı emebilir veya yayabilir. Bu sayede güneş pilleri, biyosensörler ve görüntüleme teknolojilerinde kullanılabilirler (Huynh vd., 2020).



Şekil 2.14. Nanopartiküllerin özellikleri

- Nanopartiküllerin yüzey enerjisi, yüzey alanları büyük olduğu için oldukça yüksektir (Bokov vd., 2021). Yüksek yüzey enerjisi nanopartiküllerin reaktivitesini artırdığı için yakıt hücreleri, bataryalar ve elektrokimyasal sensörler gibi enerji depolama ve dönüşüm cihazlarında kullanılabilir.

- Nanopartiküller, belirli koşullar altında kimyasal olarak kararlıdır, bu da onların uzun ömürlü ve dayanıklı olmasına katkıda bulunmaktadır.

- Bazı nanopartiküller belirgin manyetik özellikler göstermektedir. Manyetik nanopartiküller veri depolama, manyetik rezonans görüntüleme ve hedefe yönelik ilaç taşıma sistemlerinde kullanılabilir (Flores-Rojas vd., 2022).

- Nanopartiküller boyutlarına, şekillerine ve malzemelerine bağlı olarak değişen ısı iletkenliği gösterebilir.

2.6.1.2. Nanopartiküllerin uygulama alanları

Yüksek yüzey alanı, optik, elektronik ve manyetik özellikleri sayesinde tıp, enerji, çevre, elektronik ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda yenilikçi çözümler sağlayan nanopartiküllerin uygulama alanlarının şematik gösterimi Şekil 2.15’de verilmiştir. Uygulama alanları ile ilgili detaylı açıklamalar aşağıya eklenmiştir.

- Enerji depolama ve dönüşümü: Nanopartiküller, güneş pilleri, yakıt hücreleri ve enerji depolama cihazları gibi enerji dönüşüm ve depolama teknolojilerinde kullanılmaktadır (Manthiram vd., 2008). Örneğin, nanopartikül katkılı elektrot malzemeleri, daha yüksek enerji yoğunluğu ve daha hızlı şarj/deşarj hızları sağlamak için tasarlanmaktadır.

- Elektronik: Nanopartiküller, iletken ve yarı iletken malzemelerin özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek için kullanılabilir. Grafen, karbon nanotüp, fulleren gibi karbon esaslı nanopartiküller, yüksek iletkenliğe sahip olmaları ve optik özellikleri sayesinde elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır (Gupta vd., 2019).

- Biyomedikal ve tıp: Nanopartiküller, ilaç taşıyıcıları, görüntüleme ajanları, kanser tedavisi ve hücre etkileşimlerinin tespiti gibi birçok biyomedikal ve tıbbi uygulamada kullanılmaktadır (Malik vd., 2023). Örneğin, altın nanopartiküller fototermal tedavi veya görüntüleme amacıyla kullanılmaktadır.

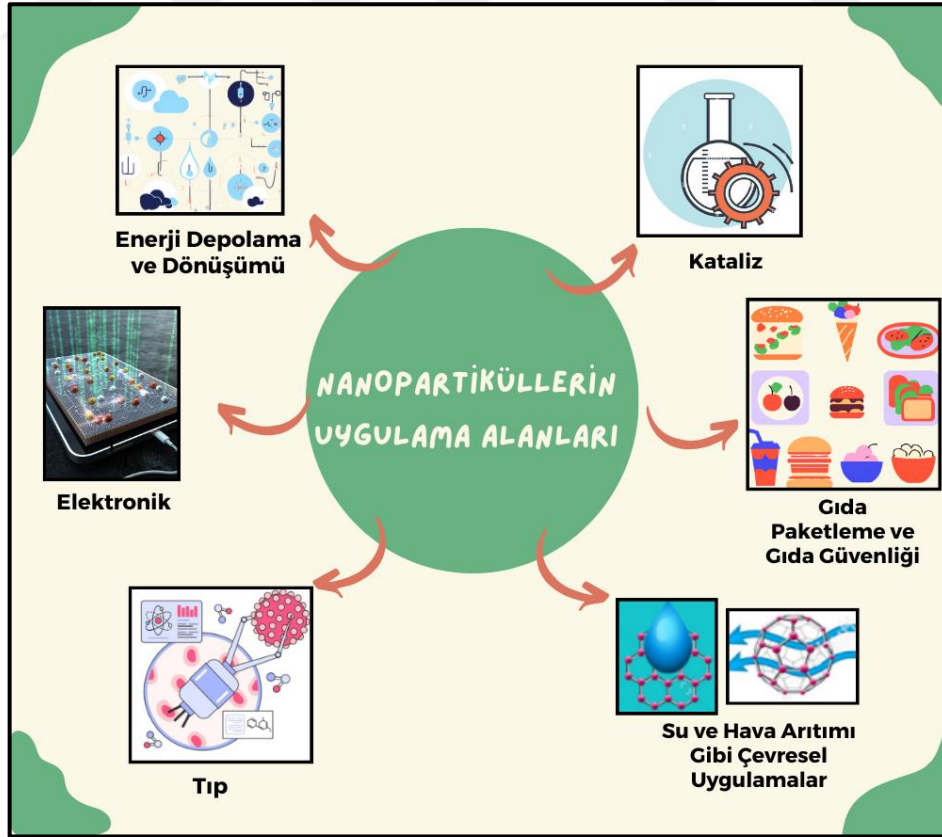
- Kataliz: Nanopartiküller, katalitik reaksiyonlarda yüksek aktiviteye sahip olabilir. Katalitik özelliğe sahip nanopartiküller, kimyasal dönüşümlerin hızlandırılmasında aktif rol almaktadır (Astruc, 2020). Örneğin, platin nanopartiküller ve

altın nanopartiküller, doğrudan alkol yakıt hücrelerinde alkolün yükseltgenmesi amacıyla kullanılmaktadır.

- Çevresel uygulamalar: Su arıtma ve kirleticilerin giderilmesi gibi çevresel uygulamalarda nanopartiküller sıklıkla tercih edilmektedir (Aghababai & Jabbari, 2022). Metal oksit nanopartiküller, su arıtma sistemlerinde kirleticilerin giderilmesinde etkin şekilde kullanılmaktadır.

- Malzeme bilimi: Yüzey kaplamalarının mekanik dayanıklılığını artırmada ve korozyona karşı korumada nanopartiküller sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca kompozit malzemelerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmede de kullanılan nanopartiküllere örnek olarak karbon nanotüpler, yüksek mukavemetli ve hafif kompozit malzemelerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Mekuye & Abera, 2023).

- Gıda paketlenme ve gıda güvenliği: Nanopartiküller, gıda ambalajlarının bariyer özelliklerini iyileştirmektedir (Ashfaq vd., 2022). Örneğin, kil nanopartikülleri, oksijen ve su buharı geçirgenliğini azaltarak gıdaların daha uzun süre taze kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca gümüş ve çinko oksit nanopartikülleri, antimikrobiyal özellikler sağlayarak gıdaların bozulmasını engellemektedir.



Şekil 2.15. Nanopartiküllerin uygulama alanları

2.6.1.3. Nanopartikül sentez yöntemleri

Nanopartikül sentez yöntemleri, fiziksel, kimyasal ve biyolojik sentez yöntemleri olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 2.16). Bu yöntemler, nanopartiküllerin boyut, şekil ve özelliklerinin kontrol edilmesini ve farklı uygulama alanlarına uygun nanopartiküller üretilmesini sağlamaktadır (Altammar, 2023).

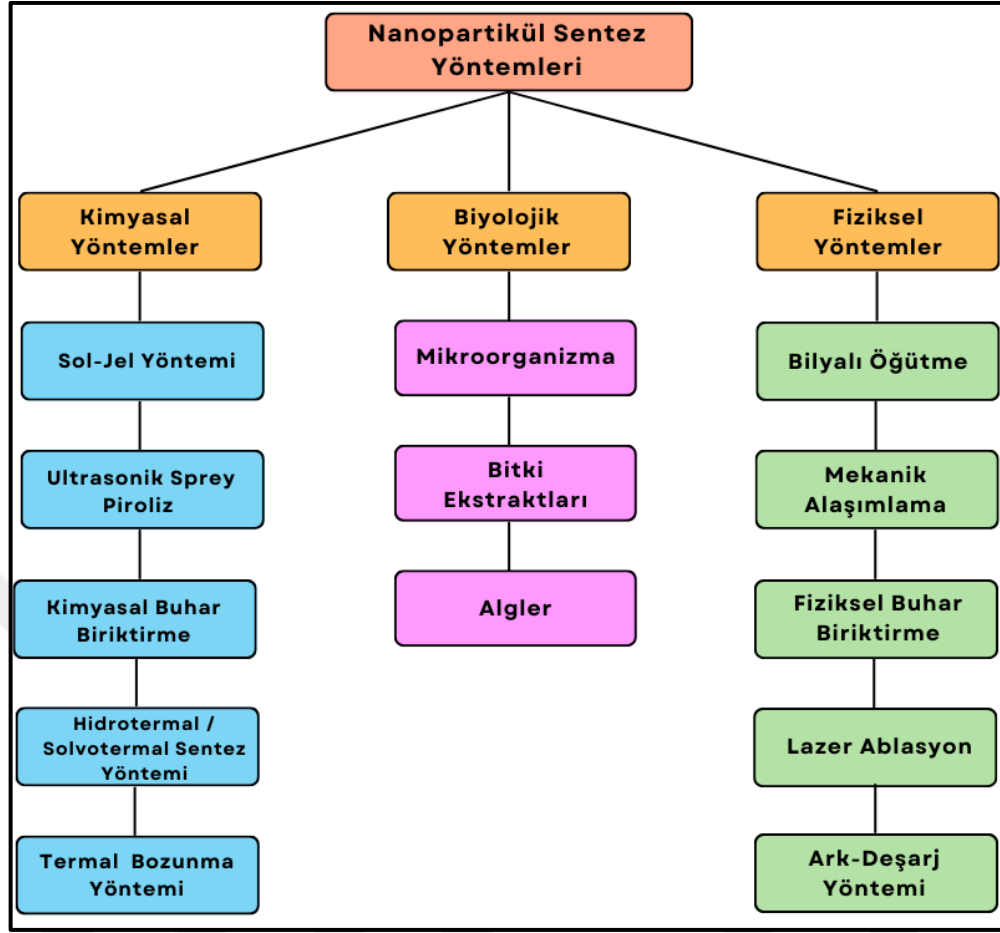
Fiziksel yöntemler, genellikle fiziksel kuvvetler ve enerji kullanarak nanopartikül üretmeyi sağlayan yöntemlerdir ve yüksek saflıkta nanopartiküller elde etmek için kullanılmaktadır. Fiziksel yöntemlerden bazılarının detayları aşağıda verilmiştir.

➤ Fiziksel Buhar Biriktirme: Metal ve metal oksit nanopartiküllerinin sentezinde sıklıkla kullanılan bu yöntemde; malzeme buhar fazına dönüştürülerek bir yüzey üzerine biriktirilmekte ve buhar fazına dönüşümün sağlanması için yüksek vakum gerekmektedir. Bu yöntem ince film kaplamalar ve elektronik cihazlarda sıklıkla kullanılmaktadır (Baptista vd., 2018).

➤ Lazer Ablasyon: Yoğun lazer ışınının malzeme yüzeyine odaklanarak buharlaştırılması ve buharlaşan malzemenin, ortamda yoğunlaşarak nanopartiküller oluşturmaya prensibine dayanmaktadır (Amendola & Meneghetti, 2009). Nanopartiküller, belirli bir toplama yüzeyinde birikebilir veya ortamda süspansiyon halinde kalabilmektedir. İnce film kaplamalar, yüzey modifikasyonu ve biyomedikal uygulamalar için mikro ve nano yapıların elde edilmesinde kullanılmaktadır.

➤ Bilyalı Öğütme: Büyük partikülleri mekanik enerji kullanarak nano boyutlara indirmek için bilyaların kullanıldığı bu yöntemde; öğütme süresi, bilya boyutu, bilya/malzeme oranı ve öğütme hızı gibi parametreler ayarlanarak partikül boyutu kontrol edilebilmektedir. Seramik ve metal nanopartiküllerin üretiminde kullanılmaktadır (Razavi-Tousi & Szpunar, 2015).

➤ Ark Deşarj Yöntemi: Bu yöntemin temel prensibi, iki elektrot arasında oluşturulan elektrik arkı ile malzemenin buharlaştırılması ve bu buharın yoğunlaşarak nanopartiküller oluşturmaya prensibine dayanmaktadır. Karbon nanotüpler ve diğer karbon bazlı nanomalzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Journet vd., 1997). Ark deşarj yöntemiyle üretilen karbon malzemeler yüksek yüzey alanı ve iletkenlik özellikleri sayesinde sensör ve elektronik devrelerde, bataryalarda ve süperkapasitörlerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.16. Nanopartikül sentez yöntemleri

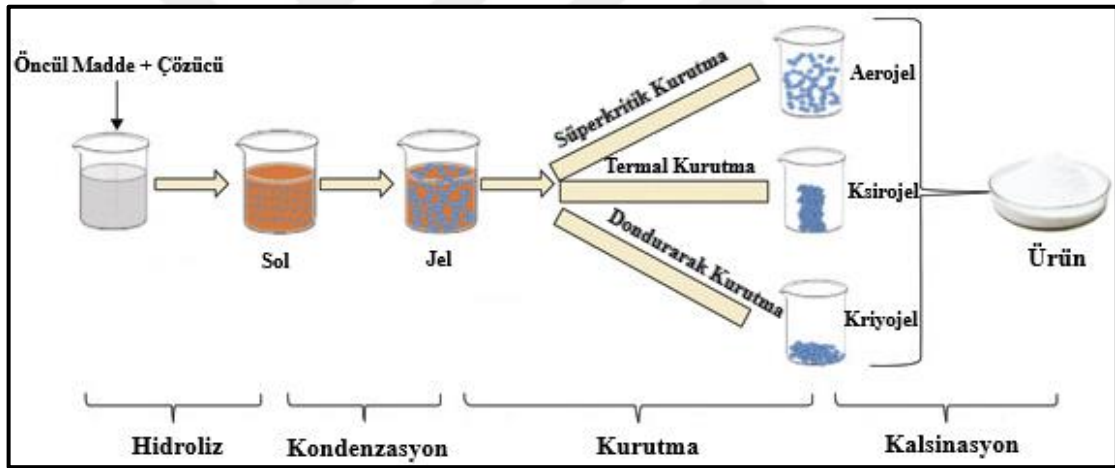
Nanopartikül sentezinde biyolojik yöntemlerin kullanılması yeşil kimya yaklaşımını benimseyerek çevre dostu ve sürdürülebilir süreçler sunmaktadır. Bu yöntemlerde bitki ekstraktları, mikroorganizmalar, enzimler ve biyopolimerler gibi doğal kaynaklar kullanılarak nanopartiküller sentezlenebilmektedir (Ahmed vd., 2016). Yeşil kimya yöntemleri, toksik kimyasalların kullanımını azaltmakta ve enerji verimliliğini artırmaktadır. Bu yöntemle sentezlenen nanopartiküller, belirli hücrelere veya dokulara hedeflenmiş ilaç taşıma sistemlerinde, biyomoleküler görüntülemelerde, kozmetik ürünlerinde ve sensör sistemlerinde kullanılabilmektedir.

Kimyasal sentez yöntemlerinden olan sol-jel yöntemi, kimyasal indirgeme, hidrotermal sentez, termal sentez ve kimyasal buhar biriktirme gibi yöntemler nanopartiküllerin boyut, şekil ve yüzey özelliklerinin hassas bir şekilde ayarlanmasına olanak tanımaktadır. Bu yöntemler, katalizörler, biyomedikal cihazlar, elektronik bileşenler ve enerji depolama sistemleri gibi çeşitli alanlarda kullanılan nanopartiküllerin

üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal sentez yöntemleri detaylı olarak aşağıda açıklanmıştır.

➤ Kimyasal İndirgeme Yöntemi: Genellikle metal nanopartiküllerin sentezi için kullanılan bu yöntemde bir kimyasal çözelti içindeki metal iyonlarının bir indirgeyici ajan kullanılarak nanopartikülleri sentezlenmektedir (Szczyglewska vd., 2023). Bu yöntemde nanopartiküllerin boyutlarının ve şekillerinin kontrol edilebilmesi için reaksiyon koşulları uygun şekillerde değiştirilebilmektedir.

➤ Sol-Jel Yöntemi: Bu yöntemde, metal tuzları veya metal alkoksitler sol içerisinde (kolloidal süspansiyon) hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına girerek jelleşmektedir. Jelleşmiş yapı, kurutulup yüksek sıcaklıkta kalsine edilerek istenilen malzeme elde edilmektedir. Sol- jel yönteminin şematik görüntüsü Şekil 2.17’de verilmiştir. Kontrol edilebilir özelliklere sahip nanopartiküllerin sentezlenebilmesi için bu yöntem sıklıkla tercih edilmektedir.



Şekil 2.17. Sol-jel yöntemiyle nanopartikül üretiminin şematik görüntüsü (Mekuye & Abera, 2023)

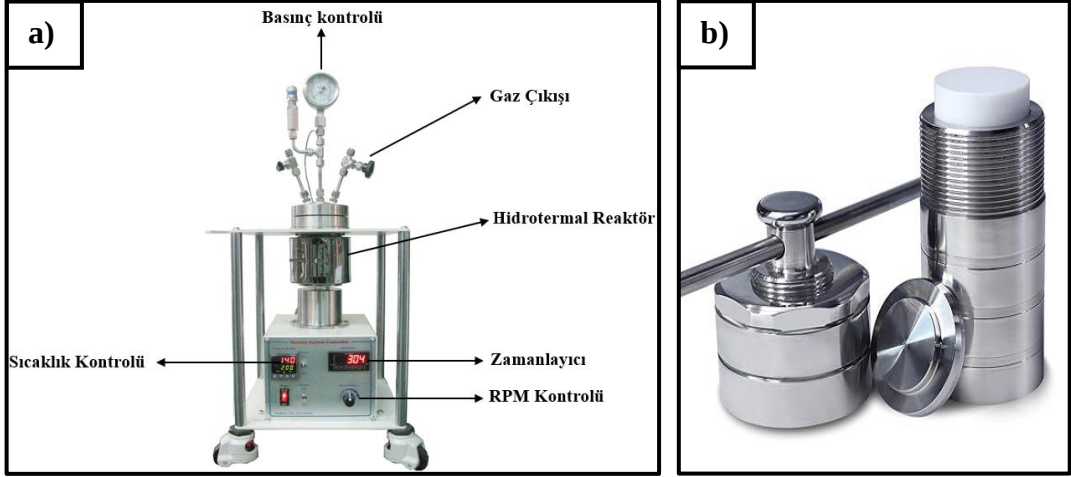
➤ Elektrokimyasal Biriktirme: Bir elektrokimyasal hücre kullanarak nanopartiküllerin sentezlendiği yöntemdir. Elektriksel akım veya gerilim uygulanarak, metal iyonları veya metal bileşikleri bir elektrot üzerinde indirgenerek nanopartiküllerin oluşması sağlanmaktadır. Bu yöntem ince filmler ve kaplamalar oluşturmak, nanopartiküller ve nanoyapılar sentezlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Gurrappa & Binder, 2008).

➤ Ultrasonik Sprey Piroliz: Sıvı bir öncül çözeltinin ultrasonik dalgalar kullanılarak ince damlacıklar haline getirilmesi ve bu damlacıkların yüksek sıcaklıklarda piroliz edilmesi yöntemiyle nanopartikül sentezinin gerçekleştirildiği yöntemdir. Bu yöntem

nano ölçekli katalizörlerin üretiminde, özellikle metal nanopartiküller ve alaşım nanopartiküllerinin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tsai vd., 2004.).

➤ Hidrotermal Sentez Yöntemi: Yüksek sıcaklık ve basınç altında bir çözeltinin veya süspansiyonun kullanıldığı ve çözelti içindeki kimyasal reaksiyonların hızlandırılarak nanopartiküllerin oluşumunun sağlandığı yöntemdir (Gan vd., 2020). Genellikle otoklav içinde, yüksek basınçlı su veya diğer çözücülerin kullanıldığı kapalı bir sistemde gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon sıcaklığı olarak genellikle 100°C üzerindeki sıcaklıkların kullanıldığı bu yöntemde partiküllerin kontrollü büyümesi ve dağılması için uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir. Hidrotermal sentez genellikle çeşitli metal oksitler, hidroksitler ve diğer kompleks malzemelerin üretimi için kullanılmaktadır (Alonzo vd., 2023). Bu yöntem genellikle enerji depolama, kataliz, çevresel uygulamalar ve malzeme bilimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. Hidrotermal sentez yönteminin bazı avantajları şunlardır:

- Hidrotermal sentez, kontrol edilebilir reaksiyon koşulları altında gerçekleştirildiğinde yüksek kristal kalitesi sağlamaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonlar, homojen ve tek kristalli nanopartiküllerin oluşumunu desteklemektedir.
- Uygun reaksiyon koşulları sağlanarak partikül büyüklüğü ve dağılımının kontrol edilmesine izin veren bu yöntemde yakın boyutlarda ve benzer şekillerde nanopartiküller sentezlenebilmektedir.
- Reaksiyon ortamı genellikle sulu çözelti olduğu için çoğu zaman sentezlenen malzemelerin yüksek kimyasal saflıkta olması sağlanmaktadır.
- Farklı özelliklere sahip nanopartikül kompozitlerinin sentezlenebilmesi için uygun bir yöntemdir. Uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesiyle, farklı malzemelerin birleştirildiği kompleks yapılar elde edilebilmektedir.
- Basit reaksiyon ekipmanları ve su gibi yaygın kullanılan çözücüler gerektirdiğinden endüstriyel boyutta sentezlerde kullanım için uygun bir yöntemdir. Hidrotermal sentezde kullanılan reaktör örnekleri Şekil 2.18’de verilmiştir.



Şekil 2.18. Hidrotermal sentezde kullanılan basınç ve sıcaklık kontrollü (Park & Park, 2021) (a) ve teflon hazneli (b) reaktörler

➤ Termal Sentez Yöntemi: Yüksek sıcaklık koşullarında kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesiyle nanopartikül sentezini sağlayan bu yöntemde, kimyasal maddeler belirli bir sıcaklıkta ısıtılarak reaksiyona girmeleri sağlanarak reaksiyon sonucunda nanopartiküller oluşmaktadır. Kontrollü bir atmosfer veya vakum altında öncül kimyasallar ısıtılırken inert atmosfer sağlanması için reaksiyon ortamında N_2 gibi gazlar geçirilebilmektedir. Hidrotermal senteze kıyasla daha az parçacık boyutu kontrolü sağlarken reaksiyon hızları ise çok daha yüksektir. Yüksek sıcaklıklar, öncüllerin daha hızlı bozunmasını ve ardından nanopartiküllerin oluşumunu hızlandırmaktadır. Optik, elektronik, kataliz ve manyetik malzemelerin hazırlanması gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Termal sentez yönteminin bazı avantajları şunlardır:

- Termal sentez genellikle basit ve kolay ekipman gerektirir. Sentezde fırın veya uygun atmosfer basıncını sağlayabilen reaksiyon kabı kullanılmaktadır (Şekil 2.19).
- Termal bozunma veya termal indirgeme reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için reaksiyon öncüllerinin ayrışmasını ve nanopartiküllerin hızlı şekilde oluşumunu sağlamaktadır. Bu sayede yüksek verimlilikte reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir.
- Termal sentez kullanılarak metal oksitler, sülfürler, karbürler, nitratlar gibi birçok farklı malzemenin nanopartikülleri sentezlenebilmektedir.
- Bu yöntem kullanılarak sentezlenmek istenen nanopartiküllerin boyutları ve şekilleri üzerinde kontrol sağlanabilmektedir.
- Termal sentez kullanılarak laboratuvar ölçeğindeki sentezler endüstriyel ölçeklerdeki sentezlere kolaylıkla uyarlanabilmektedir. Uygun ekipman ve uygun

reaksiyon şartları sağlanarak büyük miktarda nanopartikül sentezleri gerçekleştirilebilmektedir.



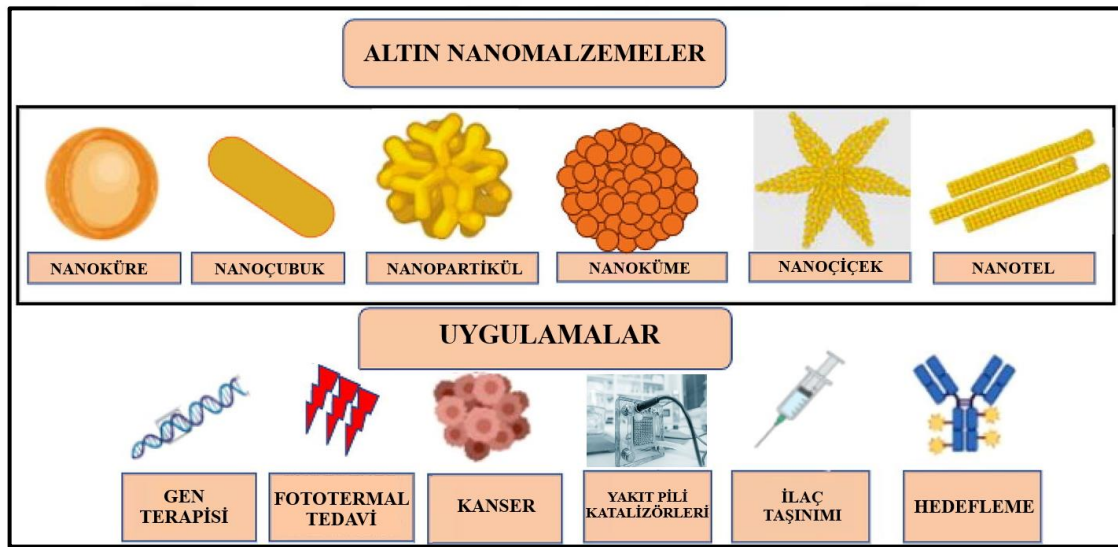
Şekil 2.19. Termal sentezde kullanılan tüp fırın örneği

2.6.2. Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde katalizör olarak Au nanopartiküllerinin kullanımı

Katalizörler etilen glikolün yükseltgenmesi esnasında düşük aktivasyon enerjisine sahip ara ürünler oluşturarak reaksiyon hızını artırmaktadır. Pt, son dönemlerde etilen glikol yükseltgenmesinde en sık kullanılan katalizörlerden biridir. Ancak, Pt katalizörlerin kullanılması etilen glikolün tamamlanmamış oksidasyonuna yol açmakta ve bu da önemli miktarda elektrot zehirlenme ürünü salınımına neden olmaktadır. Araştırmacılar, Pt'nin ara ürünler tarafından kolaylıkla zehirlenebilmesi nedeniyle daha kararlı katalizörler üzerinde araştırmalara yoğunlaşmıştır. Altın EG'nin yükseltgenmesinde uygun bir katalizör olarak öne çıkmıştır çünkü altın katalizörlerin ara ürünlerin oksidasyonunu artırma ve reaksiyon sürecini hızlandırma gibi etkileri bulunmaktadır. Ayrıca, Au katalizörler ara ürünlerin zehirlenmesine karşı Pt'nin aksine daha dayanıklıdır. Uzun ömürlü olmaları, ara ürün zehirlenme kapasitesi ve dünyada daha fazla bulunabilirliği nedeniyle Au temelli katalizörler EG oksidasyon reaksiyonları için yüksek verimli katalizörler olarak değerlendirilmiştir.

Altın nanopartiküller, nanoteknolojinin sunduğu en etkileyici materyallerden biridir ve bu özellikleri sayesinde çok sayıda uygulama alanında kendine yer edinmiştir. Nanometre ölçeğinde oldukça aktif olan bu partiküller geniş yüzey alanları sayesinde kimyasal ve katalitik reaksiyonlarda yüksek verimlilik sağlamaktadır (Bano vd., 2023).

Yüzey plazmon rezonansı özelliği sayesinde, Au nanopartiküller belirli dalga boylarındaki ışığı etkili bir şekilde soğurabilir ve yayabilir. Bu özellikleri sayesinde optik sensörler, biyosensörler ve görüntüleme teknolojilerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı olmaları ve biyouyumlu olmaları sayesinde ilaç taşıma sistemleri ve hücre görüntüleme uygulamalarında tercih edilen bir seçenek haline gelmişlerdir. Ayrıca yüksek yüzey enerjisi ve elektriksel iletkenlik özellikleri, onları elektronik uygulamalarda ve enerji depolama sistemlerinde değerli kılmaktadır. Bu üstün özellikler, Au nanopartiküllerin bilimsel araştırmalar ve endüstriyel uygulamalar için kritik bir rol oynamasını sağlamaktadır. Altın nanomalzemelerin şekilleri ve uygulama alanları Şekil 2.20’de verilmiştir.



Şekil 2.20. Altın nanomalzemelerin şekilleri ve uygulama alanları (Hassan vd., 2022)

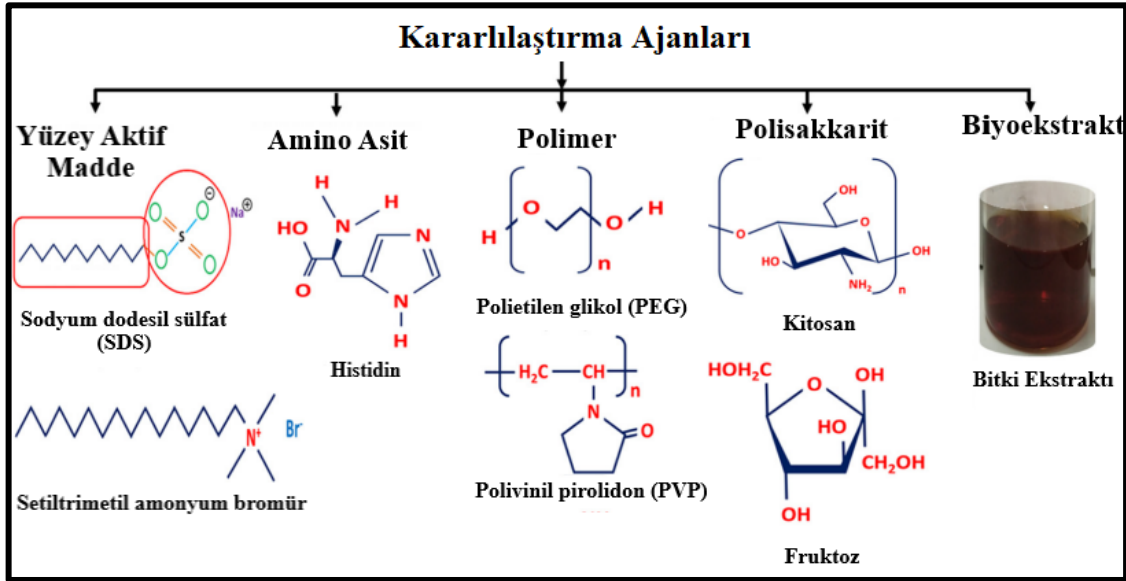
EG yükseltgenme reaksiyonunda altın nanopartikül temelli katalizörlere dair çalışmalar bulunsa da bu katalizörlerin kullanımı hala başlangıç aşamasındadır. Au nanopartiküllerin katalitik aktiviteleri, morfolojileri ve boyutlarına son derecede bağlıdır (Grzelczak vd., 2008). Örneğin; nanopartiküllerin şekli, ışık emilimini ve dağılmasını etkileyerek farklı renklerde görünmelerine neden olabilmektedir. Bu özellik, optik sensörlerde ve biyoışaretlemelemlerde kullanımı için önemlidir. Au nanopartiküller kimyasal indirgeme, elektrokimyasal indirgeme, mikrodalga, hidrotermal sentez gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanabilmektedir. Sentez esnasında kullanılan kararlılaştırma ajanları, nanopartiküllerin kararlılıklarını, boyutlarını ve morfolojilerini kontrol etmek için kritik öneme sahiptir. Au nanopartiküller askorbik asit, sodyum sitrat, polivinil alkol (PVA) ve

polietilen glikol (PEG) gibi ajanlar kullanılarak kararlı hale getirilmektedir (Hussain vd., 2020).

2.6.3. Katalizör kararlılaştırma ajanları

Kararlılaştırma ajanları, nanopartiküllerin aşırı büyümesini ve kolloidal sentez sırasında topaklanmayı önlemek için kullanılan yüksek öneme sahip maddelerdir. Nanopartiküllerin topaklanmasını önlemenin yanı sıra kolloidal kararlılığı sağlamak ve nanopartiküllerin aşırı şekilde büyümesini kontrol edebilmek için de uygun bir kararlılaştırma ajanı kullanmak gerekmektedir. Nanopartiküllerin morfolojisi büyük ölçüde, yüzeylerinde adsorbe olan kararlılaştırma ajanlarının türüne bağlıdır. Kararlılaştırma ajanları, nanopartiküllerin yüzeyine fonksiyonel gruplar ekleyerek, onların belirli yüzey özellikleri kazanmalarını sağlamaktadır. Bu sayede nanopartiküllerin biyolojik uygulamalarda veya endüstriyel proseslerde kullanılabilirliği artmaktadır (Javed vd., 2022a).

Kararlılaştırma ajanları, polar ve polar olmayan hidrokarbon kuyruklarından oluşan amfifilik bir yapıya sahiptir. Bu ajanların etkinliği hem polar hem de polar olmayan kısımlarının özelliklerine bağlıdır. Kararlılaştırma ajanları genellikle N, S, P gibi heteroatomlara sahip fonksiyonel gruplar içerir ve bu gruplar, nanopartiküllerin stabilizasyonunu ve reaksiyon aktivitesini yönlendirmede önemli rol oynamaktadır. Kararlılaştırma ajanı türleri ve örneklerinden bazıları Şekil 2.21’de verilmiştir.



Şekil 2.21. Nanopartikül sentezinde kullanılan kararlılaştırma ajanı türleri

Kullanılan ajanlar genellikle uzun zincirli hidrokarbonların heteroatomlarla fonksiyonelleştirilmiş versiyonlarıdır ve stabilizasyon sağlama yetenekleri, içerdikleri heteroatomun doğasına göre değişmektedir.

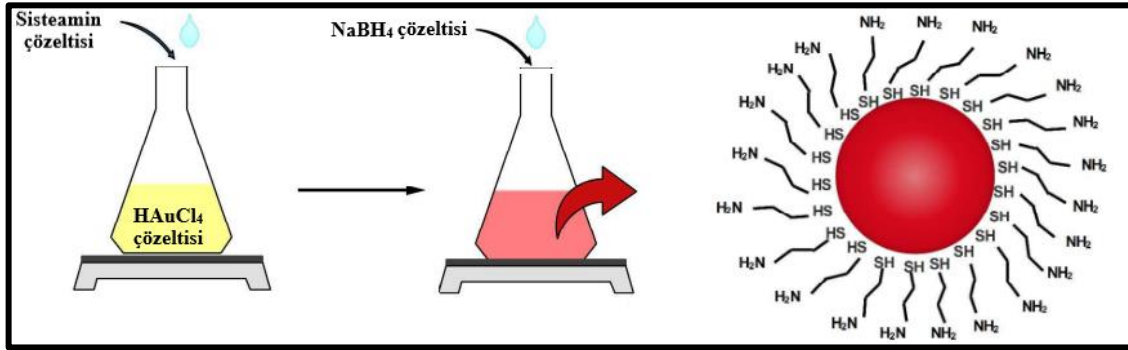
➤ N Uçlu Kararlılaştırma Ajanları: Donör atom olarak N'ye sahip olan heksadesilamin, oktadesilamin, oleilamin, etanolamin, kinolon ve piridin vb. gibi maddeler bu grubu oluşturmaktadır. Bu maddeler çeşitli soy metallerin ve metal oksitlerin hazırlanması sırasında yüzey aktif madde, indirgenmenin sağlanması ve partikül boyut kontrolü gibi amaçlarla kullanılabilir.

Etanolamin, küçük molekül yapısı ve yüksek metalik şelatlama aktivitesi nedeniyle metal tuzu çözeltilerinde yaygın olarak kullanılan bir N uçlu kararlılaştırma ajanıdır. Etanolamin ilavesinin nanopartikül boyutunu etkili bir şekilde azalttığı ve aynı anda nanopartiküllerin dağılım özelliklerini iyileştirdiği literatürde yer alan çalışmalarda rapor edilmiştir. Zheng Chen ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada etanolamin, iletken filmlerde kullanılmak üzere indiyum kalay oksit (ITO) mürekkeplerinin sentezinde kullanılmış ve etanolamin derişiminin artmasıyla partikül boyutunda azalma ve çok daha iyi dağılım sağlandığı gözlenmiştir (Chen vd., 2015).

➤ S Uçlu Kararlılaştırma Ajanları: S uçlu kararlılaştırma ajanları grubunun en önemli üyesi hidrofilik yapıya sahip olan tiyollerdir. Bu amaçla kullanılan tiyollere örnek olarak 1-oktantiyol, 2-merkaptotanol, 1-tiyogliserol, tiyoglikolik asit ve tiyolaktik asit verilebilir. Uygun kararlılaştırıcı tiyol molekülü seçilerek nanopartiküllerin yüzey özellikleri kontrol edilebilmektedir. Walter Vogel ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada ZnS kuantum noktalar sentezlenmiş ve bu kuantum noktaların kararlılıklarını artırmak için 2-merkaptotanol kullanılmıştır. 2-Merkaptotanol varlığında ZnS partiküllerinin çok küçük boyuta sahip olduğu (1,4 nm) ve boyut dağılım aralığının çok dar olduğu görülmüştür (Vogel vd., 2000).

Sisteamin etan karbon iskeletinin bir ucunda tiyol, diğer ucunda ise amino grubu taşıyan en basit ve kararlı aminotiyoldür. Nanopartiküllerin yüzeyini kaplayarak, partiküller arasında topaklanma olmasını önleyen sisteamin altın nanopartiküllerin sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır (Şekil 2.22). Antikanser etkinliği açısından, sisteaminin kanser hücre proliferasyonunu inhibe edebildiği, metastazı baskılayabildiği (Fujisawa vd., 2012) ve kanser hücrelerinde otofajiyi tetikleyebildiği (Wan vd., 2011) kanıtlanmıştır. Ayrıca, sisteamin ile fonksiyonelleştirilmiş birçok nanopartikül antitümör

aktivite göstermiştir. Ancak sistemin ile kararlı hale getirilmiş nanopartiküllerin yakıt hücrelerinde kullanımına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 2.22. Sisteamin kullanılarak kararlı hale getirilmiş Au nanopartiküllerinin sentezlenmesi (Asadzadeh-Firouzabadi & Zare, 2017)

➤ Polimerler: Nanopartiküller için kararlılaştırma ajanı olarak yaygın şekilde kullanılan polimerlerin fonksiyonel grupları, nanopartikülleri sterik veya elektrostatik itmelerle kararlı hale getirmektedir. Polietilen glikol (PEG), polivinil alkol (PVA), polivinil pirolidon (PVP) gibi polimerler nanopartikülleri sterik etkileşim ile kararlılıklarını sağlamaktadır (Javed vd., 2022b). Ayrıca polimerler çözelti viskozitesini artırarak nanopartiküllerin istenilen boyut ve biçimde oluşmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte nanopartiküllerin büyüme yönü ve hızı da kontrol edilebilmektedir.

➤ Yüzey Aktif Maddeler: Sodyum dodesil sülfat, setiltrimetil amonyum bromür gibi iyonik yüzey aktif maddeler nanopartiküllere elektrostatik kararlılık sağlamaktadır. Triton X-100 gibi noniyonik yüzey aktif maddeler nanopartikülleri sterik etkileşim ile kararlılıklarını sağlamaktadır (Candrea vd., 2022). İyonik yüzey aktif maddelerden biri olan sodyum sitrat yüzeyindeki negatif yükler, partiküller arası elektrostatik itme kuvvetlerini artırarak aglomerasyonu engellemektedir. Altın nanopartiküllerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan sodyum sitrat nanopartiküllerin boyutunu ve dağılımını kontrol etmek için kullanılmaktadır (Piella vd., 2016). Bu da onların biyomedikal ve elektronik uygulamalarda daha etkili olmasını sağlamaktadır.

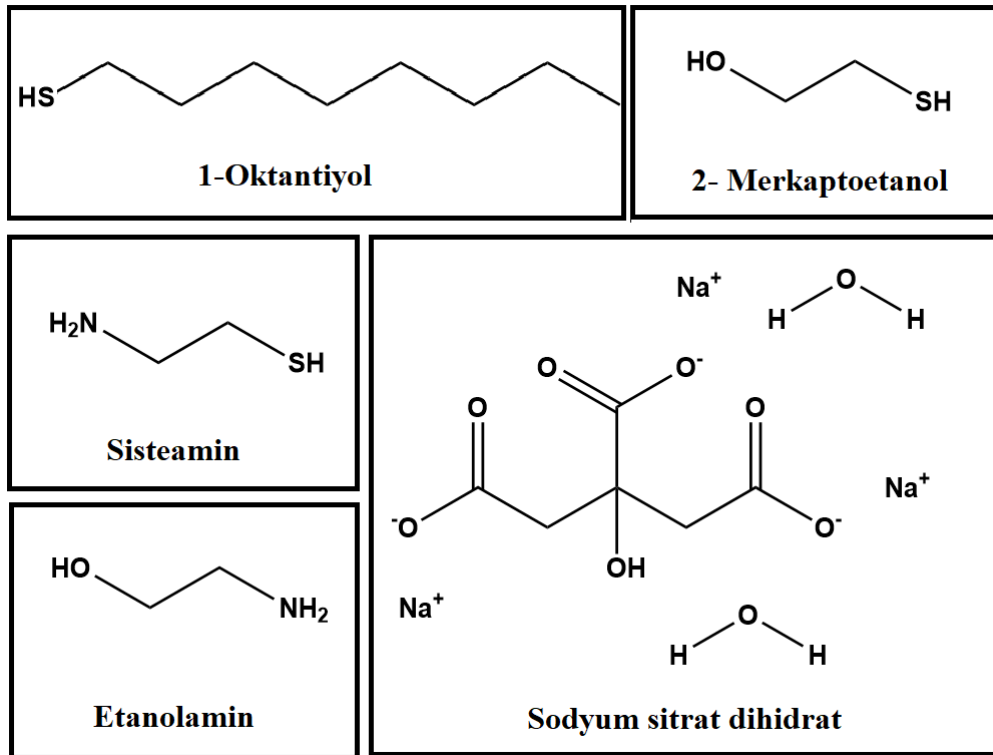
➤ Sığır Serum Albumini (SSA): Memelilerin plazmasında bol miktarda bulunan ve iyi karakterize edilmiş proteinlerden biri serum albüminidir. Karboksil, sülfidril ve amino dahil olmak üzere yüklü fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle SSA'da, çok sayıda bağlanma yeri bulunmaktadır. Bu bağlanma bölgeleri ilaçlar, boyalar ve nanopartiküller gibi farklı sistemlerin bağlanmasına da yardımcı olmaktadır. A. Jyothikumar ve arkadaşları kararlılaştırma ajanı olarak SSA kullanarak Au nanoparçacıklarının sentezini

gerçekleştirmiştir (Jyothikumar vd., 2019). Bu çalışmada SSA, Au nanopartiküllerde boyut kontrol özelliklerinin yanı sıra çok yüksek kararlılık sağlamıştır.

➤ **Kitosan:** Kitosan, kabuklu canlılarda doğal olarak meydana gelen kitinin hidrolizi yoluyla üretilen bir kopolimerdir. Kitosan bir kararlılaştırma ajanı olarak metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında ve ıslak kimyasal sentezin desteklenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kitosan, kolloidal dağılımı kontrollü hale getirmek ve Au, Pt, Ag ve Cu gibi metal nanopartiküllerinin morfolojisini ve optik özelliklerini kontrol etmek için kullanılmıştır (Deng vd., 2017) .

➤ **Bitki Ekstraktları:** Kararlı hale getirme ve indirgeme ajanları olarak bitkilerden elde edilen özler kullanılarak nanopartiküllerin üretimi yeşil sentez olarak bilinmektedir. Bitkilerin yapraklarından, meyvelerinden, köklerinden ve tohumlarından elde edilen ekstraktlar, sentezlenen nanopartiküllerin özelliklerini etkileyebilmektedir. Nanopartiküllerin özelliklerini uyarlamak için yeşil sentez yaklaşımı kullanılarak pek çok çalışma yapılmıştır (Bharadwaj vd., 2021).

Tez çalışması kapsamında hidrotermal yöntemle sentezlenen Au nanopartiküllerini kararlı hale getirmek için kullanılan etanolamin, sisteamin, 2-merkaptetanol ve sodyumsitrat dihidrat ve termal yöntemle sentezlenen Au nanopartiküllerini kararlı hale getirmek için kullanılan 1-oktantiyolün kimyasal yapıları Şekil 2.23’de verilmiştir.



Şekil 2.23. Tez çalışması kapsamında kullanılan kararlılaştırma ajanları

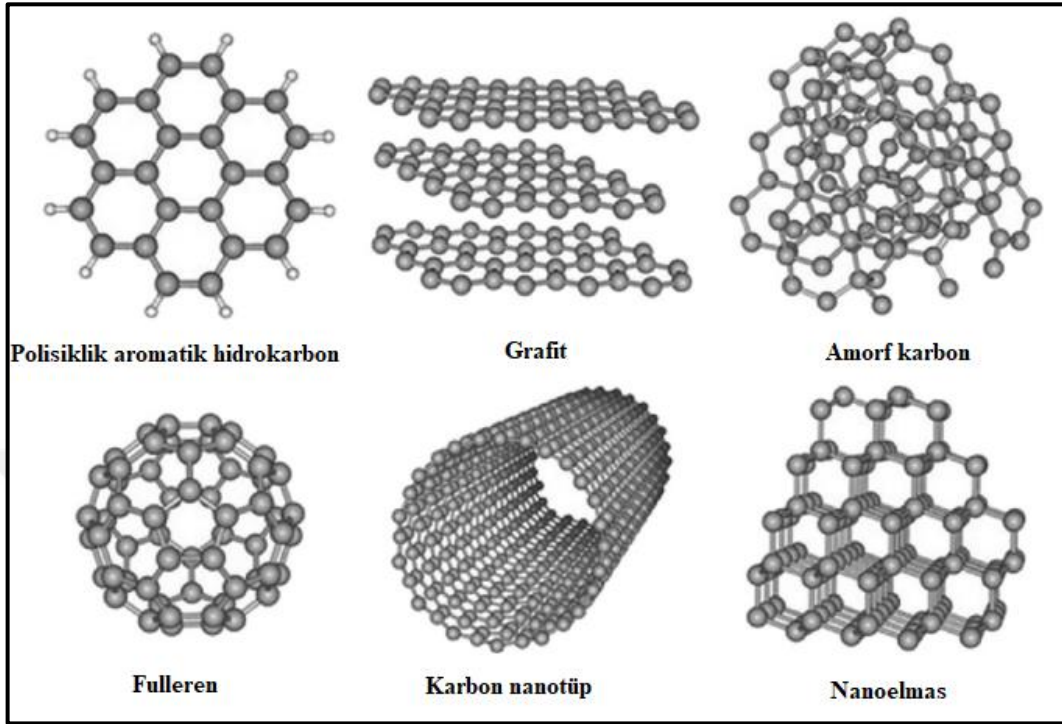
2.6.4. Katalizör destek malzemeleri

Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizör destek malzemeleri, katalizörlerin performansını ve uzun ömürlülüğünü belirlemede kritik rol oynamaktadır. Destek malzemeleri, aktif metallerin etkin bir şekilde dağılmasını ve bu metallerin yüzey alanlarının artırılmasını sağlamaktadır. Bu sayede, yakıt hücrelerinde enerji dönüşüm verimliliği ve elektrokimyasal reaksiyonların hızları artmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlik sağlayan destek malzemeleri, elektronların ve reaksiyona giren maddelerin etkin bir şekilde transferini kolaylaştırarak, katalizörlerin performansını optimize etmektedir. Ayrıca yüksek gözeneklilik reaksiyona giren maddelerin ve ürünlerin katalizör yüzeyine erişimini iyileştirir, bu da kütle transferi süreçlerini hızlandırmaktadır. Destek malzemelerinin kimyasal kararlılığı ve korozyon direnci, yakıt hücrelerinin zorlu çalışma koşullarında uzun ömürlü olmasını ve güvenilir performans sergilemesini sağlamaktadır. Bu özellikler, yakıt hücrelerinin enerji verimliliğini artırırken, maliyetleri düşürmeye de yardımcı olmaktadır. İyi bir destek malzemesinin sahip olması gereken özellikler yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek porozite, asidik/alkali ortamda yüksek korozyon direnci, elektrokimyasal kararlılık, bulunabilirlik ve maliyettir. Sonuç olarak, uygun destek malzemelerinin seçilmesi, yakıt hücresi teknolojilerinin gelişiminde ve ticari uygulamalarındaki başarısında hayati bir rol oynamaktadır.

Katalizör destek malzemeleri fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli türlerde sınıflandırılabilir. Her bir türün kendine özgü avantajları, kullanım alanları ve performans kriterleri bulunmaktadır. Karbon esaslı destek malzemeleri, yüksek yüzey alanları ve iyi elektriksel iletkenlikleri sayesinde yaygın olarak tercih edilirken Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 gibi metal oksit ve seramikler yüksek sıcaklık dayanıklılığı ve kimyasal kararlılık sunmaktadır. Polimer destek malzemeleri ise iletkenlik ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikleriyle öne çıkmaktadır. Destek malzemelerinin seçimi, katalizörün etkinliğini ve verimliliğini doğrudan etkilediği için, katalitik uygulamalarda bu malzemelerin doğru bir şekilde belirlenmesi ve optimize edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Karbon esaslı destek malzemeleri, modern katalizör sistemlerinde geniş bir kullanım alanına sahip olup, özellikle yüksek performans ve ekonomik avantajlar sunmaktadır. Karbon malzemeler özellikle yüksek yüzey alanına sahip olmaları, yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal kararlılıkları sayesinde, katalizörlerin etkinliğini artırmak ve maliyetleri düşürmek için ideal bir seçimdir. Aktif karbon, karbon siyahı,

karbon nanotüp, fulleren, grafen, karbon nanofiber, nanoelmas gibi malzemeler en sık kullanılan karbon esaslı destek malzemeleri örneklerindendir (Şekil 2.24).

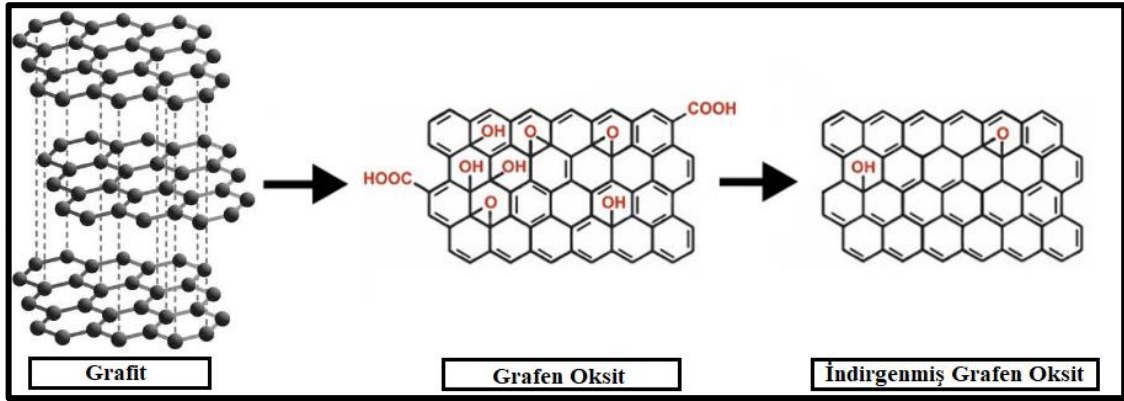


Şekil 2.24. Karbon esaslı katalizör destek malzemesi örnekleri

Grafen esaslı malzemeler, grafenin özelleştirilmiş ve genişletilmiş formları olarak, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında devrim niteliğinde ilerlemeler sağlamaktadır. Grafen, tek tabakalı karbon atomlarının altıgen bir örgü oluşturduğu iki boyutlu bir yapıdır ve olağanüstü fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri ile dikkat çekmektedir. Grafenin keşfi, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında önemli bir dönüm noktasıdır. Bu keşif, 2004 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından gerçekleştirilmiş ve 2010 yılında bu buluşları Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür. Son derece yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olan bu malzeme çok hafif olmasına rağmen, ileri derecede mekanik dayanıklılığa sahiptir. Aynı zamanda yüksek termal iletkenliğe ($3000\text{--}5000 \text{ W/m.K}$) sahip olan grafen; işlemciler, transistörler, bataryalar, süperkapasitörler ve biyosensörler gibi çok sayıda alanda kullanılmaktadır.

Grafen türevleri, grafenin temel yapısal özelliklerini taşıyan ancak belirli kimyasal veya yapısal modifikasyonlarla işlevsellikleri genişletilmiş malzemelerdir. Bu türevler arasında grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafen nanoribonlar (GNR) öne çıkmaktadır. Grafen oksit, grafen yüzeyinin oksijen grupları ile modifiye edilmiş

şekli olup genellikle kimyasal yükseltgenme reaksiyonları ile elde edilmektedir. İndirgenmiş grafen oksit ise bu oksijen gruplarının azaltılması yoluyla elde edilmekte ve bu sayede elektriksel iletkenliği ve mekanik dayanıklılığı artmaktadır. Grafitten indirgenmiş grafen oksit eldesinin şematik gösterimi Şekil 2.25’de verilmiştir. Grafen nanoribonlar, grafenin dar şeritler olarak parçalanmasıyla elde edilmekte ve yüksek çözünürlüklü elektronik cihazlar ve optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır.



Şekil 2.25. Grafitten indirgenmiş grafen oksit eldesinin şematik gösterimi

2.6.5. Katalizör destek malzemelerinin heteroatom katkılanması

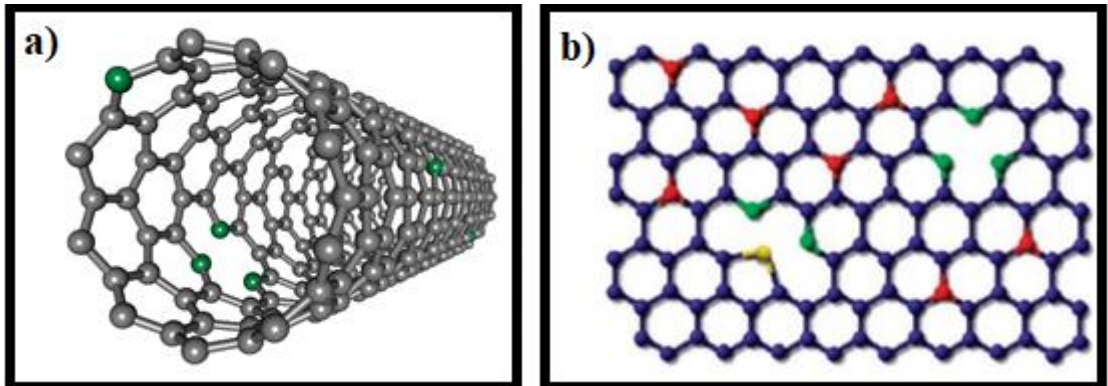
Heteroatom katkılama malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek amacıyla heteroatomların bir malzemenin yapısına entegre edilmesi yöntemidir. Bu yöntem, grafen ve karbon nanotüpler gibi karbon esaslı malzemeler için kullanılmaktadır (Şekil 2.26). Heteroatom katkılama, malzemelerin özelliklerini iyileştirmek veya belirli uygulamalara uygun hale getirmek için gerçekleştirilmektedir. Enerji ile ilgili uygulamalarda en popüler ve yaygın olarak incelenen yöntemlerden biri olan heteroatom katkılama ile malzemelerin elektronik yapısı, küçük miktarda heteroatom katkısı ile kolaylıkla düzenlenebilmektedir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde N, P, S, B, Co, Fe ve Al gibi metal ve ametal elementler etkili katkı maddeleri olarak kanıtlanmıştır.

Grafenin heteroatom katkılanması sonucunda yapısal ve elektronik bozulmalar gerçekleşmektedir. Bu bozulmalar, grafenin termal kararlılığı, Fermi seviyesi, band aralığı, elektronik durumu, spin yoğunluğu, optik özellikler ve manyetik özelliklerinde gerçekleşmektedir. Katkı maddelerinin türüne ve bağlanma konfigürasyonlarına bağlı olarak, yeni özellikler ortaya çıkabilir ve bu da belirli uygulamalar için faydalı olabilmektedir. Grafen için yapılan ilk araştırmalarda en uygun katkı maddelerinin periyodik tablodaki karbonun komşusu olan B, N, Si, P ve S gibi 2p ve 3p elementleri olduğu önerilmiştir.

B ve N, C ile benzer boyutlara ve değerlik elektronlarına sahip olduğu için grafen yapısına daha kolay entegre edilebilmektedir. Grafenin N ile katkılanması sonucunda, daha yüksek elektronegatifliğe sahip olan N'nin varlığıyla birlikte karbon yapıda polarizasyon oluşmakta, bunun sonucunda da grafenin optik, manyetik ve elektronik özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. N katkılanması, grafende n tipi yarı iletken davranışı göstererek, elektronları daha etkin bir şekilde taşımakta ve bu da elektriksel iletkenliği artırmaktadır. Ayrıca N katkılama, grafenin yüzeyindeki aktif merkezlerin oluşumunu teşvik etmekte ve yük taşıma kapasitesi artırarak grafenin yakıt hücresi elektrotları üzerinde alkol yükseltgenme reaksiyonları için daha etkili bir katalizör olarak hizmet etmesini ve enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinde kullanılmasını sağlamaktadır.

Kükürt katkılamada ise karbon malzemelerinin karbon ağını bozularak -C-S-C- şeklinde yeni bağlar oluşmaktadır. Kükürt atomunun elektronegatifliği (2,58), karbon atomunun elektronegatifliğine (2,55) çok yakındır. Bu durum, kükürt atomlarının grafenin sp^2 konjugasyonunu değiştirmesine ve elektron transfer performansını artırmasına olanak tanımaktadır. Kükürt türlerinin entegre edilmesi, karbon düzleminin elektronik yapısını düzenleyerek, katalitik aktivitenin iyileştirilmesine katkıda bulunmaktadır.

Grafen oksit yapısında bulunan bol miktarda oksijen fonksiyonel grupları ve kusurlar, diğer heteroatomların katkılama işlemleri için reaktif bölgeler olarak görev yapmaktadır. GO veya rGO'nun yüksek sıcaklıklarda termal olarak katkılanması sp^2 karbon ağını geri kazanmak ve aynı zamanda uygun öncüllerin varlığında heteroatom katkılanmasını gerçekleştirmek için etkili bir yöntemdir.



Şekil 2.26. Heteroatom katkılanmış tek duvarlı karbon nanotüp (a) ve grafenin (b) şematik gösterimi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. *Deneysel süreçlerde kullanılan kimyasallar*

Kimyasal Adı	Markası	Kimyasal Adı	Markası
Hidroklorik asit (%37,0)	Sigma-Aldrich	Kloroform (%99,8)	LabScan
Sülfürik asit (%98,0)	Sigma-Aldrich	Sodyum bisüfit	ACS Reagent
Sodyum nitrat ($\geq$ %99,0)	Sigma-Aldrich	Etanol ($\geq$ %99,9)	Isolab
Sisteamin (%98,0)	Sigma-Aldrich	Etilen glikol ($\geq$ %99,5)	Carlo-Erba
Etanolamin ($\geq$ %98,0)	Sigma-Aldrich	Üre ($\geq$ %99,0)	Merck
2-Merkaptoetanol ($\geq$ %98,0)	Sigma-Aldrich	Grafite (%98,0)	Riedel de Haen
1-oktantiyol ($\geq$ 98,5%)	Sigma-Aldrich	Potasyum hidroksit ($\geq$ %99,9)	Riedel de Haen
Nafyon (%5,0)	Sigma-Aldrich	Sodyum borhidür ($\geq$ %98,0)	Acros Organics
Tiyoüre ($\geq$ %99,0)	Sigma-Aldrich	Hidrojen peroksit (%30,0)	Tekkim
N, N Dimetilformamit ($\geq$ %99,8)	Sigma-Aldrich	Potasyum permanganat ($\geq$ %99,0)	Tekkim
Altın (III) klorür trihidrat ($\geq$ %99,9)	Sigma-Aldrich	Tetrabütilamonyum bromür ($\geq$ %98,0)	Fluka
Sodyum sitrat dihidrat ($\geq$ %99,0)	Sigma-Aldrich		

3.2. Kullanılan Cihazlar

Tez kapsamında deneysel çalışmalarda ve katalizörlerin yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarında kullanılan cihazlar Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2. *Deneyisel süreçlerde kullanılan cihazlar*

Cihaz Adı	Marka ve Modeli	Kullanım Amacı
Saf Su Cihazı	Sartorius (Arium Comfort I-1-UV-T)	Deneyisel çalışmalarda kullanılan deiyonize suyun eldesinde kullanılmıştır.
Ultrasonik Banyo	Isolab	Elektrot çözeltilerinin homojen hale getirilmesinde kullanılmıştır.
Manyetik Karıştırıcı	Velp Scientifica	Elektrokimyasal hücre içerisindeki çözeltilerin karıştırılmasında kullanılmıştır.
Vorteks	Daigger Vortex Genie 2	Elektrot çözeltilerinin karıştırılması amacıyla kullanılmıştır.
Vakum Etüv	Memmert	Katalizörlerin hidrotermal yöntemle sentezlenmesi ve kurutulması amacıyla kullanılmıştır.
Analitik Terazı	Ohaus	Katı kimyasalların tartım işlemleri için kullanılmıştır.
Tüp Fırın	Nevola Thermnevo	Destek malzemelerinin inert atmosferde katılanması ve katalizörlerin termal yöntemle sentezlenmesinde kullanılmıştır.
pH Metre	Radiometer-IONcheck45	Grafen oksit sentezinde pH değişimini takip etmek için kullanılmıştır.
Potansiyostat-Galvanostat	Autolab PGSTAT 204	Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesinde kullanılmıştır.

Tablo 3.3. *Katalizörlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar*

Cihaz Adı	Marka ve Modeli
X-Işını Diffraktometresi	Rigaku Miniflex 600 Bruker D8 Advance
Raman Spektroskopisi	Renishaw inVia
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss-Ultraplus
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	Hitachi HT7800
Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX)	Hitachi TM3030Plus
Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)	PerkinElmer Spectrum 100
Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	PerkinElmer
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	PHI 5000 VersaProbe
UV-Görünür Bölge Spektroskopisi	SHIMADZU UV-3150
Stereomikroskop	Leica MZ 75
Endüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	Thermo Scientific iCAP RQ

3.3. Katalizör Sentezi

Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde, hücre performansını ve verimliliği artırmak ve kararlı şekilde enerji üretebilmek için uygun katalizör seçimi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla tez çalışmasında katalizör olarak yüksek elektrokatalitik özelliğe sahip altın nanopartiküller seçilmiştir. Altın nanopartiküllerin dağılımını ve etkin yüzey alanını artırmak için yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıma sahip olan rGO destek malzemesi olarak kullanılmıştır. rGO'nun elektronik ve yüzey özelliklerini geliştirmek için ise N, S ve NS heteroatom katkılama gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin sentezinde ise iki farklı yöntem kullanılmış ve katalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki aktiviteleri ve kararlılıkları incelenmiştir.

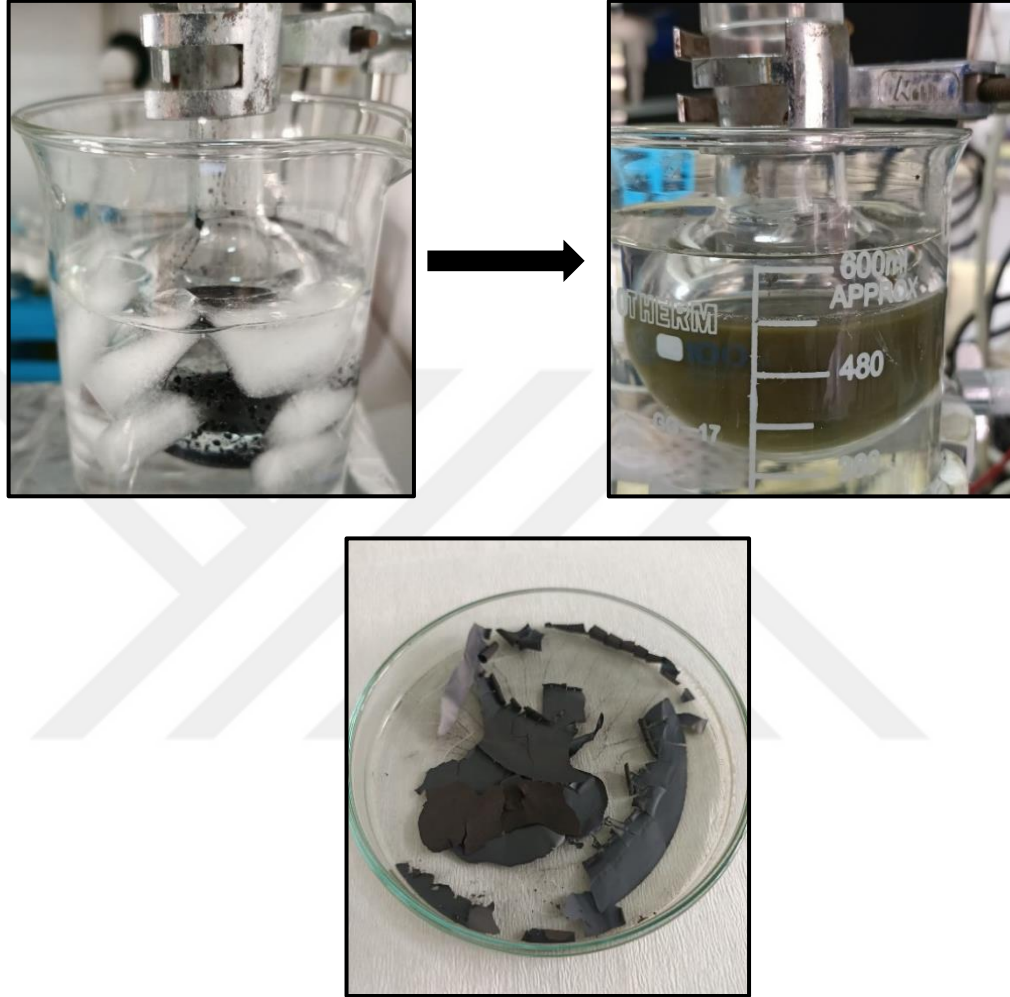
3.3.1. Etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere hidrotermal yöntem ile altın nanopartikül içeren grafen esaslı anot katalizörlerinin hazırlanması

Tez çalışmasının ilk bölümünde hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörlerin sentez basamakları ve etilen glikol yükseltgenmesindeki elektrokimyasal aktivitelerinin incelendiği deneysel koşullar verilmiştir. Katalizörlerin sentezlenmesi basamağına ilk olarak destek malzemesi olarak kullanılan grafen oksit sentezlenmesi ile başlanmış olup, takip eden diğer adımlar sırasıyla açıklanmıştır.

3.3.1.1. Hummer's yöntemiyle grafen oksit sentezlenmesi

Grafen oksit sentezlenmesi için literatürde yer alan Paulchamy B. ve arkadaşlarının kullandıkları yöntem seçilmiştir (Arthi G & BD, 2015). Bu yöntemle göre; 500,0 mg grafit ve 500,0 mg NaNO_3 , 22,5 mL derişik H_2SO_4 içinde buz banyosunda (0-5 °C) 4 saat karıştırılmıştır. Sıcaklık 15 °C'yi geçmeyecek şekilde 3,0 g KMnO_4 yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bu karışım 46,0 mL deiyonize su ile çok yavaş olacak şekilde seyreltilmiş ve 2 saat karıştırılmıştır. Seyreltilen karışım buz banyosundan çıkartılarak 35 °C'de 2 saat karıştırılmış ardından geri soğutucu kullanılarak mantolu ısıtıcı içerisinde 98 °C'de 15 dakika karıştırılmıştır. Süre sonunda 30 °C su banyosuna alınmış 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 25 °C'ye düşürülmüş ve 2 saat daha karıştırılmıştır. Daha sonrasında 10,0 mL %30'luk H_2O_2 ilave edilmiş ve iyice karıştırılmıştır. Sarı-yeşil renkte elde edilen karışım içerisinde 100,0'er mL deiyonize su bulunan iki ayrı 200,0 mL'lik behere paylaştırılmıştır. Beherlerdeki karışım manyetik balık yardımıyla 1 saat karıştırılmış, sonrasında ise 3-4 saat karıştırmadan malzemenin çökmesi beklenmiştir. Çöken kısım santrifüj tüplerine alınarak 3 kez %10,0'luk HCl ile yıkanmıştır. Ardından

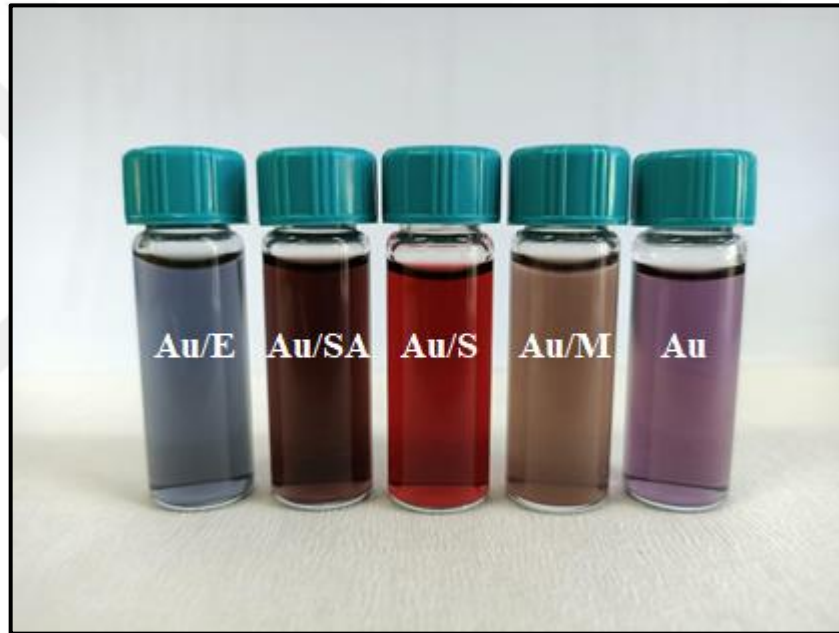
pH ~ 5,0 olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve yıkama sonunda 60 °C 600 mbar'da vakum etüvünde kurutulmuştur. Sentez basamaklarına ait görüntüler Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Grafen oksitin sentez basamakları

Altın nanopartikül içeren grafen temelli nanokatalizörlerin sentezlenmesi iki ana adımdan oluşmaktadır. Bunlar; heteroatom kaynağı ve koruyucu ajan olarak kullanılan etanolamin, sisteamin, 2-merkaptolanol ve sodyum sitrat dihidrat varlığında altın nanopartiküllerin (Au/E, Au/SA, Au/M, Au/S) sentezlenmesi ve bu nanopartiküllerin grafen oksitle hidrotermal indirgeme yöntemiyle birleştirilmesidir. Altın nanopartiküllerin sentezlenmesinde literatürde yer alan Asadzadeh-Firouzabadi A. ve arkadaşlarının kullandıkları yöntem seçilmiştir (Asadzadeh-Firouzabadi & Zare, 2017). Bu yöntemle göre; 200,0 µL 0,213 M koruyucu ajan (etanolamin, sisteamin, 2-merkaptolanol, sodyum sitrat dihidrat) 40,0 mL 1,4 mM AuCl₃.3H₂O çözeltisine ilave

edilmiş ve karanlık bir ortamda 20 dakika karıştırılmıştır. Ardından 10,0 mL 10,0 mM NaBH_4 reaksiyon ortamına damla damla ilave edilerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda 30 dk daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Aynı sentez basamakları herhangi bir koruyucu ajan olmadan da uygulanarak altın nanopartiküller (Au) sentezlenmiş aktivite kıyaslaması için kullanılmıştır. Au nanopartiküller kullanılan koruyucu ajana bağlı olarak farklı renkler oluşturmuştur (Şekil 3.2). Oluşan nanopartiküller kullanılan koruyucu ajanlar olan etanolamin, sisteamin, sodyum sitrat ve 2-merkaptoetanola göre Au/E, Au/SA, Au/S ve Au/M olarak, herhangi bir koruyucu ajan kullanılmadan sentezlenen nanopartiküller ise Au olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.2. Soldan sağa sırasıyla Au/E, Au/SA, Au/S, Au/M ve Au nanopartikülleri

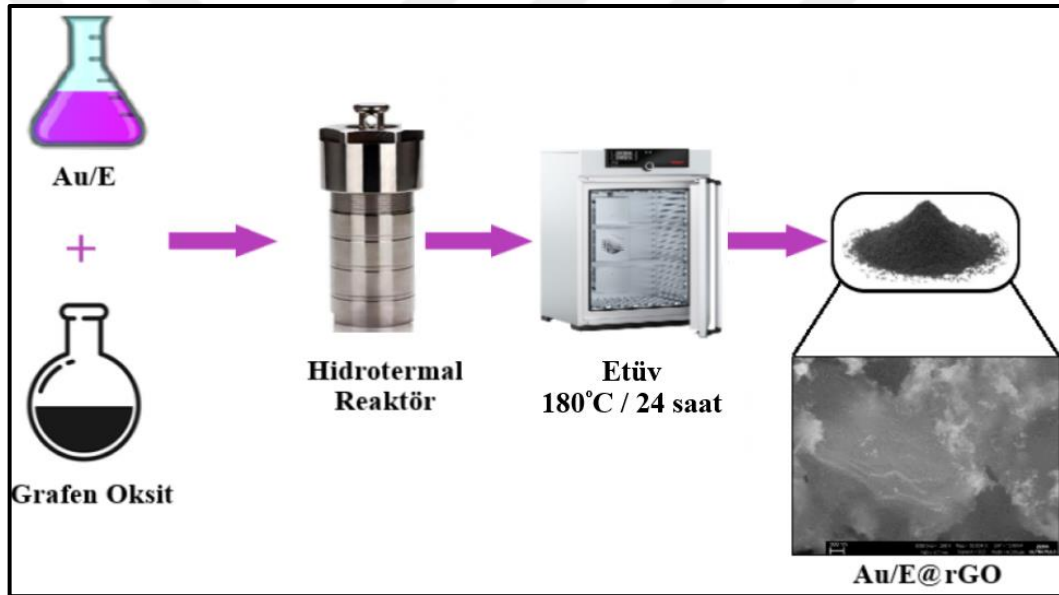
3.3.1.2. Altın nanopartikül içeren grafen esaslı nanokatalizörlerin sentezlenmesi

Altın nanopartikül içeren grafen esaslı nanokatalizörlerin sentezlenmesi için hidrotermal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle göre; hazırlanmış olduğumuz 30,0 mL Au çözeltisi (Au/E, Au/SA, Au/M, Au/S, Au) ve 10,0 mL ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) GO çözeltisi karıştırılmış ve ultrasonik banyoda 1 saat homojen hale gelmesi için tutulmuştur. Ardından bu karışım hidrotermal reaktöre alınarak 180°C 'de 24 saat muamele edilmiştir. Elde edilen nanokatalizörler membran filtreleme sistemine alınmış ve su ile yeteri kadar yıkandıktan sonra vakum etüvünde 60°C 'de 600 mbar'da kurutulmuştur. Elde edilen nanokatalizörler içerdiği koruyucu ajan dikkate alınarak Au/E@rGO, Au/SA@rGO,

Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H olarak adlandırılmıştır. Au/E@rGO nanokatalizörünün hidrotermal yöntemle sentezi şematik olarak Şekil 3.3.'de verilmiştir. Nanokatalizörlerin isimlendirilmesine ait detaylar Tablo 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.4. Kullanılan metal, kararlılaştırma ajanı ve destek malzemesine göre hidrotermal yöntemle sentezlenen katalizörler

Metal	Kararlılaştırma Ajanı	Destek Malzemesi	Katalizör
Au	-	rGO	Au@rGO _H
Au	Etanolamin	rGO	Au/E@rGO
Au	Sisteamin	rGO	Au/SA@rGO
Au	Sodyum Sitrat	rGO	Au/S@rGO
Au	2-Merkaptoetanol	rGO	Au/M@rGO



Şekil 3.3. Au/E@rGO'nun hidrotermal yöntemle sentezinin şematik gösterimi

3.3.2. Etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere termal yöntem ile altın nanopartikül içeren grafen esaslı anot katalizörlerinin hazırlanması

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların ikinci bölümünde termal yöntem kullanılarak N, NS ve S katkılanmış indirgenmiş grafen oksit destekli altın katalizörler sentezlenmiştir. Bu kapsamda öncelikle 1-oktantiyolle kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller sentezlenmiş ve destek malzemesi olarak termal yöntem kullanılarak indirgenmiş ve üre, sodyum bisülfid ve tiyoüre katkılama ajanlarının yardımıyla sırasıyla N, NS ve S katkılanmış indirgenmiş grafen oksit destek malzemeleri hazırlanmıştır. Ayrıca karşılaştırma amacıyla herhangi bir katkılama ajanı kullanılmadan termal

yöntemle indirgenmiş grafen oksit (rGO) hazırlanmıştır. Katkılamada kullanılan elemente bağlı olarak sentezlenen malzemeler NrGO, NSrGO, SrGO ve rGO olarak gösterilmiştir.

3.3.2.1. 1-Oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin sentezlenmesi

1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartikülleri, literatürde yer alan bir yöntem baz alınarak sentezlenmiştir (Brust vd., 1994). Bu yöntem kapsamında; 0,45 mmol HAuCl_4 15,0 mL suda çözülmüş, 2 mmol tetrabütilamonyum bromür ise 40,0 mL kloroformda çözülerek altın klorür çözeltisinin üzerine eklenmiş ve hızlı bir şekilde (700 rpm) 15 dk karıştırılmıştır. Sonrasında bu karışıma 0,45 mmol 1-oktantiyol eklenerek 15 dk daha karıştırılmıştır. Son adımda ise 12,0 mL 5,0 mmol NaBH_4 eklenerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.4) ve 45 dk daha karıştırıldıktan sonra organik faz ayırma hunisi yardımıyla toplanmış ve kloroform 2,0 mL kalana kadar evaporatör kullanılarak buharlaştırılmıştır. Kalan 2,0 mL altın çözeltisine ise 400,0 mL etanol eklenerek -22°C 'de 2 saat bekletilmiştir. Ardından membran süzme düzeneği yardımıyla ayrılan altın partiküller bol miktarda etanolle yıkanmıştır. Son olarak elde edilen altın nanopartiküller 60°C 'de 600 mbar basınçta vakum etüvünde kurutulmuştur.



Şekil 3.4. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin sentez basamakları

3.3.2.2. N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksitlerin sentezlenmesi

Grafen oksit sentezi bir önceki bölümde açıklandığı şekilde Hummer's yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonrasında ise termal yöntem kullanılarak N katkılanmış indirgenmiş grafen oksitin (NrGO) hazırlanması amacıyla öncelikli olarak grafen oksit ve üre kütlece 1:2 oranında karıştırılmıştır. Grafen oksit ve katkılama ajanlarının

karıştırılmış görüntüleri Şekil 3.5’de verilmiştir. Bu karışım havana alınarak iyice öğütülmüş ve homojen bir karışım olması sağlanmıştır. Ardından karışım kroze içerisinde tüp fırına alınarak N_2 ortamında $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ’lik hızla $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar ısıtılmış ve $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 1 saat bekletilmiştir. Aynı işlemler S katkılanmış rGO’nun (SrGO) hazırlanması için sodyum bisülfid ve NS katkılanmış rGO’nun (NSrGO) hazırlanması için tiyoüre kullanılarak tekrarlanmıştır. Herhangi bir katkılama ajanı kullanılmadan hazırlanan indirgenmiş grafen oksit (rGO) için ise aynı ısıl işlem uygulanmıştır. N katkılama oranının etkisini araştırmak için deneyler, 2:1, 1:1, 1:1.5, 1:2 ve 1:3 grafen oksit:üre oranları içeren karışımlarla tekrarlanmıştır. Hazırlanan nanokatalizörlerdeki grafen oksit ve ürenin kütle oranı, $NrGO_{x:y}$ olarak belirtilmiştir. ($x:y$ = grafen oksit:üre)



Şekil 3.5. Termal işlem öncesi N, NS ve S katkılama ajanları ile karıştırılmış grafen oksit görüntüleri

3.3.2.3. N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksitlerin 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller ile modifikasyonu

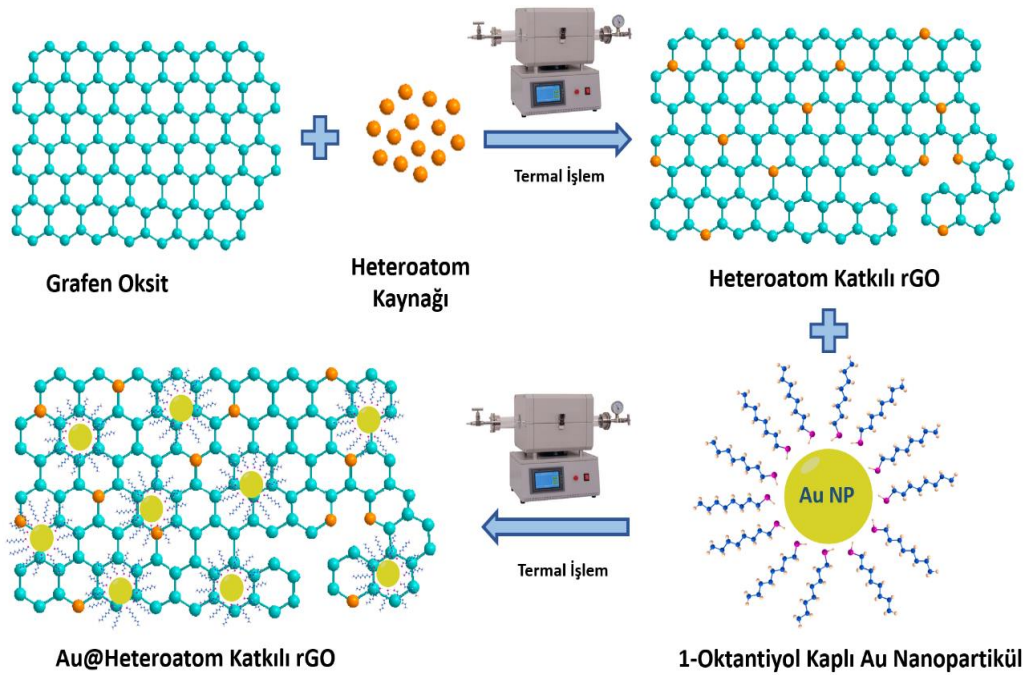
Altın partiküller (Au NP) ile destek malzemesi olan indirgenmiş grafen oksit ve katkılı indirgenmiş grafen oksitlerin modifikasyonunda aşağıdaki basamaklar takip edilmiştir. 5,0 mg Au NP 5,0 mL kloroform içerisinde, 5,0 mg destek malzemesi (DM) ise 5,0 mL dimetilformamit (Au NP:DM oranı 1:1) içerisinde sonikatörde 1 saat tutularak dağıtılmıştır. Ardından bu iki dispersiyon birleştirilerek sonikatörde 1 saat daha tutulmuştur. Sonrasında çözücüler hava yardımıyla 1,0 mL kalana kadar buharlaştırılmış ve kalan 1,0 mL karışım kroze alınarak kalan çözücü tamamen uzaklaştırılmıştır. Kroze tüp fırına alınarak N_2 ortamında $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısınma hızıyla ısıtılmış ve $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 1 saat tutulmuştur. Elde edilen katalizör etanolle 3 kez yıkandıktan sonra $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de vakum etüvünde (600 mbar) kurutulmuştur. Deneyler, Au NP:DM oranları 2:1 ve 1:2 olacak şekilde farklı miktarlarda Au nanopartikülleri ve $NrGO$ kullanılarak

tekrarlanmıştır. Nanokatalizörlerin isimlendirilmesine ait detaylar Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Kullanılan metal, kararlılaştırma ajanı, destek malzemesi, katkılama ajanı ve katkılama oranına göre termal yöntemle sentezlenen katalizörler

Metal	Kararlılaştırma Ajanı	Destek Malzemesi	Katkılama Ajanı	Katkılama Oranı	Katalizör
Au	1-oktantiyol	rGO	-	-	Au@rGO _T
Au	1-oktantiyol	rGO	Üre	1:2	Au/@NrGO _(1:2)
Au	1-oktantiyol	rGO	Tiyoüre	1:2	Au@NSrGO _(1:2)
Au	1-oktantiyol	rGO	Sodyum Bisülfid	1:2	Au@SrGO _(1:2)

Heteroatom katkılanmış rGO destekli altın nanokatalizörlerinin sentez basamakları şematik olarak Şekil 3.6’da gösterilmiştir.

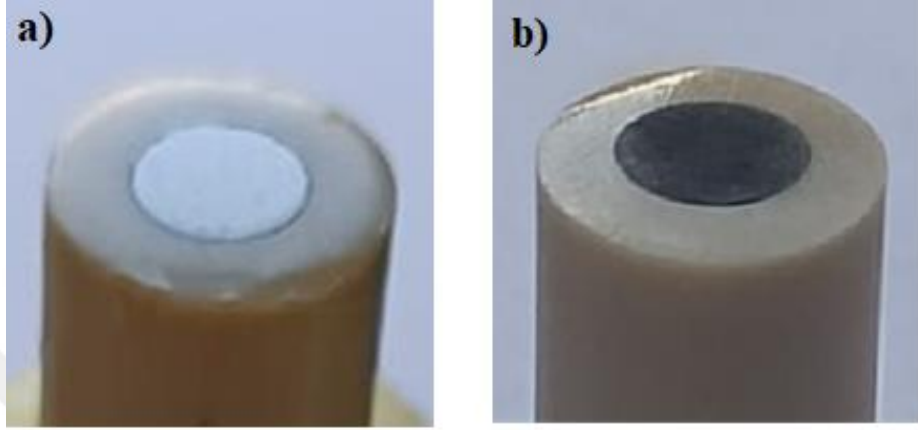


Şekil 3.6. Heteroatom katkılı-rGO destekli altın nanokatalizörlerin sentez basamaklarının şematik gösterimi

3.3.3. Çalışma elektrotlarının hazırlanması

Deneysel çalışmaya çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon elektrodun (3,0 mm) sırasıyla 0,30 mikron ve 0,05 mikron alümina tozları kullanılarak temizlenmesiyle başlanmış ve elektrotların yüzeyi iyice parlatılmıştır. Elektrot yüzeyinde kalıntı kalmaması için her alümina ile temizleme adımından sonra elektrotlar 1 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elektrot yüzeyine damlatılacak katalizör karışımının

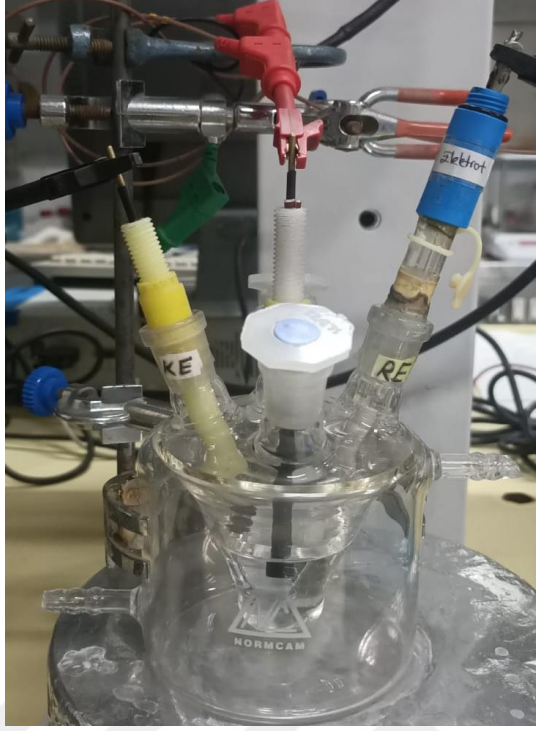
hazırlanması için 3,0 mg katalizör tartılarak 800,0 μL deiyonize su, 10,0 μL %5,0 Nafyon ve 190,0 μL N, N-dimetilformamit karışımına ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir. Son olarak, 6,0 μL katalizör dispersiyonu camı karbon elektrot üzerine damlatılmış ve 60 °C'de etüvde kurutulmuştur. Elektrotlara ait katalizör damlatma öncesi ve sonrasına ait görüntüler Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Katalizör damlatma öncesi (a) ve sonrası (b) camı karbon elektrot yüzey görüntüleri

3.3.4. Etilen glikol aktivitesinin ölçümü

Sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenmesindeki etkinlikleri döngüsel voltametri kullanılarak test edilmiştir. Döngüsel voltametri ölçümlerinde karşıt elektrot olarak platin tel, çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak ise hidrotermal yöntemin kullanıldığı çalışmalarda Ag/AgCl, termal yöntemin kullanıldığı çalışmalarda ise Hg/HgO kullanılmıştır. Voltametrik ölçümlerde kullanılan hücre ve elektrotlar Şekil 3.8’de verilmiştir. Etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki etkinliğini incelemek için, ilk olarak, 0,5 M KOH çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında -0,4 V ile +0,6 V potansiyel aralığında modifiye elektrotların döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu çözeltiye 0,5 M etilen glikol eklenmiş ve -0,4 V ile +0,7 V potansiyel aralığında ölçümler tekrarlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan çözelti 10 dakika N_2 gazı ile muamele edilmiş ve çözeltideki O_2 uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3.8. *Voltametrik ölçümler için kullanılan üç elektrotlu sistem*

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere indirgenmiş grafen oksit destekli Au nanokatalizörler hidrotermal ve termal yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları ve yapısal karakterizasyonları farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar sentez yöntemlerine göre iki ana başlık altında tartışılmıştır.

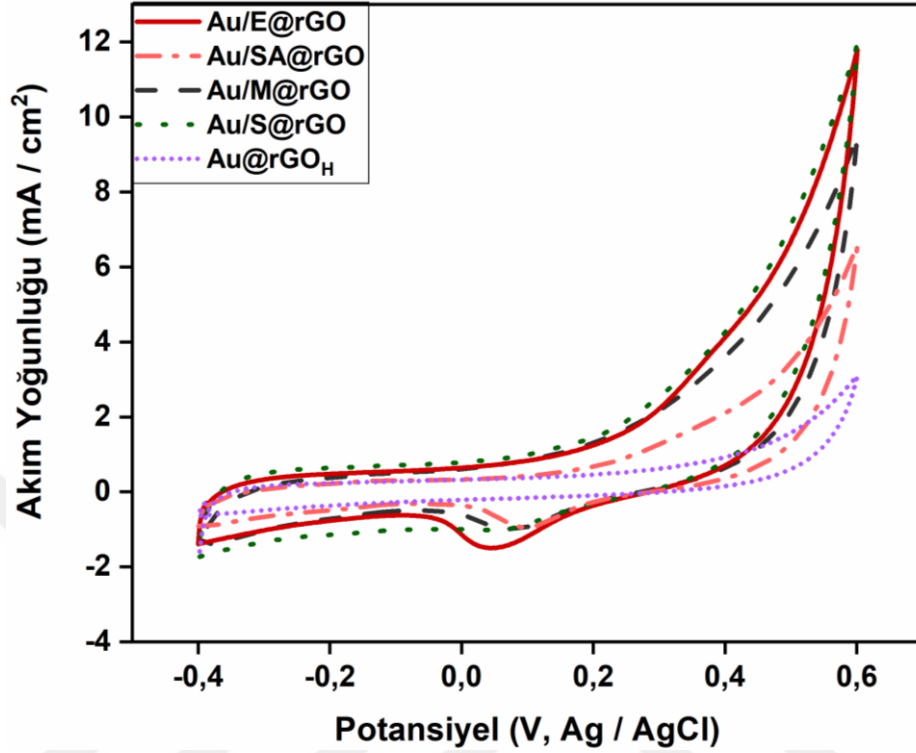
4.1.Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin etkinlikleri etilen glikolün yükseltgenmesi sırasında elde edilen akım yoğunlukları ölçülerek değerlendirilmektedir. Kararlılık testleri için ise kronoamperometri ve 500 tarama döngüsel voltametri ölçümleri kullanılmaktadır. Bu kapsamda tez çalışmasının birinci kısmında nanokatalizörlerin performanslarını değerlendirmek için gerçekleştirilen döngüsel voltametri ölçüm sonuçları, ölçüm parametrelerinin etkileri ve kararlılık testlerinin sonuçları sırasıyla tartışılmıştır.

4.1.1. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki performanslarının incelenmesi

Nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki aktivitelerini değerlendirmek için etilen glikol yokluğunda ve varlığında döngüsel voltametri ölçümleri alınmıştır. N₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH içeren elektrokimyasal hücrede -0,4 V ve +0,6 V aralığında 50 mV/s tarama hızıyla döngüsel voltametri ölçümü alınmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Au/E@rGO nanokatalizörünün döngüsel voltamogramı incelendiğinde +0,390 V'de geniş bir yükseltgenme piki ve +0,046 V'de belirgin bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla altın nanopartiküllerinin oksitlerine yükseltgenmesi ve oluşan altın oksitlerin metalik altına tekrar indirgenmesine karşılık gelmektedir (Yongprapat vd., 2013). Au/SA@rGO, Au/S@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörlerinin döngüsel voltamogramlarında da aynı piklerin olduğu ancak piklerin tepe potansiyellerinin farklı değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum destek malzemesinin katkılama sonucunda yapısal olarak değişimi neticesinde Au nanopartiküllerinin yükseltgenme ve indirgenme davranışı

üzerindeki etkisini göstermektedir. Ölçümlerde Au@rGO_H kullanıldığında ise belirgin bir yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmemiştir.



Şekil 4.1. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

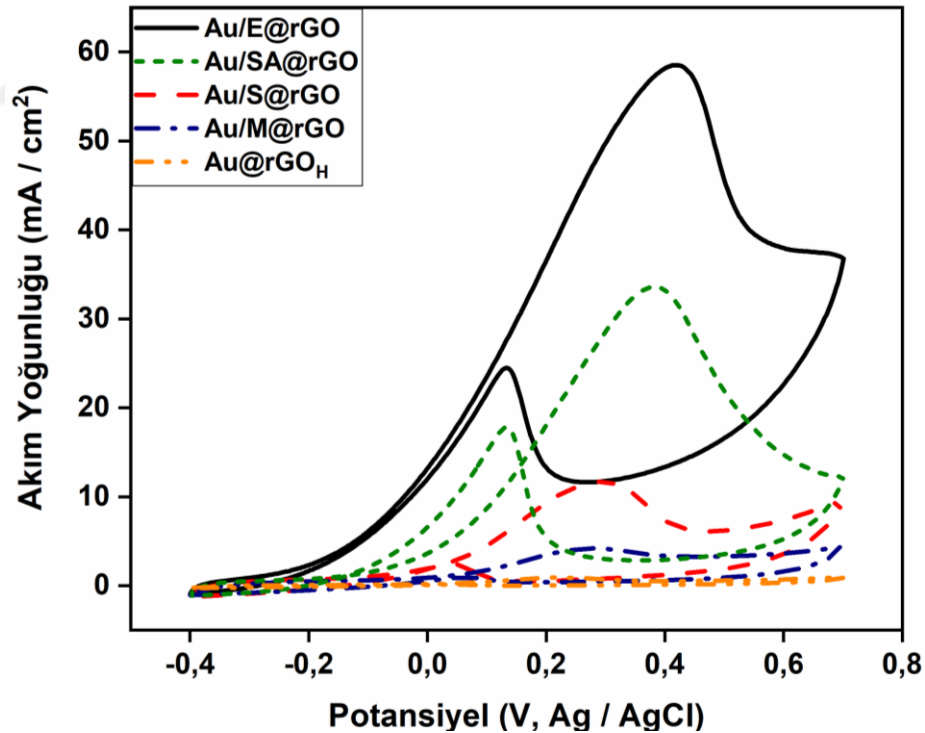
Nanokatalizörlerin sahip oldukları elektrokimyasal yüzey alanları (ECSA) ile reaksiyon hızları ve yükseltgenme verimlilikleri orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle 0,5 M KOH içerisinde alınan döngüsel voltamogramlardaki indirgenme pik alanları kullanılarak elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmıştır. Hesaplama için Eşitlik 4.1’de yer alan formül kullanılmıştır.

$$ECSA = \frac{Q}{m \times C} \quad (4.1)$$

Formülde yer alan Q, oluşan altın oksitlere ait indirgenme pikinin integrali alınarak elde edilen (mC) yükleri ifade ederken; m elektrot yüzeyindeki Au miktarını (mg) göstermektedir. C ise, Au tek katmanının indirgenmesi için gerekli yükü (0,39 mC/cm²) gösteren orantı sabitidir (Trasatti vd., 1992). Formüle göre yapılan hesaplamalar sonucunda Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO ve Au/S@rGO nanokatalizörleri için ECSA değerleri sırasıyla 99,13 cm²/mg, 35,74 cm²/mg, 30,93 cm²/mg ve 7,58 cm²/mg olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görülebileceği gibi Au/E@rGO

nanokatalizörünün elektrokimyasal yüzey alanı Au/SA@rGO, Au/M@rGO ve Au/S@rGO nanokatalizörlerinden sırasıyla yaklaşık 2,77, 3,20 ve 13,08 kat daha yüksektir. Au@rGO_H nanokatalizöründe belirgin bir indirgenme piki gözlenmediği için ECSA değeri hesaplanamamıştır.

Deneyler 0,5 M EG varlığında tekrarlandığında Au/E@rGO nanokatalizörü için ileri yönlü taramada +0,413 V'de EG'nin yükseltgenmesine karşılık gelen bir yükseltgenme piki gözlenmiştir (Şekil 4.2). Geri yönlü taramada ise ileri yönlü tarama sırasında oluşan ara ürünlerin yükseltgenmesine ait +0,132 V'de ilave bir yükseltgenme piki gözlemlenmiştir. Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerine ait döngüsel voltamogramlarda da farklı potansiyel değerlerinde aynı pikler gözlemlenmiştir. Alkol yakıt hücrelerinde elde edilen akım yoğunluğu, katalizörün aktivitesinin bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin akım yoğunlukları sırasıyla 58,50 mA/cm², 33,60 mA/cm², 11,75 mA/cm², 4,20 mA/cm² ve 0,90 mA/cm² olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doymuşturulmuş 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

Nanokatalizörlerin akım yoğunluğu değerleri arasında belirgin farklar olsa da asıl dikkat çeken nokta kararlılaştırma ajanları ile sentezlenen nanokatalizörlerden elde edilen

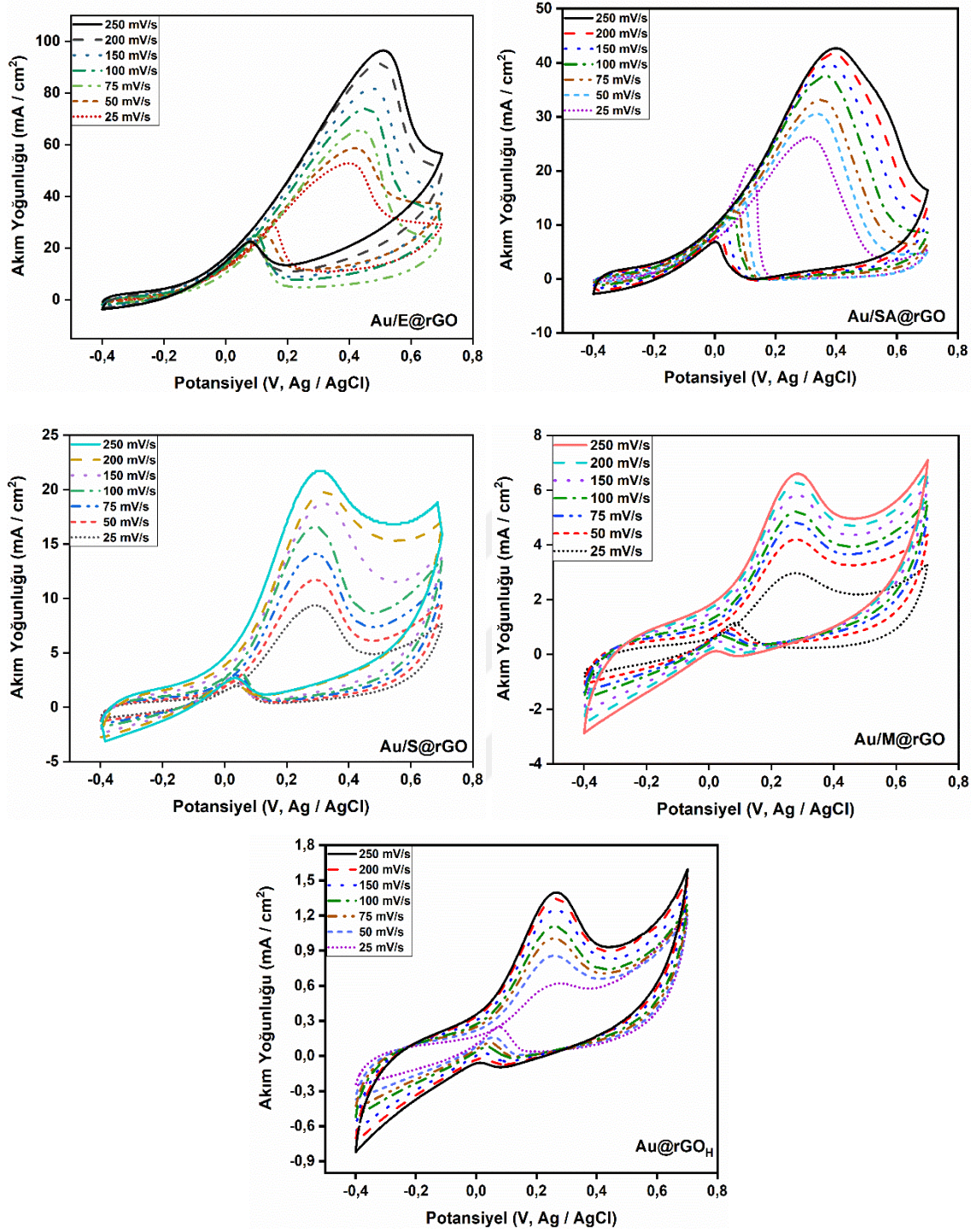
akım yoğunluklarının Au@rGO_H'ya oranla çok yüksek olmasıdır. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörleri ile elde edilen akım yoğunlukları Au@rGO_H'ya oranla sırasıyla 65,0-37,3-13,0 ve 4,7 kat daha yüksektir. Bu durum, kararlılaştırma ajanlarının nanokatalizörlerin performansı üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Sentez işlemi esnasında bu ajanların kullanılması Au nanopartiküllerinin partikül boyutunu azaltarak akım yoğunluk değerlerini artırmıştır. Au/E@rGO (10,55 nm), Au/SA@rGO (10,36 nm), Au/S@rGO (3,36 nm) ve Au/M@rGO'nun (5,82 nm) partikül boyutları, Au@rGO_H'nün (54,80 nm) partikül boyutundan belirgin bir şekilde küçüktür. Partikül boyutundaki azalma, elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısını artırarak elektrokimyasal yanıtların iyileşmesini sağlamaktadır (Sharifi vd., 2012; Tian vd., 2014). Ancak Au/S@rGO'nun partikül boyutu Au/E@rGO'dan yaklaşık 3 kat daha küçükken, Au/E@rGO ile elde edilen akım yoğunluğu Au/S@rGO'dan yaklaşık 5 kat daha yüksektir. Bu sonuçlar, elektrotların aktivitesinin yalnızca partikül boyutuna bağlı olmadığını, aynı zamanda destek malzemenin kimyasal yapısına da bağlı olduğunu göstermektedir. rGO'nun N, NS ve S katkılanması sonucunda rGO'nun yapısal özellikleri değişmekte ve daha iyi elektrokatalitik performans sergilemelerini sağlamıştır (Sarapuu vd., 2018; Wei vd., 2014). Burada dikkat çeken bir diğer nokta etanolamin, sisteamin ve 2-merkaptetanölün kimyasal yapıları arasında küçük farklar olsa da Au/E@rGO'nun akım yoğunluğunun Au/SA@rGO ve Au/M@rGO'dan sırasıyla yaklaşık 2 ve 14 kat daha yüksek olmasıdır. Bu durum sisteamin ve 2-merkaptetanölün yapısında bulunan kükürdün altın yüzeyiyle güçlü kükürt-altın etkileşimine girmesi sonucunda katalizörün etkin yüzey alanının azalması ve bunun sonucunda da elektrot yüzeyindeki EG yükseltgenmesinde azalmaya neden olmasıyla açıklanabilir. Bir diğer neden ise etanolamin varlığında elektrot yüzeyinde EG yükseltgenmesini destekleyen etanolamin ve EG arasındaki moleküller arası etkileşim olabilir.

Nanokatalizörlerin EG yükseltgenmesindeki aktivitelerini değerlendirmek için literatürde daha önce yayınlanmış Au içeren katalizörlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4.1). Görüldüğü gibi Au/E@rGO ve Au/SA@rGO ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri, literatürdeki çoğu çalışmadan çok daha yüksektir.

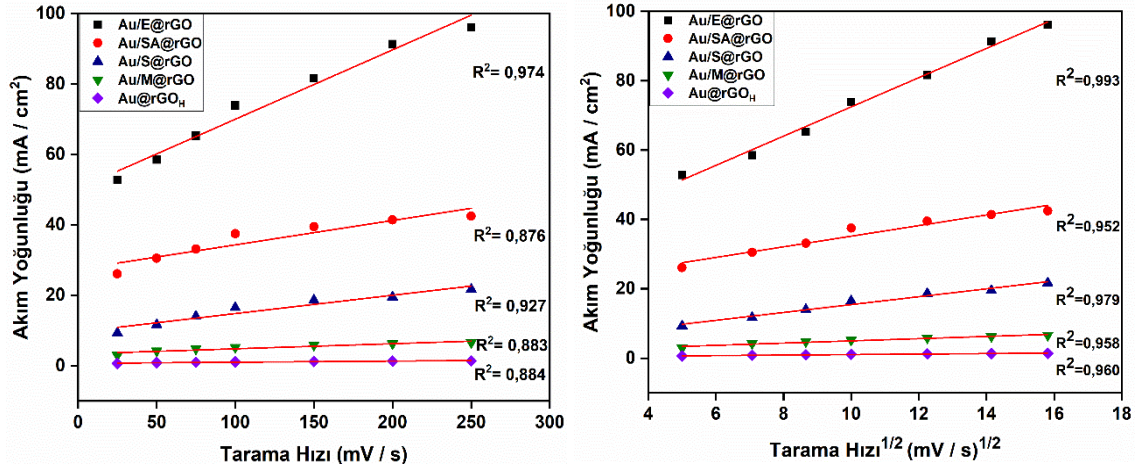
Tablo 4.1. Hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar ve literatürde yer alan farklı elektrotlar yüzeyinde EG'nin yükseltgenmesi esnasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

Elektrot	Ölçüm Çözeltisi	j , mA/cm ²	Referans
Au/E@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	58,50	Tez çalışması
Au/SA@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	33,60	Tez çalışması
Au/S@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	11,75	Tez çalışması
Au/M@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	4,20	Tez çalışması
Au@rGO _H	0,5 M KOH + 0,5 M EG	0,90	Tez çalışması
Au/GCE	1,0 M KOH + 1,0 M EG	1,88	(Jin vd., 2016a)
Au-CM/GCE	1,0 M KOH + 1,0 M EG	14,07	(Jin vd., 2016a)
Au/C	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	16,10	(Kepeniene vd., 2020)
AuCeO ₂ /C	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	34,99	(Kepenienė vd., 2020)
Au/Pt/GCE	0,1 M NaOH + 0,3 M EG	5,61	(Al-Akraa vd., 2019)
AuNPs/PG	0,1 M NaOH + 0,6 M EG	25,00	(Etesami & Mohamed, 2012)
Au@rGO	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	16,60	(Prasad Nayak vd., 2023)
Au (%4,8) / Pt / rGO	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	4,40	(Jin vd., 2016b)
Pd (Au/C)	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	39,80	(Maumau vd., 2018)

Etilen glikolün hazırlanan elektrotların yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimesinin değerlendirilmesi için farklı tarama hızlarında döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3). Bu amaçla 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s ve 250 mV/s olmak üzere 7 farklı tarama hızı kullanılmıştır. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin tamamında artan tarama hızıyla birlikte elde edilen akım yoğunluğu değerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca artan tarama hızıyla birlikte elde edilen yükseltgenme piklerinde anodik yönde kayma olduğu gözlemlenmiştir. Tarama hızına ve tarama hızının kareköküne karşılık elde edilen akım yoğunlukları grafiğe geçirildiğinde (Şekil 4.4) tarama hızını kareköküne karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin daha doğrusal olduğu görülmüştür. Bu durum EG yükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.3. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doymuşturilmiş 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama hızlarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri



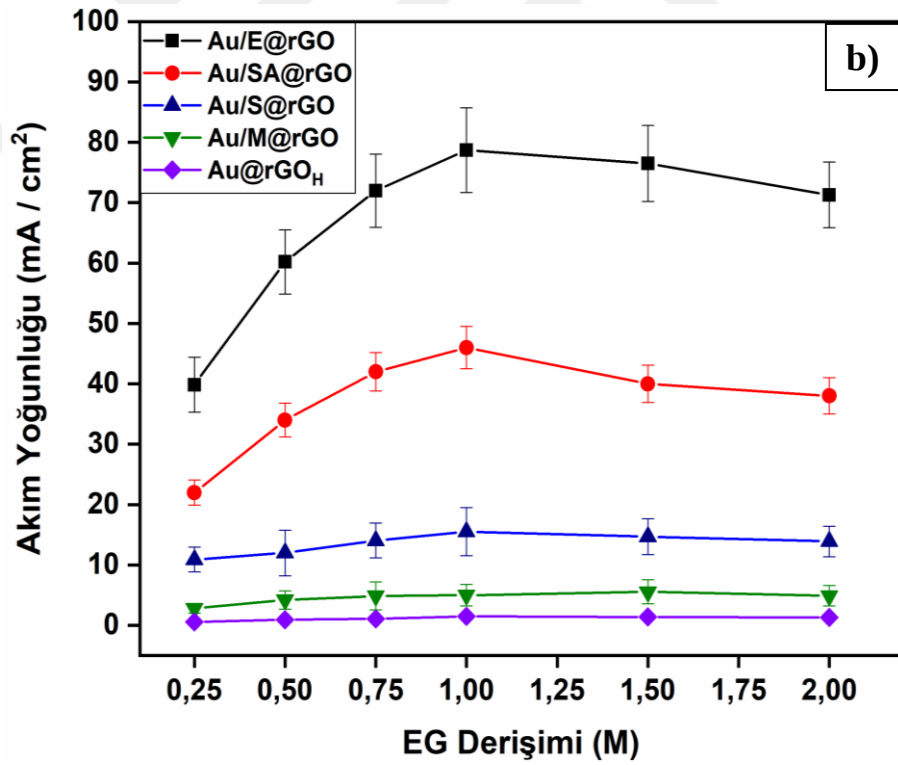
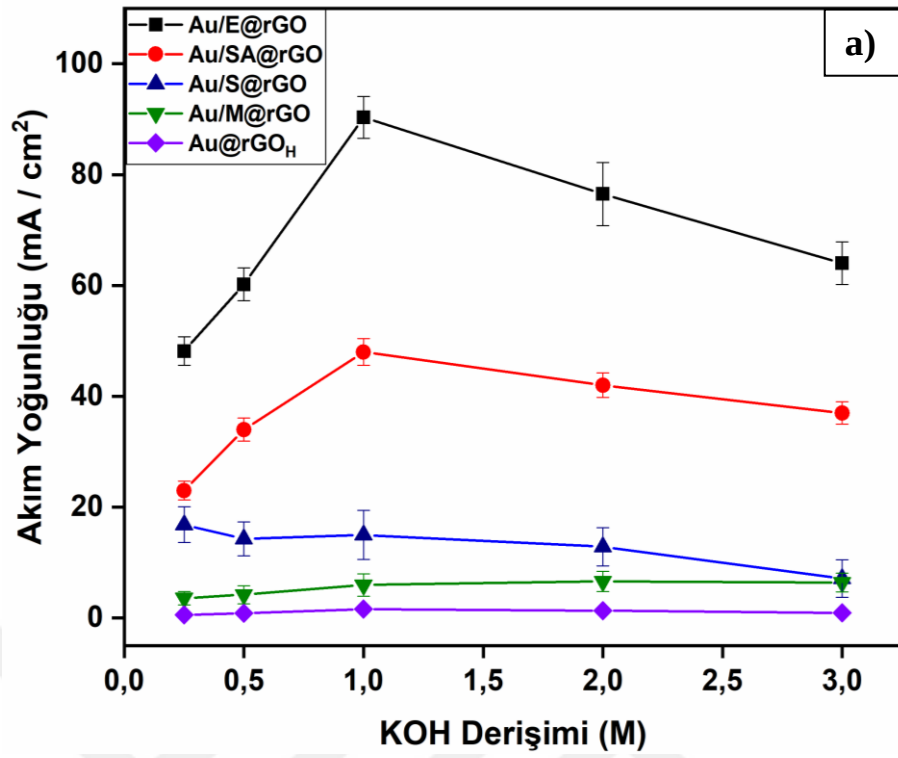
Şekil 4.4. $Au/E@rGO$, $Au/SA@rGO$, $Au/S@rGO$, $Au/M@rGO$ ve $Au@rGO_H$ nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N_2 ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde tarama hızı ve tarama hızının kareköküne karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri

4.1.2. Ölçüm parametrelerinin etkisinin incelenmesi

Etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki en yüksek cevabı elde etmek için nanokatalizörlerin ölçüm parametrelerinde değişiklikler yapılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu amaçla KOH ve EG derişimlerinin etkisi ve ölçüm sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

4.1.2.1. KOH ve EG derişimi etkisi

Potasyum hidroksit derişiminin EG yükseltgenme reaksiyonuna etkisini incelemek için 0,25 M, 0,5 M, 1,0 M, 2,0 M ve 3,0 M olmak üzere farklı derişimlerde KOH çözeltileri hazırlanmış ve etilen glikol derişimi 0,5 M'de sabit tutularak döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm nanokatalizörler için KOH derişimine karşılık elde edilen akım yoğunlukları grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.5a). $Au/E@rGO$, $Au/SA@rGO$ ve $Au/S@rGO$ nanokatalizörlerinde en yüksek akım yoğunluğu 1,0 M KOH varlığında elde edilirken $Au/M@rGO$ ve $Au@rGO_H$ 'da ise en yüksek akım yoğunluğu 2,0 M KOH varlığında elde edilmiştir. Bu derişim değerlerinden sonra elde edilen akım yoğunluklarında kademeli olarak azalma gözlemlenmiştir.

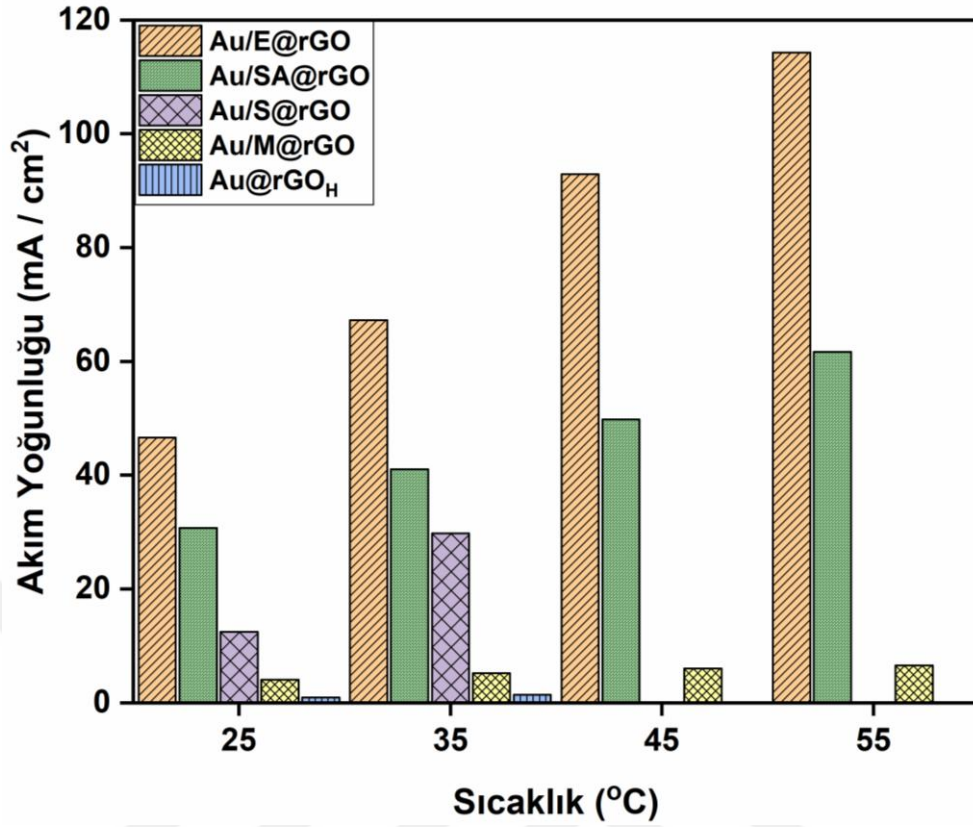


Şekil 4.5. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış farklı derişimlerde KOH çözeltilerinde (a) ve farklı derişimlerde EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde (b) elde edilen akım yoğunluğu değerleri

EG derişiminin etkisini incelemek ve en uygun EG derişimini belirlemek için ise 0,5 M KOH içerisinde ve 0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1,0 M, 1,5 M ve 2,0 M EG olmak üzere 6 farklı derişimde EG varlığında döngüsel voltametri ölçümleri alınmış ve elde edilen akım yoğunluğu değerleri grafiğe geçirilerek kıyaslamaları yapılmıştır (Şekil 4.5b). Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/S@rGO nanokatalizörlerinde en yüksek akım yoğunluğu 1,0 M EG varlığında elde edilirken Au/M@rGO ve Au@rGO_H'da ise en yüksek akım yoğunluğu 1,5 M EG varlığında elde edilmiştir. Bu derişim değerlerinden sonra elde edilen akım yoğunluklarında kademeli olarak azalma gözlemlenmiştir.

4.1.2.2.Ölçüm sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın nanokatalizörlerin EG yükseltgenme performanslarına etkisini incelemek için 0,5 M EG içeren 0,5 M KOH çözeltisinde farklı sıcaklıklarda (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C) döngüsel voltametri ölçümleri alınmıştır (Şekil 4.6). Au/E@rGO ile elde edilen EG'nin yükseltgenmesi ile elde edilen akım yoğunluğu, çözeltinin sıcaklığı 25 °C'den 55 °C'ye çıkarıldığında 46,60 mA/cm²'den 114,30 mA/cm²'ye yükselmiştir. Bu durum, sıcaklığın aktivite üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Sıcaklık artışı EG yükseltgenme reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesini ve akım yoğunluğu değerinin artmasını sağlamıştır. Au/SA@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörleri ile gerçekleştirilen ölçümler sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Au/S@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinde 25 °C ve 35 °C'de gerçekleştirilen ölçümlerde herhangi bir sorun yaşanmazken, 45 °C ve 55 °C'de gerçekleştirilen ölçümlerde katalizör tabakası elektrot yüzeyinden sıyrılmıştır. Bu durum heteroatom katkılı nanokatalizörlerin elektrot yüzeyinde daha kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.6. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doymunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı ölçüm sıcaklığı değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri

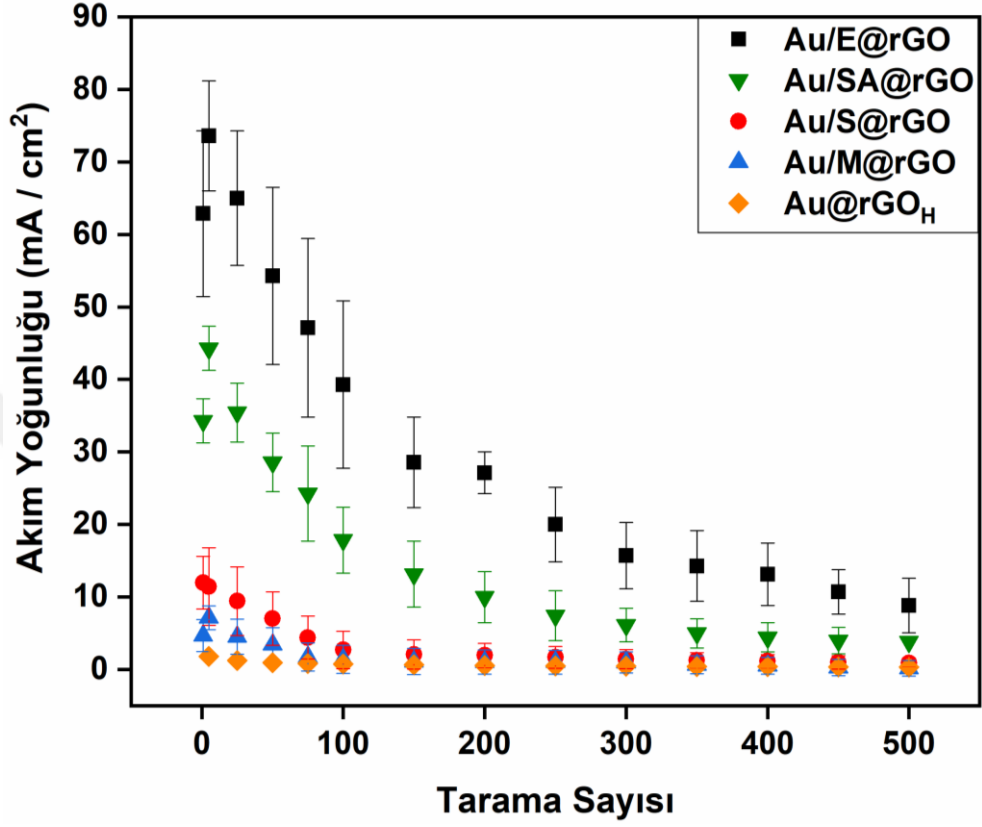
4.1.3. Hidrotermal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki kararlılıklarının incelenmesi

Nanokatalizörlerin kararlılık testleri çoklu taramalı döngüsel voltametri ölçümleri ve konoamperometri analizleriyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

4.1.3.1. Çoklu taramalı döngüsel voltametri sonuçlarının değerlendirilmesi

Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörleri kullanılarak 0,5 M EG içeren N₂ ile doymunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri tekniği kullanılarak 500 kez tarama gerçekleştirilmiş ve tarama sayısına karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7). Grafikten de görülebileceği gibi Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörleri ile gerçekleştirilen ölçümlerde 5. döngüye kadar akım yoğunluğunda artış gerçekleştiği, 5. döngüden sonra ise 500. döngüye kadar akım yoğunluğunda kademeli olarak düşüşün devam ettiği görülmektedir. Au/S@rGO ve

Au@rGO_H nanokatalizörlerinde ise ilk döngüden itibaren akım yoğunluğunda düşüş gözlenmektedir. Bu durum heteroatom katkılı-rGO desteği sayesinde Au nanokatalizörlerinin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir.



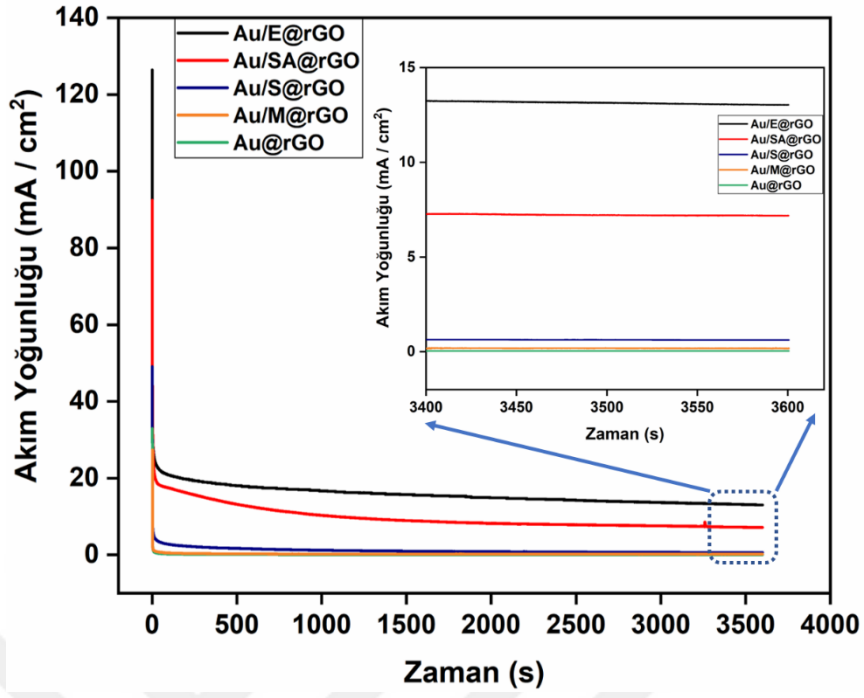
Şekil 4.7. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama sayılarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Au/E@rGO ile elde edilen akım yoğunluğu, 5 taramanın ardından 62,85 mA/cm²'den 73,57 mA/cm²'ye yükselmiş, 500 döngü taramanın ardından ise 8,86 mA/cm²'ye düşmüştür. Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörleri ile başlangıç akım yoğunlukları sırasıyla 34,28 mA/cm², 12,02 mA/cm², 4,71 mA/cm² ve 1,80 mA/cm² olarak ölçülmüştür. 500 döngü tarama sonrasında ise bu değerler sırasıyla 4,01 mA/cm², 0,91 mA/cm², 0,17 mA/cm² ve 0,36 mA/cm² gibi çok küçük değerlere düşmüştür. Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörleri varlığında benzer davranışlar görülmüş olsa da 500 döngü taramanın sonunda en yüksek aktivite Au/E@rGO ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Au/E@rGO'nun etanolamin varlığının elektrotların kararlılıklarını belirgin bir şekilde artırdığını göstermektedir.

I_i/I_g oranı (ileri yönlü taramaya ait akım yoğunluğu / geri yönlü taramaya ait akım yoğunluğu) doğrudan alkol yakıt hücrelerinde katalizörlerin zehirlenmeye karşı toleransını göstermektedir. Bu nedenle Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H'nın I_i/I_g oranları sırasıyla 3,1, 1,9, 2,7, 2,3 ve 2,8 olarak hesaplanmıştır. 500 tarama döngüsel voltametri ölçümü sonunda bu değerler Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H için sırasıyla 2,5, 1,5, 1,7, 2,1 ve 2,2'ye düşmüştür. Au/E@rGO'nun başlangıç ve 500 tarama döngüsel voltametri ölçümü sonunda elde edilen I_i/I_g değerleri diğer nanokatalizörlere göre daha yüksektir, bu da Au/E@rGO'nun ara ürün zehirlenmesine karşı diğer katalizörlere göre daha dirençli olduğunu göstermektedir.

4.1.3.2. Kronoamperometri ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Nanokatalizörlerin kararlılıklarını değerlendirmek için 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisi içerisinde +0,29V sabit potansiyel uygulanarak kronoamperometri ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen kronoamperogramlar Şekil 4.8'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm nanokatalizörler için EG'nin yükseltgenmesi ile elde edilen akım yoğunluğunda ilk 10 sn içerisinde ciddi bir düşüş yaşanmıştır. Bu düşüş EG'nin elektrot yüzeyindeki hızlı reaksiyonundan ve yükseltgenme ara ürünlerinin oluşmasından kaynaklanan ve katalizörün aktif bölgelerinin engellenmesi nedeniyle düşük aktivitelere yol açan alkol yakıt hücreleri için yaygın bir durumdur (Hefnawy vd., 2021; Raseruthe vd., 2021). 10 sn sonrasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerindeki azalma çok yavaşlamış 3600 sn sonuna kadar neredeyse aynı kalmıştır. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H varlığında elde edilen başlangıç akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 126,42 mA/cm², 96,15 mA/cm², 49,07 mA/cm², 27,40 mA/cm² ve 33,05 mA/cm² olarak ölçülmüştür. 3600 sn elektroliz sonunda ise bu değerler Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H için sırasıyla 13,03 mA/cm², 7,18 mA/cm², 0,61 mA/cm², 0,17 mA/cm² ve 0,04 mA/cm² olarak elde edilmiştir. 3600 sn sonunda Au/E@rGO ve Au/SA@rGO ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri Au@rGO_H'ya oranla çok yüksektir. Bu durumun nedeni ise rGO yapısında N ve S heteroatomlarının varlığında ara maddelerin katalizör yüzeyini engellemesine karşı direnç oluşturmalarıdır. Diğer bir neden olarak, etanolamin ve sisteamin varlığında Au nanopartiküllerinin elektrot yüzeyi ile güçlü etkileşimi nedeniyle yüzeyden ayrılmanın önüne geçilmesi verilebilir.



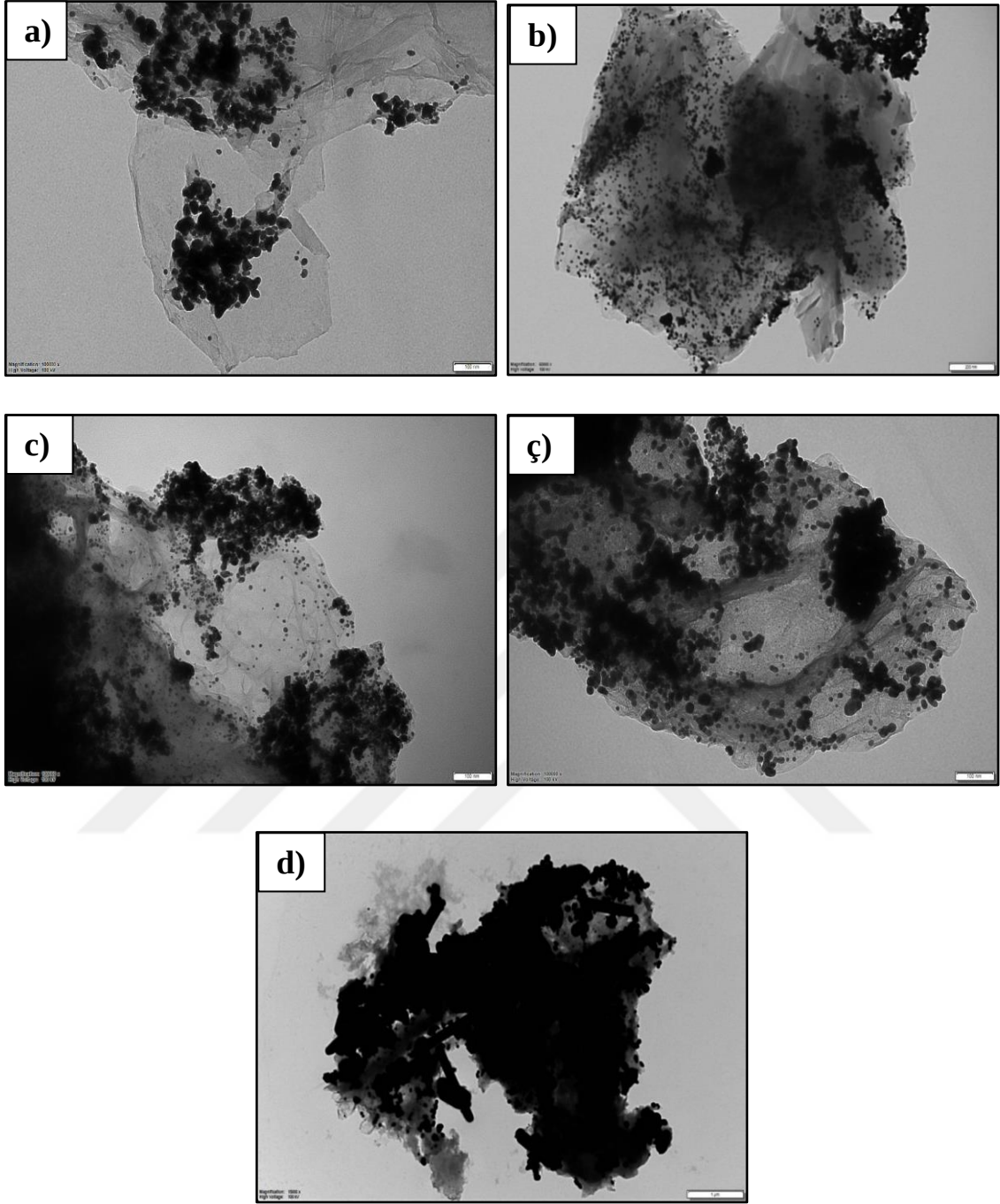
Şekil 4.8. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde +0,29 V sabit potansiyelde kronoamperometri analizi ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri

4.2.Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları

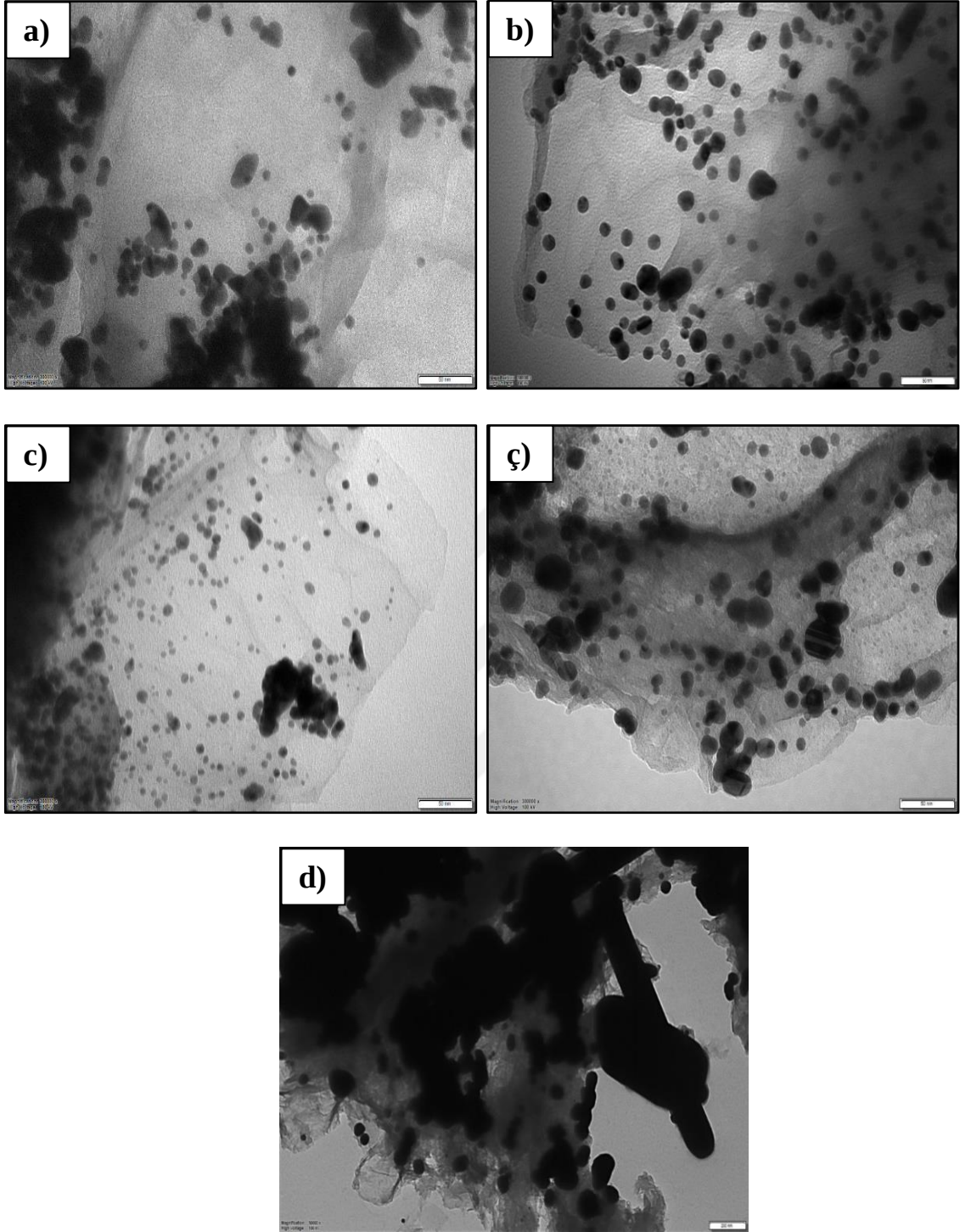
Doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere hidrotermal yöntemle hazırlanan nanokatalizörlerin yapısal karakterizasyonları için geçirimli elektron mikroskop analizi (TEM), taramalı elektron mikroskop analizi (SEM), X-ışını kırınımı analizi (XRD), Raman spektroskopisi analizi, fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi analizi (FTIR), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX), atomik absorpsiyon spektroskopisi analizi (AAS) ve stereomikroskop analizi gerçekleştirilmiş ve aşağıda sırasıyla elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

4.2.1. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizleri

Altın nanopartiküllerin destek malzemesi olan katkılı/katkısız indirgenmiş grafen oksit destek malzemesi üzerindeki dağılımlarını, partikül şekillerini ve boyutlarını incelemek için geçirimli elektron mikroskobu analizi kullanılmıştır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görüldüğü gibi partikül dağılımlarını ve boyutlarını daha net görebilmek için her katalizör için görüntüler iki farklı büyütmede alınmıştır. Görüntülerdeki kıvrımlı ve katmanlı yapılar indirgenmiş grafen oksit tabakalarını gösterirken, siyah küresel yapılar ise altın nanopartikülleri göstermektedir. Tüm nanokatalizörlerde bölgesel olarak altın nanopartiküllerinin aglomere olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun nedeni; hidrotermal indirgeme işlemi veya görüntüler alınmadan önce numune hazırlama esnasında nanokatalizörlerin düzgün şekilde dağıtılamaması olarak tahmin edilmektedir. Aglomerasyon oranları incelendiğinde sıralamanın $Au@rGO_H > Au/S@rGO > Au/M@rGO > Au/E@rGO > Au/SA@rGO$ şeklinde giderek azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun nedeni ise sisteamin, etanolamin, 2-merkaptetanöl ve sitratın kararlılaştırma ajanı olarak performanslarının sonucu ve katkılamanın altın nanopartiküllerin dağılımını artırdığının bir kanıtıdır.



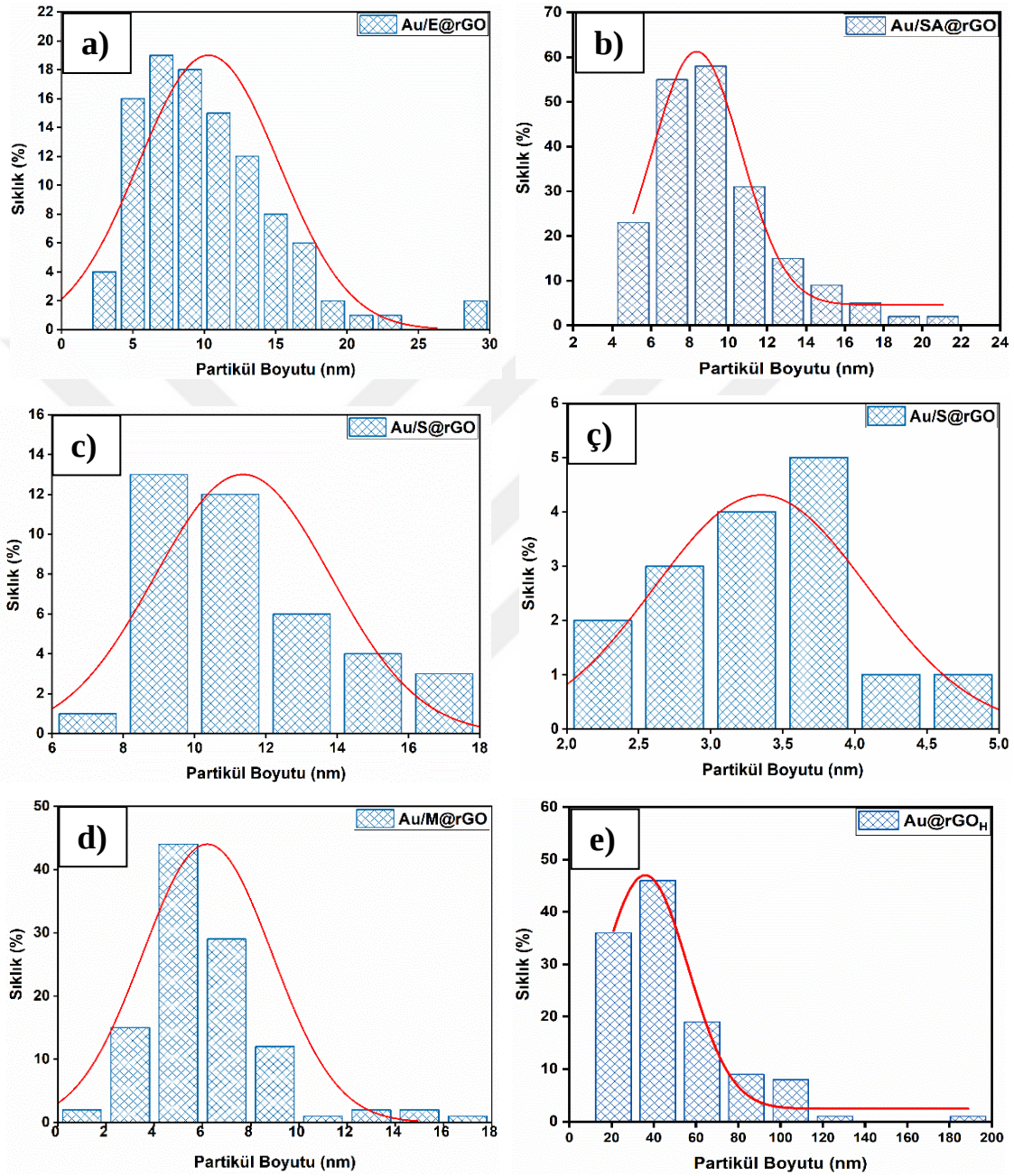
Şekil 4.9. *Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), Au@rGO_H (d) nanokatalizörlerine ait sırasıyla 100.000x, 60.000x, 100.000x, 100.000x, 15.000x büyütmedeki TEM görüntüleri.*



Şekil 4.10. *Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), nanokatalizörlerine ait 300.000x büyütmedeki ve Au@rGO_H (d) nanokatalizörünün 50.000x büyütmedeki TEM görüntüleri.*

Partikül boyutu analizleri sonucunda ise Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinde altın nanopartiküllerinin boyutu sırasıyla 10,55 ($\pm$ 5,10) nm, 10,36 ($\pm$ 3,21) nm, 5,82 ($\pm$ 2,35) nm ve 54,80 ($\pm$ 30,13) nm olarak hesaplanmış ve elde edilen histogramlar Şekil 4.11’ de verilmiştir. TEM görüntülerinde

Au/S@rGO'nun farklı partikül boyutlarına sahip iki ayrı bölgeye sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle, Au/S@rGO için bu iki bölgeye ait iki farklı partikül boyutu değeri $11,35 (\pm 4,60)$ nm ve $3,36 (\pm 1,02)$ nm olarak hesaplanmıştır.



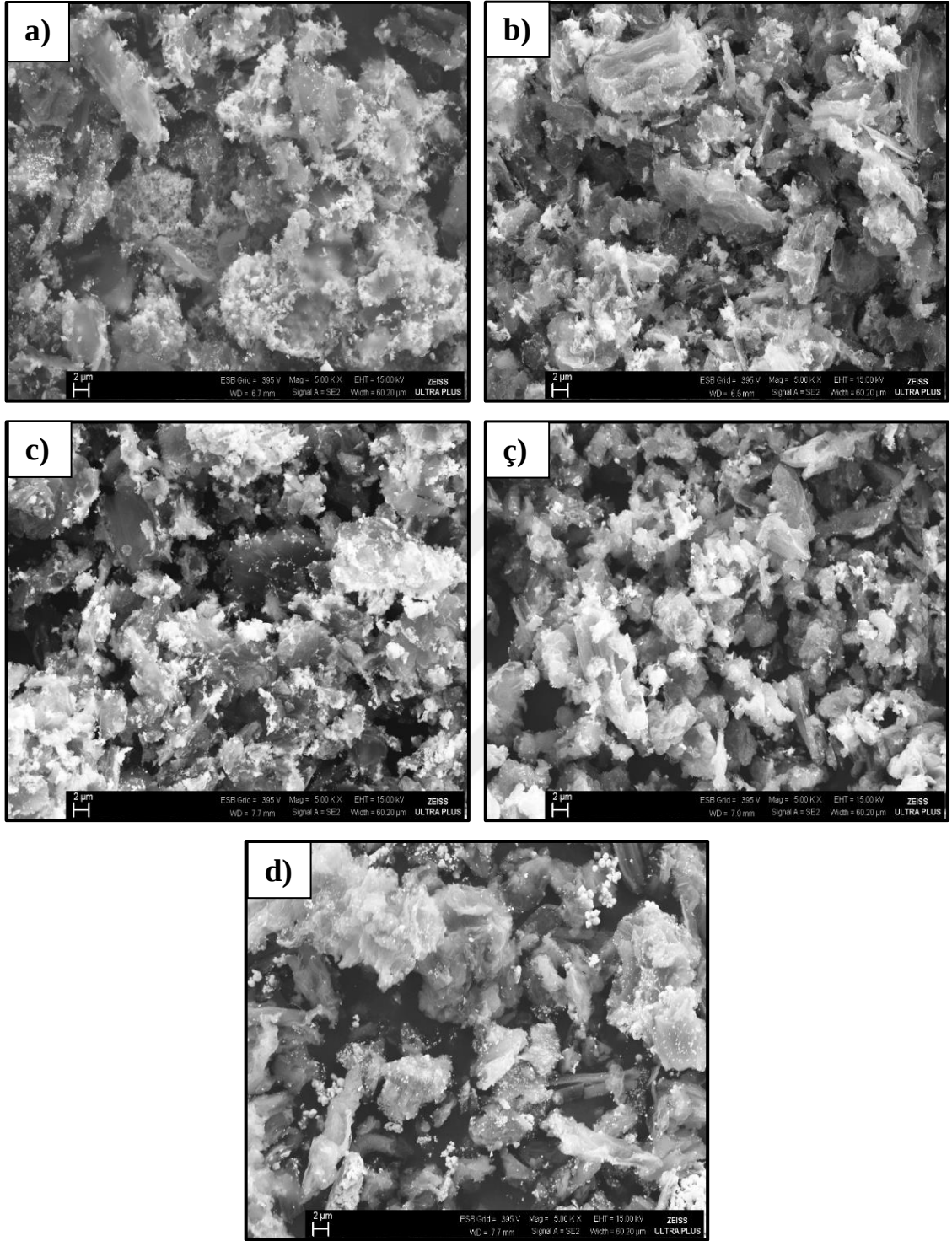
Şekil 4.11. Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/S@rGO (büyük partikül içeren bölge) (c), Au/S@rGO (küçük partikül içeren bölge) (d), Au/M@rGO (e), Au@rGO_H (f) nanokatalizörlerinin TEM görüntülerinden elde edilen partikül boyutu histogramları

Au/M@rGO'nun diğer nanokatalizörlerden daha küçük partikül boyutuna sahip olması 2-merkaptetanoldaki kükürt atomlarının varlığı ile açıklanabilir. Kükürt, elektronlarını Au metalinin boş orbitallerine verir ve böylelikle güçlü bir metal-kükürt

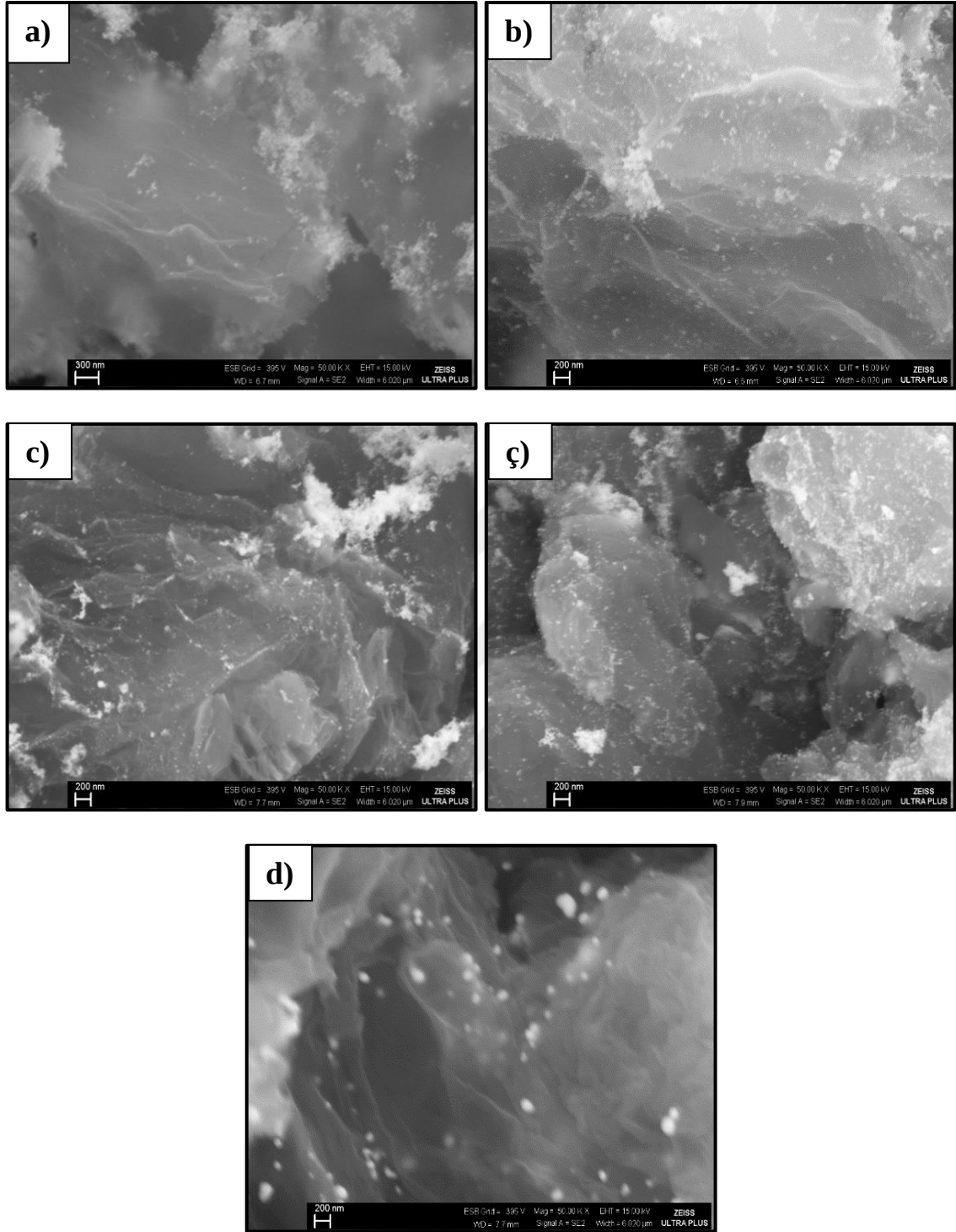
etkileşimi oluşturur. Bu sayede altın nanopartiküller daha düşük oranda aglomere olur ve küçük boyutlarda sentezlenebilmektedir. Dikkat çeken bir diğer özellik ise Au@rGO_H nanokatalizöründeki altın nanopartiküllerin boyutlarının diğer nanokatalizörlere oranla çok daha büyük olmasıdır. Bu durum altın nanopartiküllerinin sentezi esnasında herhangi bir kararlılaştırma maddesinin kullanılmamış olması ve bu nedenle de aglomerasyonun çok yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.2. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri 5.000x (Şekil 4.12) ve 50.000x (Şekil 4.13) olmak üzere iki farklı büyütmede alınmıştır. rGO ve heteroatom katkılı rGO katmanlarının rastgele dağılmış olması tüm nanokatalizörlerde farklı boyut ve dağılımlarda altın nanopartiküllerinin oluşmasına neden olmuştur. rGO tabakalarının kıvrımlı ve katmanlı yapısı Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/M@rGO' nanokatalizörlerinde Au/S@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerine göre daha yüksektir. Bu durumun nedeni hidrotermal yöntemle sentez esnasında Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörlerinde rGO desteğin sırasıyla N, N-S ve S atomlarının katkılanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde yer alan Razmjooei ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada benzer şekilde heteroatom katkılama sonucunda grafenin daha fazla kıvrımlı yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir (Razmjooei vd., 2014). Au nanopartiküllerinin rGO ve heteroatom katkılı rGO katmanları üzerindeki genel olarak homojen dağıldığı ancak bazı bölgelerde aglomerasyonların olduğu da açıkça görülebilmektedir. Alınan SEM görüntülerinin büyütme miktarları dikkate alındığında tüm nanokatalizörler için Au parçacık boyutlarının nm düzeyinde olduğu sonucuna varılabilmektedir. TEM görüntülerine benzer şekilde Au@rGO_H nanokatalizöründe parçacık boyutunun diğer nanokatalizörlere göre çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeni ise altın nanopartiküllerin sentezi esnasında herhangi bir kararlılaştırma ajanının kullanılmamış olmasıdır. Etanolamin, sisteamin, 2-merkaptetanöl ve sitrat gibi kararlılaştırma ajanlarının sentez esnasında kullanılması Au nanopartiküllerinin rGO'ya moleküler etkileşimlerle bağlanmasını artırmakta ve daha büyük parçacık boyutlarına yol açan topaklanmayı önlemek için Au nanopartiküllerini stabilize etmektedir.

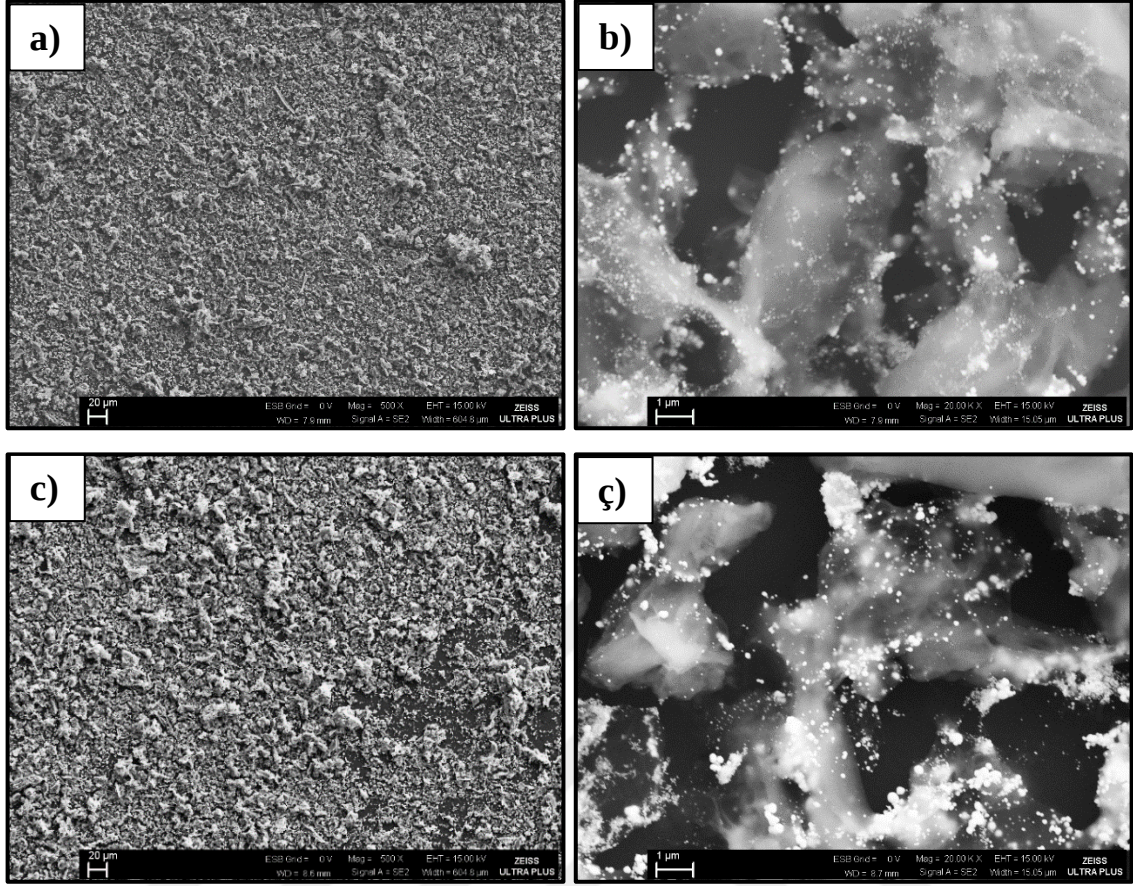


Şekil 4.12. $Au/E@rGO$ (a), $Au/SA@rGO$ (b), $Au/M@rGO$ (c), $Au/S@rGO$ (ç), $Au@rGO_H$ (d) nanokatalizörlerine ait 5.000x büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.13. *Au/E@rGO (a), Au/SA@rGO (b), Au/M@rGO (c), Au/S@rGO (ç), Au@rGO_H (d) nanokatalizörlerine ait 50.000x büyütmedeki SEM görüntüleri*

Etanolaminin elektrot kararlılığına etkisini göstermek için 500 döngü tarama öncesi ve sonrasında elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri alınmış ve elde edilen görüntüler Şekil 4.14’de verilmiştir.



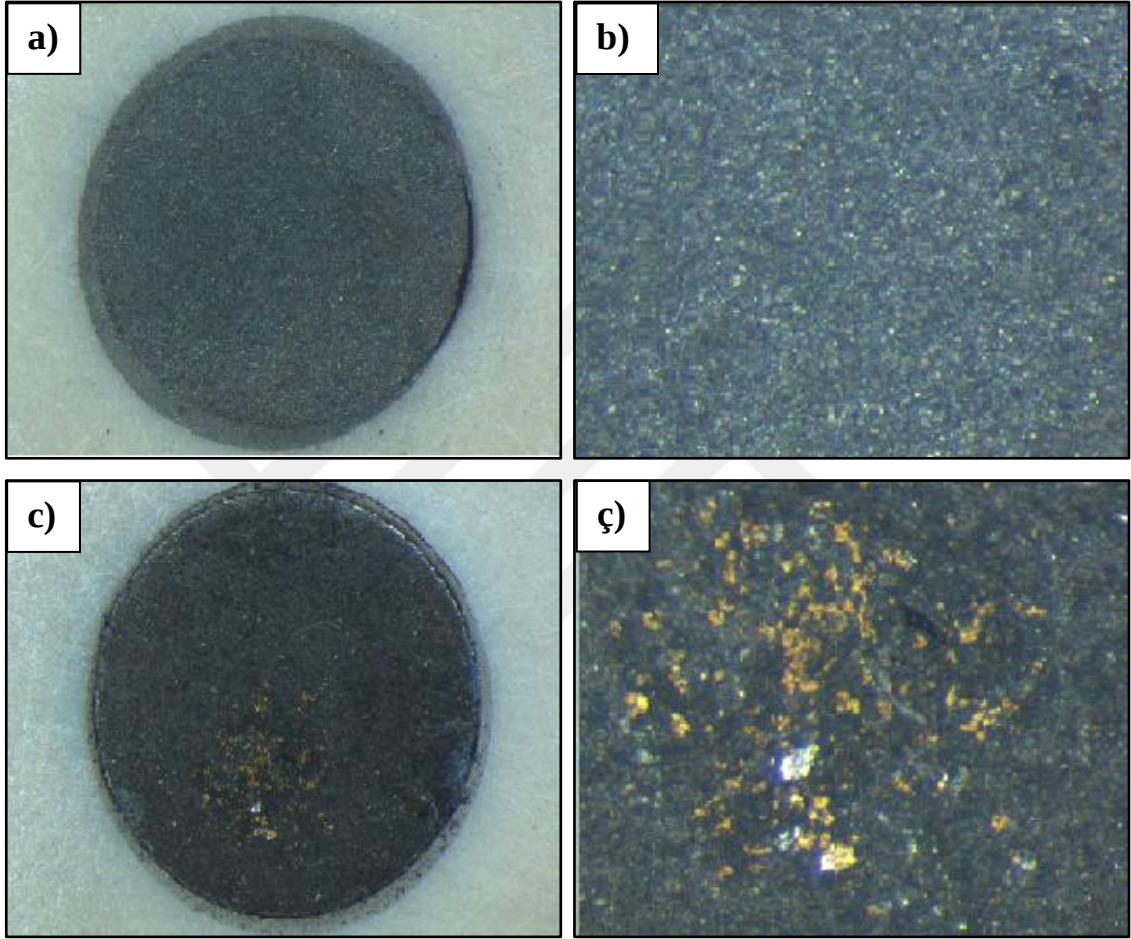
Şekil 4.14. Au/E@rGO nanokatalizörünün 500 tarama döngüsel voltametri ölçümü öncesi 500x (a), 20.000x (b) ve sonrasında 500x (c), 20.000x (ç) büyütmedeki elektrot yüzeyindeki SEM görüntüleri

Görüntüler incelendiğinde ölçümler sonrasında elektrodun morfolojisinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Zayıf şekilde bağlanan bazı katalizör katmanlarının elektrot yüzeyinden ayrıldığı ancak ayrılan kısımların tüm katalizör katmanına göre oldukça küçük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, Au/E@rGO'nun elektrot yüzeyindeki kararlılığının uzun süreli kullanımdan sonra bile çok yüksek olduğunu göstermiştir.

4.2.3. Stereomikroskop analizleri

Heteroatom katkılı katalizörlerin katkısız olana göre elektrot yüzeyindeki dağılımlarını daha iyi gözlemleyebilmek için en yüksek cevap veren Au/E@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin stereomikroskop görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.15). Bu amaçla nanokatalizörlere ait çözelti çalışma elektrodu olarak kullanılan camı karbon elektrot yüzeyine damlatılıp (6,0 µL) kurutulduktan sonra herhangi bir ölçüm alınmadan görüntüler kaydedilmiştir. 50x'lik büyütmedeki görüntüler incelendiğinde Au/E@rGO

nanokatalizörünün elektrot yüzeyinde oldukça homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Au@rGO_H nanokatalizöründe ise elektrot yüzeyinde gözle görülür şekilde Au partikülleri belirli bölgelerde aglomere olmuştur. Bu görüntülerde TEM ve SEM görüntülerini desteklemekte ve sentez esnasında herhangi bir kararlılaştırma ajanı kullanılmamasının büyük parçacık boyutuna ve aglomerasyonlara neden olduğu anlaşılmaktadır.

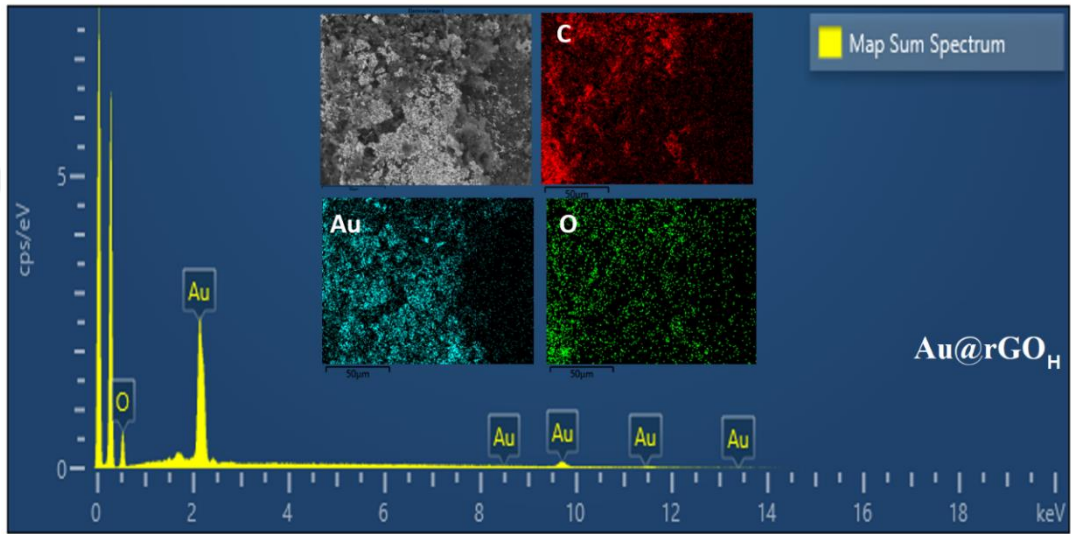


Şekil 4.15. Au/E@rGO ile modifiye edilmiş CKE (a, b) ve Au@rGO_H ile modifiye edilmiş CKE (c, d) 'nin farklı büyütme ölçeklerindeki stereomikroskop görüntüleri

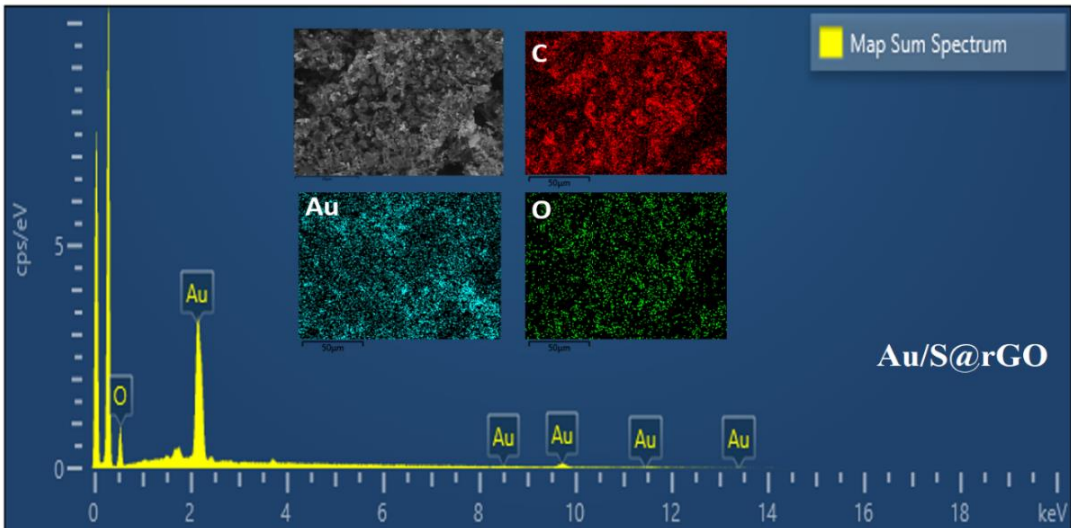
4.2.4. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri

Nanokatalizörlerde bulunan elementlerin bileşimi ve dağılımı, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Tüm nanokatalizörler için SEM görüntüleri alınmış ve görüntü alınan bölgeye ait elementlerin dağılımı spektrum olarak verilmiştir. Aynı bölgelere ait olan elementel haritalama görüntüleri ise spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Spektrumlar ve elementel haritalama sonuçları incelendiğinde tüm nanokatalizörlerde C, O ve Au elementlerinin bulunduğu ve Au@rGO_H ve Au/S@rGO nanokatalizörlerinin bu üç elementten oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.16,

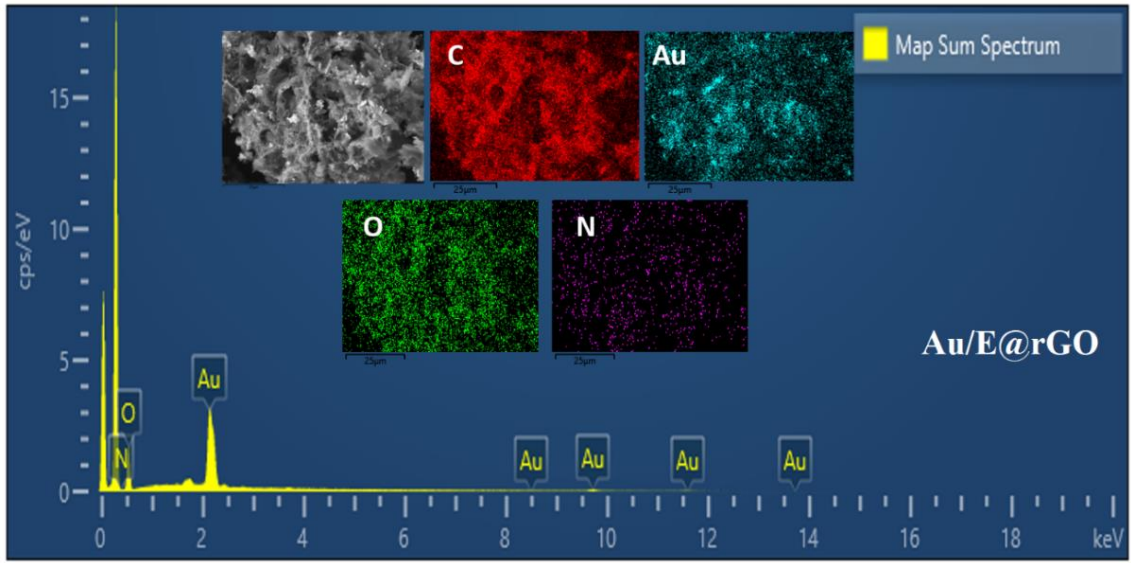
Şekil 4.17). Au/E@rGO’da bunlara ek olarak kararlılaştırma ajanı olarak kullanılan etanolaminden kaynaklanan N elementinin varlığı da kanıtlanmıştır (Şekil 4.18). Au/SA@rGO ve Au/M@rGO’da ise benzer şekilde sistemin varlığından kaynaklanan N ve S elementleri, 2-merkaptetanol varlığından kaynaklanan S elementinin varlığı kanıtlanmıştır (Şekil 4.19, Şekil 4.20). rGO’nun yapısına katılarak heteroatom katkılamaı sağlayan N, N-S ve S atomlarının nanokatalizörlerin yüzeylerinde oldukça homojen şekilde dağıldığı da açıkça görülmektedir.



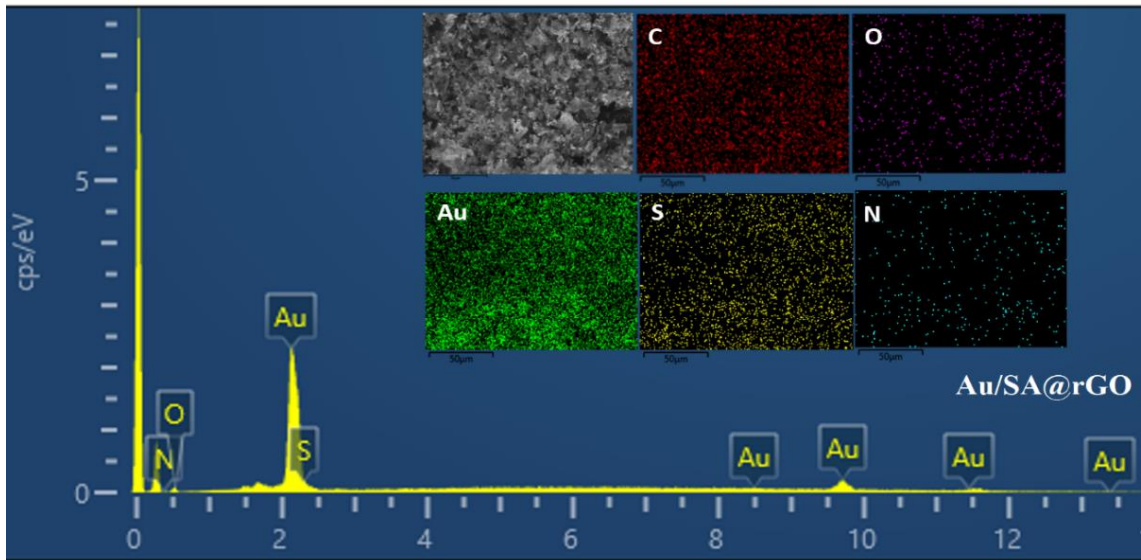
Şekil 4.16. Au@rGO_H nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



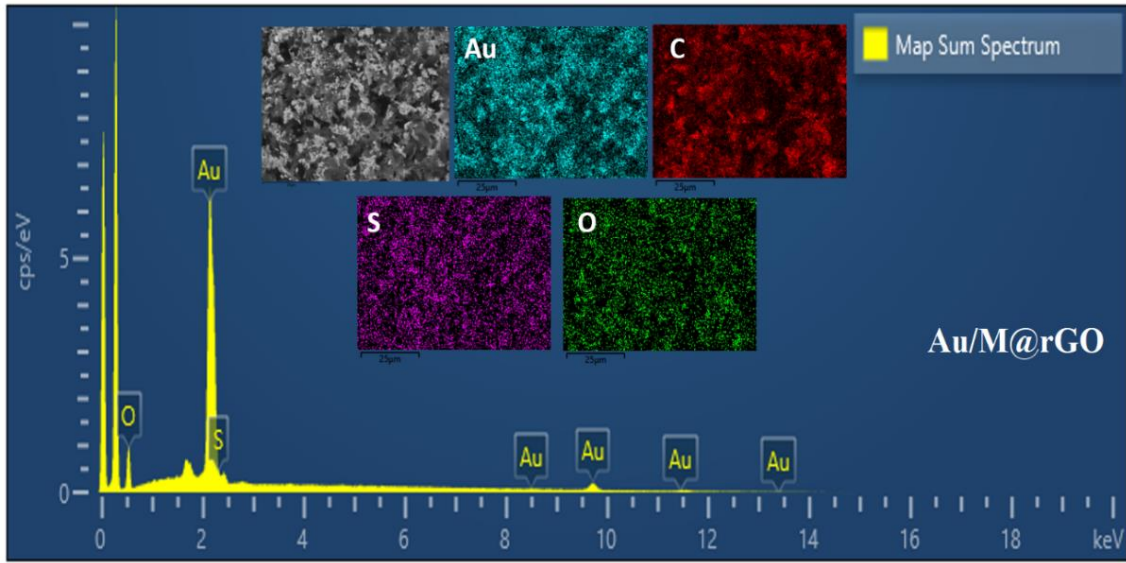
Şekil 4.17. Au/S@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



Şekil 4.18. Au/E@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



Şekil 4.19. Au/SA@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



Şekil 4.20. Au/M@rGO nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve ilgili nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları

Ayrıca tüm nanokatalizörlerde Au elementinin yarı-homojen şekilde dağıldığı ancak Au/SA@rGO nanokatalizöründe diğerlerine kıyasla oldukça homojen dağıldığı görülmüştür. EDX spektrumları ve elementel haritalama sonuçları hedeflenen nanokatalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

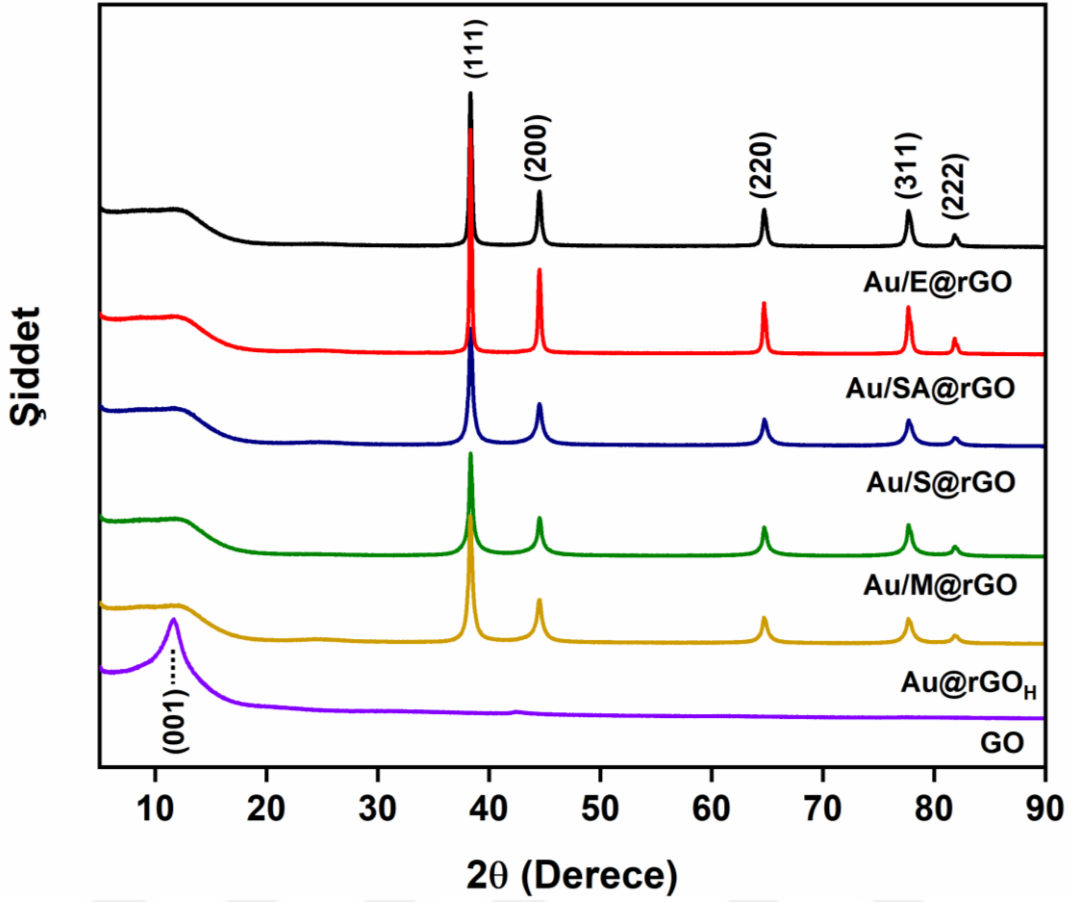
4.2.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) analizleri

Nanokatalizörlerdeki Au miktarı, hava-asetilen alevi ile çalışan PerkinElmer marka bir atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Cihaz kalibrasyonu için standart AuCl_4^- çözeltileri kullanılmış, ölçümler ise 242,8 nm’de gerçekleştirilmiştir. Ölçüm numuneleri şu basamaklar takip edilerek hazırlanmıştır. Nanokatalizörler ~1,0 mg olacak şekilde tartılmış ve tartım sonuçları dikkatli şekilde kaydedilmiştir. Tartılan nanokatalizörler porselen krozeyle alınmış ve tüp fırında organik bileşenlerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kalan altın nanopartikülleri içeren kısım 1,0 mL kral suyu yardımıyla çözülmüş ve belirli bir hacimde su ile seyreltilmiştir. Hazırlanan numuneler spektrofotometrik olarak en az 3 tekrarlı olacak şekilde analiz edilmiştir. Ölçümler sonucunda Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO, Au/S@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerindeki Au yükleme oranları sırasıyla %36,50 ($\pm 0,51$), %38,41 ($\pm 0,76$), %39,04 ($\pm 1,13$), %27,66 ($\pm 0,08$) ve %30,73 ($\pm 0,56$) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görülebileceği gibi Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörlerindeki Au oranı Au/S@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerine göre daha yüksektir. Bu durumun nedeni ise hidrotermal sentez esnasında rGO desteğine N, NS ve

S katkılamının gerçekleşmesi ve heteroatom katkılama sonucunda Au nanopartiküllerinin rGO katmanları üzerinde daha fazla tutulabilmesinin sağlanmış olmasıdır.

4.2.6. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

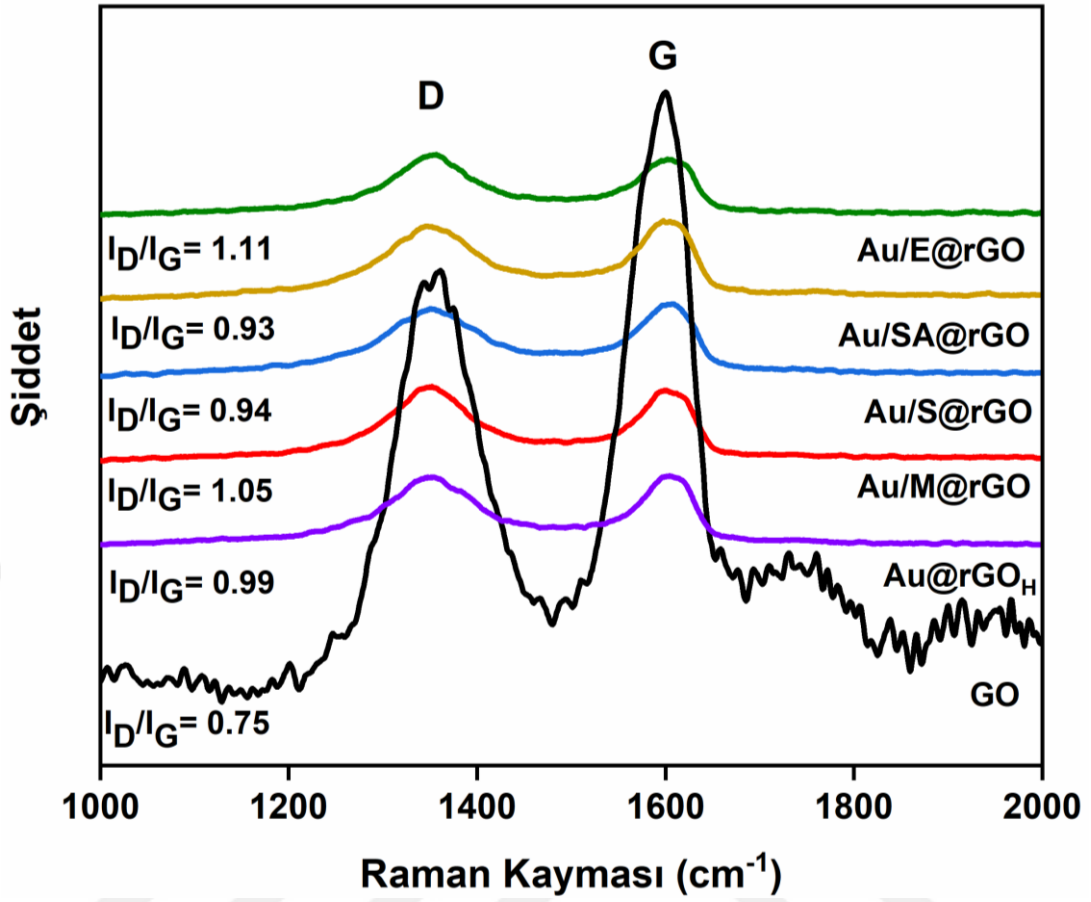
Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO, Au/S@rGO, Au@rGO_H nanokatalizörleri ve GO'nun kristal yapılarını değerlendirmek için X-ışını kırınımı analizleri kullanılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.21'de verilmiştir. Grafen oksitle karakterize olan $2\theta=11,51^\circ$ 'deki keskin ve yoğun pik 001 düzlemi ile ilişkilidir ve destek malzemesi olarak kullanılan GO'nun başarılı bir şekilde sentezlendiğinin göstergesidir (Daşdelen vd., 2021). Bragg eşitliği kullanılarak grafen oksitin katmanları arasındaki boşluk $d = 0.76$ nm olarak hesaplanmıştır (Zheng vd., 2017). Bu pik Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO, Au/S@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinde kaybolmuş ve yerine rGO'nun 002 düzlemine karşılık gelen $2\theta=24,80^\circ$ 'de (JCPDS Numarası: 75e2078) küçük ve daha geniş bir pik oluşmuştur. Bragg eşitliği kullanılarak indirgenmiş grafen oksitin katmanları arasındaki boşluk $d = 0,25$ nm olarak hesaplanmıştır (Ishwarchand vd., 2022). rGO ile karakterize olan bu pikin varlığı GO'nun hidrotermal yöntem ile başarılı bir şekilde indirgendiğinin kanıtı niteliğindedir. $2\theta = 38,30^\circ, 44,50^\circ, 64,70^\circ, 77,60^\circ, 81,80^\circ$ 'de Au (111), Au (200), Au (220), Au (311) ve Au (222) düzlemlerine karşılık gelen beş ayrı pikin varlığı Au nanopartiküllerinin nanokatalizör yapılarına başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermiştir. Bu pikler metalik altının (JCPDS Numarası: 04e0784) yüzey merkezli kübik yapısıyla uyumludur ve Au nanopartiküllerinin saf kristallerden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.21. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO_H nanokatalizörleri ve grafen oksite ait XRD spektrumları

4.2.7. Raman spektroskopisi analizleri

rGO'nun yapısındaki kusurları belirlemek ve GO'nun indirgenme sürecini doğrulamak için Raman spektroskopisi kullanılmıştır (Şekil 4.22). Bu amaçla Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO_H ve GO'nun Raman spektrumları elde edilmiştir. Spektrumlardan görüldüğü gibi tüm örneklerde sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen 1347 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} civarında iki keskin pik gözlenmiştir. D bandı karbon yapılarındaki düzensizlikler ve kusurlarla ilişkilidir. D bandının belirgin olması malzemede çok sayıda kusur bulunduğunu gösterirken, yoğunluğu ise numunedeki kusur sayısı ile orantılıdır. G bandı ise sp^2 hibritleşmiş karbon atomlarının yoğunluğuyla ilişkilidir ve C-C bağının gerilme titreşimi nedeniyle oluşmaktadır.

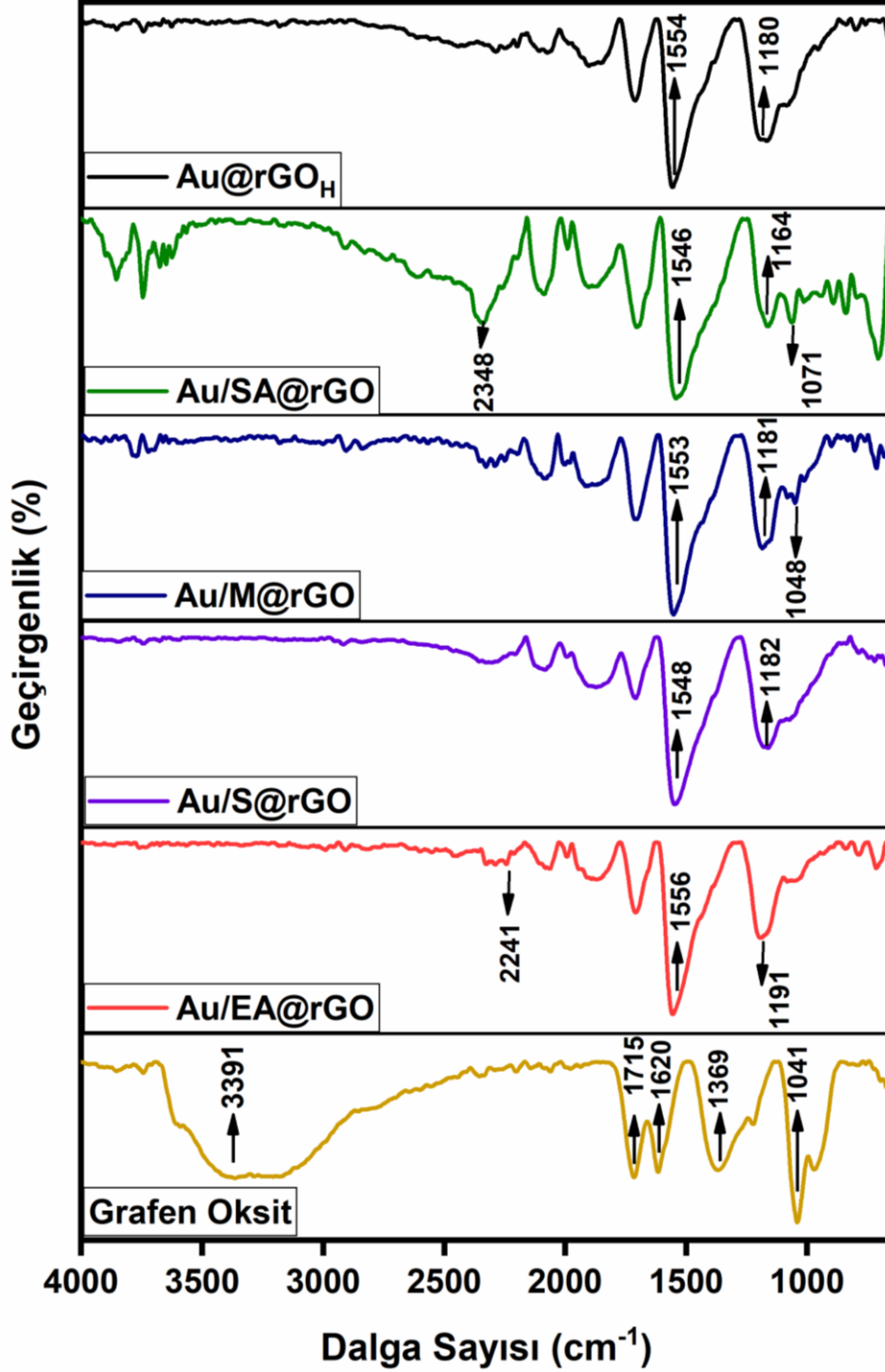


Şekil 4.22. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO_H nanokatalizörleri ve grafen oksite ait Raman spektrumları

I_D/I_G oranı grafit yapıdaki kusur seviyesini yansıtmaktadır ve daha yüksek değerler yapıda daha yüksek kusur oluştuğunu göstermektedir. I_D/I_G oranları, Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO_H ve GO için sırasıyla 1,11, 0,93, 0,94, 1,05, 0,99 ve 0,75 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar incelendiğinde GO'ya kıyasla nanokatalizörlerdeki rGO'nun yapısındaki kusur sayısının oldukça arttığı görülmektedir. Ayrıca GO'ya kıyasla I_D/I_G değerlerinin artması, nanokatalizörlerin yapılarındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplarda azalma olduğunu da göstererek hidrotermal indirgeme yöntemiyle GO'nun başarılı bir şekilde indirgendiğini doğrulamaktadır. I_D/I_G oranındaki artışın bir diğer nedeni Au nanopartikülleri ile rGO arasındaki yük aktarımının titreşimsel enerji kaymalarına yol açması olabilir (Kumar vd., 2020). Sonuçlar aynı zamanda literatürde yer alan rGO'nun tiyoüre ve tiyofenilfosfin ile modifikasyonunda elde edilen verilerle de uyumludur (Razmjooei vd., 2014).

4.2.8. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

Nanokatalizörlere ve grafen oksite ait FTIR spektrumları, hidrotermal işlem sırasında yüzey fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri değerlendirmek için ATR modülü yardımıyla 650-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Şekil 4.23).



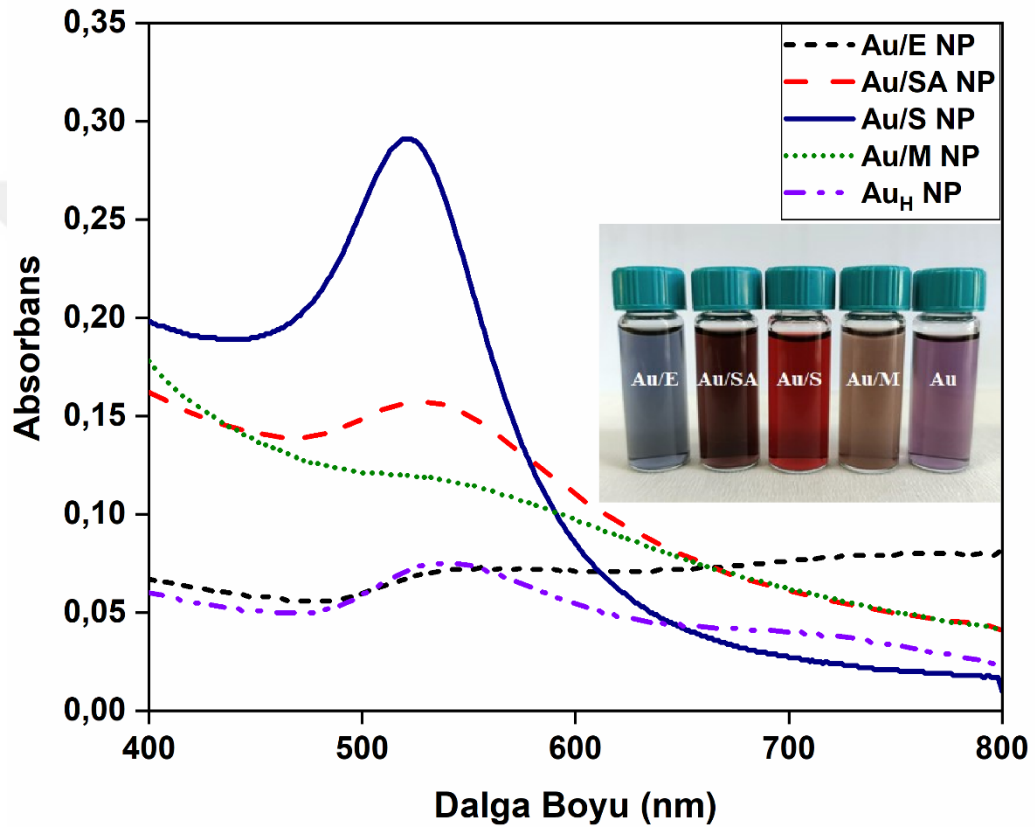
Şekil 4.23. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO, Au@rGO_H nanokatalizörleri ve grafen oksite ait FTIR spektrumları

Grafen oksite ait FTIR spektrumu, oksijen içeren farklı fonksiyonel gruplarla ilgili bantların varlığını kanıtlamıştır. Spektrumdan görüleceği gibi, 1041 cm^{-1} ve 1369 cm^{-1} 'de bulunan tepe noktaları C-O gerilmesine karşılık gelirken ve 1620 cm^{-1} ve 1715 cm^{-1} 'deki tepe noktaları ise sırasıyla C=C ve C=O gerilmelerine karşılık gelmektedir (Khalili, 2016). Ayrıca 3391 cm^{-1} 'de bulunan geniş bant ise C-OH bağına atfedilir. Bu geniş bandın Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinde kaybolması GO'nun hidrotermal sentez esnasında başarılı bir şekilde rGO'ya indirgendiğini kanıtlar niteliktedir (Faniyi vd., 2019). 1191 cm^{-1} , 1164 cm^{-1} , 1182 cm^{-1} , 1181 cm^{-1} ve 1180 cm^{-1} 'de bulunan bantlar ise sırasıyla Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerindeki C=O'nun gerilme moduna atfedilebilir. C=C gerilmesi ile karakterize olan Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerindeki sırasıyla 1556 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1553 cm^{-1} ve 1554 cm^{-1} 'ye karşılık gelen bantlar ise sp^2 yapısının korunduğunun bir göstergesidir (Su vd., 2013). Au/E@rGO ve Au/SA@rGO nanokatalizörlerinde 2241 cm^{-1} ve 2348 cm^{-1} 'ye karşılık gelen ve C≡N gerilmesiyle karakterize olan pikler etanolamin ve sisteamin varlığı ile hidrotermal sentez esnasında rGO yapısına N katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Mombeshora vd., 2023). Au/SA@rGO ve Au/M@rGO spektrumlarında 1071 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bandı S=O bağının titreşimine aittir, bu da nanokatalizörlerde kükürt içeren fonksiyonel grupların varlığını kanıtlamaktadır (Nejad vd., 2022).

4.2.9. UV-görünür bölge spektroskopisi analizi

UV-görünür bölge spektroskopisi, altın gibi soy metal nanopartiküllerini karakterize etmek için en iyi ve kolay tekniklerden bir tanesidir. Altın nanopartiküller kimyasal çevrelerine ve partikül boyutlarına bağlı olarak farklı dalga boylarında ışığı absorbe etmektedir. Au/E, Au/SA, Au/S, Au/M ve Au nanopartiküllerinin karakterizasyonu için nanopartikül çözeltileri deiyonize su yardımıyla 1:10 oranında seyreltilmiş ve seyreltilen bu çözeltilerin 1,5 mL'si ışık yolu 1 cm olan küvetlere alınmıştır. Referans için ise deiyonize su kullanılmıştır. Numuneler 1 nm okuma aralığı ile 400 nm-800 nm dalga boylarında analiz edilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.24'de verilmiştir. Altın nanopartiküller kolaylıkla polarize olabilen çok sayıda elektrona sahiptir ve bu polarize olabilen elektronlarla ışığın etkileşimi sonucunda ~520 nm'de yüzey plazmon absorpsiyonu meydana gelmektedir. Literatürde altın

nanopartiküller için kararlılaştırma ajanı olarak sıklıkla kullanılan sitrat varlığında bu absorpsiyon piki 522 nm’de gözlenmiştir. Altın nanopartiküller ile karakterize olan bu pikin şiddeti ve dalga boyu nanopartiküllerin boyutuna, nanopartikülü çevreleyen ortam bileşimine ve kararlılaştırma ajanları ile arasındaki etkileşime bağlı olarak değişmektedir (Kelly vd., 2003). Spektrumdan da görülebileceği gibi literatür değeri olan 520 nm’ye yakın bölgede absorpsiyon bantları gözlenmiştir. Bu da nanopartiküllerin başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlamaktadır.



Şekil 4.24. Au/E, Au/SA, Au/S, Au/M ve Au_H nanopartiküllerine ait UV-görünür bölge spektrumları

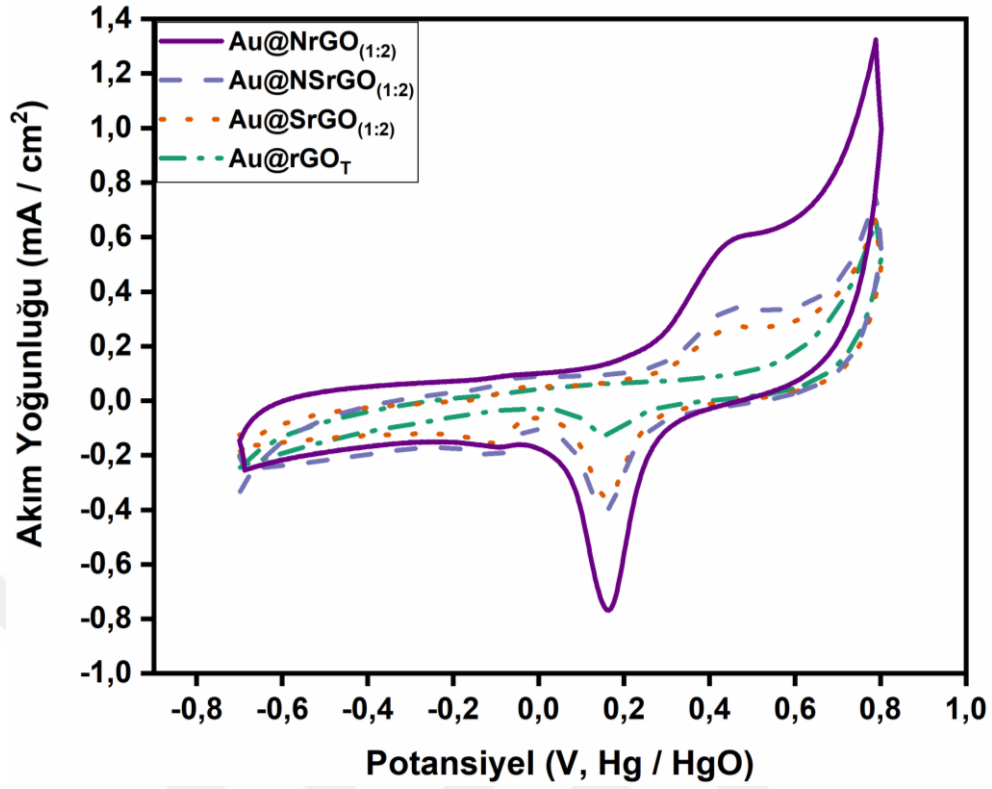
4.3.Termal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Tez çalışmasının ikinci bölümünde etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki performanslarını değerlendirmek üzere, termal yöntem kullanılarak N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksit destekli ve 1-oktantiyol kullanılarak kararlı hale getirilen altın temelli nanokatalizörlerin ($Au@NrGO$, $Au@NSrGO$, $Au@SrGO$) ve kıyaslama için herhangi bir katkılama ajanı kullanılmadan hazırlanan $Au@rGO_T$ nanokatalizörlerinin elektrokimyasal ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Termal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki performanslarının incelenmesi

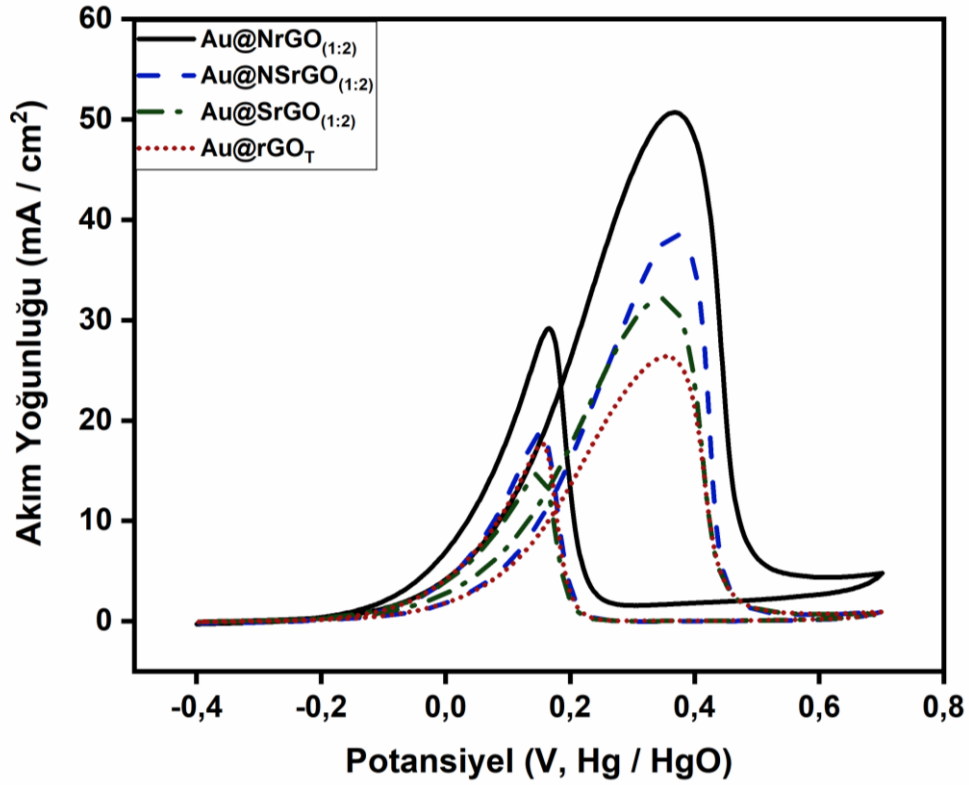
Kullanılan katkılama ajanı türünün nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki aktivitelerini değerlendirmek için etilen glikol yokluğunda ve varlığında döngüsel voltametri ölçümleri alınmıştır. İlk olarak N_2 ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde -0,7 V ve +0,8 V aralığında döngüsel voltametri ölçümü alınmıştır (Şekil 4.25). Ölçümler 2 döngü tarama ile gerçekleştirilmiş ancak daha kararlı sonuçların elde edilebilmesi için 2. döngülerden elde edilen voltamogramlar grafiğe geçirilmiştir. $Au@NrGO_{(1:2)}$ 'ya ait voltamogram incelendiğinde etilen glikol yokluğunda +0,445 V'de altının yükseltgenmesine karşılık gelen geniş bir yükseltgenme piki, +0,162 V'de ise altın oksit tabakasının metalik altına dönüşümünü gösteren belirgin bir indirgenme piki gözlenmiştir. $Au@rGO_T$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörlerinin döngüsel voltamogramlarında aynı yükseltgenme ve indirgenme pikleri görülmüş ancak farklı heteroatom katkılama ajanları ile hazırlanan rGO desteği Au nanopartiküllerinin yükseltgenme ve indirgenme davranışlarını etkilemiş ve bunun sonucunda pik şiddetlerinde azalmalar ve farklı potansiyel değerlerine kaymalar gerçekleşmiştir.

Nanokatalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanları Eşitlik 4.1'de yer alan formüle göre hesaplanmış ve $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$, $Au@SrGO_{(1:2)}$ ve $Au@rGO_T$ için sırasıyla 52,15 cm^2/mg , 21,86 cm^2/mg , 14,75 cm^2/mg ve 16,87 cm^2/mg olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görülebileceği gibi $Au@NrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörünün elektrokimyasal yüzey alanı $Au@NSrGO_{(1:2)}$, $Au@SrGO_{(1:2)}$ ve $Au@rGO_T$ nanokatalizörlerine kıyasla sırasıyla yaklaşık 2,39, 3,54 ve 3,09 kat daha yüksektir.



Şekil 4.25. $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ ve Au@rGO_T nanokatalizörlerinin N_2 ile doymuşturulmuş 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

$\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ ve Au@rGO_T nanokatalizörlerinin etilen glikol yükseltgenmesindeki performanslarını kıyaslamak için ölçümler 0,5 M EG'nin varlığında tekrarlanmış ve elde edilen voltamogramlar Şekil 4.26'da verilmiştir. Voltamogramlardan da görülebileceği gibi en yüksek aktivite $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$ varlığında elde edilmiş ve ileri yönlü taramada +0,367 V'de keskin bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Geri yönlü taramada ise ileri yönlü tarama esnasında oluşan ara ürünlerin yükseltgenmesine karşılık gelen +0,164 V'de belirgin bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Au@rGO_T , $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$ ve $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ katalizörlerinin döngüsel voltamogramlarında aynı yükseltgenme pikleri görülse de pik potansiyellerinde küçük kaymalar gerçekleşmiştir. Daha önceden de bahsedildiği gibi piklerin akım yoğunluğu değerleri, katalizörlerin aktivitesinin göstergesidir ve $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ ve Au@rGO_T nanokatalizörleri kullanılarak elde edilen akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 50,70 mA/cm^2 , 38,50 mA/cm^2 , 32,15 mA/cm^2 ve 26,37 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.26. $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$, $Au@SrGO_{(1:2)}$ ve $Au@rGO_T$ nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N_2 ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

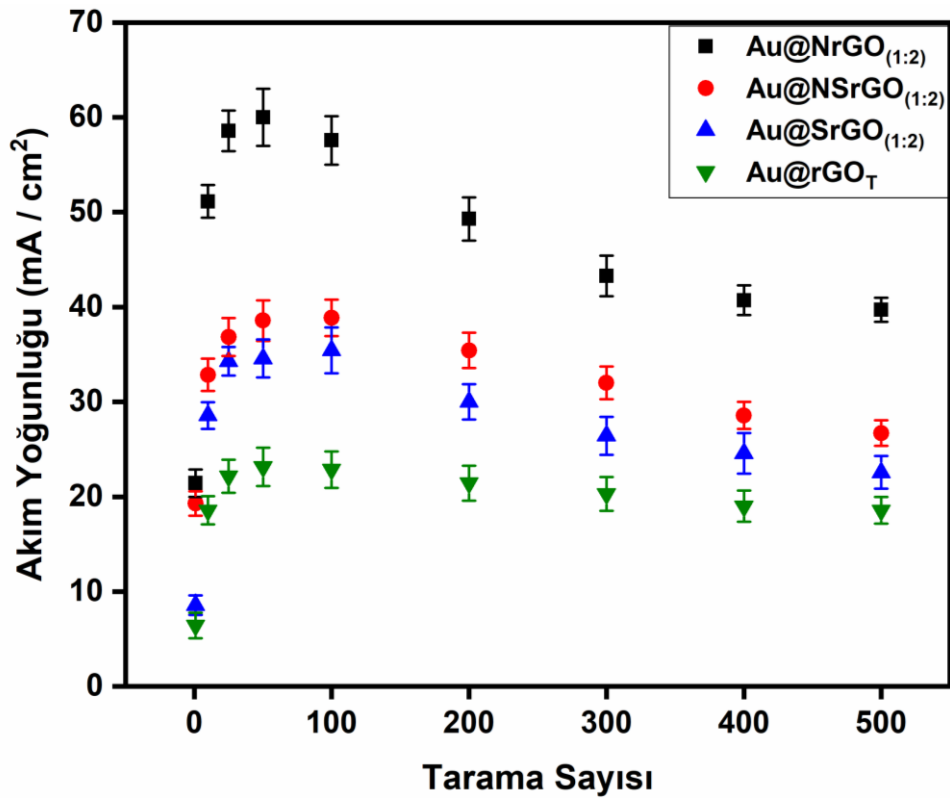
Elde edilen akım yoğunluğu değerlerindeki fark, indirgenmiş grafen oksit yüzeyinin farklı heteroatomlarla katkılanması ile ilişkilendirilebilir. Heteroatom katkılama sonucunda altın nanopartiküllerin dağılımı artmakta ve bu sayede etilen glikolün yükseltgenmesi için gereken aktif bölgelerin sayısı da doğru orantılı şekilde artmaktadır. rGO'nun kafes yapısına N katkılanması, Au nanopartiküllerin çekirdeklenmesi için aktif alanlar oluşturur. Ayrıca Au nanopartikül aglomerasyonunu önleyerek dağılımı artırır (R. Guo vd., 2021). Bu nedenlerden dolayı $Au@NrGO_{(1:2)}$ en yüksek aktiviteyi sergilemiştir. S katkılama ile akım yoğunluğunun azalması kükürt ve altın nanopartikülleri arasındaki güçlü etkileşimlerden dolayı Au nanopartiküllerinin aktif yüzey alanlarının azalması ile açıklanabilir.

4.3.2. Termal yöntemle sentezlenen nanokatalizörlerin etilen glikol yükseltgenme reaksiyonundaki kararlılıklarının incelenmesi

Nanokatalizörlerin kararlılık testleri çoklu tarama döngüsel voltametri ölçümleri ve kromoamperometri analizleriyle incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda sırasıyla açıklanmıştır.

4.3.2.1. Çoklu taramalı döngüsel voltametri sonuçlarının değerlendirilmesi

Tekrarlanan döngüsel voltamogramlardan elde edilen akım yoğunluk değerleri, tarama sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.27). Görüldüğü gibi, tüm elektrotlar için ölçümlerin başlangıç aşamasında akım yoğunlukları belirgin bir şekilde artmış ve bu artış Au@rGO_T ve Au@NrGO_(1:2) nanokatalizörleri için 50. döngüye, Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörleri için ise 100. döngüye kadar devam etmiştir. Bu tarama sayılarından sonra akım yoğunlukları artan tarama sayısı ile yavaş bir şekilde azalmıştır.



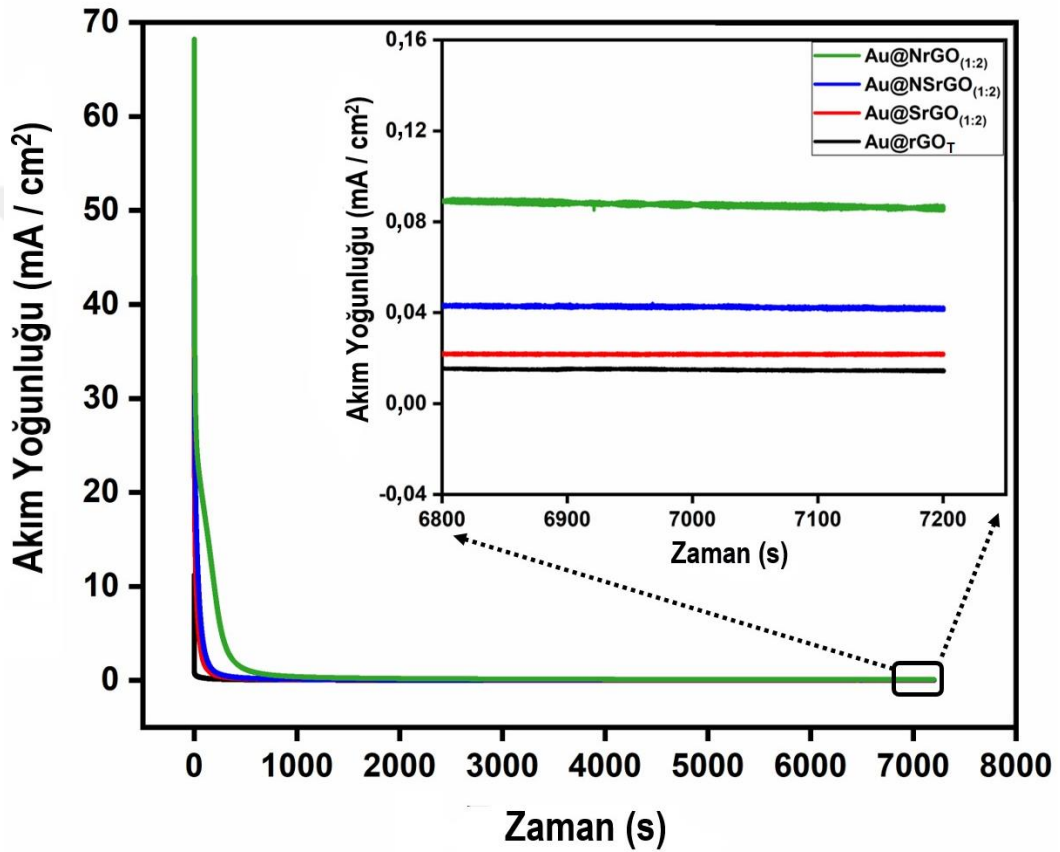
Şekil 4.27. Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı tarama sayılarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Sonuçlar incelendiğinde tüm nanokatalizörlerin akım yoğunluklarının 500. döngüde bile 1. döngüde elde edilen değerlerden önemli ölçüde yüksek olduğu görülmüştür. Bu da hazırlanan elektrotların kararlılıklarının önemli oranda yüksek olduğunu göstermektedir. Au@NrGO_(1:2) nanokatalizatörü kullanılarak gerçekleştirilen 500 taramadan sonra, EG'nin yükseltgenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu, başlangıç değerinin 1,85 katına çıkmıştır. Ayrıca, ölçümler boyunca elde edilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, diğer elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarını destekleyecek biçimde en yüksek değerler Au@NrGO_(1:2) nanokatalizörü ile elde edilmiştir. Bu

etkileyici sonuçlar, termal yöntemle hazırlanan ve farklı kararlılaştırma ajanları kullanılan Au@rGO_T , $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$ ve $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ nanokatalizörlerinin EG'nin yükseltgenmesinde yeniden kullanılabilirliğini ve kararlılığını kanıtlamaktadır.

4.3.2.2. Kronoamperometri ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi

Kronoamperometri ölçümleri, 0,5 M EG içeren 0,5 M KOH çözeltisinde nanokatalizörlerin kararlılık davranışlarını doğrulamak amacıyla yapılmıştır (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Au@rGO_T , $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$, $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$ ve $\text{Au@SrGO}_{(1:2)}$ nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N_2 ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde +0,35 V sabit potansiyelde kronoamperometri analizi ile elde edilen akım yoğunluğu değerleri

Tüm elektrotların akım yoğunlukları ölçümlerin başında çok yüksekken, kısa bir süre sonra akım yoğunluklarında keskin bir düşüş meydana gelmiştir. Bu davranış, EG yükseltgenme reaksiyonları sırasında oluşan ara ürünler tarafından elektrot yüzeylerindeki aktif merkezlerin zehirlenmesinin bir sonucudur. Kronoamperogramlardan görüldüğü üzere, Au@rGO_T 'nin akım yoğunluğunda 10 sn sonra ciddi bir düşüş gerçekleşmiş ve elektroliz süresince bu düzeyde kalmıştır.

Öte yandan, $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$ nanokatalizatörü kullanıldığında aktivitede düşüş ilk 500 sn içinde gerçekleşirken, sonrasında akım yoğunluğundaki düşüş hızı belirgin şekilde

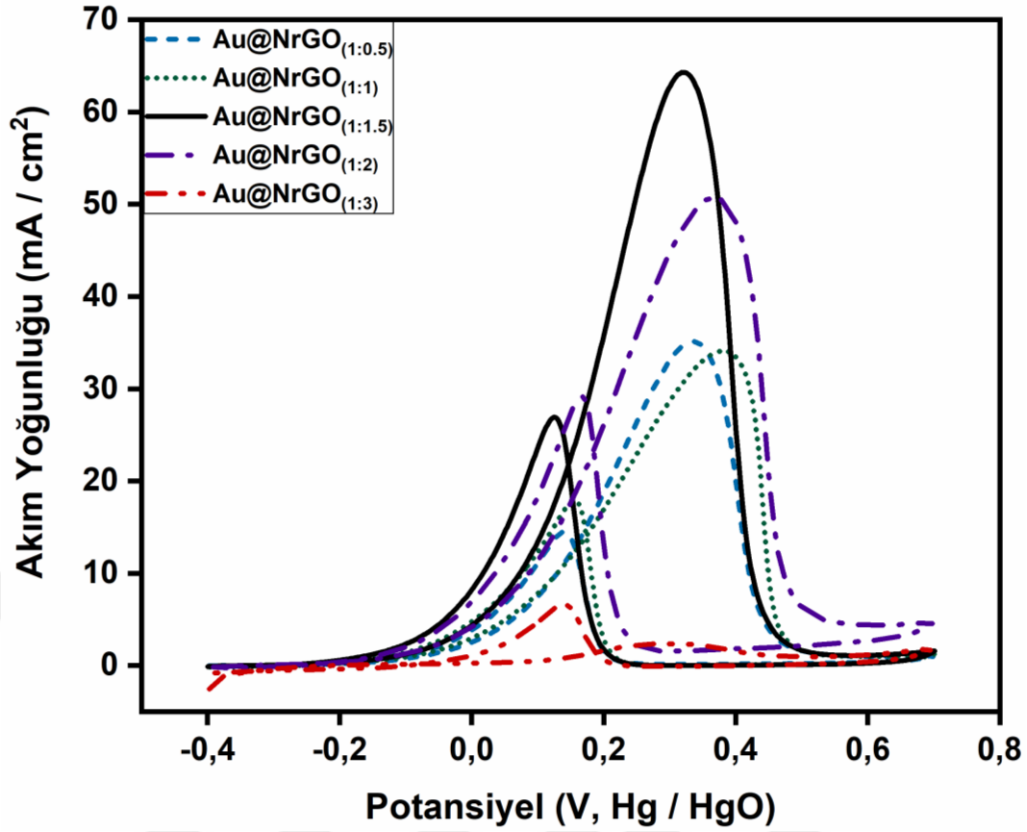
yavaşlamıştır. Bu durum Au@NrGO_(1:2) yüzeyinin diğer nanokatalizörlere kıyasla ara ürünler tarafından daha yavaş şekilde zehirlendiğini göstermektedir. Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2), Au@SrGO_(1:2) ve Au@rGO_T nanokatalizörleriyle 7200 sn sonrası elde edilen akım yoğunlukları sırasıyla 0,87 mA/cm², 0,42 mA/cm², 0,22 mA/cm² ve 0,14 mA/cm²'dir. Bu sonuçlar, Au@NrGO_(1:2)'nin diğer nanokatalizörlere göre belirgin şekilde daha yüksek kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu önemli farkın, rGO yapısındaki N atomlarının varlığından kaynaklandığı söylenebilir.

4.3.3. Ölçüm parametrelerinin etkisinin incelenmesi

Etilen glikolün elektrokimyasal yükseltgenmesinde katalizörün aktivitesini artırmak için ölçüm parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen nanokatalizörler arasında en yüksek aktivite ve kararlılığı gösterdiği için Au@NrGO nanokatalizörü kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

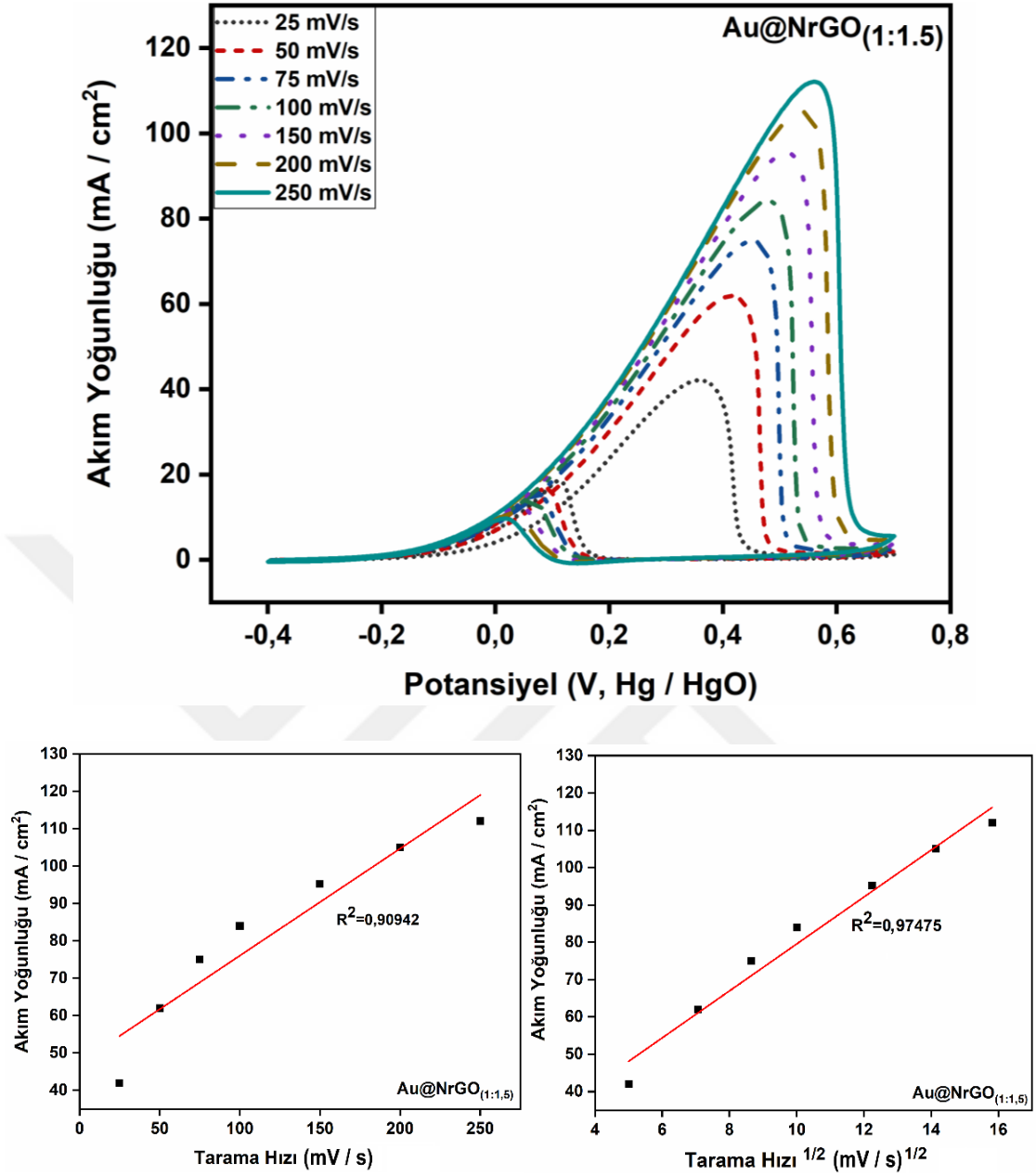
4.3.3.1. Katkılama oranı etkisi

Ölçüm parametrelerinin etkisini incelemek için ilk olarak EG yükseltgenme reaksiyonu üzerinde destek malzemesi olan rGO'nun katkılama oranının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, farklı kütle oranlarında GO ve üre karışımları (1:0,5, 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:3) kullanılarak elde edilen NrGO_(x:y) destek malzemeleri kullanılarak Au@NrGO_(x:y) nanokatalizörleri hazırlanarak EG yükseltgenme reaksiyonundaki aktiviteleri belirlenmiştir (Şekil 4.29). Elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin kıyaslanmasıyla Au@NrGO_(1:1,5) nanokatalizörü kullanıldığında 64,30 mA/cm² akım yoğunluğu elde edildiği ve en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Katkılama ajanı olan ürenin kütlece oranının daha fazla artırılması, akım yoğunluğu değerlerinde önemli bir azalmaya neden olmuştur. Bu durum, nanokatalizördeki azot atomlarının fazla miktarda bulunması ve destek malzemesinin iletkenliğinin bozulmasından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca, en uygun oran aşıldığında azot atomlarının katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri bloke ettiği düşünülmektedir (Promanan vd., 2019).



Şekil 4.29. $Au@NrGO_{(1:0.5)}$, $Au@NrGO_{(1:1)}$, $Au@NrGO_{(1:1.5)}$, $Au@NrGO_{(1:2)}$ ve $Au@NrGO_{(1:3)}$ nanokatalizörlerinin N_2 ile doyunlaştırılmış 0,5 M EG içeren 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

EG'nin yükseltgenme reaksiyonunun tarama hızlarından nasıl etkilendiğini belirlemek amacıyla, farklı tarama hızlarında $Au@NrGO_{(1:1.5)}$ nanokatalizörü ile ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.30). Sonuçlar, EG'nin akım yoğunluğunun tarama hızlarına paralel olarak arttığını göstermektedir. Ayrıca, tarama hızları arttıkça EG'nin yükseltgenme potansiyeli anodik yönde kaymıştır. Bu bulgular literatürle uyumludur (Miao vd., 2024). Akım yoğunluklarının tarama hızlarına ve tarama hızlarının kareköküne karşı grafikleri, incelenen koşullarda EG'nin elektrokimyasal yükseltgenmesinin difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 4.30. Au@NrGO_(1:1.5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N₂ ile doyunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen akım yoğunluğu değerleri ve tarama hızı/tarama hızının kare köküne karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri

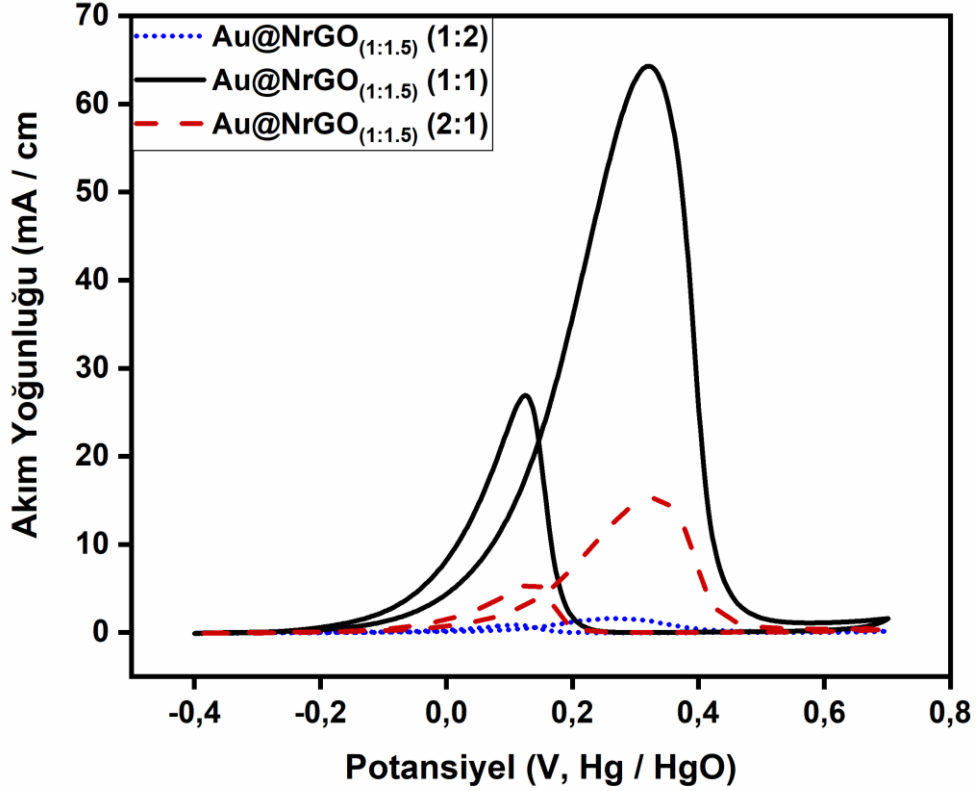
Hem termal hem de hidrotermal yöntemle hazırlanan nanokatalizörlerin elektrokimyasal yükseltgenme performansları Tablo 4.2.'de gösterilmiş ve literatürde yer alan Au içeren farklı katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi en yüksek performans Au@NrGO_(1:1.5) varlığında elde edilmiştir.

Tablo 4.2. Termal ve hidrotermal yöntemle elde edilen elektrotlar ve literatürde yer alan farklı elektrotlar yüzeyinde EG'nin yükseltgenmesi esnasında elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin karşılaştırılması

Elektrot	Ölçüm Çözeltisi	j , mA/cm ²	Referans
Au@NrGO _(1:1,5)	0,5 M KOH + 0,5 M EG	64,30	Tez çalışması
Au@NrGO _(1:2)	0,5 M KOH + 0,5 M EG	50,70	Tez çalışması
Au@NSrGO _(1:2)	0,5 M KOH + 0,5 M EG	38,50	Tez çalışması
Au@SrGO _(1:2)	0,5 M KOH + 0,5 M EG	32,15	Tez çalışması
Au@rGO _r	0,5 M KOH + 0,5 M EG	26,37	Tez çalışması
Au/E@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	58,50	Tez çalışması
Au/SA@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	33,60	Tez çalışması
Au/S@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	11,75	Tez çalışması
Au/M@rGO	0,5 M KOH + 0,5 M EG	4,20	Tez çalışması
Au@rGO _H	0,5 M KOH + 0,5 M EG	0,90	Tez çalışması
Au/GCE	1,0 M KOH + 1,0 M EG	1,88	(Jin vd., 2016a)
Au-CM/GCE	1,0 M KOH + 1,0 M EG	14,07	(Jin vd., 2016a)
Au/C	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	16,10	(Kepeniene vd., 2020)
AuCeO ₂ /C	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	34,99	(Kepeniene vd., t.y.)
Au/Pt/GCE	0,1 M NaOH + 0,3 M EG	5,61	(Al-Akraa vd., 2019)
AuNPs/PG	0,1 M NaOH + 0,6 M EG	25,00	(Etesami & Mohamed, 2012)
Au@rGO	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	16,60	(Prasad Nayak vd., 2023)
Au (%4,8) / Pt / rGO	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	4,40	(Jin vd., 2016b)
Pd (Au/C)	0,5 M NaOH + 1,0 M EG	39,80	(Maumau vd., 2018)
Au-0.25RuO ₂ /C	0,1 M KOH + 0,1 M EG	28,70	(Yongprapat vd., 2013)
Au-Fe ₂ O ₃ /C	0,1 M KOH + 0,1 M EG	26,90	(Yongprapat vd., 2013)
Au NCs	0,5 M KOH + 0,5 M EG	23,79	(Liu vd., 2016)
Au/Pt ₁ Ni ₃ /C	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	40,00	(Cai vd., 2018)
Au ₈₀ Pt ₂₀ NCs	0,1 M KOH + 0,5 M EG	46,75	(Song vd., 2016)
PtAu/C	0,1 M NaOH + 0,5 M EG	18,60	(Jin vd., 2009)
Au/RGO	0,5 M NaOH + 0,1 M EG	22,00	(Cai vd., 2019)

4.3.3.2. Au nanopartikül ve destek malzemesi oranı etkisi

Bir diğer ölçüm parametresi olarak, nanokatalizörü hazırlamak için gereken Au nanopartiküllerinin ve $\text{NrGO}_{(1:1,5)}$ 'nin birleştirme oranının etkileri değerlendirilmiştir (Şekil 4.31).



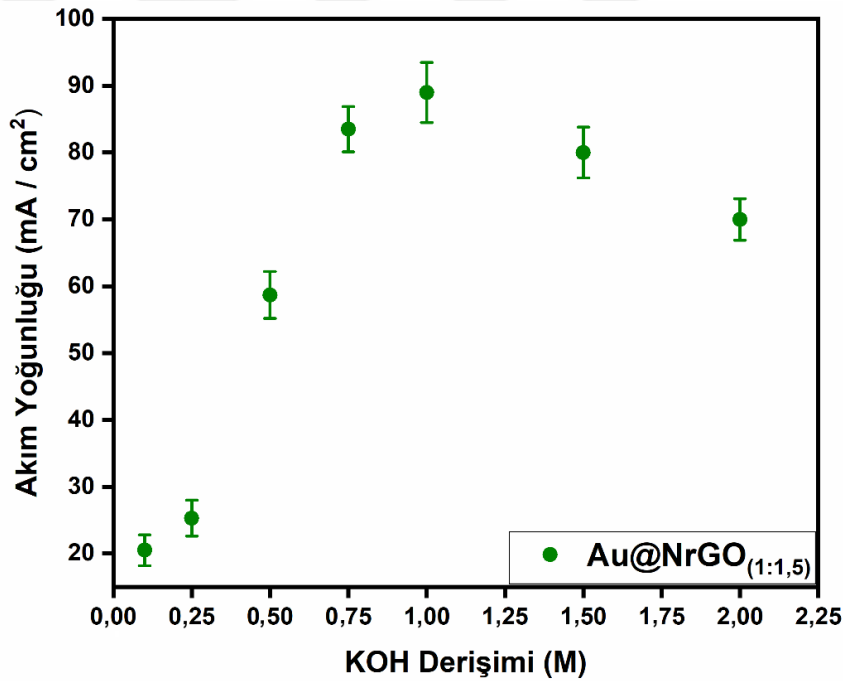
Şekil 4.31. Farklı oranlarda 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartikül ve $\text{NrGO}_{(1:1,5)}$ 'nin birleştirilmesiyle elde edilen nanokatalizörlerin 0,5 M EG içeren N_2 ile doymuşturulmuş 0,5 M KOH çözeltilerinde elde edilen döngüsel voltamogramları. Tarama hızı 50 mV/s

Au nanopartiküllerinin ($\text{Au:NrGO}_{(1:1,5)}$) kütle oranı 1:2'den 1:1'e değiştirildiğinde, EG'nin yükseltgenmesiyle elde edilen akım yoğunluğu 1,60 mA/cm^2 'den 64,30 mA/cm^2 'ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu önemli akım yoğunluğu artışı, 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilen Au nanopartiküllerinin miktarının artmasıyla EG yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleşeceği aktif merkezlerin sayısının artmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, $\text{Au:NrGO}_{(1:1,5)}$ kütle oranı 2:1 olacak şekilde sentezlendiğinde akım yoğunluğunda önemli bir düşüş gözlemlenmiş ve akım yoğunluğu 15,20 mA/cm^2 olarak ölçülmüştür. Bu durum yüksek miktarda Au nanopartiküllerinin varlığında, bu nanopartiküllerin destek malzemesi olan $\text{NrGO}_{(1:1,5)}$ 'nin yüzeyinde toplanma eğiliminde olmasından kaynaklanmaktadır. Bu toplanma nanokatalizörün aktif yüzey alanının azalmasına ve reaksiyon hızının düşmesine yol açmaktadır. Grafikten

de görüldüğü gibi en yüksek akım yoğunluğu Au: NrGO_(1:1,5) kütle oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanan nanokatalizörün kullanılmasıyla elde edilmiştir.

4.3.3.3.KOH ve EG derişimi etkisi

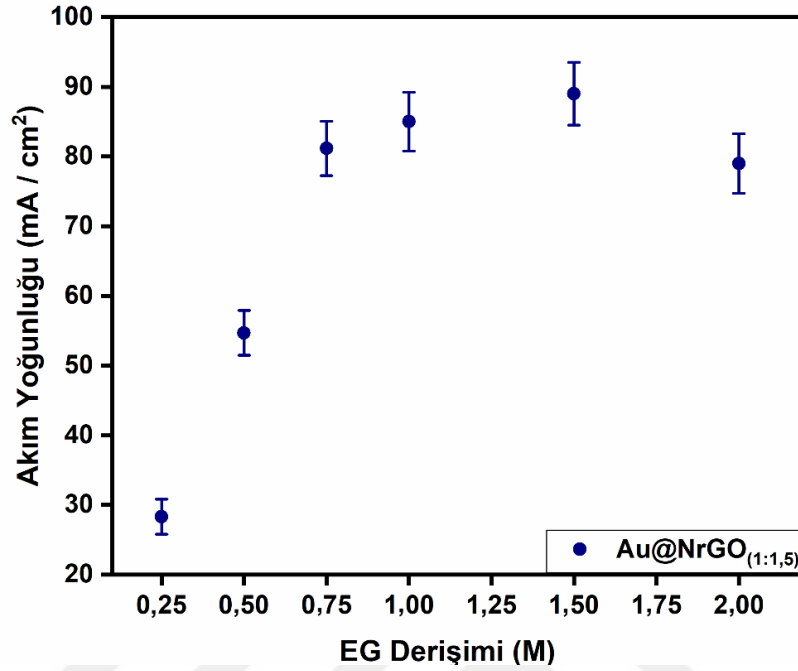
EG ve KOH derişimlerinin EG yükseltgenme reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, Au@NrGO_(1:1,5) elektrodu kullanarak döngüsel voltametri ölçümleri alınmıştır. Bu kapsamda ilk olarak, 0,5 M EG içeren farklı derişimlerdeki KOH çözeltileri ve farklı derişimde EG içeren 0,5 M KOH çözeltileri kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. KOH derişiminin EG yükseltgenme reaksiyonu üzerindeki etkisi, konsantrasyonun 0,25 M ile 2,0 M arasında değiştirilmesiyle elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin derişimi ile izlenmiştir (Şekil 4.32). Grafikte görüldüğü gibi, KOH derişimi 0,1 M'den 1,0 M'ye çıkarıldığında akım yoğunluğu önemli ölçüde artmış ancak bu derişimden sonra kademeli olarak azalmıştır.



Şekil 4.32. Au@NrGO_(1:1,5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış farklı derişimlerde KOH çözeltilerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri

EG derişiminin akım yoğunluğu üzerindeki etkisini incelemek için 0,25 M ile 2,0 M arasında farklı derişimlerde EG içeren 0,5 M KOH çözeltilerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.33). En yüksek akım yoğunluğu değeri, EG derişiminin 1,5 M'ye ulaştığı durumda elde edilmiştir. EG derişimi 2,0 M olarak ayarlandığında ise akım

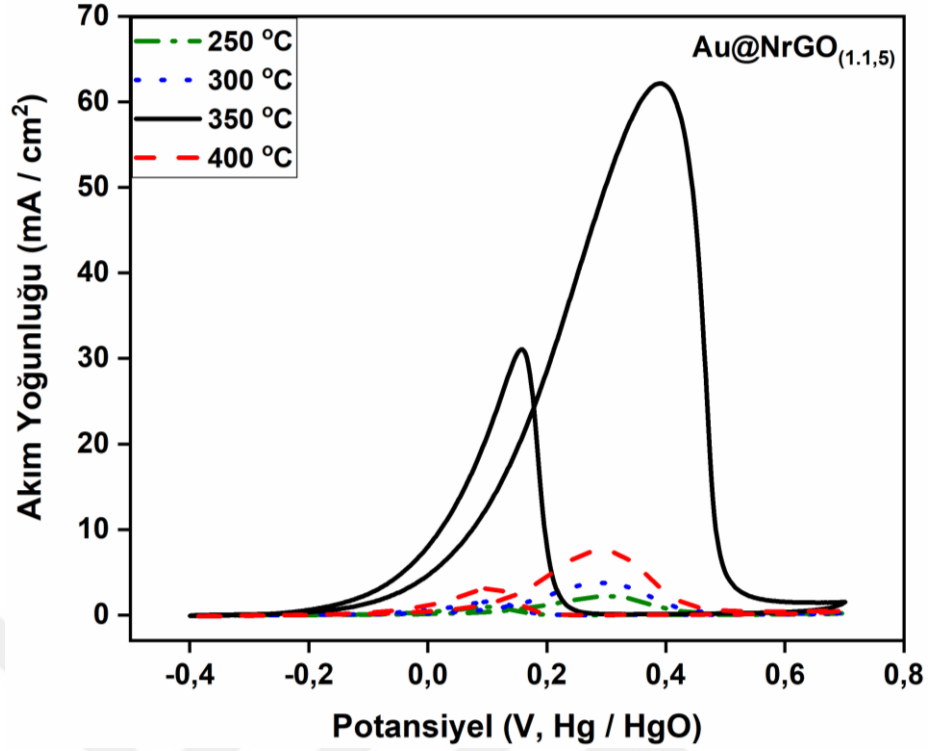
yoğunluğunda küçük bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuçların literatürde yer alan çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (López-Coronel vd., 2020).



Şekil 4.33. $Au@NrGO_{(1:1,5)}$ nanokatalizörünün farklı derişimlerde EG içeren N_2 ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde (b) elde edilen akım yoğunluğu değerleri

4.3.3.4. Au nanopartikül ve destek malzemesinin birleştirme sıcaklığının etkisi

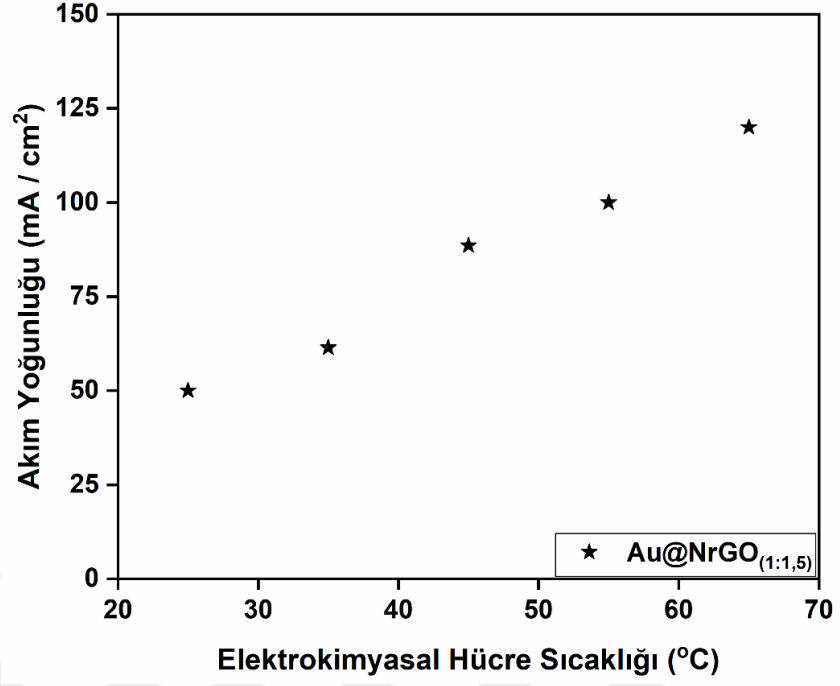
Kütlece eşit miktarda Au nanopartikülleri ve $NrGO_{(1:1,5)}$ kullanılarak hazırlanan $Au@NrGO_{(1:1,5)}$ nanokatalizörünün kararlılığını artırmak için belirli bir sıcaklıkta işleme tabi tutulmuştur. Bu sıcaklık değerinin nanokatalizörün EG yükseltgenme aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek için farklı sıcaklık değerleri (250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C) seçilmiş ve bu sıcaklıklarda hazırlanan nanokatalizörlerin döngüsel voltamogramları Şekil 4.34’de verilmiştir. Akım yoğunlukları analiz edildiğinde, 350 °C’ye kadar bir artış gerçekleştiği, bu sıcaklıktan sonra ise akım yoğunluklarında azalma olduğu görülmüştür. Döngüsel voltamogramlar, en yüksek aktivitenin 350 °C’de hazırlanan $Au@NrGO_{(1:1,5)}$ nanokatalizörünün kullanılmasıyla elde edildiğini göstermektedir. Bu durumun nedeni tam olarak bilinmese de literatürde yer alan bir çalışmada, grafen oksidin 350 °C’de indirgendiğinde yüksek karbon içeriğine sahip olduğu ve bu sayede petek yapısını koruduğu bildirilmiştir (Sengupta vd., 2018). Petek yapısının, termal ve elektriksel iletkenlik gerektiren uygulamalarda önemli bir rol oynadığı bilinmektedir.



Şekil 4.34. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller ve $NrGO_{(1.1,5)}$ 'nun farklı birleştirme sıcaklıklarıyla sentezlenen $Au@NrGO_{(1.1,5)}$ nanokatalizörlerinin 0,5 M EG içeren N_2 ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltisinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri. Tarama hızı 50 mV/s

4.3.3.5. Ölçüm sıcaklığının etkisi

$Au@NrGO_{(1.1,5)}$ nanokatalizörünün farklı ölçüm sıcaklıklarındaki (25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C) davranışını incelemek için döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35). Ölçüm çözeltisinin sıcaklığı, elektrot aktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. $Au@NrGO_{(1.1,5)}$ nanokatalizörü kullanılarak elde edilen EG'nin akım yoğunluğu değerinin, çözeltinin sıcaklığının 25 °C'den 65 °C'ye yükselmesiyle 50,40 mA/cm²'den 119,80 mA/cm²'ye arttığı görülmektedir. Elde edilen sonuçların literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür (Torres-Pacheco vd., 2022).



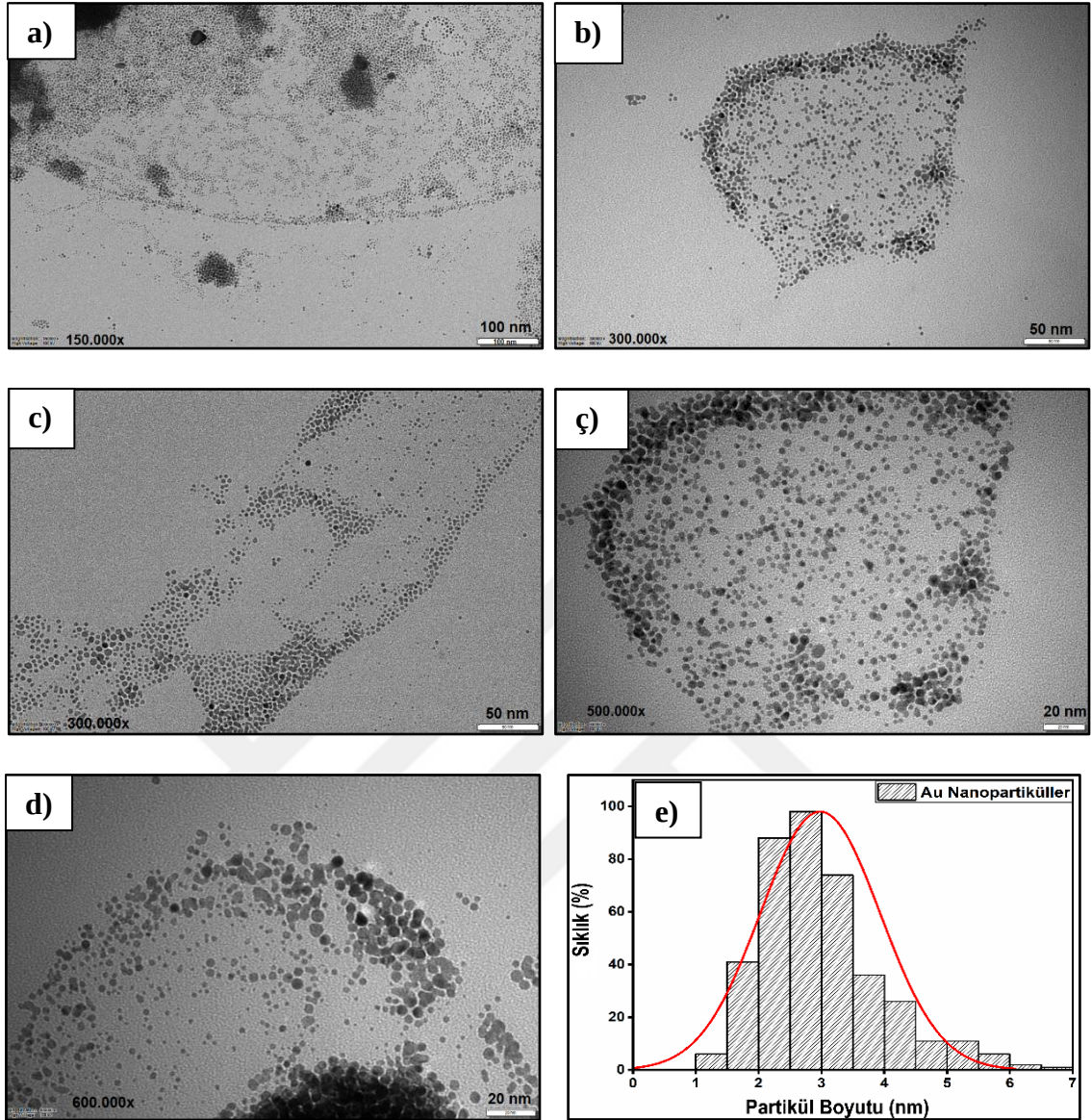
Şekil 4.35. Au@NrGO_(1:1,5) nanokatalizörünün 0,5 M EG içeren N₂ ile doygunlaştırılmış 0,5 M KOH çözeltilerinde farklı ölçüm sıcaklığı değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri

4.4. Termal Yöntemle Sentezlenen N, NS, S Katkılı İndirgenmiş Grafen Oksit / İndirgenmiş Grafen Oksit Destekli Altın Nanokatalizörlerin Yapısal Karakterizasyonları

Termal yöntemle hazırlanan Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörlerinin morfolojilerini, partikül boyutlarını, içerdikleri altın yüzdelerini ve N, NS ve S katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirilip gerçekleştirilmediğini doğrulamak için TEM, SEM, XRD, Raman, FTIR, EDX, AAS ve XPS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler aşağıda sırasıyla değerlendirilmiştir.

4.4.1. Geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizleri

Altın nanopartiküllerin morfolojilerini belirlemek ve partikül boyutlarını hesaplamak için sodyum borhidrür ile kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküller TEM analizi ile incelenmiştir. Görüntüler 150.000x (Şekil 4.36a), 300.000x (Şekil 4.36b, c), 500.000x (Şekil 4.36ç) ve 600.000x (Şekil 4.36d) büyütmelede alınmıştır. Genel görünüm incelendiğinde, altın nanopartiküllerin küre ve yarım küre şeklinde olduğu görülmektedir. Her büyütmedeki görüntülerde nanopartiküllerin yüksek homojenlikte dağıldığı ve herhangi bir destek malzemesi olmamasına rağmen topaklanma olmadığı açıkça görülmektedir. Nanopartiküllerin yüksek homojenliğe sahip olması ve çok küçük boyutlarda sentezlenebilmesinin nedeni, nanopartikül sentezi sırasında kararlılaştırma ajanı olarak 1-oktantiyol kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Ortalama partikül boyutu, partikül boyut analizi kullanılarak $3,07 \pm 0,75$ nm olarak belirlenmiştir. Boyut dağılımının incelenmesi sonucunda, Şekil 4.36e'de sunulan histogramdan altın nanopartiküllerin birbirlerine yakın boyutlarda sentezlendiği gözlemlenmiştir.

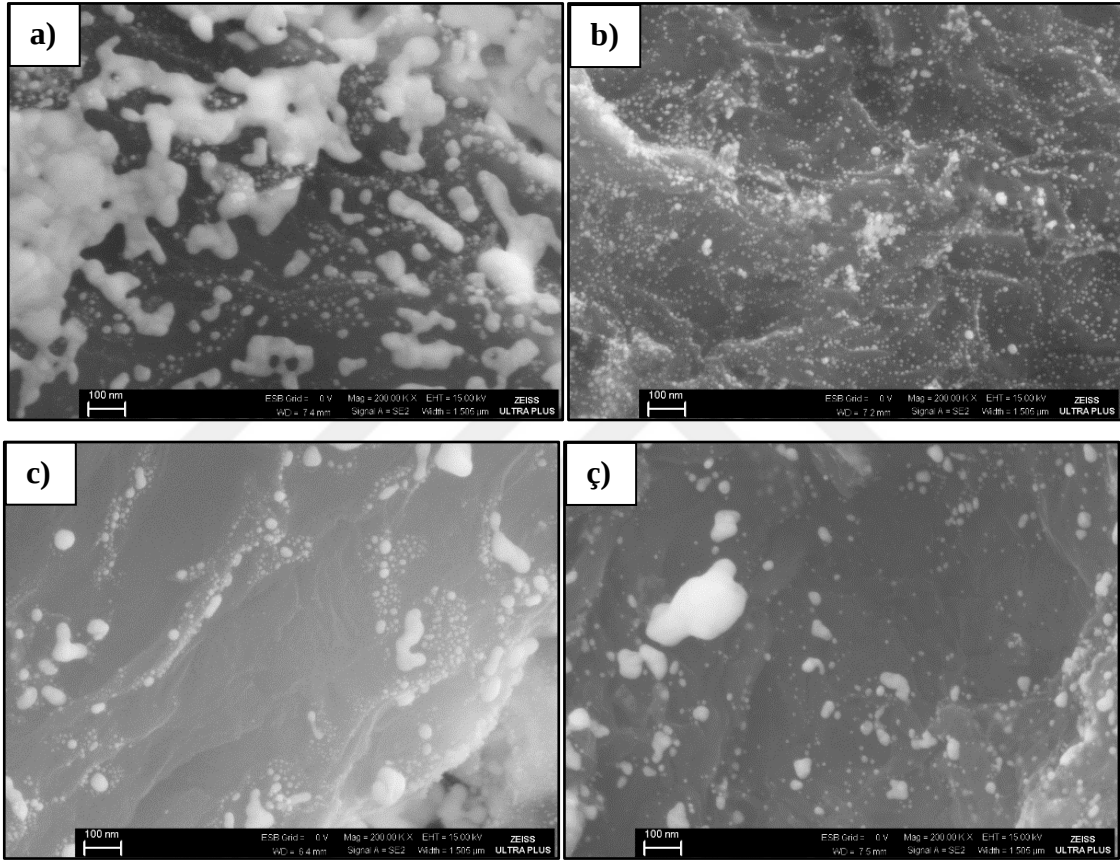


Şekil 4.36. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllere ait farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri (a, b, c, ç, d) ve bu nanopartiküllere ait partikül boyutu dağılım histogramı (e)

4.4.2. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

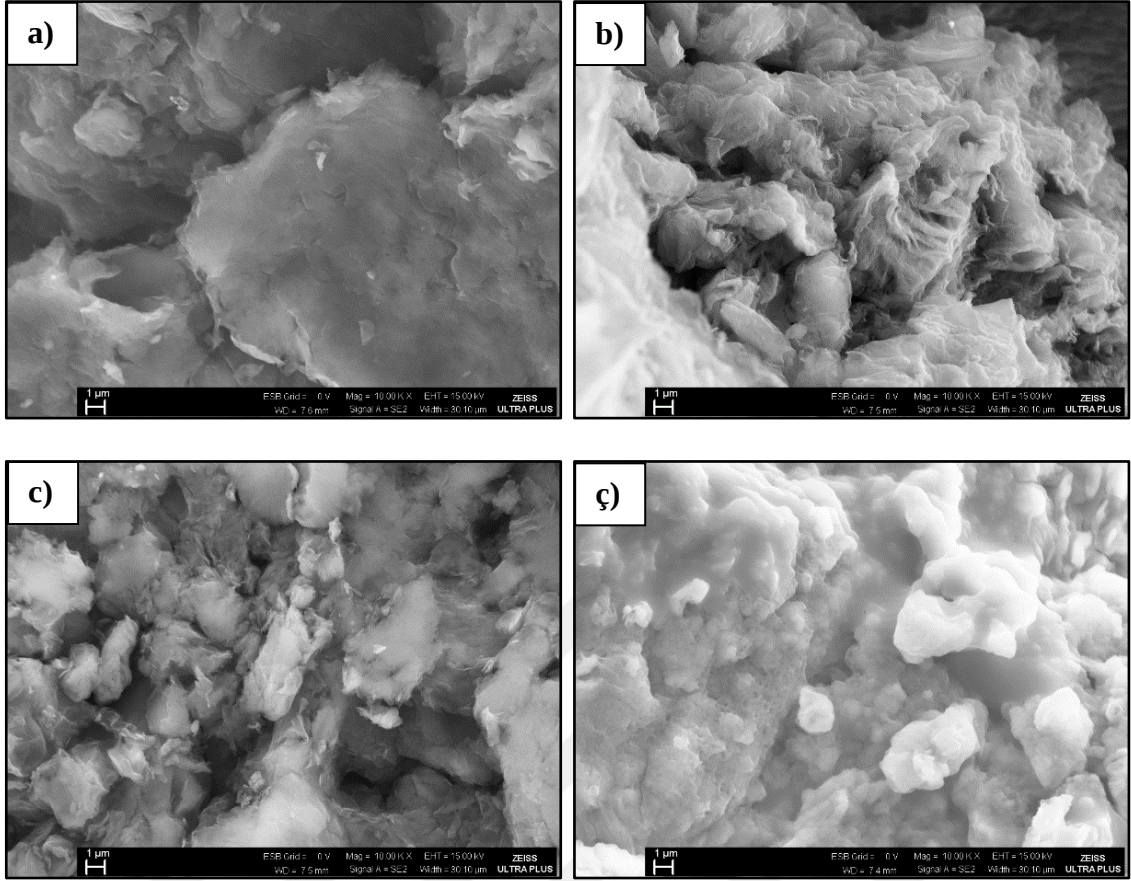
1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin katkılı/katkısız indirgenmiş grafen oksit destek malzemeleriyle birleştirilmesiyle hazırlanan nanokatalizörlerin morfolojik karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu görüntüleri alınarak incelenmiştir (Şekil 4.37). Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörlerinin görüntüleri 200.000x büyütmede çekilmiştir. Tüm nanokatalizörlerde, indirgenmiş grafen oksit desteğinin koyu renkli katmanlar şeklinde, altın nanopartiküllerin ise beyaz küre/yarım küreler ve bulut benzeri parçacıklar şeklinde olduğu görülmektedir. Görüntülerden, altın nanopartiküllerin Au@rGO_T nanokatalizöründe en yüksek topaklanmaya sahip olduğu ve bunun sonucunda bulut

benzeri yapılar olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum, termal indirgeme sürecinde katkı maddelerinin olmaması nedeniyle grafen katmanlarının üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. Altın nanopartiküllerin dağılımı üzerindeki heteroatom katkısının etkisi incelendiğinde, topaklanma oranının şu sırayla azaldığı görülmektedir: $Au@rGO_T > Au@SrGO_{(1:2)} > Au@NSrGO_{(1:2)} > Au@NrGO_{(1:2)}$. Bu davranış, heteroatom katkılama sonucunda yapıda var olan N, NS ve S atomlarının Au nanopartiküllerinin rGO yüzeyleri üzerinde dağılımı üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.37. $Au@rGO_T$ (a), $Au@NrGO_{(1:2)}$ (b), $Au@NSrGO_{(1:2)}$ (c) ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ (ç) nanokatalizörlerine ait SEM görüntüleri (200.000x)

$Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörlerine ait görüntüler sonrasında katkılı ve katkısız indirgenmiş grafen oksit malzemelerin SEM görüntüleri de alınarak karşılaştırılmıştır (Şekil 4.38). Görüntülerde görüldüğü üzere, indirgenmiş grafen oksitinin karakteristik düz katmanları, katkılama ve indirgeme işleminden sonra yüzey alanlarını artıran katlanmış bir forma dönüşmektedir. Ayrıca, kükürt katkısı, rGO katmanlarında kusurlar oluşturarak etilen glikol yükseltgenme süreçleri için yeni aktif merkezler oluşmasına neden olmuştur.

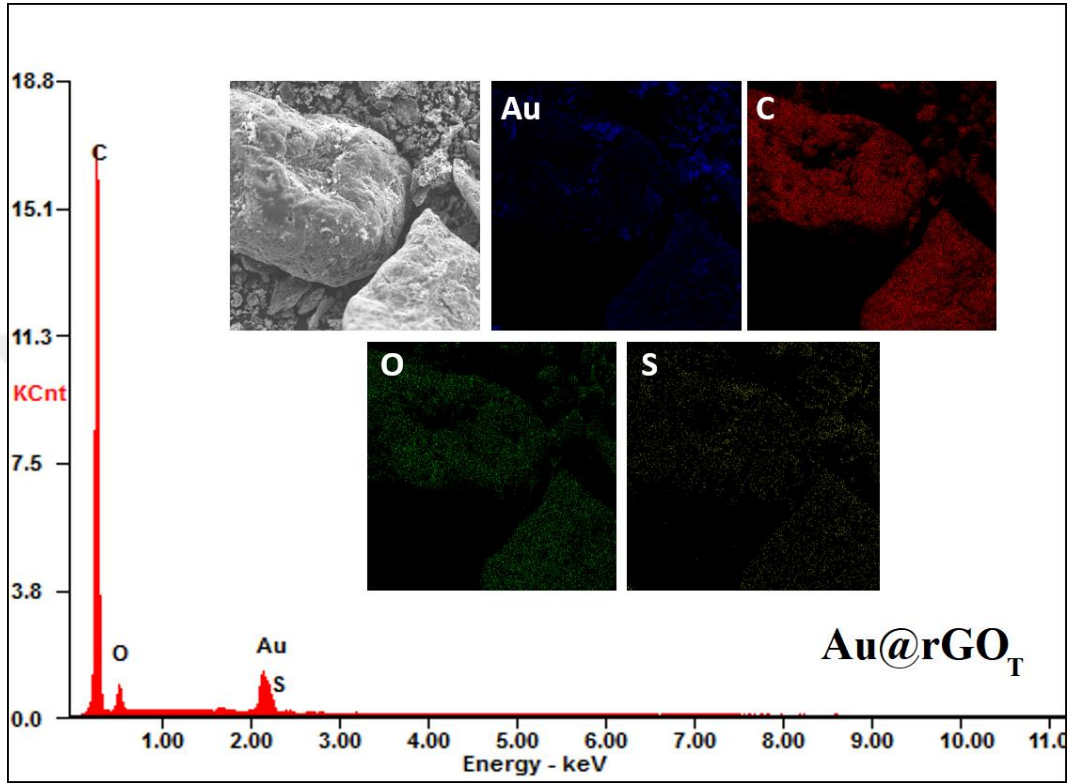


Şekil 4.38. rGO_T (a), $NrGO_{(1:2)}$ (b), $NSrGO_{(1:2)}$ (c) ve $SrGO_{(1:2)}$ (ç) destek malzemelerine ait SEM görüntüleri (10.000x)

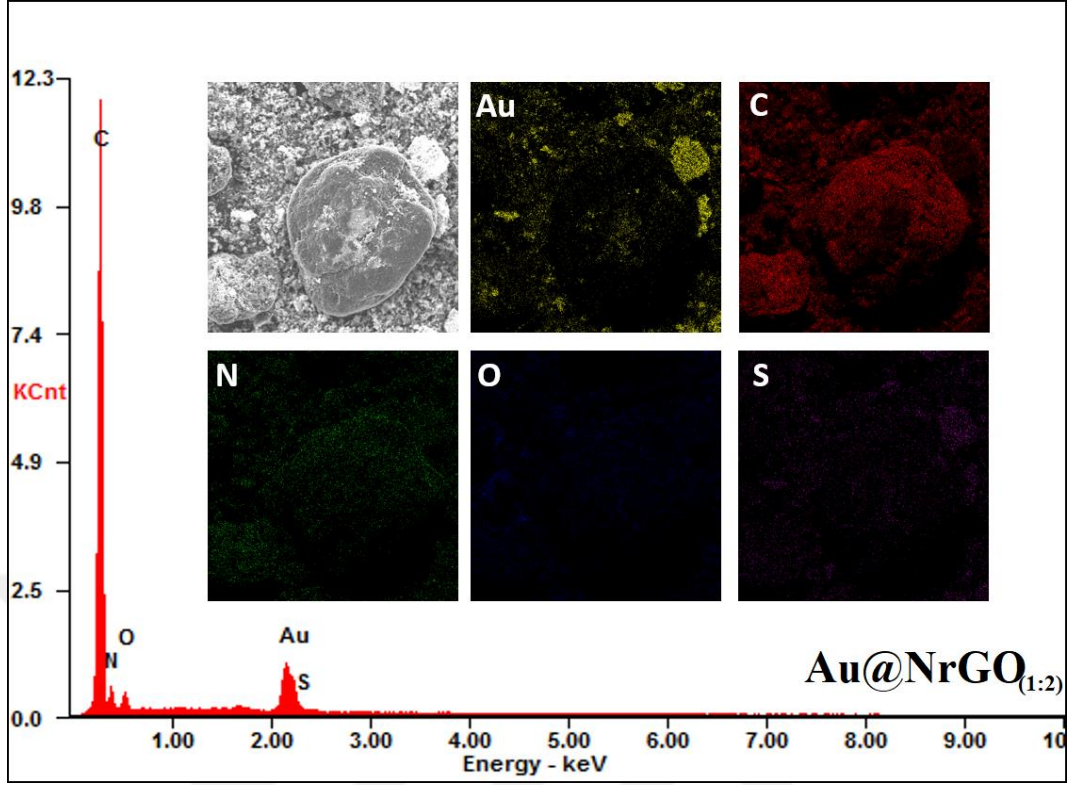
4.4.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri

$Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörlerinin yüzeylerinin elementel bileşim analizi, enerji dağılımlı X-ışını ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.32). Nanokatalizörlerin EDX spektrumları, karbon, oksijen, altın, kükürt ve sodyum elementlerinin varlığını göstermiştir. Kükürt elementi, kararlılaştırma ajanı olarak 1-oktantiyol kullanımı nedeniyle tüm katalizörlerde bulunmaktadır. rGO yüzeyinin üre ve tiyoüre ile başarılı bir şekilde modifikasyonu, $Au@NrGO_{(1:2)}$ yüzeyinde N elementi ve $Au@NSrGO_{(1:2)}$ yüzeyinde N ve S elementlerinin varlığı ile gösterilmiştir. $Au@SrGO_{(1:2)}$ katalizörünün yüzeyinde gözlemlenen S elementinin varlığı ise benzer şekilde katkılama işleminin başarılı olduğunu kanıtlamaktadır. $Au@SrGO_{(1:2)}$ yüzeyinde Na elementinin varlığı, termal indirgeme sürecinde katkılama ajanı olarak sodyum bisülfidin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Nanokatalizörlerin yüzeyindeki elementlerin dağılımını net bir şekilde gözlemlmek için düşük büyütme değerlerinde element haritalama analizleri

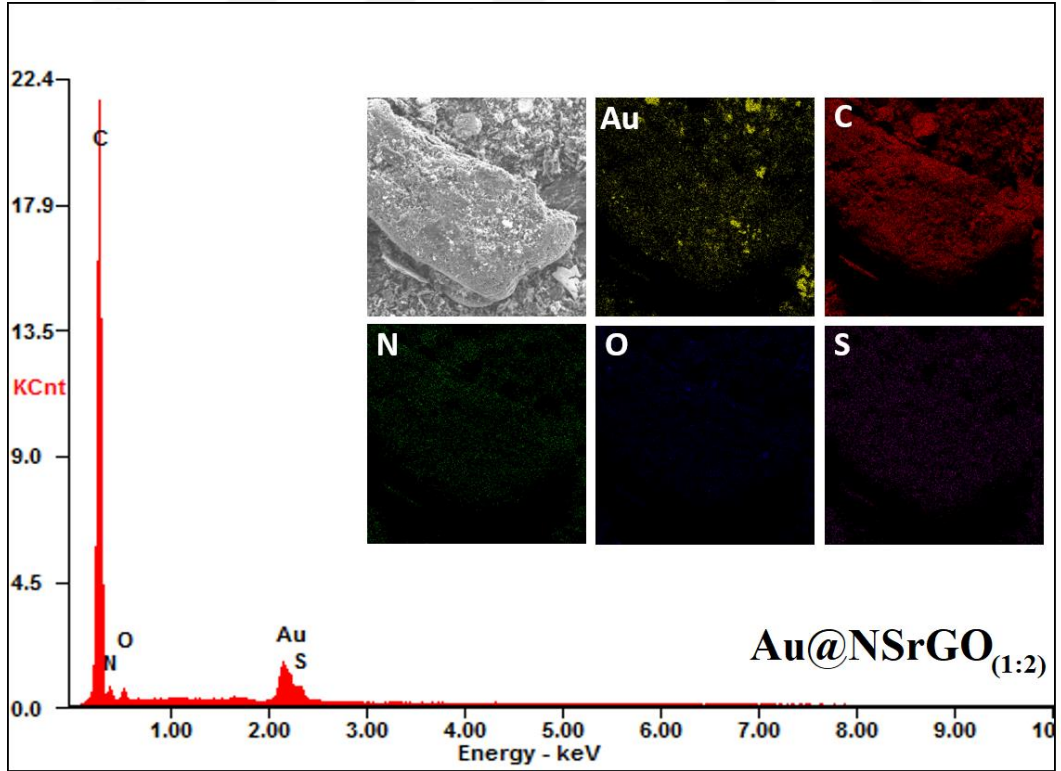
yapılmış ve elde edilen görüntüler ilgili nanokatalizörlerin spektrumlarıyla birlikte verilmiştir. Elde edilen sonuçlar altın nanopartiküllerin ve katkılama ajanı olarak kullanılan N, NS ve S atomlarının nanokatalizörlerin yüzeyinde homojen olarak dağıldığını ortaya koymaktadır.



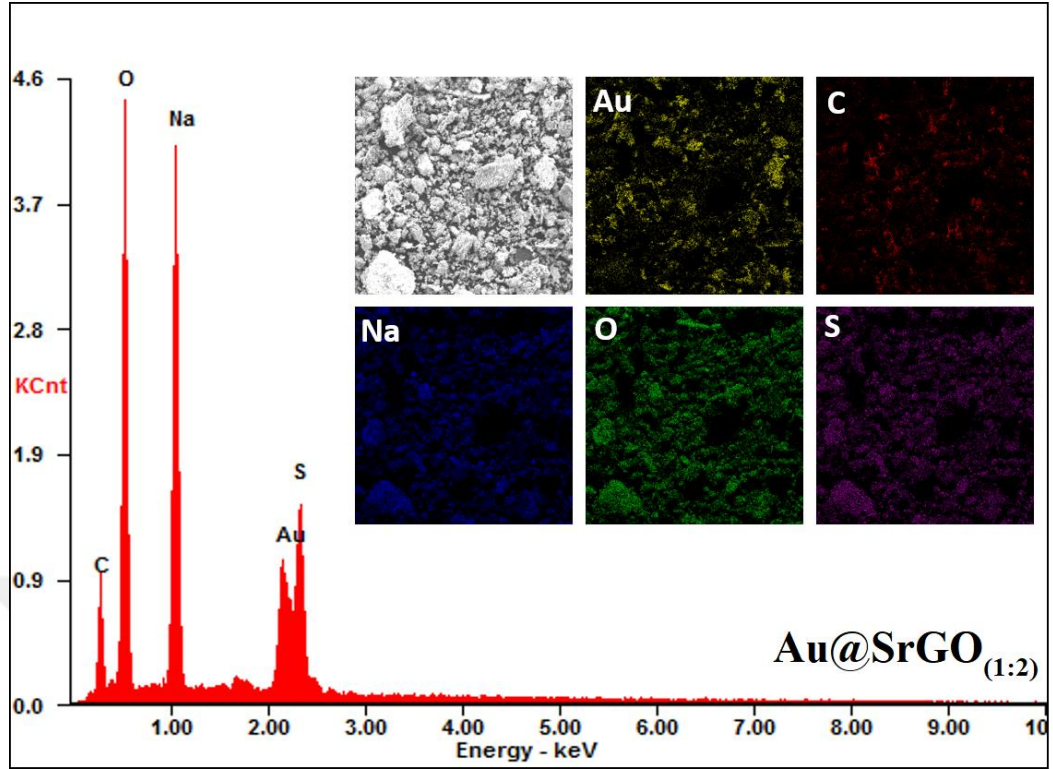
Şekil 4.39. Au@rGO_T nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



Şekil 4.40. $\text{Au@NrGO}_{(1:2)}$ nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



Şekil 4.41. $\text{Au@NSrGO}_{(1:2)}$ nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları



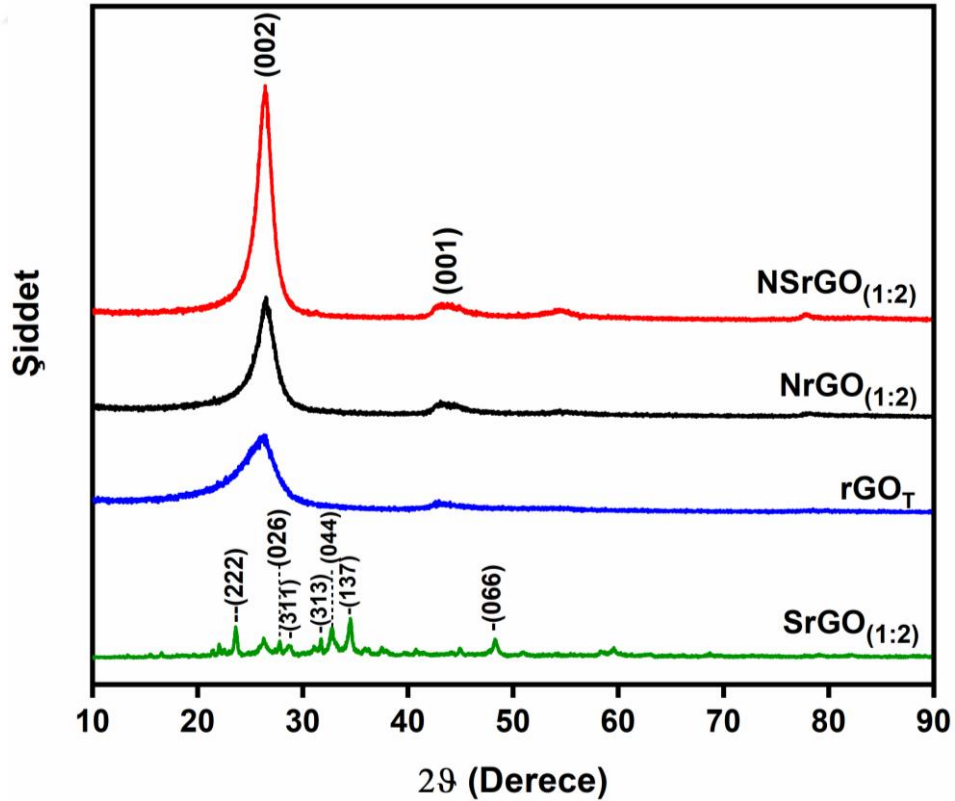
Şekil 4.42. $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörüne ait EDX spektrumu ve nanokatalizörün yüzeyinden elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları

4.4.4. Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) analizleri

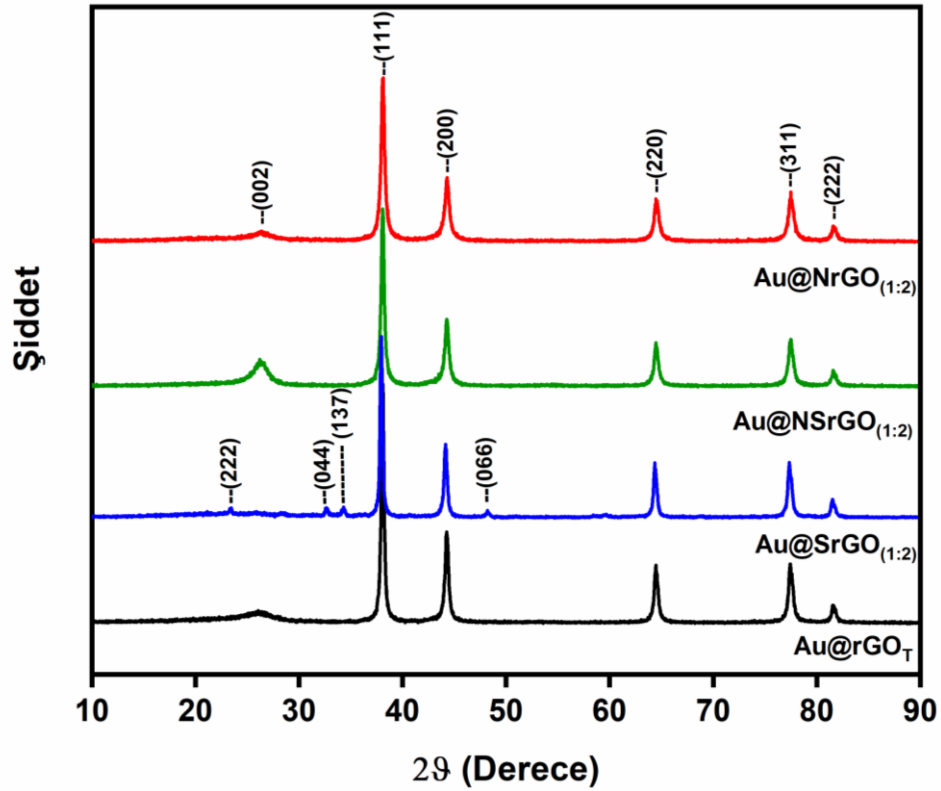
Au nanopartiküllerindeki ve $Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörlerindeki altın miktarını belirlemek için ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda Au nanopartiküllerindeki altın miktarının %83,62 ($\pm 2,19$) olarak hesaplanmıştır. Bu durum nanopartiküllerde kararlılaştırma ajanı olan 1-oktantiyolün varlığını göstermektedir. Nanokatalizörlere yüklenen altın miktarı ise sırasıyla $Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ için %29,49 ($\pm 0,61$), %30,01 ($\pm 1,09$), %33,31 ($\pm 0,78$) ve %46,74 ($\pm 1,50$) olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü gibi, heteroatom katkılı rGO'larda yüklenen altın miktarı, katkısız rGO'ya göre daha yüksektir. Ayrıca, S katkılı rGO için elde edilen değer diğer nanokatalizörlere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun sebeplerinden biri, SrGO'nun sentezinde katkılama ajanı olarak sodyum bisülfid kullanıldığı için destek malzeme yapısında bulunan bu inorganik türler yıkama işlemi sonucunda nanokatalizör yüzeyinden uzaklaşarak yapıda Au nanopartiküllerinin oranının artmasına neden olmasıdır. İkinci olası neden ise S ve Au arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle Au nanopartiküllerinin destek yüzeyine güçlü şekilde adsorbe olmasıdır.

4.4.5. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

rGO, NrGO_(1:2), SrGO_(1:2) ve NSrGO_(1:2) destek malzemelerinin kristal yapıları, X-ışını kırınım spektrumları kaydedilerek değerlendirilmiştir (Şekil 4.43). rGO, NrGO_(1:2) ve NSrGO_(1:2)'nin XRD spektrumunda, sırasıyla rGO'nun karakteristik (002) ve (111) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta=26,3^\circ$ 'de geniş ve yüksek bir pik ve $2\theta=43,6^\circ$ 'de küçük geniş bir pik bulunmaktadır (Soomro vd., 2018). Bu pikler, SrGO_(1:2)'da daha düşük yoğunluktadır çünkü katkılama ajanı olarak kullanılan sodyum bisülfitten kaynaklanan kükürt pikleri de XRD spektrumunda yer almaktadır. SrGO_(1:2)'nin XRD spektrumundaki $2\theta=23,60^\circ$, $27,80^\circ$, $28,70^\circ$, $31,70^\circ$, $32,80^\circ$, $34,50^\circ$ ve $48,40^\circ$ 'deki pikler sırasıyla (222), (026), (311), (313), (044), (137) ve (066) düzlemlerine karşılık gelmekte olup, ortorombik kükürdün XRD spektrumu (JCPDS: 08-0247) ile uyumu doğrulamaktadır (Man vd., 2021; Rajkumar vd., 2020). Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@SrGO_(1:2) ve Au@NSrGO_(1:2) nanokatalizörlerinin XRD kırınım spektrumlarında, sırasıyla Au (111), Au (200), Au (220), Au (311) ve Au (222)'ye karşılık gelen $38,20^\circ$, $44,30^\circ$, $64,60^\circ$, $77,50^\circ$ ve $81,70^\circ$ 'de beş belirgin pik yer almaktadır (Şekil 4.44). Bu değerlerin altının yüzey merkezli kübik yapısı ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (JCPDS NO: 04-0784).



Şekil 4.43. rGO_T, NrGO_(1:2), SrGO_(1:2), NSrGO_(1:2) destek malzemelerine ait XRD spektrumları

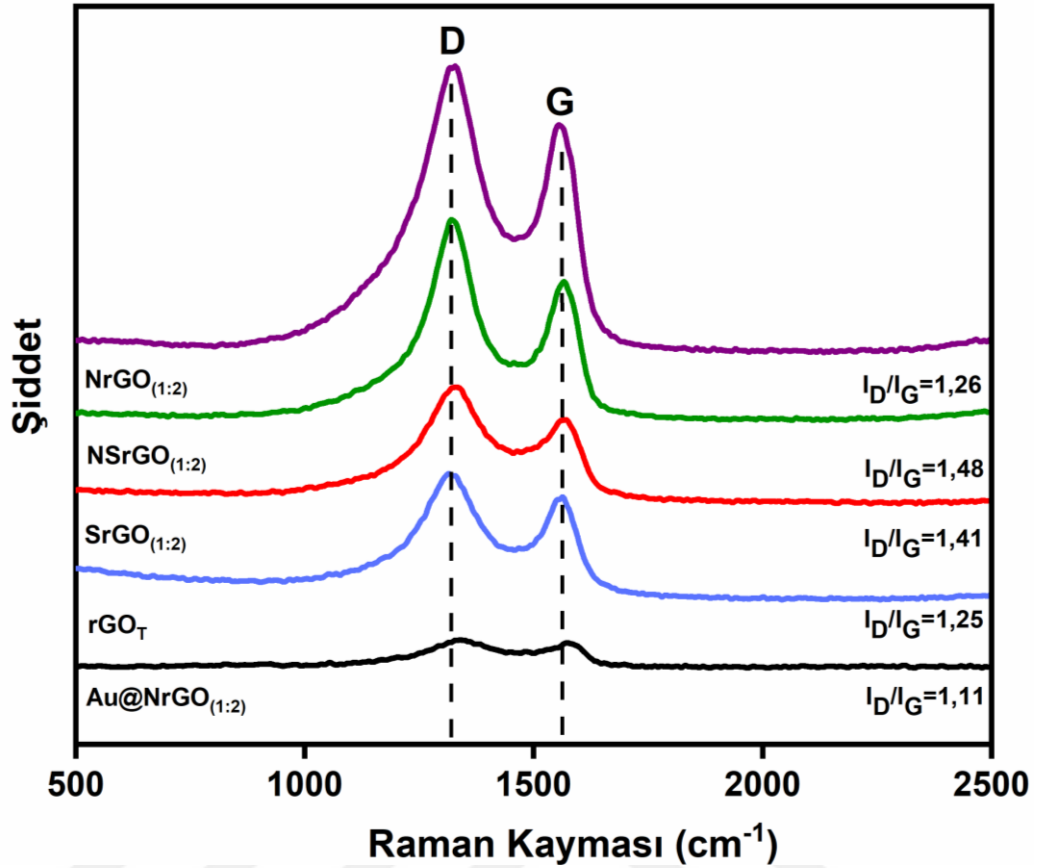


Şekil 4.44. $Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörlerine ait XRD spektrumları

Altın pikleri dışında, $Au@rGO_T$, $Au@NrGO_{(1:2)}$, $Au@SrGO_{(1:2)}$ ve $Au@NSrGO_{(1:2)}$ 'nin XRD kırınım spektrumlarında, $2\theta=26,30^\circ$ 'de indirgenmiş grafen okside karşılık gelen küçük geniş bir pik de yer almaktadır. $SrGO_{(1:2)}$ 'ya benzer şekilde, $Au@SrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörünün kırınım deseninde, kükürdün (222), (026), (311), (313), (044), (137) ve (066) düzlemlerine karşılık gelen pikler görülmektedir. Bu kırınım desenleri, kükürt katkılama, grafen oksit indirgeme ve Au nanopartikül sentezinin etkili bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlar niteliktedir.

4.4.6. Raman spektroskopisi analizleri

Raman spektroskopisi, heteroatom katkılamanın indirgenmiş grafen oksit desteğinin yapısı üzerindeki etkilerini değerlendirmek için kullanılmıştır. rGO , $NrGO_{(1:2)}$, $SrGO_{(1:2)}$, $NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@NrGO_{(1:2)}$ 'nin Raman spektrumları alınmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.45'de verilmiştir.

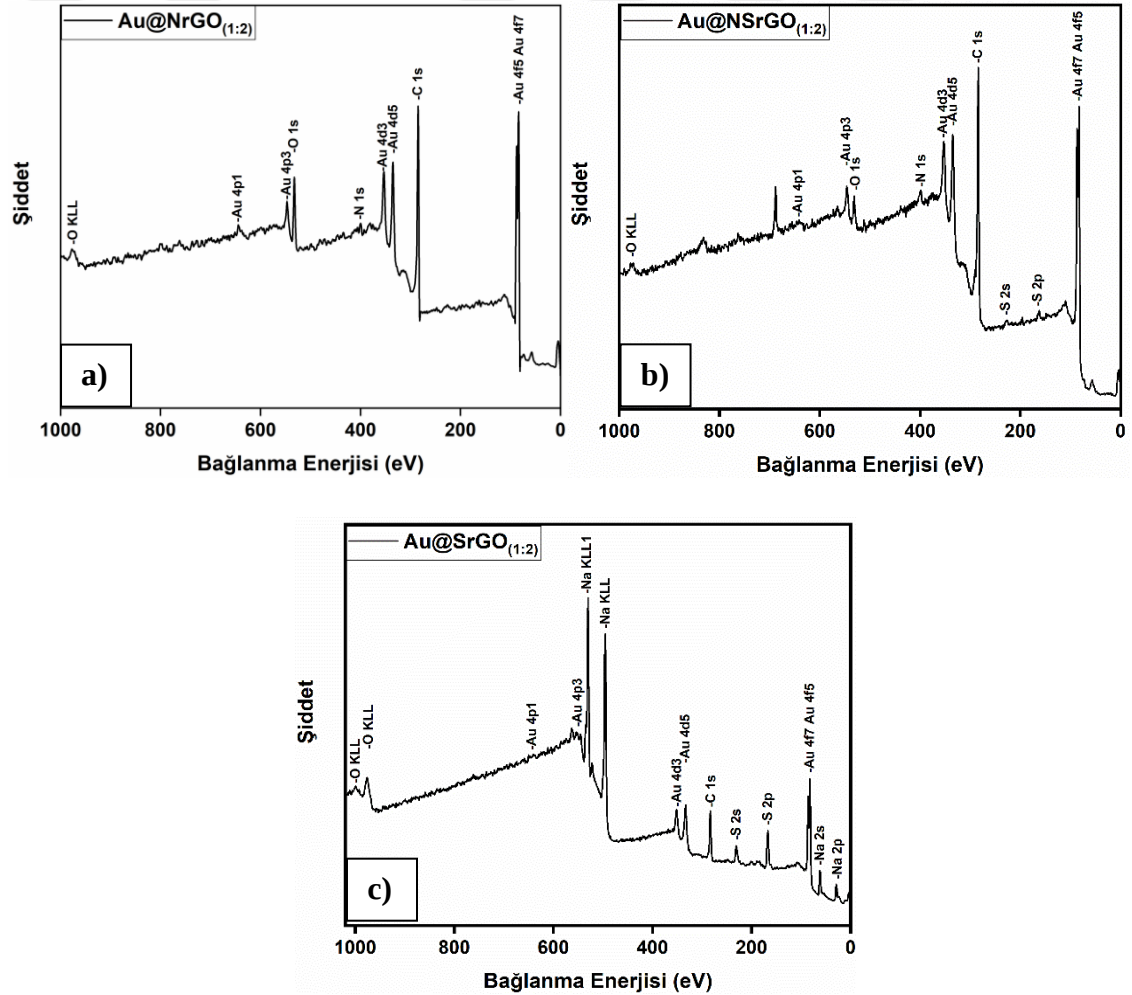


Şekil 4.45. rGO_T , $NrGO_{(1:2)}$, $SrGO_{(1:2)}$, $NSrGO_{(1:2)}$ destek malzemelerinin ve $Au@NrGO_{(1:2)}$ nanokatalizörüne ait Raman spektrumları

rGO_T destek malzemesinde sırasıyla D ve G bantlarına karşılık gelen 1323 cm^{-1} ve 1562 cm^{-1} civarında iki keskin pik görülmektedir, bu iki pik katkılanmış rGO örneklerinde daha yüksek dalga sayılarına kaymıştır. Literatürde yer alan çalışmalar, D ve G bantlarındaki yüksek dalga sayılarına kaymanın, kükürt ve azot katkılı grafen bazlı örneklerde karakteristik bir davranış olduğunu göstermektedir (B. Guo vd., 2010; Solati vd., 2019). D ve G piklerinin yoğunlukları ve frekansları, grafenin kalınlığına, katkılama yoğunluğuna ve katkılama türlerine bağlıdır. D bandının yoğunluğu, örnekteki kusur sayısı ile doğrudan ilişkiliyken G bandı, sp^2 orbitalindeki C-C bağının düzlemsel titreşiminden kaynaklanmakta ve grafitik yapıyı göstermektedir. Bu piklerin yoğunlukları spektrumlarından elde edilmiş ve oranları (I_D/I_G) sırasıyla rGO_T , $NrGO_{(1:2)}$, $SrGO_{(1:2)}$, $NSrGO_{(1:2)}$ ve $Au@NrGO_{(1:2)}$ için 1,25, 1,26, 1,41, 1,48 ve 1,11 olarak belirlenmiştir. I_D/I_G oranı, grafit yapısındaki kusur seviyesinin bir ölçüsüdür ve daha yüksek değerler, daha fazla kusur olduğunu gösterir. I_D/I_G oranları, kükürt varlığının, heteroatom katkılı rGO'larda kusur sayısında bir artışa neden olduğunu göstermektedir.

4.4.7. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri

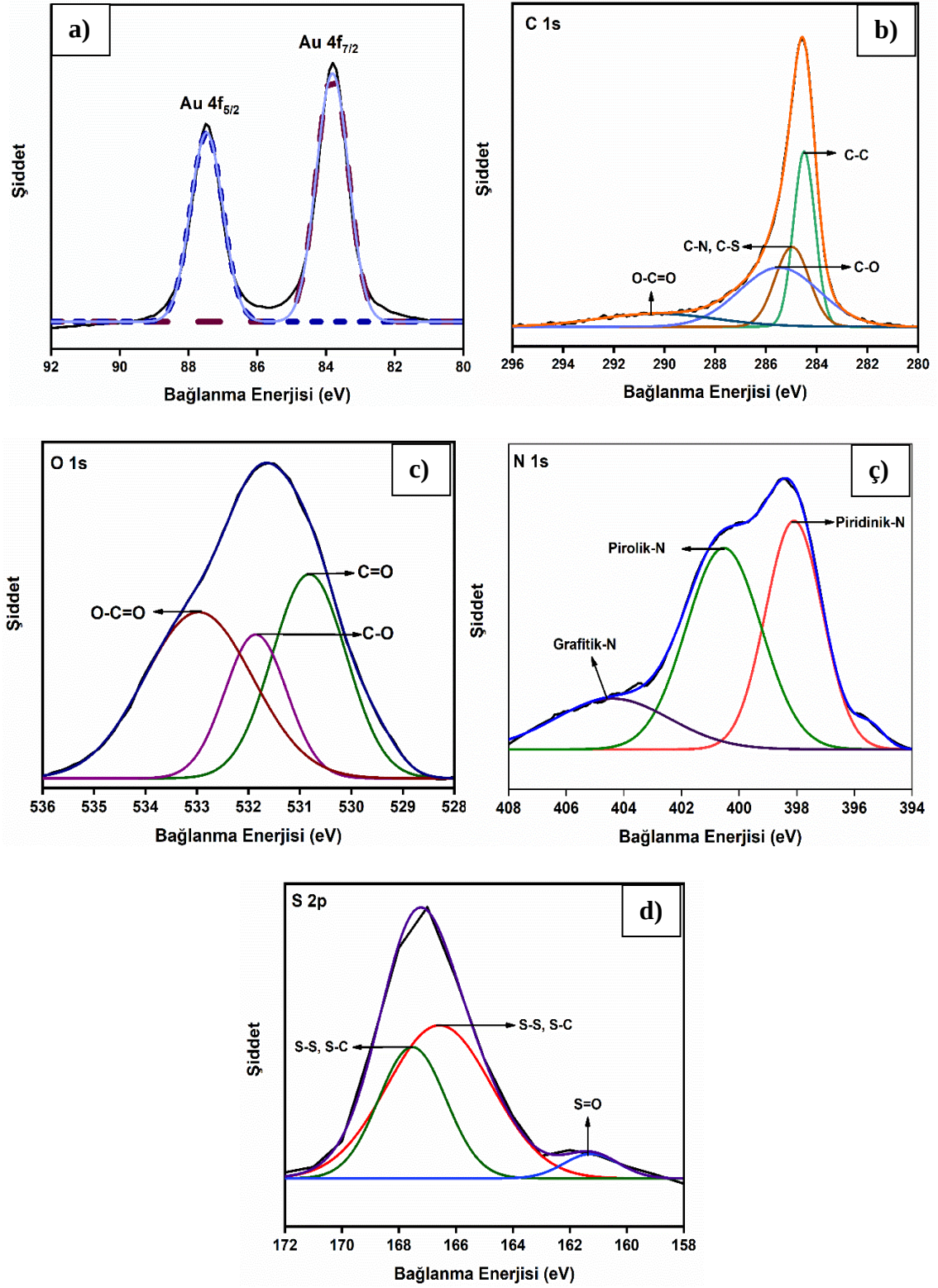
X-ışını fotoelektron spektroskopisi, nanokatalizörlerdeki elementlerin kimyasal durumlarını, etkileşim türlerini ve heteroatom katkılamanın varlığını doğrulamak için kullanılmıştır. Şekil 4.46a'da Au@NrGO_(1:2)'ya ait yüzey tarama spektrumunda, 83,8 eV ve 87,5 eV'de Au 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} ile karakterize iki keskin pik, 284,3 eV'de grafitik C 1s piki, 531,0 eV'de zayıf bir O 1s piki ve 399,0 eV'de belirgin bir N 1s piki görülmektedir. Au@NSrGO_(1:2) nanokatalizörünün yüzey tarama spektrumunda N 1s, S 2p ve S 2s piklerinin ve Au@SrGO_(1:2)'da ise S 2p ve S 2s piklerinin bir arada bulunması, ilgili elementlerin (N ve S) başarılı bir şekilde katkıldığını ortaya koymuştur (Şekil 4.46b ve 4.46c).



Şekil 4.46. Au@NrGO_(1:2) (a), Au@NSrGO_(1:2) (b) ve Au@SrGO_(1:2) (c) nanokatalizörlerine ait XPS genel tarama analizleri

Au@NrGO_(1:2) nanokatalizöründe gözlemlenen 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} piklerinin fit edilmesiyle 83,8 eV ve 87,5 eV'de tek bir dublet elde edilmiştir (Şekil 4.35ç), bu dubletin

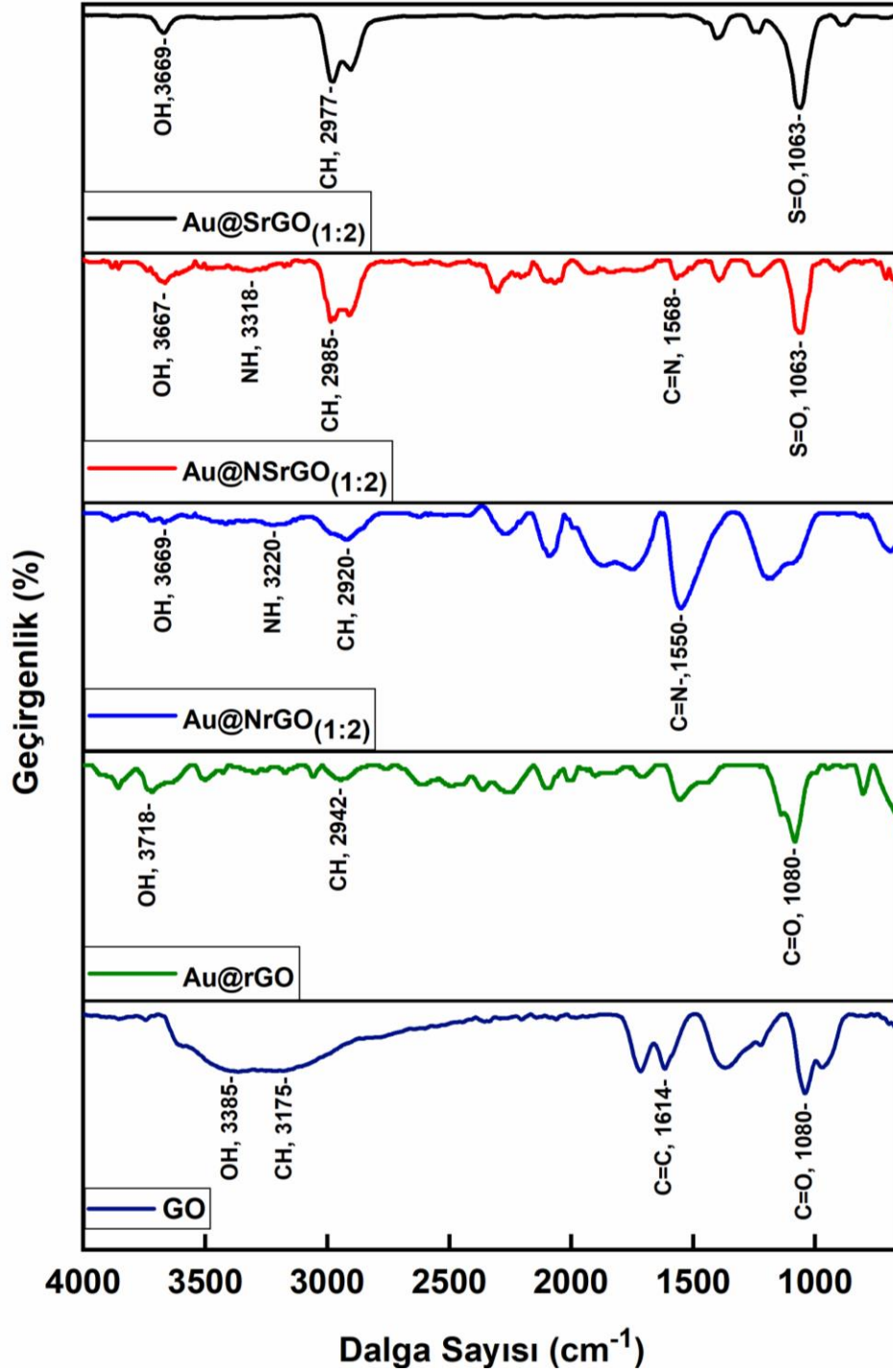
varlığı sıfır değerlikli Au'ya karşılık gelmektedir ve Au nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde indirgendiğini göstermektedir (Yang vd., 2016). C 1s spektrumunun fit edilmesiyle 280,0 eV – 296,0 eV aralığında dört pik olduğu görülmüştür. 284,5 eV'deki en büyük pik, sp^2 karbon atomlarından (C-C) oluşan grafitik bölgelere karşılık gelmekte olup, çoğu C atomunun bal peteği kafes yapısında düzenlendiğini göstermektedir. Diğer üç pik ise 285,0 eV, 285,5 eV ve 290,2 eV'de yer almakta olup, sırasıyla sp^3 (C-N, C-S), C-O ve O=C-O fonksiyonel gruplarına karşılık gelmektedir (Şekil 4.47a). Bu gruplar, grafen kenarlarında ve grafen tabakalarının kusurlarında bulunan ara küçük moleküllerden kaynaklanmaktadır. O 1s spektrumunda 530,9 eV, 531,8 eV ve 532,9 eV'de gözlemlenen üç pik ise, C=O, C-O ve O=C-O gibi farklı oksijen içeren fonksiyonel gruplara atfedilebilir (Şekil 4.47b). Şekil 4.47c'de görüldüğü gibi N 1s piki, sırasıyla piridin, pirol ve grafitik azota karşılık gelen 398,1 eV, 400,5 eV ve 404,4 eV'de üç belirgin pike sahiptir (Xing vd., 2016). Au@NrGO_(1:2) yüzeyinde farklı türlerde azot içeren grupların yer alması, nanokatalizörün elektrokimyasal performansını olumlu yönde etkilemektedir. Au@SrGO_(1:2)'nin S 2p spektrumunda farklı fonksiyonel gruplara karşılık gelen üç pik bulunmaktadır (Şekil 4.47d) ve bu pikler sırasıyla 161,3 eV'de S=O bağına, 166,6 ve 167,6 eV'de S-S/S-C bağlarına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.47. Au@NrGO_(1:2) nanokatalizörüne ait Au 4f (a) , C 1s (b), O 1s (c), N 1s (ç) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörüne ait S 2p (d) XPS spektrumları

4.4.8. Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri

Nanokatalizörlerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrumları, termal işlemin yüzey fonksiyonel gruplarına etkisini değerlendirmek amacıyla 650-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörleri ve grafen oksite ait FTIR spektrumları

GO'nun FTIR spektrumunda, hidroksil gruplarının varlığını gösteren -OH bağının gerilme moduyla ilişkili 3385 cm^{-1} 'de geniş bir pik bulunmaktadır. 1080 cm^{-1} ve 1614 cm^{-1} 'de ise sırasıyla karbon-oksijen çift bağlarına (C=O) ve karbon-karbon çift bağlarına (C=C) karşılık gelen absorpsiyon pikleri bulunmaktadır. Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında -OH pikinin daha düşük yoğunlukta ve daha yüksek frekans değerlerinde olduğu görülmektedir. -OH pikinin daha düşük yoğunlukta olması GO'nun termal işlem sırasında başarıyla indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Frekans değerinin yüksek değerlere (yaklaşık 3700 cm^{-1}) kayması ise rGO'nun kenarlarında yer alan karboksil gruplarının komşu fonksiyonel gruplar ve karbon kafesi ile etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (C. Zhang vd., 2015). Au@rGO_T, Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2)'daki C-H'nin gerilme modu sırasıyla 2942 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2985 cm^{-1} ve 2977 cm^{-1} 'deki pikler ile tanımlanabilir. Au@NrGO_(1:2) için 3220 cm^{-1} bandı, N-H bağının gerilme titreşimlerine ve 1550 cm^{-1} bandı ise C=N bağının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 3318 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı, sırasıyla N-H, C=N ve S=O gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, Au@NSrGO_(1:2) nanokatalizöründe N ve S katkılmasını doğrulamak için kullanılmaktadır. Au@SrGO_(1:2) nanokatalizöründeki kükürt içeren fonksiyonel grupların varlığı, S=O bağının titreşimi ile ilişkili olan 1063 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bandı ile gösterilmektedir.

5. SONUÇLAR

Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve çevresel kaygılar, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji çözümlerine olan ilgiyi artırmıştır. Geleneksel fosil yakıtlar, enerji üretiminde yaygın olarak kullanılsa da, karbon salınımı ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynakları ve temiz enerji teknolojileri önem kazanmıştır. Yakıt hücreleri, bu temiz enerji çözümlerinden biri olarak öne çıkmaktadır. Doğrudan etilen glikol yakıt hücreleri, yakıt olarak etilen glikolün kullanıldığı proton geçirgen membranlı yakıt hücrelerinin alt türlerinden biridir. Etilen glikol, düşük maliyetli olması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve yaygın bulunabilirliği nedeniyle yakıt olarak tercih edilmektedir. Çalışmalar, yakıt hücrelerinin performansını artırmak ve maliyetlerini düşürmek amacıyla çeşitli katalizörler ve destek malzemeleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Özellikle, nanokatalizörler gibi gelişmiş malzemeler, yakıt hücrelerinin verimliliğini ve dayanıklılığını artırma potansiyeline sahiptir. Etilen glikol gibi alternatif yakıtların kullanımı ve uygun katalizörlerin geliştirilmesi, temiz ve sürdürülebilir enerji çözümlerinin sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaçla tez çalışması kapsamında doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanılmak üzere altın esaslı katalizörler hazırlanmış ve aktiviteleri incelenmiştir.

Tez çalışmasının ilk kısmında N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksit destekli Au nanopartiküller hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Etanolamin, sisteamin, 2-merkaptometanol hem kararlılaştırma ajanı hem de heteroatom katkılama ajanı olarak kullanılmış ve Au/E@rGO, Au/SA@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörleri sentezlenmiştir. Aktivite kıyaslaması için ise Au nanopartiküllerin sentezinde kararlılaştırma ajanı olarak sıklıkla kullanılan sodyum sitrat kullanılarak Au/S@rGO nanokatalizörü ve herhangi bir kararlılaştırma ve katkılama ajanı kullanılmadan Au@rGO_H nanokatalizörü sentezlenmiştir. TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde etanolamin, sisteamin, 2-merkaptometanol ve sodyum sitrat varlığında sentezlenen rGO destekli Au nanokatalizörlerde partikül dağılımının Au@rGO_H nanokatalizörüne göre çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Partikül boyutu analizleri sonucunda ise Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinde altın nanopartiküllerinin boyutu sırasıyla 10,55 ($\pm$ 5,10) nm, 10,36 ($\pm$ 3,21) nm, 5,82 ($\pm$ 2,35) nm ve 54,80 ($\pm$ 30,13) nm olarak hesaplanmıştır. Au/S@rGO için iki farklı bölgeye ait iki farklı partikül boyutu değeri 11,35 ($\pm$ 4,60) nm ve 3,36 ($\pm$ 1,02 nm) olarak hesaplanmıştır.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizleri sonucunda heteroatom katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür. XRD analizleri sonucunda ise sentezlenen nanokatalizörlerde grafen oksitle karakterize olan keskin pikin kaybolduğu ve indirgenmiş grafen oksitle karakterize olan $2\theta=24,80^\circ$ 'de daha küçük ve geniş bir pikin olduğu gözlenmiştir. Bu durum indirgenme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. $2\theta = 38,30^\circ, 44,50^\circ, 64,70^\circ, 77,60^\circ, 81,80^\circ$ 'de Au (111), Au (200), Au (220), Au (311) ve Au (222) düzlemlerine karşılık gelen beş ayrı pikin varlığı ise Au nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Elektrokimyasal aktiviteleri kıyaslamak için döngüsel voltametri sonuçları incelendiğinde ise Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO, Au/M@rGO ve Au@rGO_H nanokatalizörlerinin akım yoğunlukları sırasıyla 58,50 mA/cm², 33,60 mA/cm², 11,75 mA/cm², 4,20 mA/cm² ve 0,90 mA/cm² olarak elde edilmiştir. Au/E@rGO, Au/SA@rGO, Au/S@rGO ve Au/M@rGO nanokatalizörleri ile elde edilen akım yoğunluklarının Au@rGO_H'ya oranla sırasıyla 65,0-37,3-13,0 ve 4,7 kat daha yüksek olduğu ve kararlılaştırma ve heteroatom katkılama ajanlarının varlığında katalizörlerin performanslarının önemli ölçüde iyileştiği görülmüştür.

Tez çalışmasının ikinci kısmında ise N, NS ve S katkılı indirgenmiş grafen oksit destekli Au nanopartiküllerin sentezinde termal yöntem, kararlılaştırma ajanı olarak ise 1-oktantiyol kullanılmıştır. Heteroatom katkılama ajanı olarak ise üre (N), tiyoüre (NS) ve sodyum bisülfid (S) kullanılarak Au@NrGO, Au@NSrGO, Au@SrGO nanokatalizörleri, aktivite kıyaslaması için herhangi bir heteroatom katkılama ajanı kullanılmadan Au@rGO_T nanokatalizörü sentezlenmiştir. TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde altın nanopartiküllerin Au@rGO_T nanokatalizöründe en yüksek toplanmaya sahip olduğu ve bunun sonucunda bulut benzeri yapılar olduğu ve heteroatom katkılamanın nanopartikül dağılımını iyileştirdiği görülmüştür. 1-oktantiyol ile kararlı hale getirilmiş altın nanopartiküllerin ortalama partikül boyutu $3,07 \pm 0,75$ nm olarak hesaplanmıştır. Yapılan EDX ve XPS analizleri ile heteroatom katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği kanıtlanmıştır. XRD analizi sonucunda ise sülfür katkılama, rGO oluşumu ve Au nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde sentezinin gerçekleştirildiği görülmüştür.

Elektrokimyasal aktiviteleri kıyaslamak için döngüsel voltametri sonuçları incelendiğinde ise Au@NrGO_(1:2), Au@NSrGO_(1:2), Au@SrGO_(1:2) ve Au@rGO_T

nanokatalizörleri kullanılarak elde edilen akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 50,70 mA/cm², 38,50 mA/cm², 32,15 mA/cm² ve 26,37 mA/cm² olarak ölçülmüştür. Yapılan katkılama oranı çalışmaları sonucunda ise en yüksek aktivite Au@NrGO_(1:1,5) nanokatalizörü varlığında elde edilmiş ve EG derişimi, KOH derişimi ve sıcaklık gibi ölçüm parametrelerinin etkileri bu katalizör kullanılarak incelenmiştir. Nanokatalizörlerin uzun dönem kararlılıklarını incelemek için çoklu taramalı döngüsel voltametri analizi yapılmıştır. Akım yoğunluklarının ölçümlerin başlangıç aşamasında belirgin bir şekilde arttığı ve bu artışın Au@rGO_T ve Au@NrGO_(1:2) nanokatalizörleri için 50. döngüye, Au@NSrGO_(1:2) ve Au@SrGO_(1:2) nanokatalizörleri için ise 100. döngüye kadar devam ettiği görülmüştür. Tüm nanokatalizörlerin akım yoğunluklarının 500. döngüde bile 1. döngüde elde edilen değerlerden önemli ölçüde yüksek olduğu belirlenmiştir.

Bu sonuçlar, etilen glikol yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin performansını artırmak için hem sentez yöntemlerinin hem de katkı maddelerinin önemli olduğunu göstermektedir. Hem hidrotermal hem de termal yöntem kullanılarak hazırlanan nanokatalizörlerde kullanılan katkılama ajanları sayesinde nanokatalizörlerde yer alan Au nanopartiküllerin daha yüksek dağılıma sahip olduğu, daha küçük boyutlarda sentezlenebildiği görülmüştür. Ayrıca katkılama sonrasında nanokatalizörlerin hem etilen glikol oksidasyon performanslarında iyileşme, hem de daha kararlı yapıya sahip nanokatalizörler elde edildiği yapılan elektrokimyasal karakterizasyonlar sonucunda anlaşılmıştır.

İleriye dönük çalışmalar, bu bulguları daha da geliştirmek ve DEGYPlerin ticari uygulamalarını desteklemek için önemli bir temel sağlayacaktır. Nanokatalizörlerin performansını daha da geliştirmek için farklı sentez yöntemlerinin ve katkı maddelerinin kullanılması gelecek çalışmalar kapsamında değerlendirilebilir. Bu amaçla N ve S katkılama ajanları dışında diğer heteroatom katkılama ajanları (B, P vs.) kullanılarak nanokatalizörlerin performansı incelenebilir. Ayrıca sentezlenen nanokatalizörlerin tam bir yakıt hücresi kullanılarak performans testlerinin yapılması da gelecek çalışmalar kapsamına dahil edilerek daha sağlıklı sonuçlar elde edilmesi sağlanabilir. Nanokatalizörlerin doğrudan etilen glikol yakıt hücrelerinin ticari uygulamalarında kullanılabilirliğini artıracak şekilde daha geniş ölçekli üretim ve test süreçlerine entegrasyonu da değerlendirilebilir basamaklardan bir tanesini oluşturmaktadır.

KAYNAKÇA

- Aghababai Beni, A., & Jabbari, H. (2022). Nanomaterials for Environmental Applications. *Results in Engineering* 15, 100467. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100467>
- Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L., & Ikram, S. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>
- Al-Akraa, I. M., Asal, Y. M., & Mohammad, A. M. (2019). Facile synthesis of a tailored-designed AU/PT nanoanode for enhanced formic acid, methanol, and ethylene glycol electrooxidation. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2019/2784708>
- Alom, J., Hasan, M. S., Asaduzaman, M., Alam, M. T., Belhaj, D., Selvaraj, R., Hossain, M. A., Zargar, M., & Ahmed, M. B. (2023). Catalytical Performance of Heteroatom Doped and Undoped Carbon-Based Materials. *Catalysts* 13, 5. <https://doi.org/10.3390/catal13050823>
- Alonzo, S. M. M., Bentley, J., Desai, S., & Bastakoti, B. P. (2023). Hydrothermal synthesis of hierarchical microstructure tungsten oxide/carbon nanocomposite for supercapacitor application. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-48958-w>
- Altammar, K. A. (2023). A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges. *Frontiers in Microbiology*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(20), 3805-3821. <https://doi.org/10.1039/b900654k>
- Angelucci, C. A., Varela, H., Tremiliosi-Filho, G., & Gomes, J. F. (2013). The significance of non-covalent interactions on the electro-oxidation of alcohols on Pt and Au in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 33, 10-13. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.03.039>
- An, L., Zhao, T. S., Shen, S. Y., Wu, Q. X., & Chen, R. (2010). Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 4329-4335. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.009>
- Arthi G, P. B., & BD, L. (2015). A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 06(01). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000253>
- Asadzadeh-Firouzabadi, A., & Zare, H. R. (2017). Application of cysteamine-capped gold nanoparticles for early detection of lung cancer-specific miRNA (miR-25) in human blood plasma. *Analytical Methods*, 9(25), 3852-3861. <https://doi.org/10.1039/c7ay01098b>

- Ashfaq, A., Khursheed, N., Fatima, S., Anjum, Z., & Younis, K. (2022). Application of nanotechnology in food packaging: Pros and Cons. *Journal of Agriculture and Food Research*, 7. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100270>
- Astruc, D. (2020). Introduction: Nanoparticles in Catalysis. *Chemical Reviews* (C. 120, Sayı 2, ss. 461-463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>
- Bacon, F. T. (1969). Fuel Cells, Past, Present And Future. *Electrochimica Acta* (C. 14). Panmon Press.
- Bano, A., Dawood, A., Rida, Saira, F., Malik, A., Alkholief, M., Ahmad, H., Khan, M. A., Ahmad, Z., & Bazighifan, O. (2023). Enhancing catalytic activity of gold nanoparticles in a standard redox reaction by investigating the impact of AuNPs size, temperature and reductant concentrations. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38234-2>
- Baptista, A., Silva, F., Porteiro, J., Míguez, J., & Pinto, G. (2018). Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands. *Coatings*, 8, 11. <https://doi.org/10.3390/COATINGS8110402>
- Behling, N. H. (2013). History of Phosphoric Acid Fuel Cells. *Fuel Cells*, 53-135. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-56325-5.00004-1>
- Berretti, E., Osmieri, L., Baglio, V., Miller, H. A., Filippi, J., Vizza, F., Santamaria, M., Specchia, S., Santoro, C., & Lavacchi, A. (2023). Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems. *Electrochemical Energy Reviews* (C. 6, Sayı 1). Springer. <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00189-3>
- Bharadwaj, K. K., Rabha, B., Pati, S., Sarkar, T., Choudhury, B. K., Barman, A., Bhattacharjya, D., Srivastava, A., Baishya, D., Edinur, H. A., Kari, Z. A., & Noor, N. H. M. (2021). Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as beneficial prospect for cancer theranostics. *Molecules* (C. 26, Sayı 21). <https://doi.org/10.3390/molecules26216389>
- Bhosale, A. C., Suseendiran, S. R., Ramya, R., Choudhury, S. R., & Rengaswamy, R. (2022). Phosphoric Acid Fuel Cells. *Comprehensive Renewable Energy, Second Edition: Volume 1-9* (C. 1-4, ss. 437-458). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819727-1.00006-6>
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering* (C. 2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2024). Francis Thomas Bacon. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/biography/Francis-Thomas-Bacon>
- Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., & Whyman, R. (1994). Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 801-802. <https://doi.org/10.1039/C39940000801>

- Cai, N., Wu, J., Dong, R., & Jin, C. (2018). Improvement in the activity of Pt₁Ni₃/C by decorating with Au adatoms for ethylene glycol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(45), 20680-20686. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.141>
- Cai, N., Wu, J., Dong, R., & Jin, C. (2019). High performance of AuPt deposited on Ni nanoparticles in ethylene glycol oxidation. *Journal of Power Sources*, 412, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.006>
- Candrea, A., Parisi, F., Bartucci, R., Guzzi, R., Di Maio, G., Scarpelli, F., Aiello, I., Godbert, N., & La Deda, M. (2022). Synthesis and Characterization of Hyper-Branched Nanoparticles with Magnetic and Plasmonic Properties. *ChemistrySelect*, 7(26). <https://doi.org/10.1002/slct.202201375>
- Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2001). Fuel Cells-Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*, 1, 5-39.
- Chauhan, N. L., Dameera, V., Chowdhury, A., Juvekar, V. A., & Sarkar, A. (2018). Electrochemical oxidation of ethylene glycol in a channel flow reactor. *Catalysis Today*, 309, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.053>
- Chen, Z., Qin, X., Zhou, T., Wu, X., Shao, S., Xie, M., & Cui, Z. (2015). Ethanolamine-assisted synthesis of size-controlled indium tin oxide nanoinks for low temperature solution deposited transparent conductive films. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(43), 11464-11470. <https://doi.org/10.1039/c5tc00180c>
- Chu, S., & Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature* (C. 488, Sayı 7411, ss. 294-303). <https://doi.org/10.1038/nature11475>
- Contreras, R. R., Almaraz, J., & Rincón, L. (2021). Molten carbonate fuel cells: a technological perspective and review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.2013346>
- Cook, B. (2001). An Introduction To Fuel Cells And Hydrogen Technology. *Engineering Science and Education Journal*, 11, 205-216.
- Das, V., Padmanaban, S., Venkitesamy, K., Selvamuthukumaran, R., Blaabjerg, F., & Siano, P. (2017). Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (C. 73, ss. 10-18). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.148>
- Daşdelen, Z., Özcan, A. A., & Özcan, A. (2021). Preparation of anode catalysts for sorbitol electrooxidation based on the nanocomposites of fumed silica, reduced graphene oxide and gold nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(55), 28121-28133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.060>
- Del Zotto, L., Monforti Ferrario, A., Hatunoglu, A., Dell'era, A., McPhail, S., & Bocci, E. (2021). Experimental procedures & first results of an innovative solid oxide fuel cell test rig: Parametric analysis and stability test. *Energies*, 14(8). <https://doi.org/10.3390/en14082038>
- Deng, H. H., Lin, X. L., Liu, Y. H., Li, K. L., Zhuang, Q. Q., Peng, H. P., Liu, A. L., Xia, X. H., & Chen, W. (2017). Chitosan-stabilized platinum nanoparticles as effective

- oxidase mimics for colorimetric detection of acid phosphatase. *Nanoscale*, 9(29), 10292-10300. <https://doi.org/10.1039/c7nr03399k>
- Eisler, M. N. (2009). A modern 'philosopher's stone' : Techno-analogy and the bacon cell. *Technology and Culture*, 50(2), 345-365. <https://doi.org/10.1353/tech.0.0262>
- Ellabban, O., Abu-Rub, H., & Blaabjerg, F. (2014). Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (C. 39, ss. 748-764). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.113>
- Etesami, M., & Mohamed, N. (2012). Electrooxidation of ethylene glycol using gold nanoparticles electrodeposited on pencil graphite in alkaline medium. *Science China Chemistry*, 55(2), 247-255. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4402-z>
- Fakhreddine, O., Gharbia, Y., Derakhshandeh, J. F., & Amer, A. M. (2023). Challenges and Solutions of Hydrogen Fuel Cells in Transportation Systems: A Review and Prospects. *World Electric Vehicle Journal* (C. 14, Sayı 6). <https://doi.org/10.3390/wevj14060156>
- Faniyi, I. O., Fasakin, O., Olofinjana, B., Adekunle, A. S., Oluwasusi, T. V., Eleruja, M. A., & Ajayi, E. O. B. (2019). The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. *SN Applied Sciences*, 1(10). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1188-7>
- Flores-Rojas, G. G., López-Saucedo, F., Vera-Graziano, R., Mendizabal, E., & Bucio, E. (2022). Magnetic Nanoparticles for Medical Applications: Updated Review. *Macromol* (C. 2, Sayı 3, ss. 374-390). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/macromol2030024>
- Fridleifsson, I. B. (2001). Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 299–312. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00002-8)
- Fujisawa, T., Rubin, B., Suzuki, A., Patel, P. S., Gahl, W. A., Joshi, B. H., & Puri, R. K. (2012). Cysteamine suppresses invasion, metastasis and prolongs survival by inhibiting matrix metalloproteinases in a mouse model of human pancreatic cancer. *PLoS ONE*, 7(4). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0034437>
- Gan, Y. X., Jayatissa, A. H., Yu, Z., Chen, X., & Li, M. (2020). Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>
- Gasik, M. (2008). Introduction: Materials challenges in fuel cells. *Materials for Fuel Cells* (ss. 1-5). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9781845694838.1>
- Gregoris P. P., Soteris A. K., and Savvas A. T. (2010). PEM Fuel Cells for Energy Production in Solar Hydrogen Systems. *Recent Patents on Mechanical Engineering* 3, 226-235.
- Grzelczak, M., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P., & Liz-Marzán, L. M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9), 1783-1791. <https://doi.org/10.1039/b711490g>
- Guo, B., Liu, Q., Chen, E., Zhu, H., Fang, L., & Gong, J. R. (2010). Controllable N-doping of graphene. *Nano Letters*, 10(12), 4975-4980. <https://doi.org/10.1021/nl103079j>

- Guo, R., An, N., An, S., Zhang, J., Chou, K., Guan, L., & Tian, X. (2021). One-step preparation of nitrogen-doped platinum-based catalysts for electrocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysts*, 11(11). <https://doi.org/10.3390/catal11111264>
- Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon Letters* (C. 29, Sayı 5, ss. 419-447). Springer. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>
- Gurrappa, I., & Binder, L. (2008). Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - A review. *Science and Technology of Advanced Materials* (C. 9, Sayı 4). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/4/043001>
- Hassan, H., Sharma, P., Hasan, M. R., Singh, S., Thakur, D., & Narang, J. (2022). Gold nanomaterials – The golden approach from synthesis to applications. *Materials Science for Energy Technologies* (C. 5, ss. 375-390). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.09.004>
- Hefnawy, M. A., Fadlallah, S. A., El-Sherif, R. M., & Medany, S. S. (2021). Nickel-manganese double hydroxide mixed with reduced graphene oxide electrocatalyst for efficient ethylene glycol electrooxidation and hydrogen evolution reaction. *Synthetic Metals*, 282. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116959>
- Hilmi, A., Yuh, C., & Farooque, M. (2014). Carbonate Fuel Cell Anode: A Review, *ECS Transactions*, 61 (1) 245-253
- Huang, K. (2008). Solid oxide fuel cells. *Materials for Fuel Cells* (ss. 280-343). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9781845694838.280>
- Hussain, M. H., Abu Bakar, N. F., Mustapa, A. N., Low, K. F., Othman, N. H., & Adam, F. (2020). Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity. *Nanoscale Research Letters*, 15(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03370-5>
- Huynh, K. H., Pham, X. H., Kim, J., Lee, S. H., Chang, H., Rho, W. Y., & Jun, B. H. (2020). Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* (C. 21, Sayı 14, ss. 1-29). <https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
- Ishwarchand, W., Sarakar, G., & Swain, B. P. (2022). Investigation of optical properties, chemical network and electronic environments of polycaprolactone/reduced graphene oxide fiber nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 79(10), 8437-8453. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03920-6>
- Javed, R., Sajjad, A., Naz, S., Sajjad, H., & Ao, Q. (2022a). Significance of Capping Agents of Colloidal Nanoparticles from the Perspective of Drug and Gene Delivery, Bioimaging, and Biosensing: An Insight. *International Journal of Molecular Sciences* (C. 23, Sayı 18). <https://doi.org/10.3390/ijms231810521>
- Javed, R., Sajjad, A., Naz, S., Sajjad, H., & Ao, Q. (2022b). Significance of Capping Agents of Colloidal Nanoparticles from the Perspective of Drug and Gene Delivery, Bioimaging, and Biosensing: An Insight. *International Journal of Molecular Sciences* (C. 23, Sayı 18). <https://doi.org/10.3390/ijms231810521>

- Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M. H., & Kim, J. H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials* (C. 9, Sayı 12). <https://doi.org/10.3390/nano9121719>
- Jin, C., Song, Y., & Chen, Z. (2009). A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4136-4140. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.054>
- Jin, C., Zhu, J., Dong, R., & Huo, Q. (2016a). Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. *Electrochimica Acta*, 190, 829-834. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.222>
- Jin, C., Zhu, J., Dong, R., & Huo, Q. (2016b). Improved activity and different performances of reduced graphene oxide-supported Pt nanoparticles modified with a small amount of Au in the electrooxidation of ethylene glycol and glycerol. *Electrochimica Acta*, 190, 829-834. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.222>
- Jitsukawa, K., & Mitsudome, T. (2020). Metal Nanoparticles for Redox Reactions. *Topics in Organometallic Chemistry* (C. 66, ss. 49-75). https://doi.org/10.1007/3418_2020_40
- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, M., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., & Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644), 756-758. <https://doi.org/10.1038/41972>
- Jyothikumar, A., Kailasnath, M., Simon, J., & Mathew, S. (2019). BSA Stabilized Gold Nanoparticles: Synthesis and Characterization. *Materials Today: Proceedings* 9 (2019) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.044>
- Katz, E. (2023). Electrochemical contributions: William W. Jacques (1855–1932). *Electrochemical Science Advances* (C. 3, Sayı 3). <https://doi.org/10.1002/elsa.202300004>
- Kaur, A., Kaur, G., Singh, P. P., & Kaushal, S. (2021). Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* (C. 46, Sayı 29, ss. 15820-15849). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.037>
- Kaygusuz, K. (2009). Wind power for a clean and sustainable energy future. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy*, 4(1), 122-133. <https://doi.org/10.1080/15567240701620390>
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Kepeniene, V., Stagniunaite, R., Balčiunaite, A., Tamašauskaite-Tamašiunaite, L., & Norkus, E. (2020). Microwave-assisted synthesis of a AuCeO₂/C catalyst and its

- application for the oxidation of alcohols in an alkaline medium. *New Journal of Chemistry*, 44(42), 18308-18318. <https://doi.org/10.1039/d0nj03219k>
- Kepenienė, V., Stagniūnaitė, R., Upskuvienė, D., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, L., Pakštas, V., Drabavičius, A., Andrulevičius, M., & Norkus, E. (2020). Electrocatalytic activity of AuCeO₂/C towards ethylene glycol oxidation and oxygen reduction reactions. *Chemija*, 31, 57-78. <https://doi.org/10.6001/chemija.v31i2.4217>
- Khalili, D. (2016). Graphene oxide: A promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. *New Journal of Chemistry*, 40(3), 2547-2553. <https://doi.org/10.1039/c5nj02314a>
- Kirubakaran, A., Jain, S., & Nema, R. K. (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (C. 13, Sayı 9, ss. 2430-2440). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>
- Kowal, A., Li, M., Shao, M., Sasaki, K., Vukmirovic, M. B., Zhang, J., Marinkovic, N. S., Liu, P., Frenkel, A. I., & Adzic, R. R. (2009). Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nature Materials*, 8(4), 325-330. <https://doi.org/10.1038/nmat2359>
- Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., Singh, R. K., Maegawa, K., Tan, W. K., Kawamura, G., Kar, K. K., & Matsuda, A. (2020). Heteroatom doped graphene engineering for energy storage and conversion. *Materials Today* (C. 39, ss. 47-65). <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.04.010>
- Lin, J. L., Ren, J., Tian, N., Zhou, Z. Y., & Sun, S. G. (2013). In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution: The effects of concentration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 688, 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.08.027>
- Liu, Q., Xu, Y. R., Wang, A. J., & Feng, J. J. (2016). Simple wet-chemical synthesis of core-shell Au-Pd@Pd nanocrystals and their improved electrocatalytic activity for ethylene glycol oxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(4), 2547-2553. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.143>
- López-Coronel, A., Torres-Pacheco, L. J., Bañuelos, J. A., Álvarez-López, A., Guerra-Balcázar, M., Álvarez-Contreras, L., & Arjona, N. (2020). Highly active PdNi bimetallic nanocubes electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium. *Applied Surface Science*, 530. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147210>
- Malik, S., Muhammad, K., & Waheed, Y. (2023). Emerging Applications of Nanotechnology in Healthcare and Medicine. *Molecules* (C. 28, Sayı 18). <https://doi.org/10.3390/molecules28186624>
- Man, J.-Z., Yang, X., Li, Z.-H., Liu, L., Gang-Tie Lei, & Ding, Y.-H. (2021). Synthesis of polyaniline nanowires wrapped yolk-shell structured S@RGO composite material and its improved lithium-storage performance. *Ionics*, 27:2455–2464. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04008-x> /Published

- Manthiram, A., Vadivel Murugan, A., Sarkar, A., & Muraliganth, T. (2008). Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy and Environmental Science* (C. 1, Sayı 6, ss. 621-638). <https://doi.org/10.1039/b811802g>
- Matsuoka, K., Iriyama, Y., Abe, T., Matsuoka, M., & Ogumi, Z. (2005). Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis. *Electrochimica Acta*, 51(6), 1085-1090. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.002>
- Maumau, T. R., Modibedi, R. M., & Mathe, M. K. (2018). Electro-oxidation of alcohols using carbon supported gold, palladium catalysts in alkaline media. *Materials Today: Proceedings*, 5, 10542-10550. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.386>
- Mekuye, B., & Abera, B. (2023). Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select*, 4(8), 486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>
- Merle, G., Wessling, M., & Nijmeijer, K. (2011). Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science* (C. 377, Sayı 1-2, ss. 1-35). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>
- Miao, L., Cheng, Y., Liu, Y., Li, X., Zhang, L., & Wang, W. (2024). Developing high-effective Pt-based high-entropy-alloy electrocatalyst for direct ethylene glycol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 984. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173951>
- Mombeshora, E. T., Muchuweni, E., Davies, M. L., Martincigh, B. S., & Nyamori, V. O. (2023). Nitrogen-doped reduced graphene oxide-polyaniline composite materials: hydrothermal treatment, characterisation and supercapacitive properties. *New Journal of Chemistry*, 47(7), 3502-3515. <https://doi.org/10.1039/d2nj05112e>
- Nejad, S. A. T., Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, B., Haddadi, S. A., Arjmand, M., & Mahdavian, M. (2022). A novel nitrogen- and sulfur-grafted reduced graphene oxide doped with zinc cations for corrosion mitigation of mild steel. *Progress in Organic Coatings*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106828>
- Nishimura, K., Machida, K.-I., & Enyo, M. (1988). Electrooxidation of formate and formaldehyde on electrodes of alloys between Pd and Group IB metals in alkaline media Part II. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 251, 117-125. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80389-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80389-9)
- Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L., & Febo, R. A. (2007). Understanding the history of fuel cells. *2007 IEEE Conference on the History of Electric Power*, 117-122. <https://doi.org/10.1109/HEP.2007.4510259>
- Owusu, P. A., & Asumadu-Sarkodie, S. (2016). A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* (C. 3, Sayı 1). <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>
- Ozoemena, K. I. (2016). Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. *RSC Advances* (C. 6, Sayı 92, ss. 89523-89550). <https://doi.org/10.1039/c6ra15057h>

- Paras, Yadav, K., Kumar, P., Teja, D. R., Chakraborty, S., Chakraborty, M., Mohapatra, S. S., Sahoo, A., Chou, M. M. C., Liang, C. Te, & Hang, D. R. (2023). A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications. *Nanomaterials* (C. 13, Sayı 1). <https://doi.org/10.3390/nano13010160>
- Park, E. Y., & Park, J. K. (2021). Sequential hydrothermal hcl pretreatment and enzymatic hydrolysis of saccharina japonica biomass. *Energies*, 14(23). <https://doi.org/10.3390/en14238053>
- Piella, J., Bastús, N. G., & Puentes, V. (2016). Size-Controlled Synthesis of Sub-10-nanometer Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Related Optical Properties. *Chemistry of Materials*, 28(4), 1066-1075. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04406>
- Prasad Nayak, S., Ventrapragada, L. K., Rao, A. M., & Kiran Kumar, J. K. (2023). Porous gold-curcumin nanocomposite for enhanced electrooxidation of glycerol and ethylene glycol. *Materials Letters*, 330. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133212>
- Promanan, T., Thungpraserta, S., & Sarakonsri, T. (2019). N-doped graphene supporting Pd-based binary and ternary alloys as cathode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Materials Today: Proceedings* (C. 17). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.151>
- Qussay, R., & Khalid Al-Zubaidi, D. (2021). A Review: Fuel Cells Types and their Applications. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science* 7(7):375-390.
- Rajkumar, P., Diwakar, K., Krishnaveni, K., Radhika, G., Subadevi, R., Gnanamuthu, R. M., Wang, F. M., & Sivakumar, M. (2020). N-Doped Graphene Sheet Encapsulated Sulfur Binary Composite as Cathode for Lithium-Sulfur Battery Applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(5), 2865-2870. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04825-7>
- Raseruthe, K. E., Matthews, T., Gwebu, S. S., Pillay, K., & Maxakato, N. W. (2021). Investigating the effect of carbon support on palladium-based catalyst towards electro-oxidation of ethylene glycol. *Materials Research Express*, 8(1). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abd9fb>
- Razavi-Tousi, S. S., & Szpunar, J. A. (2015). Effect of ball size on steady state of aluminum powder and efficiency of impacts during milling. *Powder Technology*, 284, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.035>
- Razmjooei, F., Singh, K. P., Song, M. Y., & Yu, J. S. (2014). Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: A comprehensive study. *Carbon*, 78, 257-267. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.002>
- Salameh, Z. (2014). Energy Storage. *Renewable Energy System Design* (ss. 201-298). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374991-8.00004-0>
- Samsun, R. C., Rex, M., Antoni, L., & Stolten, D. (2022). Deployment of Fuel Cell Vehicles and Hydrogen Refueling Station Infrastructure: A Global Overview and Perspectives. *Energies*, 15(14). <https://doi.org/10.3390/en15144975>

- Sarapuu, A., Kibena-Põldsepp, E., Borghei, M., & Tammeveski, K. (2018). Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* (C. 6, Sayı 3, ss. 776-804). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ta08690c>
- Sengupta, I., Chakraborty, S., Talukdar, M., Pal, S. K., & Chakraborty, S. (2018). Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research*, 33(23), 4113-4122. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.338>
- Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (C. 32, ss. 810-853). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>
- Sharifi, T., Hu, G., Jia, X., & Wågberg, T. (2012). Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(10), 8904-8912. <https://doi.org/10.1021/nm302906r>
- Solati, N., Mobassem, S., Kahraman, A., Ogasawara, H., & Kaya, S. (2019). A comprehensive study on the characteristic spectroscopic features of nitrogen doped graphene. *Applied Surface Science*, 495. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.260>
- Song, P., Liu, L., Feng, J. J., Yuan, J., Wang, A. J., & Xu, Q. Q. (2016). Poly(ionic liquid) assisted synthesis of hierarchical gold-platinum alloy nanodendrites with high electrocatalytic properties for ethylene glycol oxidation and oxygen reduction reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(32), 14058-14067. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.245>
- Soomro, S. A., Gul, I. H., Naseer, H., Marwat, S., & Mujahid, M. (2018). Improved Performance of CuFe₂O₄/rGO Nanohybrid as an Anode Material for Lithium-ion Batteries Prepared Via Facile One-step Method. *Current Nanoscience*, 15(4), 420-429. <https://doi.org/10.2174/1573413714666181115122016>
- Srirangan, K., Akawi, L., Moo-Young, M., & Chou, C. P. (2012). Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources. *Applied Energy*, 100, 172-186. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.012>
- Su, X., Wang, G., Li, W., Bai, J., & Wang, H. (2013). A simple method for preparing graphene nano-sheets at low temperature. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 317-323. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.08.003>
- Szczyglewska, P., Feliczak-Guzik, A., & Nowak, I. (2023). Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Approach to the Synthesis of Nanoparticles. *Molecules* (C. 28, Sayı 13). <https://doi.org/10.3390/molecules28134932>
- Tian, G. L., Zhang, Q., Zhang, B., Jin, Y. G., Huang, J. Q., Su, D. S., & Wei, F. (2014). Toward Full Exposure of “active Sites”: Nanocarbon Electrocatalyst with Surface Enriched Nitrogen for Superior Oxygen Reduction and Evolution Reactivity. *Advanced Functional Materials*, 24(38), 5956-5961. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401264>

- Timilsina, G. R., Kurdgelashvili, L., & Narbel, P. A. (2012). Solar energy: Markets, economics and policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (C. 16, Sayı 1, ss. 449-465). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.08.009>
- Torres-Pacheco, L. J., De Leon Rodriguez, A., Bañuelos, J. A., Álvarez-Contreras, L., Guerra-Balcázar, M., & Arjona, N. (2022). Electrocatalytic oxidation of sorbitol on Pd_xAu_y/C bimetallic nanocatalysts. *Fuel*, 314. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122788>
- Trasatti, S., Petrii, A., & Hurwitz, H. D. (1992). Real surface area measurements in electrochemistry. *I. Electroanal. Chem*, 327, 353- 376. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80162-W](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W)
- Tsai, S. C., Yang, C. C., Chiu, W. Y., & Lin, H. M. (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal Of Materials Science* 39, 3647 – 3657.
- Vogel, W., Borse, P. H., Deshmukh, N., & Kulkarni, S. K. (2000). Structure and stability of monodisperse 1.4-nm ZnS particles stabilized by mercaptoethanol. *Langmuir*, 16(4), 2032-2037. <https://doi.org/10.1021/la9910071>
- Wang, X. Y., Yao, X., Narita, A., & Müllen, K. (2019). Heteroatom-Doped Nanographenes with Structural Precision. *Accounts of Chemical Research*, 52(9), 2491-2505. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00322>
- Wang Q., & Yang, T. (2011). Sustainable hydropower development: International perspective and challenges for China. *International Conference on Multimedia Technology*.
- Wan, X. M., Zheng, F., Zhang, L., Miao, Y. Y., Man, N., & Wen, L. P. (2011). Autophagy-mediated chemosensitization by cysteamine in cancer cells. *International Journal of Cancer*, 129(5), 1087-1095. <https://doi.org/10.1002/ijc.25771>
- Wei, W., Liang, H., Parvez, K., Zhuang, X., Feng, X., & Müllen, K. (2014). Nitrogen-doped carbon nanosheets with size-defined mesopores as highly efficient metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie-International Edition*, 53(6), 1570-1574. <https://doi.org/10.1002/anie.201307319>
- Xing, Z., Ju, Z., Zhao, Y., Wan, J., Zhu, Y., Qiang, Y., & Qian, Y. (2016). One-pot hydrothermal synthesis of Nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep26146>
- Xu, M., Luo, Y., Zeng, L., Huang, P., Xu, S., Liu, Y., Wang, Y., Li, X., & xie, Y. (2024). Ag/g-C₃N₄ nanosheets as a progressive support of Pt catalyst for improved electrocatalytic oxidation of methanol. *Journal of Materials Science*, 59(8), 3573-3584. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09469-9>
- Yang, G., Chen, D., Lv, P., Kong, X., Sun, Y., Wang, Z., Yuan, Z., Liu, H., & Yang, J. (2016). Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep35252>
- Yongprapat, S., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2013). Au/C catalysts promoted with metal oxides for ethylene glycol electro-oxidation in alkaline

- solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 697, 46-52.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03.003>
- Yu, E. H., Krewer, U., & Scott, K. (2010). Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. *Energies* (C. 3, Sayı 8, ss. 1499-1528).
<https://doi.org/10.3390/en3081499>
- Zecchina, A., & Groppo, E. (2017). Heterogeneous, homogeneous, and enzymatic catalysis: three branches of the same scientific chapter. Introductory remarks to the “Concepts in catalysis” issue. *Rendiconti Lincei* (C. 28).
<https://doi.org/10.1007/s12210-017-0616-0>
- Zhang, C., Dabbs, D. M., Liu, L. M., Aksay, I. A., Car, R., & Selloni, A. (2015). Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(32), 18167-18176. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02727>
- Zhang, L., Chae, S. R., Hendren, Z., Park, J. S., & Wiesner, M. R. (2012). Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal* (C. 204-205, ss. 87-97).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.103>
- Zheng, S., Tu, Q., Urban, J. J., Li, S., & Mi, B. (2017). Swelling of Graphene Oxide Membranes in Aqueous Solution: Characterization of Interlayer Spacing and Insight into Water Transport Mechanisms. *ACS Nano*, 11(6), 6440-6450.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02999>

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0001-7234-2227

Ad Soyad : Zeynep DAŞDELEN KEPİR

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- Lise: Kütahya Anadolu Öğretmen Lisesi, 2006-2010.
- Lisans: Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya Bölümü, 2010-2015.
- Yüksek Lisans: Dumlupınar Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyokimya, 2015-2017.

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Yayınlar:

- Daşdelen Z, Özcan A. Investigation of the effects of ethanolamine, 2-mercaptoethanol and citrate as capping agent and heteroatom source on ethylene glycol oxidation activity of heteroatom-doped reduced graphene oxide nanocomposites decorated with gold nanoparticles. International Journal of Hydrogen Energy (2023).
- Daşdelen Z, Özcan A. Synthesis of a nanocomposite based on the modification of graphene oxide with cysteamine-capped gold nanoparticles and investigation of its use as anode catalyst in ethylene glycol fuel cells. Fuel (2022) 325.
- Daşdelen Z, Özcan A, Özcan A. Preparation of anode catalysts for sorbitol electrooxidation based on the nanocomposites of fumed silica, reduced graphene oxide and gold nanoparticles. International Journal of Hydrogen Energy (2021) 46(55) 28121-28133.
- Daşdelen Z, Özcan A. Investigation of fumed silica as a platinum support for methanol oxidation reaction. International Journal of Hydrogen Energy (2020) 45(41) 21881-21891.

Bildiriler:

- Z. Daşdelen, A. Ozcan. Metanol yakıt pillerinde kullanılmak üzere tütsülenmiş silikanın Pt katalizörlerde destek malzemesi olarak etkinliğinin incelenmesi. 34. Ulusal Kimya Kongresi, 2022.

- Z. Daşdelen, A. Ozcan. Investigation of the use of reduced graphene oxide and fumed silica as support materials for gold nanoparticles in sorbitol fuel cells. 1st International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences, 2021.
- Z. Daşdelen, A. Ozcan. Synthesis of gold nanoparticles on reduced graphene oxide-fumed silica hybrid support to use as anode catalyst in alcohol fuel cells. IV. International Conference On Natural Sciences And Technologies, 2022.

Burslar:

- Milli Eğitim Bakanlığı Bursu 2006-2010.
- Kredi ve Yurtlar Genel Müdürlüğü Bursu 2010-2015.
- Yükseköğretim Kurulu 100/2000 Doktora Bursu (Hidrojen ve Yakıt Pilleri) 2019-2023.
- TÜBİTAK 2211-A Yurt İçi Doktora Bursu 2019-2023.