

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL NANOPARÇACIK DEKORE NANOKOMPOZİTLERİN ISI AKTARIMI
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE METANOL OKSİDASYONU UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜNYAMİN ŞAHİN

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MUSTAFA OĞUZHAN ÇAĞLAYAN

BİLECİK, 2024

10604129

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**METAL NANOPARÇACIK DEKORE NANOKOMPOZİTLERİN ISI AKTARIMI
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE METANOL OKSİDASYONU UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BÜNYAMİN ŞAHİN

TEZ DANIŞMANI
PROF. DR. MUSTAFA OĞUZHAN ÇAĞLAYAN

BİLECİK, 2024

10604129

BEYAN

“Metal Nanoparçacık Dekore Nanokompozitlerin Isı Aktarımı Etkilerinin İncelenmesi ve Metanol Oksidasyonu Uygulamaları” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığımı, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR		DESTEK ALINMAMIŞTIR	X
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:		/.....	

Öğrenci Adı ve Soyadı

Bünyamin ŞAHİN

Tarih

....../....../2024

İmza

.....

ÖN SÖZ

Bu tez yeterli çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN'a değerli katkı ve emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Savunma sınavı sunumu sırasında değerli jüri üyeleri/proje danışmanım Sayın Prof. Dr. Mustafa Oğuzhan ÇAĞLAYAN'a, Sayın Prof. Dr. Zafer ÜSTÜNDAĞ'a, Sayın Doç. Dr. Veli ŞİMŞEK'e çalışmamın son haline gelmesindeki değerli katkıları adına teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak bu günlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli eşime ve aileme teşekkür ederim.

Bünyamin ŞAHİN

2024

ÖZET

METAL NANOPARÇACIK DEKORE NANOKOMPOZİTLERİN ISI AKTARIMI ETKİLERİNİN İNCELENMESİ VE METANOL OKSİDASYONU UYGULAMALARI

Bu çalışmada, bir sulak alan bitkisi olan ve hasırotu veya kedi kuyruğu olarak bilinen *Typha shuttleworthii* püskülünün (TT) karbonsu nanomalzeme olarak enerji uygulamalarında kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. TT'nin kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon süreçlerinin ardından öğütülmesi ile boyutu 50-250 nm arasında olan karbonsu TT (CTT) elde edilmiştir. CTT'nin uygun fonksiyonelleştirme işlemlerinin ardından, ortalama boyutu 30 nm olan AuNP'ler CTT ile başarılı bir şekilde kompleks oluşturmuştur. Kompleks oluşturma işlemi karbodiimid rotası üzerinden kendiliğinden düzenlenme mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen CTT-AuNP'ler SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. CTT-AuNP'nin kütlece %0.01-%0.5 oranlarında etilen glikol ile oluşturduğu nanoakışkanlar, 12 saat süresince kararlılığını korumuştur. Nanoakışkanların kübik kapta iki yönlü ısı aktarım performansı MATLAB kullanılarak teorik ve termal kamera kullanılarak deneysel olarak incelenmiştir. Elde edilen en yüksek ısı aktarım katsayısı $0,367 \pm 0,021$ W/mK olmuştur. Teorik hesaplamalar ile deneysel ölçümler uyumlu bulunmuştur. Son olarak, üretilen nanomalzemenin doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) uygulamalarında kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu amaçla, CTT-AuNP metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) için elektrot olarak kullanılmıştır. GC'nin pik akım yoğunluğu yaklaşık $0,199$ mA/cm² iken Au nanoparçacık içeren GC/CTT-AuNP elektrot yüzeyinde $1,229$ mA/cm² olarak maksimum değere ulaşmıştır. AuNP modifiye karbon malzemenin metanol oksidasyonunu elektrokatalitik olarak artırdığı anlaşılmıştır. GC/CTT-AuNP elektrot üzerinde yapılan tarama hızı çalışmalarında 0,1 M perklorik asit ortamında 0,5 M metanolün voltamogramları alınmış, metanolün oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür. Sonuç olarak AuNP katkılı karbon nanomalzemenin metanol oksidasyonu reaksiyonlarında kullanma potansiyeli olduğu görülmüştür. Doğal ortamda bol miktarda bulunan bir bitkiden elde edilen malzemenin, çevre dostu ve katma değeri yüksek bir katalitik ürün ile bir ısı aktarım bileşeni olarak kullanılabilecek alternatif bir nanomalzeme olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbonsu Malzeme, *Typha Shuttleworthii* Püskülü, Nanoakışkan, Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi (DMFC), Metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR)

ABSTRACT

INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER EFFECTS OF METAL NANOPARTICLE DECORATED NANOCOMPOSITES AND ITS APPLICATIONS IN METHANOL OXIDATION

In this study, the usability of *Typha shuttleworthii* tassel (TT), a wetland plant and known as rushwort or cattail, as a carbonaceous nanomaterial in energy applications was evaluated. By grinding TT after chemical activation and carbonization processes, carbonaceous TT (CTT) with a size between 50-250 nm was obtained. After appropriate functionalization processes of CTT, AuNPs with an average size of 30 nm were successfully complexed with CTT. The complex formation process was carried out by a self-assembly mechanism via the carbodiimide route. The obtained CTT-AuNPs were characterized by SEM and EDX analyses. The nanofluids formed by CTT-AuNP with 0.01%-0.5% ethylene glycol by mass maintained their stability for 12 hours. The two-way heat transfer performance of nanofluids in a cubic container was investigated theoretically using MATLAB and experimentally using a thermal camera. The highest heat transfer coefficient obtained was 0.367 ± 0.021 W/mK. Theoretical calculations and experimental measurements were found to be compatible. Finally, the usability of the produced nanomaterial directly in methanol fuel cell (DMFC) applications was tested. For this purpose, CTT-AuNP was used as an electrode for methanol oxidation reaction (MOR). While the peak current density of GC was approximately 0.199 mA/cm², it reached the maximum value of 1.229 mA/cm² on the GC/CTT-AuNP electrode surface containing Au nanoparticles. It has been understood that AuNP modified carbon material electrocatalytically increases methanol oxidation. In scanning speed studies performed on GC/CTT-AuNP electrode, voltammograms of 0.5 M methanol in 0.1 M perchloric acid environment were taken and it was observed that the oxidation of methanol was diffusion controlled. As a result, it has been seen that AuNP-doped carbon nanomaterial has the potential to be used in methanol oxidation reactions. It has been determined that the material obtained from a plant abundant in the natural environment is an alternative nanomaterial that can be used as a heat transfer component with an environmentally friendly and high added value catalytic product.

Keywords: Carbonaceous Material, *Typha Shuttleworthii*, Nanofluid, Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), Methanol Oxidation Reaction (MOR)

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoakışkanlar	1
1.2. Karbon Nanomalzemeler ve Üretim Yöntemleri	5
1.2.1. Nanoelmaslar	5
1.2.2. Grafen.....	5
1.2.3. Karbon Nanotüpler (CNT)	6
1.2.4. Yeşil-Sentez Karbon Nanomalzemeler	6
1.3. Nanoakışkanların Üretimi	10
1.3.1. Nanoakışkanların Kararlılığı	11
1.4. Karbon Nanotüplerden İmal Edilen Nanoakışkanlar.....	11
1.5. Grafenden İmal Edilen Nanoakışkanlar	14
1.6. Karbon Temelli Nanoakışkanlar	14
1.7. Metanol Yakıt Hücreleri.....	15
1.8. Metanol Oksidasyon Reaksiyonlarına (MOR) Yönelik Çalışmalar.....	18
1.9. Tez Çalışmasının Amaç ve Hedefi	20
2.YÖNTEM.....	22
2.1. Genel	22
2.2. Hasırotu Püskülünden Karbonsu Nanomalzemenin Hazırlanması.....	22

2.3. Altın Nanopartiküllerin (AuNP'ler) Sentezi.....	23
2.4. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu	23
2.5. Nanomalzemenin Karakterizasyonu.....	24
2.6. Etilen Glikolde Nanoakışkanların Hazırlanması.....	25
2.7. Nanoakışkanın İki Yönlü Serbest Yayılım Isı Aktarım Performansının Değerlendirilmesi.....	25
2.8. MATLAB ile Sistemin Modellenmesi.....	26
2.9 . Au-CTT'ile MOR Çalışmaları.....	29
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
3.1. Hasırotu Püskülünden Karbonsu Nanomalzemenin Hazırlanması.....	30
3.2. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu	31
3.3. Nanomalzemelerin XPS Karakterizasyonu.....	33
3.3. Etilen Glikolde Nanoakışkanların Hazırlanması.....	34
3.4. Nanoakışkanın İki Yönlü Serbest Yayılım Isı Aktarım Performansının Değerlendirilmesi.....	35
3.5. CTT-AuNP'ile MOR Çalışmaları	38
4. SONUÇ.....	42
KAYNAKÇA.....	44

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1.1. Farklı Yeşil Sentez Yöntemleri ile Üretilmiş Nanomalzemeler, Üretim Yöntemleri ve Boyutları	9
Tablo 1.2. Bazı Karbonsu Nanoakışkan Çalışmaları	12
Tablo 3.1. Çeşitli Elektrotlar Üzerinde 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) Pik Akımı Değerleri (Tarama Hızı: 100 mV/s, Ag/AgCl/KCl _(doy) Referans Elektrotuna karşı).....	39
Tablo 3.2. Metanol Oksidasyon Pik Akımının Tarama Hızı ile İlişkisi Tarama hızı, mV/s Pik Akımı, μ A	40



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Nanoakışkanların İmalatı İçin Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Parçacıkların ve Baz Akışkanların Isıl İletkenliği	4
Şekil 1.2. “Nanoakışkan” Anahtar Kelimesinin Başlık ve Özetinde Geçtiği İndeksli Makale Sayıları.	5
Şekil 1.3. Karbon Nanomalzemeler ile Son 10 Yılda Gerçekleştirilen Nanoakışkan Çalışmalarında Kullanılan Nanomalzeme Türlerinin Oranı	6
Şekil 1.4. DMFC’nin Bileşenleri	19
Şekil 1.5. Typha Shuttleworthii (Kütahya, Dumlupınar Ü. Kampüsü, Türkiye) Bitkisi ve Tohumu.....	22
Şekil 2.1. CTT Nanomalzemenin Hazırlanması	23
Şekil 2.2. CTT’nin AuNP ile Fonksiyonelleştirilmesi	25
Şekil 2.3. İki Yönlü Isı Aktarım İçin Tasarlanan Deney Sistemi.	27
Şekil 3.1. CTT’ye Ait SEM Görüntüsü ve EDX Analiz Sonucu	31
Şekil 3.2. CTT İçin Tanecik Dağılım Analizi.....	32
Şekil 3.3. AuNP’ler İçin Mie Teorisine Göre Belirlenen Maksimum Absorpsiyon Katsayısı ve Yapılan Ölçüme Ait UV-Vis Spektrumu.	32
Şekil 3.4. CTT-AuNP’ye Ait SEM Görüntüsü ve EDX Analiz Sonucu	33
Şekil 3.5. GC/CTT-AuNP’nin Au _{4f} Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu.	34
Şekil 3.6. GC/CTT-AuNP’nin S _{2p} Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu	34
Şekil 3.7. %0.5 CTT-AuNP İçeren Nanoakışkanların Kararlılık Testi	35
Şekil 3.8. CTT-AuNP’nin Isıl İletim Performansı Değerlendirmesi a) MATLAB ile Teorik Çözüm; b) Termal Kamera Görüntüsü	38
Şekil 3.9. 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) GC, GC/CTT, GC/CTT-ATP, GC/CTT-AuNP Elektrotlar Üzerindeki Pik Akımı Değerleri (Tarama Hızı: 100 mV/s, Ag/AgCl/KCl _(doy) Referans Elektrotuna Karşı	39
Şekil 3.10. 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) CTT-AuNP Elektrot Üzerindeki Çeşitli Tarama Hızlarındaki (TH) Oksidasyon Voltamogramları ve Pik Akımı/TH ^{1/2} Eğrisi.....	40

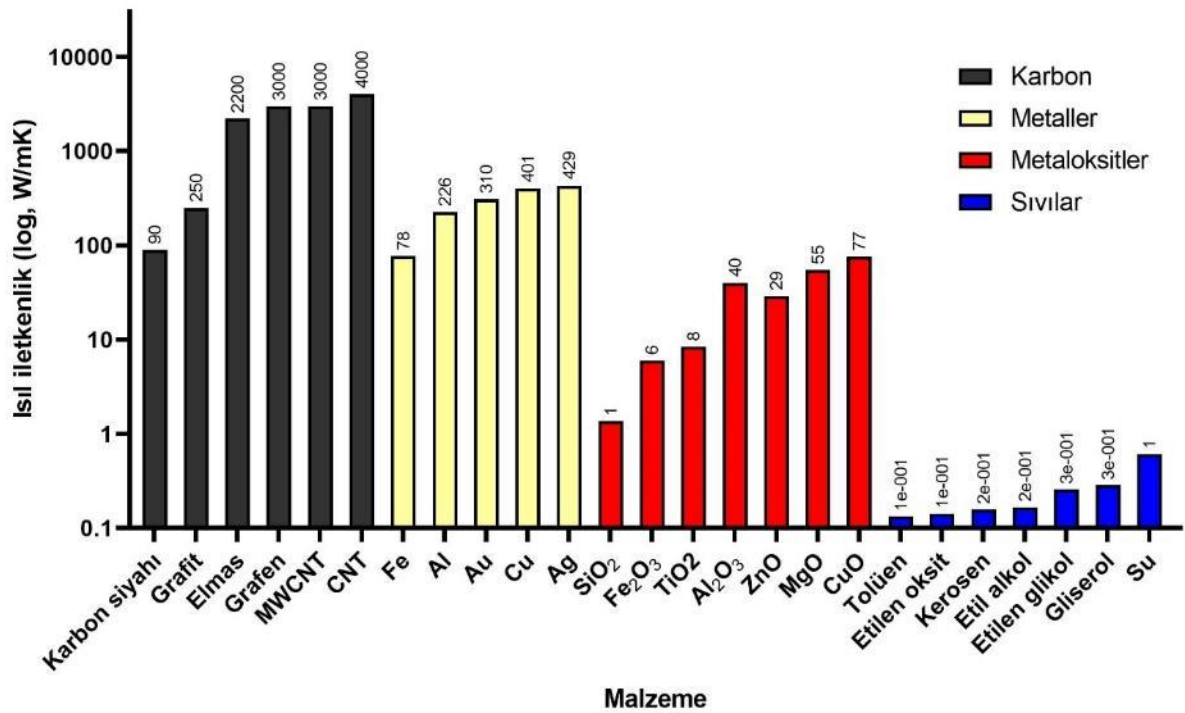
1. GİRİŞ

Bir nanoakışkan, içinde asılı duran nanometre ölçeğinde küçük parçacıklar içeren bir sıvıdır. Bu sıvılar, parçacıkların askıda kalmasına yardımcı olmak için yüzey aktif maddeler içerebilir veya içermeyebilir. Nanometre boyutundaki parçacıklar, baz sıvılara kıyasla daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Nanoakışkanlar, olağanüstü termofiziksel özellikleri sayesinde günümüzde çeşitli termal uygulamaların performansında devrim yaratmıştır. Bu gelişmiş çalışma sıvıları, olağanüstü özelliklerinden dolayı geleneksel sıvıların yerini alacak şekilde büyük umut vaat etmektedir. Oksitler, metaller, nitrürler gibi nanopartiküller ve karbon nanotüpler gibi ametaller nanoakışkanlarda kullanılabilir. Baz sıvılar arasında su, etilen glikol, yağlar ve polimer çözeltileri bulunabilir. Çeşitli nano ölçekli malzeme türleri arasında, karbon bazlı nanomalzemelerin en yüksek termal iletkenliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır, bu da onları bir baz sıvı içinde homojen bir şekilde dağıldığında termal iletkenliği arttırmak için özellikle çekici kılmaktadır. Ortaya çıkan süspansiyon, geleneksel sıvılara kıyasla önemli ölçüde daha yüksek etkili termal iletkenlik elde etme potansiyeline sahiptir.

1.1. Nanoakışkanlar

Geleneksel olanlara kıyasla üstün termal ve fiziksel performansa sahip ısı aktarım akışkanları geliştirmek konusunda son 20 yıl içerisinde önemli çaba sarf edilmektedir. Akışkanların içerisinde mikrometre (μm) boyutlarında katı partiküllerin dağıtılması konsepti 1990'ların başında başlatılmıştır ve bu çalışmalar Maxwell'in teorik çalışmasına dayanmaktadır (Ahuja 1975; Brosseau 2006; Choi ve diğ. 1992; Choi ve Tran 1991; Liu ve diğ. 1988). Bu süspansiyonlar, taban akışkana kıyasla dağılmış katı parçacıkların önemli ölçüde daha yüksek termal iletkenliği nedeniyle dikkate değer ısı transfer iyileştirmeleri göstermiştir. İlk tasarımlarda çok ince silika, alümina ve titanyum dioksit parçacıklarıyla süspansiyonlar üretimi gerçekleştirildi (Masuda ve diğ. 1993). Choi ve Eastman (1995), bu dispersiyonları "nanoakışkanlar" olarak adlandırdılar. Nanoakışkanlar genellikle, çözünmeyen bir baz akışkan içinde 100 nanometreden (nm) daha küçük parçacıkların düşük konsantrasyonlarda (tercihen ≤ 1 hacim %) homojen olarak dağılmasıyla üretilen gelişmiş bir akışkan kategorisi olarak tanımlanır (Ali ve diğ. 2019). Bu akışkanlarda dağılmış parçacıkların boyutunun nano ölçeğe düşürülmesi, parçacık yüzey alanını genişleterek genel ısı iletkenliğinin artmasına yol açar (Lee ve Choi 1996). **Şekil 1.1**'de, nanoakışkanları imal etmek için oda sıcaklığında ve atmosferik

basınçta yaygın olarak kullanılan bazı parçacıklar ve temel akışkanlara ait ısı iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır (Ali ve dię. 2018). Oksidasyondan sonra nanomalzemelerin dūřuk ısı iletkenlik ortaya koyduğu **şekil 1.1.**'de gōr÷lmektedir (Zhang ve dię. 2014). Nanomalzemenin ve baz akışkanın yapısına bağlı olarak nanoakışkanın ısı ۆzellikleri değiştirilebilmektedir, bu nedenle araştırmacılar, ۆretim yōntemlerini değiştirerek, s÷spansiyon stabilitesini artırarak ve koloidal ısı iletkenliği iyileştirerek nanoakışkanları geliştirmeyi amaçladılar (Li ve dię. 2020). Nanoakışkanlar enerji, inşaat, ulaşım, petrol ve gaz end÷strisi ve tıp gibi sektōrlerde çeşitli uygulamalar için uygun bir malzeme olarak ele alınabilir (Ali ve dię. 2021).

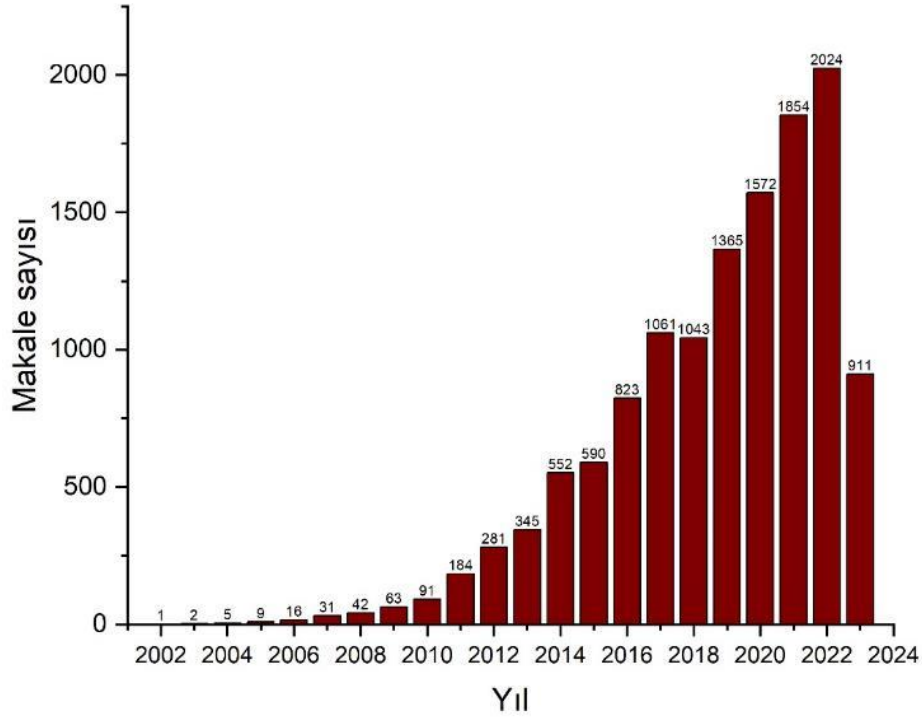


şekil 1.1. Nanoakışkanların İmalatı İçin Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Parçacıkların ve Baz Akışkanların Isıl İletkenliği

Kaynak: (Ali ve diğ. 2021)

Madeni yağ, su ve etilen glikol (EG) gibi geleneksel sıvılar, katılara kıyasla zayıf ısı transfer ۆzelliklerine sahip olduğundan, son yirmi yılda, araştırmacılar, ısı transfer akışkanlarının verimliliğini artırmaya çalıştılar (Kulkarni ve diğ. 2008; Leong ve diğ. 2010). Daha iyi ısı transfer kapasitesine sahip akışkanların kullanılması, sıcaklık kontrollerinin ve soğutma/ısıtma sistemlerinin boyutlarının optimize edilmesinde kullanılabilir (Kebllinski ve diğ. 2005). Bu optimizasyon hem maliyet hem de boyut açısından daha uygun bileşenlerin imalatını sağlar. Ancak, pH, parçacık boyutu ve zeta potansiyeli gibi çeşitli faktōrler

nanoakışkanların ısı iletkenliğini (TC) etkileyebilir ve bu nedenle ısı iletkenlik için uygun maliyetli ve kararlı nanoakışkanların üretimi bir ihtiyaçtır (Wang ve diğ. 1999; Wensel ve diğ. 2008). **Şekil 1.2.**'de Web of Science kataloğunda başlık ve özetinde “nanoakışkan” terimi geçen yayımlanmış indeksli makalelerin yıllara göre dağılımı verilmektedir. 2002 yılında yalnızca 1 makale indekse girmişken bu sayının 2022 yılında 2000'in üzerine çıktığı görülmektedir. Yıllara göre makale sayılarında artan oranda bir artış gözlenmiştir.



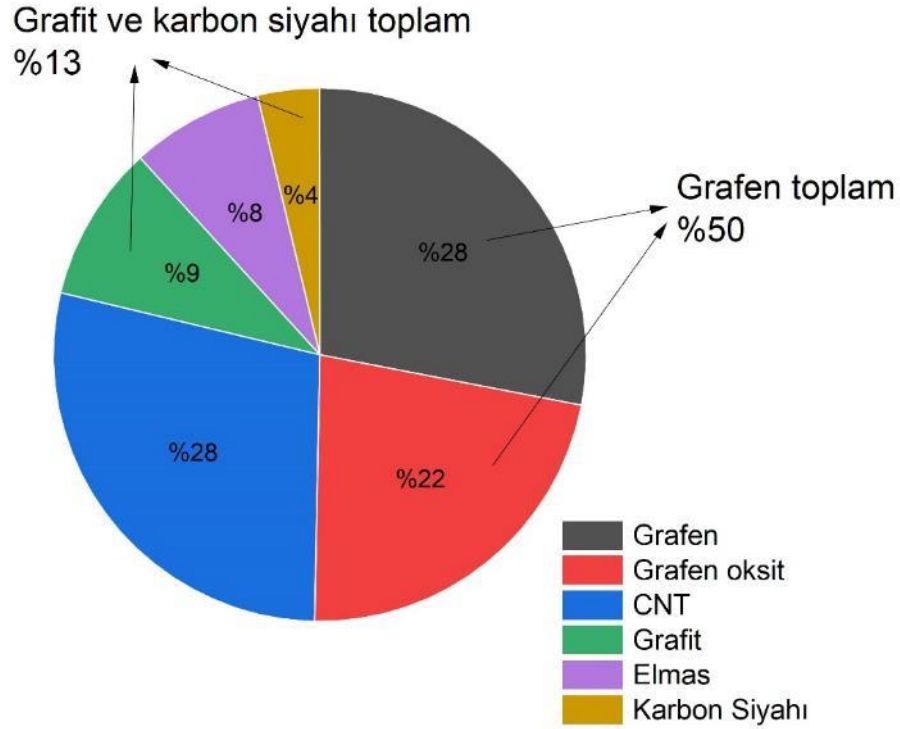
Şekil 1.2. “Nanoakışkan” Anahtar Kelimesinin Başlık ve Özette Geçtiği İndeksli Makale Sayıları

Kaynak: (WoS, erişim tarihi 21.07.23)

Nanoakışkanların bu umut verici potansiyeline rağmen, endüstriyel kullanımda kabullerinden önce ele alınması gereken, örneğin akışkanın fiziksel stabilitesini ve termofiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen hazırlama aşaması gibi sorunlar mevcuttur (Mukherjee ve diğ. 2018). Üretim süreçlerindeki sorunlar kararlılığı düşük nanoakışkanların üretimine yol açarak, baz akışkandan partikül ayrılması nedeniyle termofiziksel özelliklerin zaman içinde kademeli olarak bozulmasına neden olabilir (Almurtaji ve diğ. 2020). Çeşitli üretim yöntemleri ile benzer sorunların üstesinden gelmek üzere, çeşitli yaklaşımların geliştirilmesine devam edilmektedir (Song ve diğ. 2015).

Bir diğer yönelim, metaller ve oksitler gibi yaygın olarak kullanılan diğer malzemelerle karşılaştırıldığında olağanüstü termofiziksel özelliklerinden dolayı nanoakışkanlar için karbon

bazlı malzemelerin kullanımıdır (Martínez-Cuenca ve diğ. 2016). Örneğin, karbon nanotüpler (CNT'ler) ve grafen, yüksek termal iletkenlik, geniş en boy oranı, daha düşük yoğunluk, daha yüksek stabilite ve azaltılmış erozyon ve korozyon yüzey etkileri sergiler (Yazid ve diğ. 2016). **Şekil 1.3.**'te nanoakışkan üretiminde kullanılan her bir karbon bazlı malzeme türü için mevcut yayın sayısına oranın dağılımı verilmiştir (Ali ve diğ. 2021). Çalışmalarda sıklıkla kullanılan karbon bazlı malzeme grafen ve grafen oksit olup, son 10 yılda gerçekleştirilen çalışmaların kabaca %50'si bu malzemeleri esas almaktadır. Maliyet açısından diğerlerine kıyasla daha zor üretim yöntemleri nedeniyle pahalı olan CNT'ler (çok duvarlı veya tek duvarlı) ve elmas nanoparçacıklar ise sırasıyla %28 ve %8 (toplam %36) çalışılarak ikinci sırada yer almaktadır. Bunun nedeni, ısı iletkenlik artırımı açısından bu malzemelerin eşsiz özellikler sunmasıdır. Bununla birlikte daha düşük maliyetli ve kolay üretim yöntemleri ile üretilen malzemeler olan grafit ve karbon siyahı için yapılan çalışmalar, toplam çalışmaların %13'ünü oluşturmaktadır. Ancak üretim maliyeti ve çevresel etkileri dikkate alındığında ısı iletkenlik/maliyet oranında bir performans optimumunun sağlanabileceği düşünülerek halen daha düşük ısı iletkenliğe sahip nanomalzemelerin nanoakışkan üretiminde kullanım olasılığı değerlendirilmektedir.



Şekil 1.3. Karbon Nanomalzemeler ile Son 10 Yılda Gerçekleştirilen Nanoakışkan Çalışmalarında Kullanılan Nanomalzeme Türlerinin Oranı

Kaynak: (Ali ve diğ. 2021)

1.2.Karbon Nanomalzemeler ve Üretim Yöntemleri

1.2.1. Nanoelmaslar

Nanoelmaslar (ND'ler) çok ekstrem ortamlarda (göktaşları ve ham petrol içi gibi) doğal olarak vardır. ND'lerin sentetik üretimi ise yüksek basınç ve yüksek sıcaklık (HPHT) koşulları veya toplu grafitin patlatılması yoluyla başlamıştır (Morita ve diğ. 2008; van Thiel ve Ree 1987). Sonraları, mikrop plazma destekli oluşum, kimyasal buhar biriktirme (CVD), lazerle kesme, bilyeli öğütme ve diğerleri dahil olmak üzere çok sayıda imalat yöntemi geliştirilmiştir (El-Eskandarany 2017; Frenklach ve diğ. 1991; Guo-Wei ve diğ. 1998). Günümüzde en yaygın ND üretim türleri patlama ND'leri (DND'ler) ve HPHT-ND'lerdir (Mochalin ve diğ. 2012). Sentezlenmiş ND'ler bağımsız katı parçacıklardır ve sıvılar içinde kimyasal veya fiziksel yaklaşımlarla büyütülemezler. Üretim süreci tipik olarak üç aşamadan oluşur: sentez, işleme ve modifikasyon. İşleme aşaması, yüzeyden metalleri ve elmas olmayan karbonları çıkararak ND saflığını artırır ve yüksek seviyelerde sp^3 karbon bağlı elmas nanopartiküller sağlar. Bu, nitrik asit, perklorik asit veya hidroklorik asit gibi oksidanlar kullanılarak elde edilir (Mashali ve diğ. 2021). Modifikasyon aşaması, belirli uygulama gereksinimlerini karşılamak için çok önemlidir ve yüzey işlevselleştirmesini veya ND parçacıklarının katılanmasını içerebilir. Son zamanlarda araştırmacılar, benzersiz optik özelliklerinden dolayı doping tekniğine ilgi göstermiştir (Petrone ve diğ. 2018).

1.2.2. Grafen

Grafitten üretilen bir karbon malzemesi olan grafen, altıgen olarak düzenlenmiş sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşan 2 boyutlu (2D) tek katmanlı bir levhadır (Compton ve Nguyen 2010). Grafen ilk kez 2004 yılında mekanik olarak pul pul dökülme yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezledi (Novoselov ve diğ. 2004). Grafen, 0D grafen kuantum noktaları, 1D grafen lifleri ve nanokurdellalar ve grafen nanoörgü, dalgalı/buruşuk ve çok tabakalı gibi çeşitli 2D formlar dahil olmak üzere mimari yapısına göre kategorize edilebilir (Ma ve diğ. 2020).

2D grafen levhaları üretmek için yaygın olarak çeşitli teknikler kullanılır. Mekanik ayırma (Novoselov ve diğ. 2004), silisyum karbürün (SiC) yüksek sıcaklık koşulları altında süblimleşmesi ile grafenin epitaksiyel büyütülmesi (Moreau ve diğ. 2010), karbon bazlı malzemelerin ortam atmosferi altında darbeli bir CO₂ lazerine tabi tutulmasıyla üretim (Stankovich ve diğ. 2006), kimyasal buhar birikim (CVD) için hidrokarbon gaz kullanımı (Hussain ve diğ. 2020) ve agresif oksitleyici ortamda sıvı sentez (Zaaba ve diğ. 2017) grafen üretim yöntemlerinden bazılarıdır. Kalite açısından CVD ile grafen üretimi tercih edilirken

maliyet açısından en uygun yöntem agresif oksitleyici ortamda üretim yöntemidir (örneğin Hummer yöntemleri (Zaaba ve diğ. 2017)). Grafen sentez yöntemleri hakkında daha detaylı bilgi literatürde mevcuttur (Rao ve diğ. 2010).

1.2.3. Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT'ler), karbonun insan yapımı dikişsiz silindirik formlarıdır ve varlıkları ilk olarak 1952'de geçirgenlik elektron mikroskobu (TEM) görüntülerinde gözlemlenmiştir (Radushkevich ve Lukyanovich 1952). CNT'ler, esasen 1 nm'den daha küçük çaplara ve yarım fulleren başlıklı silindirik tüplere sarılmış grafen levhalardır. İçerdikleri tüp sayısına göre tek cidarlı (SWCNT'ler), çift cidarlı (DWCNT'ler) ve çok cidarlı (MWCNT'ler) olarak kategorize edilebilirler (Rafique ve diğ. 2016). Bazı araştırmacılar ayrıca üç duvarlı karbon nanotüpleri (TWCNT'ler) MWCNT'lerden ayrı bir kategori olarak ayırır (da Cunha ve diğ. 2018).

CNT'leri üretmek için üç ana sentez yöntemi vardır: ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) (İbrahim 2013). Ark deşarjı ve lazerle kesme yöntemlerinde CNT'leri elde etmek için katı fazlı bir karbon kaynağı veya karbonlu gazlar olarak bir karbon besleme stoğu buharlaştırılır, CVD yönteminde ise CNT'leri üretmek için karbonlu gazlar katalitik nanopartiküller üzerinde ayrıştırılır. CVD yönteminin avantajı, CNT'lerin özelliklerinin kesin olarak uyarlanmasına olanak tanıyan sentez süreci parametreleri üzerinde yüksek düzeyde kontrol sağlamasıdır. Difüzyon ve önceden hazırlanmış alev yöntemleri gibi başka yaklaşımlar mevcut olsa da, bunlar daha az yaygın olarak kullanılmaktadır (Mittal ve diğ. 2015). CNT'ler her zaman kuru formda elde edilir ve dispersiyonlar halinde sıvılar içinde büyütülemezler.

1.2.4. Yeşil-Sentez Karbon Nanomalzemeler

Karbon bazlı nanomalzemelerin sentezlenmesi için geleneksel yöntemler, asetilen, etilen, propilen, metan ve fosil yakıtlardan türetilen diğerleri gibi hidrokarbonların kullanımını içerir. Bununla birlikte, bu öncüller, fosil yakıt kaynaklarıyla olan ilişkilerinden dolayı maliyetli ve çevre dostu değildir. Ayrıca, sentez işlemi genellikle çevresel ve toksisite endişeleri oluşturan Paladyum (Pd) ve İridyum (Ir) gibi ağır metal katalizörleri gerektirir. Bu nedenle, karbon bazlı nanoparçacıkların büyük ölçekli sentezi için yeni, çevre dostu yaklaşımları keşfetmeye ve geliştirmeye yönelik artan bir ihtiyaç vardır. Bu nedenle özellikle organik olarak türetilmiş öncüller kullanılarak sentez gerçekleştirilir. Örneğin, nikel (II) klorür katalizör kullanılarak karbon öncülleri olarak hindistancevizi ve zeytinyağı kullanılan ve MWCNT üretilen bir

çalışmada, zeytinyağı, 27-31 nm aralığında çaplara sahip üniform nanotüplerle sonuçlanırken, hindistancevizi yağı daha yüksek doymuş yağ içeriği nedeniyle daha az üniformite gösterdi (Hamid ve diğ. 2017). Ayrıca, çevre dostu yöntemler mutlaka organik olarak türetilmiş öncüllerin kullanılmasını gerektirmez. Örneğin, manganez dioksit telleri ve kükürt tozu ile birlikte pirol ve anilin, karbon nanotüplerinin minimum atık oluşumuyla sentezlenmesinde kullanıldı (Wang ve diğ. 2018).

Grafen ve grafen oksit, çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenebilir, ancak bazı geleneksel yaklaşımlar, güvenlik endişelerine yol açan toksik ve kararsız ara maddeler içerir. Bu nedenle öncül olarak biyo-menşeli malzemeleri kullanarak çevre dostu yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin grafen üretiminde toksik Mn^{2+} ara maddeleri yerine Potasyum ferrat (K_2FeO_4) kullanımı (Peng ve diğ. 2015), kitosan ve İrlanda yosununun kurutma ve tavlama ile yeşil sentez yaklaşımında öncü olarak kullanımı (Frindy ve Sillanpää 2020; Primo ve diğ. 2012), gliserol ve bir fosfat çözeltisinin mikrodalga destekli hidrotermal yöntemle uyarlanması (Wang ve diğ. 2011b) çalışılmıştır. **Tablo 1.1.**'de farklı yeşil sentez yöntemleri ile üretilmiş nanomalzemeler listelenmiştir (Goswami ve diğ. 2021). Ayrıca, kuantum noktacıkların yeşil sentez ile üretim ve uygulamaları ile ilgili bir inceleme makalesi mevcuttur (Caglayan ve diğ. 2022).

Tablo 1.1. Farklı Yeşil Sentez Yöntemleri ile Üretilmiş Nanomalzemeler, Üretim Yöntemleri ve Boyutları

Öncül/katalizör	Açıklama	Malzeme Türü	Malzeme boyutu (nm)	Kaynak
Ceviz	CVD, numunenin bir Argon atmosferinde 575°C'ye ısıtılması ve ardından asetilen eklenmesi	CNT	8–15	(Tripathi ve diğ. 2017)
Atık biyokütle (<i>Typha orientalis</i>)	Hidrotermal öncül eldesi (180°C), N-doplama (800°C) katalizör olarak ferrik klorür ve nikel klorür ile üretim.	CNT	~150	(Zhao ve diğ. 2020)

Tablo 1.1. (Devamı)

İdrar emmiş çocuk bezleri	800°C'ta argon altında kalsinasyon, öğütme	CNT	50–100	(Atchudan ve diğ. 2019)
Sodyum aljinat	Bakır nitrat varlığında hidrotermal, argon altında piroliz ve ısıtım işlemi	Grafen (Cu ekli)	0,5–2,2	(Latorre-Sánchez ve diğ. 2013)
Küspe	Ferrosen varlığında 300 °C	Grafen (N ekli)	0,79	(Thirunavukkarasu ve diğ. 2015)
Şeker	Önce grafen oksit (Hummer ile), 95°C'ta hidrotermal, amonyak varlığında	Grafen (N ekli)	1,1	(Zhu ve diğ. 2010)
Fıstık kabuğu	800°C'ta argon altında piroliz, potasyum hidroksit ile aktivasyon ardından yeniden piroliz, H ₂ SO ₄ ile açma	Grafen	0,3	(Purkait ve diğ. 2017)
Çim (<i>Hybrid pennisetum</i>)	NaOH ile ön işlem, yaşlandırma, 180°C'ta hidrotermal	Grafen	1	(Ding ve diğ. 2020)
Karanfil ekstraktı	Hidrojen peroksit varlığında hidrotermal, 80°C	Grafen	2	(Sadri ve diğ. 2018)

Tablo 1.1. (Devamı)

Şallak plakaları	Vakumda 700°C'ta ısıtıl işlem,	Grafen	0,34	(Joshi ve diğ. 2020)
Lignin	Demir nitrat ekli ön işlem, 1100°C'ta argon ve metan varlığında piroliz ve Hummer yöntemi	Grafen	0,85	(Yan ve diğ. 2018)
Endüstriyel kurum	Asit varlığında hidrotermal ardından Hummer	Grafen	0,36	(Akhavan ve diğ. 2014)
Sukroz	Kalsinasyon, 150°C	Kuantum noktacık	3–4	(Ansi ve Renuka 2019)
Domuz eti	Hidrotermal, 200°C	Kuantum noktacık	3,5	(Zhao ve diğ. 2018)
Bal	Doğrudan balda bulunanların izolasyonu	Kuantum noktacık	3,2	(Mandani ve diğ. 2017)
Fıstık kabukları	400°C'ta piroliz	Kuantum noktacık	3,3	(Ma ve diğ. 2017)
Demirhindi	Hidrotermal, 180°C	Kuantum noktacık	1–3	(Jhonsi ve Thulasi 2016)
Yün	300°C'ta ön piroliz, öğütme, mikroalga hidrotermal	Kuantum noktacık	6	(Shi ve diğ. 2016)
Pamuk	300°C'ta ön piroliz, öğütme, mikroalga	Kuantum noktacık	5	(Wen ve diğ. 2015)

Tablo 1.1. (Devamı)

Kitosan	Mikrodalga sentez, NaOH varlığında	Kuantum noktacık	0,6–8,7	(Chowdhury ve diğ. 2012)
Karides kabuğu	NaOH ile hidrotermal ardından 200°C'ta piroliz	Kuantum noktacık	4	(Gedda ve diğ. 2016)

Kaynak: (Goswami ve diğ. 2021)

1.3. Nanoakışkanların Üretimi

Nanoakışkanlar, tek elemente ait nanoparçacıklar (örn. Cu ve Fe), tek element oksitler (örn. CuO ve Al₂O₃), alaşımlar (örn. paslanmaz çelik), metal karbürler (örn. silisyum karbür ve zirkonyum karbür), metal nitrürlerin bir baz akışkanda örneğin etilen glikol, trafo yağı, kerosen ve farklı türde soğutuculara, sürfaktan kullanımı olsun ya da olmasın ilavesi ile elde edilir (İbrahim ve diğ. 2021). Üretim sürecinde yalnızca bir tür nanoparçacık kullanıldığında, nanosüspansiyona 'nanoakışkan' adı verilirken, iki veya daha fazla türde nanoparçacık kullanılarak oluşturulan dispersiyonlar 'hibrit nanoakışkanlar' olarak sınıflandırılır (You ve Li 2021). Birden fazla baz akışkan türünden yapılan nanoakışkanlar için özel bir sınıflandırma bulunmamakla birlikte, araştırmacılar tarafından 'Bi-sıvı nanoakışkan' veya 'Tri-sıvı nanoakışkan' gibi terimler önerilmiştir (Chakraborty ve Panigrahi 2020). Dispersiyonun homojenliği ve fiziksel kararlılığı, süspansiyonun etkili termofiziksel özelliklerini etkileyen ve belirli bir uygulama için uygun nanoakışkanın seçilmesinde çok önemli olan hazırlama yaklaşımına önemli ölçüde bağlıdır (Chakraborty ve Panigrahi 2020).

Şu anda, nanoakışkanları üretmek için iki ana üretim süreci kullanılmaktadır: tek adımlı ve iki adımlı yöntem (Almurtaji ve diğ. 2020). Tek adımlı yöntem, nanopartiküllerin ayrı ayrı depolanması, kurutulması ve taşınması ihtiyacını ortadan kaldırarak, baz akışkanda nanopartiküllerin eşzamanlı sentezini ve dağılımını içerir. Proses sırasında parçacık boyutu ve şekli üzerinde daha iyi kontrol sağlar, ancak artık reaktanların varlığı ve endüstriyel uygulamalarda ortaya çıkan bazı sınırlamalar dezavantaj olabilir (Bakthavatchalam ve diğ. 2020; Karimipour ve diğ. 2014). Öte yandan, iki aşamalı yöntemde, fiziksel veya kimyasal işlemlerle hazırlanan kurutulmuş nanopartiküller, yüzey aktif maddelerle veya yüzey aktif maddeler olmadan ultrasonik çalkalama, manyetik karıştırma, homojenleştirme veya bilyeli

öğütme gibi çeşitli teknikler kullanarak baz sıvıya dağıtılır. Bu yaklaşım uygun maliyetlidir ve hem küçük hem de büyük ölçekli üretim için uygundur ancak nanoparçacıkların kümeleşmesi ve proses sıcaklığındaki değişikliklerle ilgili zorluklarla karşılaşabilir (Hwang ve diğ. 2007). Yüzey aktif maddelerin eklenmesi ve sonikatör banyo sıcaklığının kontrol edilmesi gibi çözümler bu sınırlamaların üstesinden gelmek için kullanılabilir (Lee ve diğ. 2012). Nanoakışkanların hazırlanması sırasında, nanoparçacıklar ve yüzey aktif maddeler (kullanılıyorsa), hacim (% hacim) veya ağırlık (% ağırlık) yüzdesine dayalı olarak baz sıvıya eklenir.

1.3.1. Nanoakışkanların Kararlılığı

Nanoakışkanların kararlılığı, bir başka deyişle, dispersiyon stabilitesi, kinetik ve kimyasal stabilite nanoakışkanın termofiziksel özelliklerini koruma açısından önemlidir (Kebinski ve diğ. 2005; Qiu ve diğ. 2020). Dispersiyon stabilitesi, nanopartiküllerin koloidal içindeki agregasyonu ile ilgilenirken, kinetik stabilite, yerçekimi nedeniyle çökelmeye yol açan baz sıvıdaki nanopartiküllerin Brownian hareketi ile ilgilidir. Kimyasal kararlılık, nanoparçacıklar ve baz sıvı arasındaki reaksiyonlarla ilişkilidir. Nanoakışkanlarda kimyasal reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda en yavaş gerçekleşen olaydır ve bu nedenle aglomerasyon ve sedimentasyon düşük sıcaklıklarda önemli problemlerdir. Fiziksel olarak kararsız nanoakışkanlar üç tip sedimentasyon davranışı sergileyebilir: dağınık sedimentasyon, topaklanmış sedimentasyon veya karışık sedimentasyon (Hwang ve diğ. 2007). Tortunun oluşma ve yerleşme hızı iki bölgeye ayrılabilir: hızlı çökme ve yavaş yerleşme (Witharana ve diğ. 2012). Nanoakışkan stabilitesini değerlendirmek için sedimentasyon fotoğraf çekimi, dinamik ışık saçılımı (DLS), zeta potansiyel analizi, 3- ω yaklaşımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM), TEM karakterizasyonu, spektral analiz ve santrifüjleme yöntemi gibi çeşitli teknikler kullanılabilir (Bhattacharjee 2016).

1.4. Karbon Nanotüplerden İmal Edilen Nanoakışkanlar

Karbon nanotüpler (CNT'ler) keşfedilmelerinden bu yana büyük ilgi topladı (Iijima 1991). Bu tüpler, grafen kafes içinde sp² karbon-karbon bağlarına sahip olduğundan dayanımları yüksektir. CNT'ler, tek duvarlı CNT'ler (SWCNT'ler), çift duvarlı CNT'ler ve çok duvarlı CNT'ler (MWNT'ler) dahil olmak üzere farklı duvar numaralarına sahip olabilir. Tüpün uzunluğu boyunca termal iletkenlikleri oldukça yüksektir ve MWNT'ler için 3000 W/mK gibi değerlere ulaşırken SWCNT'ler için iletkenlik iki katına kadar çıkabilir. Bu değer mükemmel termal iletkenliği ile tanınan bir malzeme olan bakırdan (385 W/mK) yedi kat daha fazladır (Spitalsky ve diğ. 2010). Olağanüstü termal, elektriksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra

düşük yoğunlukları nedeniyle CNT'ler nanoakışkan bileşeni olarak ideal bir adaydır (Younes ve diğ. 2015). Bununla birlikte, CNT'ler, tek tek tüpler arasındaki güçlü van der Waals çekimleri nedeniyle birikme eğilimindedir ve bu da dağılımın azalmasına neden olur. Yüzey aktif maddeler kullanılarak kovalent olmayan adsorpsiyon, kimyasal modifikasyon yoluyla kovalent işlevselleştirme ve metal kaplama (örn. Ni-kaplı SWNT'ler) gibi CNT aglomerasyonunu azaltmak için çeşitli yöntemler sunulmuştur (Cui ve diğ. 2003; Jeong 2009; Peng ve diğ. 2003; Velasco-Santos ve diğ. 2003). **Tablo 1.2.**'de nanoakışkanlarda CNT'lerde dahil çeşitli karbonsu nanomalzemelerin kullanımına ait literatürden bazı yayınlar özetlenmiştir. Genellikle karbon nanotüplerin kullanıldığı bu çalışmalarda ortalama 49 ± 52 (ve dışlanan veriler ile 18 ± 9) iletkenlik katsayısı artışı elde edilmiştir. Bu artışın baz akışkana eklenen nanomalzemenin miktarı ile nispeten doğru orantılı arttığı da rapor edilmiştir (Chen ve Xie 2010). Bununla birlikte, kompozit nanoakışkanlarda ise daha yüksek bir ısıl iletkenlik artışı elde edilmektedir. Özellikle yönlendirilebilen, manyetik nanoparçacık hibrit nanoakışkanlarda bu sonuçlar elde edilmektedir (**Tablo 1.2.**).

Tablo 1.2. Bazı Karbonsu Nanoakışkan Çalışmaları

Nanomalzeme	Taban akışkan	Derişim	Isıl iletkenlik artışı	Stabilizasyon	Referans
MWCNT	Su	%1,4 (hacim)	%13	Kitosan, 45 gün	(Phuoc ve diğ. 2011)
MWCNT	Su	%1 (kütlece)	%20	Arabik gam	(Garg ve diğ. 2009)
MWCNT	Etilen glikol	%4 (kütlece)	%24	Fonksiyonelleştirme	(Meng ve diğ. 2012)
MWCNT	Su	%1 (hacim)	%18	Yok, birkaç ay	(Chen ve diğ. 2008)
SW-, DW-, MWCNT	Su	%0,2 (hacim)	%16, %14 ve %12	Fonksiyonelleştirme	(Chen ve Xie 2010)
MWCNT	Su	%0,6 (hacim)	%38	Sodyum dodesil sülfat (SDS)	(Assael ve diğ. 2005)
MWCNT	Su	%0,6 (hacim)	%79	SDS, Arabik gam	(Ding ve diğ. 2006)

Tablo 1.2. (Devamı)

CNT, EXG, HTT	poli (α -olefin) yağ	%1 (kütle)	%161, %131 ve %104	Fonksiyonelleştirme	(Shaikh ve diğ. 2007)
Ag/MWCNT-HEG	Etilen glikol	%0,04 (hacim)	%8	Yok	(Theres Baby ve Sundara 2013)
CNT +Fe ₂ O ₃	Su	CNT %0,01, Fe ₂ O ₃ %0,02	%52	Sodyum dodesilbenzensülfonat (NaDDBS)	(Hong ve diğ. 2007)
CNT +Fe ₂ O ₃	Su	%0,02 (kütle)	%50	NaDDBS	(Wensel ve diğ. 2008)
Ni-CNT	Su	%0,01 (kütle)	%75	Yok	(Wright ve diğ. 2007)
Ni-CNTs	PAO	%0,05(kütle)	%11	Yok	(Horton ve diğ. 2010)
SWCNT, Fe ₂ O ₃	Su	%0,017 SWNT, %0,017 Fe ₂ O ₃	%123	NaDDBS	(Hong ve diğ. 2011)
Fe ₂ O ₃	Su	%0,4 (hacim)	%81	Yok	(Younes ve diğ. 2012)
SWCNT-COOH, -SO ₂ OH, PABS, CONH ₂ , PEG	Su	%0,016 (kütle)	%41, %40, %12, %17, %14	Yok	(Younes ve diğ. 2013)
Fe ₃ O ₄	Su	%6,3	%300	Yok	(Philip ve diğ. 2007)
ND	Etilen glikol	<%1,4 (hacim)	%50	Yok	(Kang ve diğ. 2006)
ND	Etilen glikol	%0,25–5,0(hacim)	%20	SDS, CTAB	(Xie ve diğ. 2011)

Tablo 1.2. (Devamı)

ND	Etilen glikol	%0,25–1,0(hacim)	%17		(Yu ve diğ. 2011a)
ND	Etilen glikol-Su	%0, 5–2,0(hacim)	%18	Yok	(Xie ve diğ. 2009)
ND	Etilen glikol-madeni yağ	%0,9 (hacim)	%12	DMSO	(Branson ve diğ. 2013)
ND	Yağ	%0,25–1,0 (kütle)	%23	İyonik olmayan sorbitan triolat (Span85)	(İlyas ve diğ. 2020)
ND	Naftenik transformatör yağı	%0,12 (kütle)	%14.5	Yok	(Shukla ve Aiyer 2015)

1.5. Grafenden İmal Edilen Nanoakışkanlar

Sp²-bağlı karbon atomlarının kararlı iki boyutlu (2B) petek kafesi olan grafen, olağanüstü elektronik, mekanik ve optik özelliklere sahiptir. Grafen kafesi, komşularından 1,42 Å uzaklıkta bulunan iki özdeş karbon atomuna (A ve B) sahip tekrarlayan birim hücrelerden oluşur (Bharech ve Kumar 2015). Grafen yüksek termal iletkenliğe sahiptir ve bu nedenle nanoakışkanlarda kullanımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin etilen glikol içinde grafen oksit kullanılarak ısı iletkenlikte %86'e kadar artış elde edildi (Yu ve diğ. 2009; Yu ve diğ. 2011b). Grafenin nanoakışkanlarda kullanımı ile ilgili yüksek termal iletkenlik artışları rapor edilmiştir, ancak oksitlenmiş grafende oksijen miktarına bağlı olarak termal iletkenliğin artışının düşük olduğu da rapor edildi (Ghozatloo ve diğ. 2013; Hajjar ve diğ. 2014; Ijam ve diğ. 2014; Jyothirmayee Aravind ve Ramaprabhu 2011; Kole ve Dey 2013; Liu ve diğ. 2014; Mehrali ve diğ. 2014).

1.6. Karbon Temelli Nanoakışkanlar

Diğer karbon temelli (karbonsu) nanomalzemeler ile nanoakışkanların hazırlanması konusunda sınırlı literatür bulunmaktadır; ancak birkaç çalışmada, çeşitli karbon bazlı malzemelerin nanoakışkanlara dahil edilmesinin etkisi araştırılmıştır. Örneğin, bir çalışmada, ısıtılmış hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltileri ile muamele edilen karbon parçacıklarının

ıslanabilirlik ve yüzey adsorpsiyon özellikleri gibi özelliklerini araştırıldı (Kirilov ve diğ. 2013). Daha sonra, bu işlenmiş karbon parçacıkları, su ve propilen glikol içeren bir sıvı karışımı içinde dağıtıldı. Güneş ışınımına maruz bırakıldığında, ortaya çıkan karbon-siyahı nanoakışkanlar, zamanla önemli sıcaklık artışlarına yol açan olumlu foto-termal özellikler gösterdi. Bir diğer çalışmada, karbon siyahı nanoakışkanların termal iletkenliklerini, optik özelliklerini ve güneş ışınımına foto-termal tepkileri incelenmiştir (Han ve diğ. 2011). Bu çalışmada, su bazlı nanoakışkanlardaki karbon-siyahının hacim oranları arttıkça termal iyileşmenin de artma eğiliminde olduğu ve karbon-siyahı nanoakışkanların güneş termal uygulamaları için uygunluğu rapor edilmiştir. Bir diğer çalışmada, karbon siyahı yüklü etilen glikol bazlı nanoakışkanların ısı iletkenliklerinin yüksek parçacık yüklemesi ve ortam sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir (Han ve diğ. 2011). Ayrıca, doğrudan güneş soğurma toplayıcılarında karbon-siyah nanoakışkanların kullanılmasının fizibilitesi de bu çalışmada doğrulanmıştır. Asetilen gazının pirolizi yoluyla karbon nano-kürelerin üretildiği bir çalışmada, bu nanomalzemeler su bazlı nanoakışkanlara entegre edildi (Poinern ve diğ. 2012). Araştırmada, nanoakışkanlardaki nanomalzeme miktarının arttırılmasının foto-termal tepkileri iyileştirdiği ortaya konuldu. Güneş ısı kolektörü amaçlı bir diğer çalışmada su ve etilen glikolden oluşan nanoakışkanlara küçük miktarlarda karbon nanotoplarının (300 ppm) dahil edilmesinden kaynaklanan gelişmiş ısı iletkenlikler rapor edildi (Karami ve diğ. 2013).

1.7. Metanol Yakıt Hücreleri

Küresel nüfus artışı fosil yakıt tüketiminde hızlı bir artışa neden olmuştur ve bu eğilim nedeniyle sınırlı fosil yakıt kaynaklarının tükenmesi ve yakıt atıklarının insan sağlığı ve çevre üzerindeki zararlı sonuçları önemli bir sorun oluşturmaktadır. Buna ek olarak alternatif kaynakların önemli maliyeti ve bazen küçük olmayan çevresel ayak izi önemli endişelere yol açmaktadır. Sonuç olarak bilim insanları ve araştırmacılar enerji üretimi alanında yenilikçi çözümler arayışına girdiler. Güneş panelleri, iyon pilleri, rüzgar türbinleri, biyogaz tesisleri, jeotermal enerji santralleri ve elektrokimyasal yakıt hücreleri dahil olmak üzere çok çeşitli alternatif enerji kaynakları, dünyanın artan enerji taleplerini azaltmak için umut verici yöntemler olarak ortaya çıkmıştır (Belge ve diğ. 2022).

Yakıt hücreleri ve geleneksel pillerin her ikisi de kimyasal enerjiyi doğru akıma dönüştürmek için redoks reaksiyonlarına temel alır. Yakıt hücreleri, ancak, öncelikle enerji depolama aygıtlarından ziyade enerji dönüştürme aygıtları olarak hizmet eder. Geleneksel pillerin aksine, yakıt hücrelerindeki elektrotlar zayıf asit içerisine batırılmış metallerden oluşmamaktadır, bunun yerine proton ileten malzemeler, karbon destekli katalizörler ve

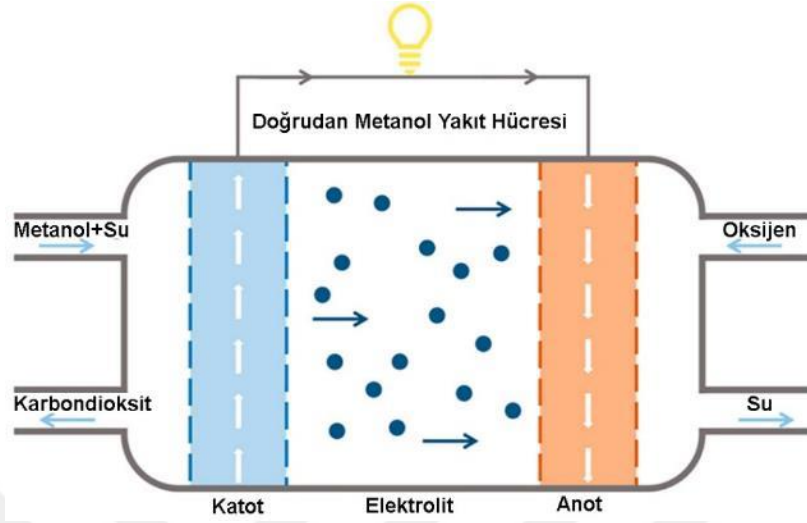
elektron ileten lifler içeren kompozitlerden üretilirler. Yakıt hücrelerinin bir avantajı, elektrot malzemesinin tükenmesine karşı dayanıklılıkları ve sızıntı veya korozyon gibi sorunlar nedeniyle hücre bileşeni arızalarına karşı dirençleridir (Sharaf ve Orhan 2014). Yakıt hücreleri birkaç temel bileşenden oluşur: yakıt kutbu (anot), elektrolit, hava kutbu (katot) ve harici devre. Tipik bir yakıt hücresi düzeneğinde, gaz halindeki yakıt (hidrokarbon veya hidrojen yakıtı) ve bir oksidan gaz (tipik olarak oksijen), sırasıyla anot ve katotta yarı hücre reaksiyonlarına girer.

Yakıt hücrelerinin sınıflandırılması, çalışma sıcaklıkları, elektrolit bileşimi ve ilgili yakıtların doğasına bağlıdır. Genel olarak yakıt hücreleri, polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC), alkalın yakıt hücreleri (AFC), katı oksit yakıt hücreleri (SOFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), yüksek sıcaklıkta erimiş karbonat yakıt hücreleri (MCFC), doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) ve diğer varyantlar dahil olmak üzere çeşitli tiplere ayrılabilir (Perry ve Fuller 2002; Qin ve diğ. 2022). Alternatif olarak yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına göre de sınıflandırılabilir: AFC ve PEMFC ile temsil edilen düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri (100°C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışanlar), PAFC ile temsil edilen orta sıcaklıklı yakıt hücreleri ve SOFC ve MCFC'nin dahil olduğu yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri. Yakıt hücreleri, güç çıkışı, çalışma sıcaklığı aralığı, elektrik verimliliği ve belirli uygulamalara uygunluk açısından farklı özelliklere sahiptir. Ayrıca, bu yakıt hücrelerinin performansı, çalışma sıcaklıkları ve içlerindeki iyon transfer hızı da dahil olmak üzere, temelde kullanılan elektrolitlerin özelliklerine bağlıdır.

Düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinin (PEMFC'ler) nispeten daha uygun koşullar altında çalışmaları nedeniyle, enerji araştırmaları alanında önemli bir odak noktası olarak ortaya çıkmıştır. PEMFC'lerin dikkate değer bir alt kategorisi olan doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler) son yıllarda kapsamlı araştırma çalışmalarına konu olmuştur. DMFC'ler, geleneksel hidrojen bağımlılığından farklı olarak, birincil yakıt kaynağı olarak metanol kullanır. Metanolün DMFC'lerde tercih edilen yakıt olarak tercih edilmesinin sebebi depolama ve taşıma kolaylığının yanı sıra sıvı formdaki yüksek enerji yoğunluğundan kaynaklanmaktadır (Ren ve diğ. 1996).

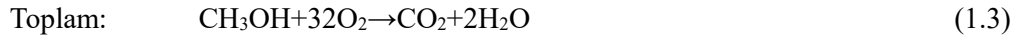
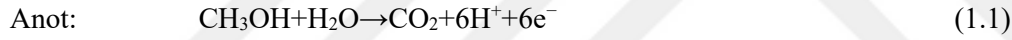
DMFC anot, proton değişim membranı ve katottan oluşmaktadır (**Şekil 1.4.**). Anot içinde, metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) gerçekleşir ve burada en önemli nokta ilgili katolizörlerdir. Proton değişim membranı ağırlıklı olarak protonların (H^+) transferini kolaylaştırır, aynı zamanda elektronların (e^-) ve metanolün (CH_3OH) katoda geçişine karşı bir bariyer görevi görür (Liu ve diğ. 2019). Hücresinin asidik bir elektrolit ortamında çalışması sırasında metanol, Denklem 1-3 ile açıklandığı gibi CO_2 , protonlar ve elektronlar vermek üzere

oksidasyona uğradığı anoda taşınır. Eş zamanlı olarak katotta oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) gerçekleşir. Elektronlar elektrik üretmek için dış devreden geçerken, protonlar elektrolit ve proton değişim zarı yoluyla katoda göç eder (Scott ve diğ. 1999).



Şekil 1.4. DMFC'nin Bileşenleri

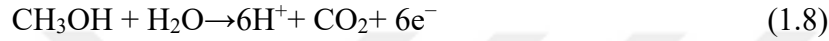
Kaynak: (Qin ve diğ. 2022).



DMFC'ler için önemli bir sorun, DMFC'lerde kullanılan katot katalizörlerinin sınırlı aktivitesiyle ilgilidir. Geleneksel olarak, Pt/C katalizörleri katotlar için tercih edilen seçenek olmuştur, ancak açık devre voltajında 200 mV civarında gezinen önemli bir aşırı potansiyel kaybı sergilerler. Bu sınırlama, DMFC'lerin genel verimliliğini azaltır ve pratik uygulamaları yönlendirmek için yeni, yüksek verimli ve yüksek seçiciliğe sahip katot katalizörlerine olan ihtiyacı ortaya koyar (Feng ve diğ. 2019). İkinci büyük zorluk ise metanolün Nafion membranından geçişidir. Metanol membrandan geçtiğinde, katotta eş zamanlı oksijen indirgeme reaksiyonlarını (ORR) ve metanol oksidasyon reaksiyonlarını (MOR) başlatır ve bu da DMFC'lerin verimliliğinde önemli bir düşüşe neden olur. ORR'nin yavaş kinetiği, uzun bir süre boyunca bir darboğaz görevi gördü ve yakıt hücrelerinin verimliliğini ve daha geniş uygulanabilirliğini sınırladı (Feng ve diğ. 2019). Asidik bir ortamda oksijen, dört elektronlu yol (Denklem 4) veya iki elektronlu yol (Denklemler 5-7) yoluyla indirgenebilir:



Diğer elektrotta ise metanolün yükseltgenme reaksiyonu (MOR) gerçekleşir. Bu reaksiyon sıklıkla platin, rutenyum, paladyum ve rodyum gibi nanokatalizörler eşliğinde sağlanır (Yuda ve diğ. 2022). DMFC içerisinde anotta gerçekleşen reaksiyon Denklem 8'deki gibi yazılabilir. Ancak, çeşitli ara ürünlerin oluştuğu ve çeşitli yollardan geçen bir karmaşık yükseltgenme reaksiyonu olduğu bilinmektedir (Ferrin ve diğ. 2008).



Metanolün doğrudan metanol yakıt hücrelerinde (DMFC) kullanılabilmesi, taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlamak için pragmatik bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır (Wang 2008). DMFC'lerin önemli bir bileşeni olan elektrokimyasal yakıt hücreleri, ağırlıklı olarak hidrojen kaynağı olarak metanol ve etanol gibi elektroaktif maddeleri kullandığı için avantajlıdır. Ancak DMFC'ler üzerinde anot ve kattota gerçekleşen reaksiyonların yavaşlığı ve seçici olmaması nedeniyle platin, rutenyum, paladyum ve rodyum dahil ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere nanokatalizörlerin kullanılmasını gerektirir (Qin ve diğ. 2022).

DMFC'lerin kullanımında maliyet etkinliği, metanol geçiş sorunları, değişim membranı yoluyla ısı, suyun etkili yönetimi, ve DMFC'lerde uzun vadeli operasyonel stabilite ve dayanıklılık gibi çeşitli problemler halen çözüm beklemektedir (Kamarudin ve diğ. 2009). Ayrıca, membran elektrotlarının montajı, katalizör yükleme, membran kalınlığı, difüzyon katmanları ve daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşma gibi konularda zorluklar da mevcuttur. Özellikle, hem katotta (oksijen indirgemesi) hem de anotta (metanol oksidasyonu) meydana gelen reaksiyonların yavaş kinetiği, doğrudan metanol yakıt hücrelerinin verimli çalışmasına önemli sorun oluşturmaktadır.

1.8. Metanol Oksidasyon Reaksiyonlarına (MOR) Yönelik Çalışmalar

Tipik olarak platin bazlı katalizörler kullanan Mikro-DMFC'lerde metanol oksidasyon reaksiyonlarını (MOR) arttırmaya yönelik bir strateji, katalizör yüklemesini arttırmak olmuştur. Ancak bu yaklaşım, metanol geçişi gibi sorunlara ve platin bazlı elektrokatalizörlerin daha fazla kullanılması nedeniyle artan maliyetlere yol açabilmektedir. Bu endişeyi gidermek için, işlevsellik ve maliyet arasında bir denge kuran katalizörleri belirlemek, böylece alternatif enerji

kaynakları olarak yakıt hücrelerinin operasyonel verimliliğini ve ticari uygulanabilirliğini artırmak için çok sayıda araştırma çalışması yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir.

Platin (Pt), korozyona karşı direnç gösterirken yüksek katalitik verimliliği ve olağanüstü elektriksel özellikleri destekleme yeteneği nedeniyle uzun süredir katalizör sentezi çabalarının odak noktası olmuştur. Bu çok yönlülük, Pt'yi kimya, petrokimya, ilaç, elektronik ve otomotiv sektörleri de dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde oldukça aranan bir katalizör malzemesi haline getirmiştir (Chen ve Holt-Hindle 2010). Ancak platinin nadirliği nedeniyle azaltılmış platin içeriğine sahip katalizörler tasarlanmaya başlandı (Kloke ve diğ. 2011). Bu çalışmalarda platinin rutenyum, paladyum, nikel, demir ve kobalt gibi diğer soy veya soy olmayan metallerle alaşımlanması veya platinin MnO_2 ve RuO_2 gibi metal oksitlerin içine gömülmesi ile hibrit katalizör geliştirilmesi denendi (Ataee-Esfahani ve diğ. 2010; Jiang ve diğ. 2016; Li ve diğ. 2018a; Li ve diğ. 2018b; Wang ve diğ. 2011a; Wang ve Yamauchi 2011; Yamauchi ve diğ. 2013). Bu hibrit katalizör bileşimleri, katalizörün metanol oksidasyonundaki performansını destekler, böylece DMFC verimliliğini artırır. Ayrıca, platin katalizörlerinin metanol elektro-oksidadasyonunun bir yan ürünü olan karbon monoksit tarafından deaktivasyonunun azaltılması bir öncelik olmuştur. İlave metallerin eklenmesi, karbon monoksit adsorpsiyon bölgelerinin değiştirilmesine hizmet eder, böylece katalizörün CO zehirlenmesine karşı direnci artır.

Nano boyutlu katalizörlerin imalatı, kesin geometrik konfigürasyonlara, şekillere ve bileşimlere sahip, işlevsel platin bazlı malzemelerin işlenmesini içerir. Örneğin, gözenekli platin bazlı nanoyapıların dar gözenek boyutlarıyla ve titizlikle organize edilmiş ağlarla birleştirilmesi, katı veya toplu muadillerine göre avantajlar sağlar. Bu nanoyapılar sadece yüzey alanını optimize etmekle kalmaz, reaktan moleküllerin etkili kütle transferini kolaylaştırır, aynı zamanda katı bağlar içindeki elektron hareketliliğini de artırır (Yuda ve diğ. 2022). Ayrıca, gözenekli ve iletken katalizör desteklerinin yapıda kullanılması katalizör dayanıklılığının ve yük transfer verimliliğini arttırmaktadır. Destek malzemeleri içerisinde karbon nanotüpler, aktif karbon ve grafen gibi karbonlu malzemelerin yanı sıra metal oksitler ve mezogözenekli silika gibi karbonlu olmayan malzemeler gibi çeşitli malzemeler sayılabilir. Destek malzemelerine gözeneklerin eklenmesi, ideal gözenek boyutuna ulaşmak için hassas kontrol gerektirir. Küçük gözenekler yüzey alanını arttırırken aynı zamanda kütle aktarım hızlarını da engelleyebilirler (Yuda ve diğ. 2022). Özetle, destek malzemelerinin, iyi elektrik iletkenliği, geniş bir yüzey alanı, destek ile katalizör arasında sağlam bağlantı, gözenekli bir yapı, verimli su kullanımı, korozyona direnç ve basit katalizör geri kazanımı için potansiyel gibi pratik uygulamalara uygun hale getirilmesi için belirli kriterleri karşılaması gerekir (Jha ve diğ. 2008).

Katalizör malzemelerinin maliyet verimliliğini artırma arayışında olan bilim insanları, çeşitli kompozit malzemeleri elektrot olarak kullanma yönünde çalışmalar yapmaktadır (Cui ve diğ. 2016). Bu amaçla, genellikle altın ve gümüş gibi soy metaller de dahil olmak üzere yüksek iletkenliğe sahip nanopartiküllerin veya alaşımların kullanımını (Chu ve Su 2016) ve ayrıca çekirdek-kabuk nanopartiküllerin karışıma dahil edilmesini içerir (Sun ve diğ. 2016). Katalitik reaksiyonları kolaylaştırmak ve hızlandırmak için nanopartiküllerin bu stratejik birleşimi, uygun bir şekilde nanokatalizör olarak adlandırılır ve özellikle önemli kimyasal reaksiyonlarda, sıklıkla asil metal nanopartiküllerini katalizör olarak kullanır.

1.9. Tez Çalışmasının Amaç ve Hedefi

Bu çalışmada, ucuz ve bol bulunabilecek bir karbon kaynağından yola çıkılarak üretilmiş nano-karbonsu malzemenin enerji uygulamalarında kullanımının olasılığını incelemek amaçlanmıştır. Karbonsu nanomalzemelerin sentezi için yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynakların kullanılması, çevre dostu ve ekonomik açıdan uygulanabilir üretim süreçlerine artan vurgu nedeniyle son yıllarda önemli bir ilgi kazanmıştır. Bu bağlamda, yaygın olarak kedi kuyruğu veya hasırotu püskülü olarak bilinen bir ıslak alan bitkisi olan *Typha shuttleworthii*'nin (TT) kullanılması amaçlanmıştır (**Şekil 1.5.**). TT, sulak alanlarda ve kendiliğinden yetişen bir bitki olması, çeşitli bölgelerde bol miktarda bulunabilirliği, maliyet etkinliği ve çevre dostu özellikler nedeniyle karbon bazlı malzemeler üretmek için değerli bir kaynak olarak tercih edilmiştir.



Şekil 1.5. Typha Shuttleworthii (Kütahya, Dumlupınar Ü. Kampüsü, Türkiye) Bitkisi ve Tohumu

Karbonsu TT'nin (CTT) kullanım alanlarını denemek için ilk olarak Au nanoparçacık ile modifiye edilmiş CTT'nin (CTT-AuNP) etilen glikol içerisinde dağıtılması ile oluşturulan nanoakışkanın ısı aktarım performansı incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci basamağında, elektrot yüzeyinde modifikasyon malzemesi olarak kullanılan bu bileşen ile metanol oksidasyon reaksiyonundaki performans incelenerek, malzemenin muhtemel doğrudan metanol yakıt hücresi elektrodu olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

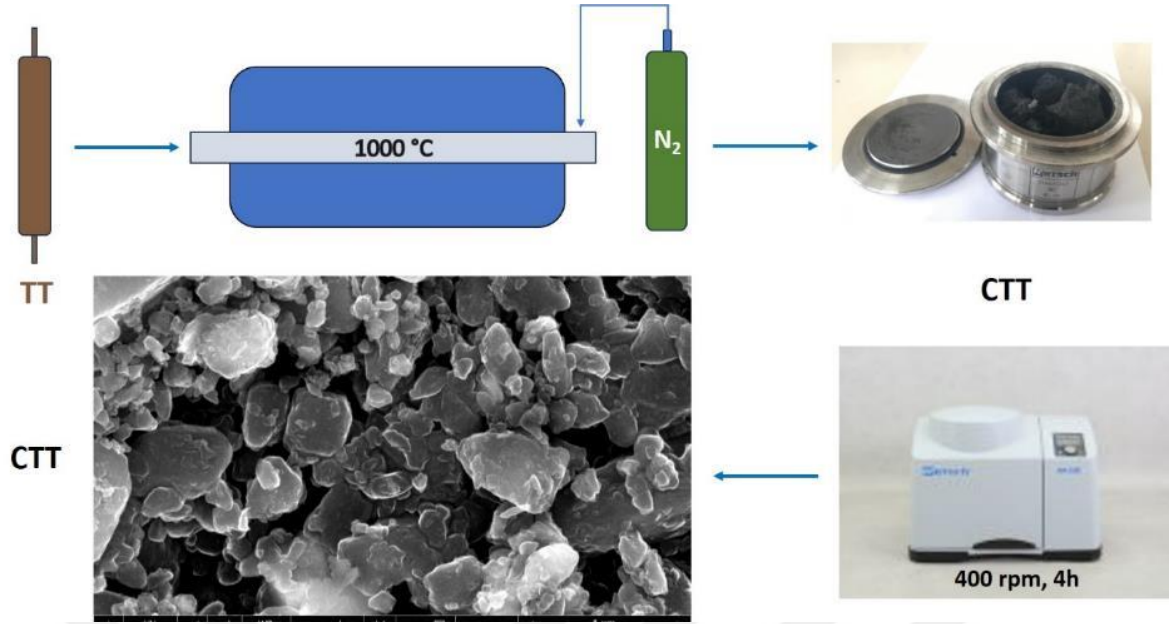
2.YÖNTEM

2.1. Genel

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar, hidrojen tetra-kloroaurat hidrat (HAuCl_4), p-aminothiophenol (4-ATP), trisodyum sitrat dihidrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1-etil-3-[3-dimetilaminopropil] karbodiimid hidroklorür (EDC), asetonitril (MeCN), etil alkol, metanol, izopropil alkol (IPA), perklorik asit (HClO_4), Merck, Fluka, Sigma-Aldrich ve Riedel gibi bilinen üreticilerin yerel temsilcilerinden temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar en az analitik saflıktadır ve çözücüler, analitik hassasiyete yönelik sıkı kriterleri karşılayan HPLC kalitesindedir. Çalışmalarda kullanılan su, deiyonize su olup çözücülerde kullanılan su için 18 M Ω 'luk ultra saf su kullanılmıştır. Çalışma sırasında yapılan ölçümler, tekrarlanabilirlik koşullarını sağlamak üzere en az üç tekrar şeklinde gerçekleştirilmiştir ve ölçümlerin ortalaması ve standart sapması ($\pm\sigma$) rapor edilmiştir.

2.2. Hasırotu Püskülünden Karbonsu Nanomalzemenin Hazırlanması

Hasır otu (TT) ince bir toz halinde öğütülmeden önce toplandı, yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra, TT tozu, konsantre nitrik asit ile geri akış, deiyonize su ile nötrleştirme ve %5 sodyum hidroksit çözeltisi ile hidrotermal işlemleri içeren aktivasyon ve kimyasal işleme tabi tutuldu. Deiyonize su ve hidroklorik asit ile iyice yıkandıktan sonra, işlenmiş TT malzemesi kurutuldu ve bir tüp fırında azot atmosferi altında, 1000°C'lik bir sıcaklık 2 saat boyunca muhafaza edilerek karbonizasyona tabi tutuldu. Ardından değirmende 4 saat süre ile öğütme işlemi gerçekleştirildi. Ortaya çıkan karbonlu nanomateryalin (CTT) karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. CTT hazırlama aşaması **Şekil 2.1.**'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. CTT Nanomalzemenin Hazırlanması

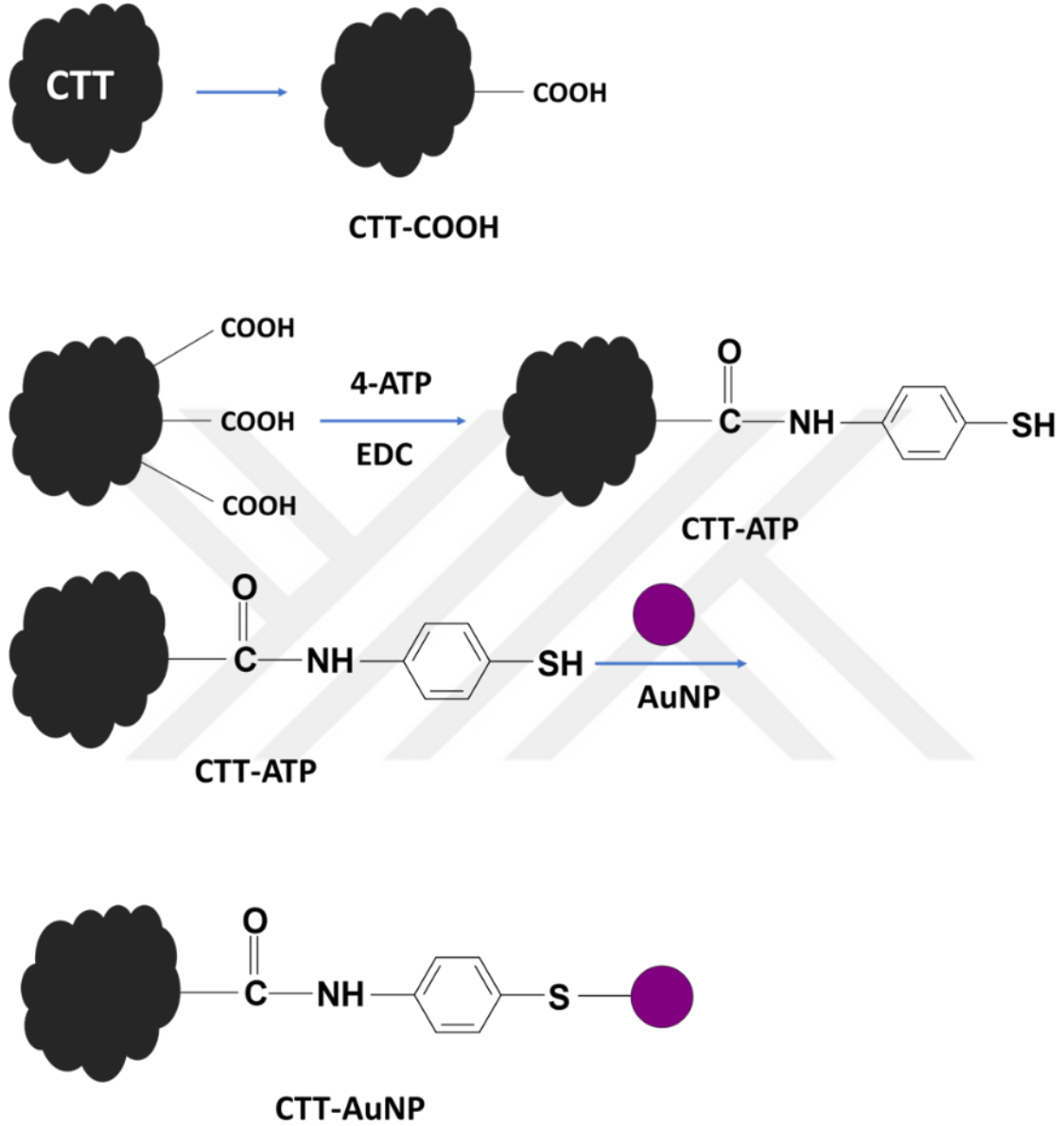
2.3. Altın Nanopartiküllerin (AuNP'ler) Sentezi

AuNP'ler sentezi, literatüre uygun olarak gerçekleştirildi (Nguyen ve diğ. 2010). Bu yöntemde, altın öncüsü olarak hidrojen tetra-kloroaurat hidrat (HAuCl₄) kullanılmış ve pH'ı 10'a ayarlanmış sulu bir çözelti içerisinde indirgeyici madde olarak trisodyum sitrat dihidrat (Na₃C₆H₅O₇2H₂O) kullanılarak indirgenmiştir. Çözeltinin başlangıç durumundan belirgin bir şarap kırmızısı rengine dönüşümü, AuNP'lerin başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermiştir. AuNP'lerin karakterizasyonu UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu UV1601, Japonya) ile gerçekleştirildi ve elde edilen spektrum Mie-teorisi kullanılarak elde edilen spektrumla karşılaştırılarak Au-NP'lerin boyutları tahmin edildi (<https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator>).

2.4. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu

Sentezlenen CTT (karbon bazlı malzeme), 2 mg mL⁻¹ konsantrasyonda etanol içerisinde ultrasonik çalkalama yardımıyla 1 saat süreyle çözündürüldü ve sonuçta homojen siyah bir süspansiyon elde edildi. CTT'nin yüzey karboksilat gruplarını aktive etmek için CTT süspansiyonu 8 saat boyunca 0,2 M EDC çözeltisine maruz bırakıldı. Aktive edilmiş CTT süspansiyonu, 1:1 hacim oranında 1.0 mM 4-ATP ile 2 saat boyunca iyice karıştırıldı. Standart bir kendiliğinden düzenlenme mekanizmasında, AuNP'lerin sulu dispersiyonu (1 mg mL⁻¹), **Şekil 2.2.**'de gösterildiği gibi, 4-ATP ile işlevselleştirilmiş CTT tabakalarının (0,1 mg mL⁻¹) sulu dispersiyonu ile 1:1 hacim oranında karıştırıldı ve homojen bir karışım elde etmek için 15

dakika sonikasyona tabi tutuldu. Karışım daha sonra ortam koşulları altında 12 saat süreyle karıştırılmadan bırakıldı. Üretilen nanoparçacık ardışık etanol-su yıkamasının ardından kullanılmak üzere kurutuldu.



Şekil 2.2. CTT'nin AuNP ile Fonksiyonelleştirilmesi

2.5. Nanomalzemenin Karakterizasyonu

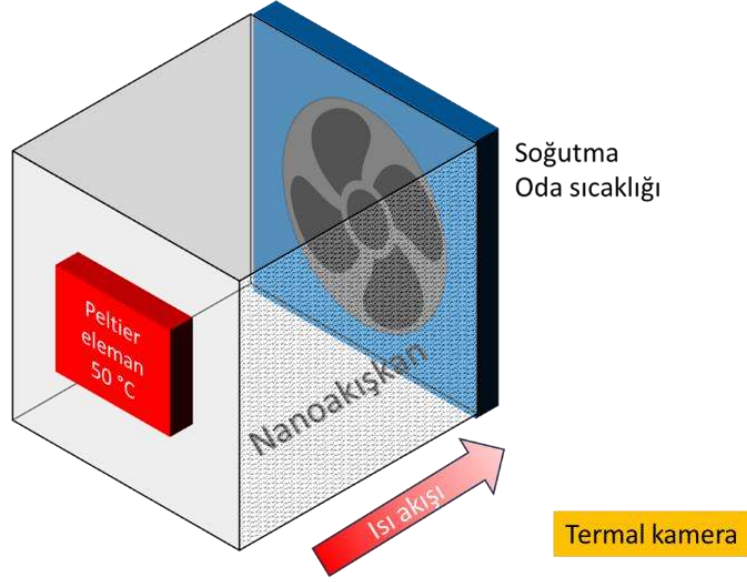
Üretilen nanomalzemenin karakterizasyonunda X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) (ΦULVAC-PHI, Japonya/ABD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, Nova, NanoSEM-650, Belçika) kullanıldı. Numuneler literatürde belirtildiği şekilde hazırlanarak analizler gerçekleştirildi (Gupta ve diğ., 2014).

2.6. Etilen Glikolde Nanoakışkanların Hazırlanması

Elde edilen CTT-AuNP, nanoakışkan olarak ısı akarım performansının değerlendirilmesi amacıyla etilen glikol (EG) içerisinde disperse edildi. EG dispersiyonu öncesi liyofilize nanomalzeme suda disperse edildi ve dispersiyon sağlanana kadar ultrasonik banyoda bekletildi. İstenilen nanoakışkan konsantrasyonunu (ağırlıkça %0.01 - %0.5 CTT-AuNP) elde etmek için etilen glikole (EG) önceden belirlenmiş miktarda CTT-AuNP kompoziti eklendi. Ardından karışım, tam bir dağılım sağlamak için 30 dakika boyunca sıkı bir mekanik karıştırmaya ve ultrasonik işleme tabi tutuldu. Nanoakışkanın stabilitesi, herhangi bir sedimentasyon veya toplanma belirtisinin tespit edilmesi için 1, 6, 24 ve 48 saat sonrasında UV-spektrofotometre ile ölçülen absorbans değerlerinin karşılaştırılması ile izlendi. Nanoakışkanın termal iletkenliği, CTT-AuNP'nin dahil edilmesiyle elde edilen iyileştirmeye ilişkin niceliksel veriler sağlayan bir sıcak tel termal iletkenlik analiz cihazı (THW-L1, Thermtest) kullanılarak belirlendi.

2.7. Nanoakışkanın İki Yönlü Serbest Yayılım Isı Aktarım Performansının Değerlendirilmesi

Elde edilen nanoakışkanın ısı aktarım performansını belirlemek üzere 10 cm kenarlı kübik bir pleksiglas kapta iki yönlü ısı aktarım deneyi tasarlanmıştır (**Şekil 2.3.**). Bir yüzünden 40 mm'lik 40 W tepe gücünde peltier eleman ile ısıtılan kübik kap, diğer yüzünde bir fana sahiptir ve oda sıcaklığında sıcaklık sabit tutulmaktadır. Kabin diğer yönleri strafor köpük ile yalıtılmıştır. Deneysel sonuçların karşılaştırılması amacıyla, ısı aktarım sistemi önce MATLAB kullanılarak modellenmiş ve ısı aktarımı teorik olarak hesaplamıştır.



Şekil 2.3. İki Yönlü Isı Aktarım İçin Tasarlanan Deney Sistemi

Diğer yönleri strafor köpük ile yalıtılan bu sistemde ölçümler belirli aralıklarla (10, 30, 120, 1200, 3600, 4800 ve 6000 saniye) 120 piksel çözünürlüklü termal kamera kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve MATLAB sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

2.8. MATLAB ile Sistemin Modellenmesi

Isı aktarım deneyinin gerçekleştirileceği kap için, bir yönünde merkeze konumlandırılmış ısıtıcı ve diğer yönünde tamamı ile oda sıcaklığında tutulan bir kap modelinde iletim ve yayılım ısı aktarım hesaplaması gerçekleştirilmiştir. 3 boyutlu sistem için yatışkın olmayan durumda 10 cm kenarlı kübik pleksiglas kapta ısı aktarım denklemi Matlab® kullanılarak çözüldü. Script için basamaklar aşağıda özetlenmiştir. Senaryoda, x-z düzleminde sol kenara ortalanarak konumlandırılmış 4 cmx 4 cm boyutlu 40W nominal güçlü peltier eleman ile duvar sıcaklığı 50°C’ta sabit tutulmuştur. Karşı kenarda 10x10 cm alana alüminyum kanatçıklı bir fan sistemi konumlandırılmıştır. Böylece sağ panelin sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmaktadır. Küpün diğer kenarları yalıtılmıştır. Nanoakışkanın bileşenlerine ait ısıl iletkenlik değerleri girilmekte ve kütlece oranlanmaktadır.

Sabitler ve parametrelerin tanımı

$L = 0.10$; % Her bir boyut (10 cm)

$dx = 0.001$; % Grid aralığı

$k_{plexiglass} = 0.2$; % pleksiglasın ısıl iletkenliği (W/m-K)

$k_{\text{carbonaceous}} = 0.5$; % karbonöz malzemenin ısı iletkenliği (W/m-K)

$k_{\text{glycerol}} = 0.3$; % etilen glikolün ısı iletkenliği (W/m-K)

$\alpha = 0.5$; % nanoakışkan içerisinde nanomalzeme derişimi (%)

$h = 1$; % konvektif ısı aktarım katsayısı (W/m²-K)

$\text{room_temp} = 25$; % oda sıcaklığı (°C)

$\text{heated_temp} = 50$; % ısıtılan yüzün sıcaklığı (°C)

Grid tanımları

$x = 0:dx:L$;

$y = 0:dx:L$;

$z = 0:dx:L$;

$nx = \text{length}(x)$;

$ny = \text{length}(y)$;

$nz = \text{length}(z)$;

$\text{heated_side} = \text{find}(x == 0)$;

Matris

$T = \text{room_temp} * \text{ones}(nx, ny, nz)$; % Sıcaklık matrisi

$T_{\text{new}} = T$;

Zaman

$dt = 1$; % Zaman adım büyüklüğü

$\text{totalTime} = 10000$; % Toplam simülasyon süresi (saniye)

$\text{numSteps} = \text{ceil}(\text{totalTime} / dt)$; % Zaman adım sayısı

Ana döngü

for $\text{step} = 1:\text{numSteps}$

$T = T_{\text{new}}$;

Sınır koşullar

```

T(:, 1, :) = T(:, 2, :); % izolasyon

T(:, end, :) = T(:, end-1, :); % izolasyon

T(end, :, :) = T(end-1, :, :); % izolasyon

T(heated_side, :, :) = heated_temp;

T(:, 1, :) = (T(:, 2, :) + h * dx * room_temp) / (1 + h * dx);

```

İç noktalar

```

for i = 2:nx-1

for j = 2:ny-1

for k = 2:nz-1

if T(i, j, k) >= room_temp

k_eff = k_plexiglass * (1 - alpha) + k_carbonaceous * alpha;

else

k_eff = k_plexiglass * (1 - alpha) + k_glycerol * alpha;

end

Tnew(i, j, k) = (T(i+1, j, k) + T(i-1, j, k) + T(i, j+1, k) + T(i, j-1, k) + T(i, j, k+1) + T(i, j, k-1))

/ 6;

end

```

Grafik

```

[X, Y, Z] = meshgrid(x, y, z);

slice(X, Y, Z, T, L/2, L/2, L/2); % Slice plot at the center

colorbar;

xlabel('X');

ylabel('Y');

zlabel('Z');

```

2.9. Au-CTT'ile MOR Çalışmaları

Çalışmanın bu basamağında, elde edilen nanomalzemenin doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla CTT-AuNP metanol oksidasyon reaksiyonunda (MOR) kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak 0,071 cm² yüzey alanına sahip camı karbon (GC, BASI, MF-2012, ABD) üzerine modifiye edilmiş CTT-AuNP kullanıldı. Kullanılan elektrot kısaca GC/CTT-AuNP olarak adlandırılmıştır. GC elektrot modifiye edilmeden önce Buehler-4000 mikro parlaticıda (ABD) 100 ve 50 nm parçacık boyutlarına sahip alümina süspansiyonu kullanılarak parlatma işlemine tabi tutuldu. Ardından sırasıyla saf su ve ardından asetonitril + izopropil alkol (1:1, hacimce) karışımında 6 dakika süre ile ultrasonik banyo içerisinde (Bandelin-Sonorex, Almanya) sonike edilerek temizlendi.

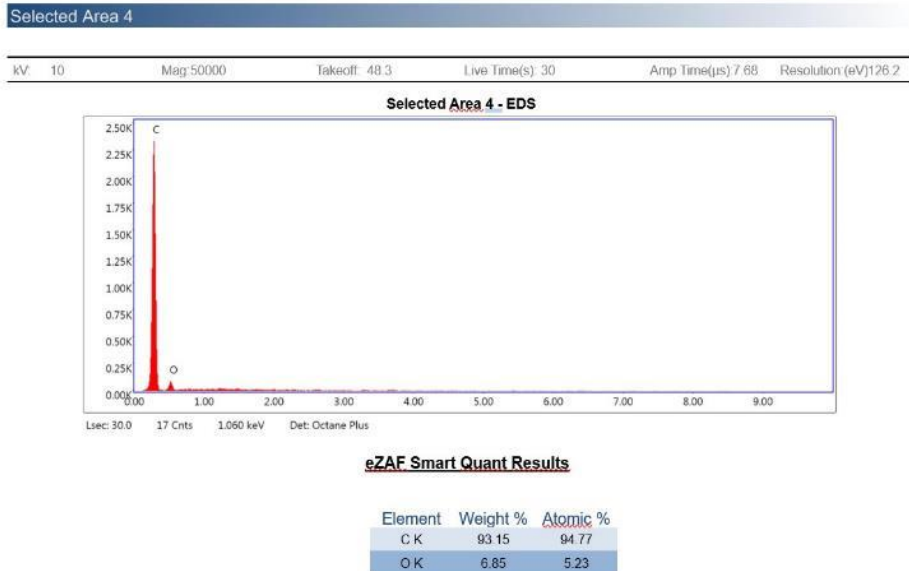
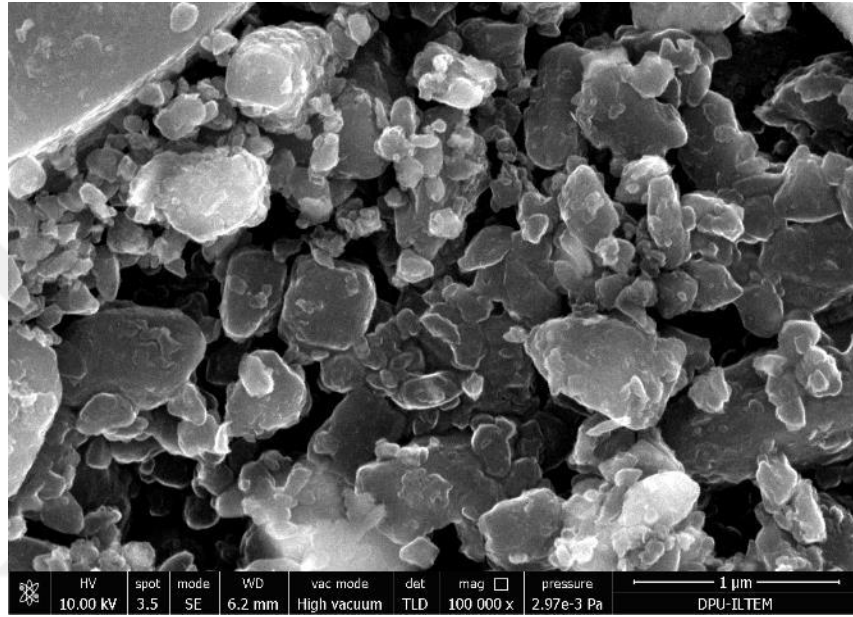
Elektrokimyasal ölçümlere başlamadan önce, çözeltiler ultra yüksek saflıkta Ar gazı (%99,999) geçirilerek hava oksijeninden arındırıldı, tüm deneyler oda sıcaklığında ve Ar atmosferi altında gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl/KCl_(doy) kullanıldı. Yardımcı (karşıt) elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Daha önceden hazırlanan karbon naomalzemelerden (CTT ve CTT-AuNP) 1'er g alınarak 10 mL asetonda hazırlanmış süspansiyonundan 10 µL çözelti alınarak ve GC elektrot yüzeylerine damlatılmıştır. Ardından, infrared lambası (75W) altında kurutulan elektrotlar kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri, 0.1 M HClO₄ içerisinde 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak incelendi. Elektrokimyasal ölçümler Ivium Compact-Stat (Hollanda) elektroanalizör ile yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

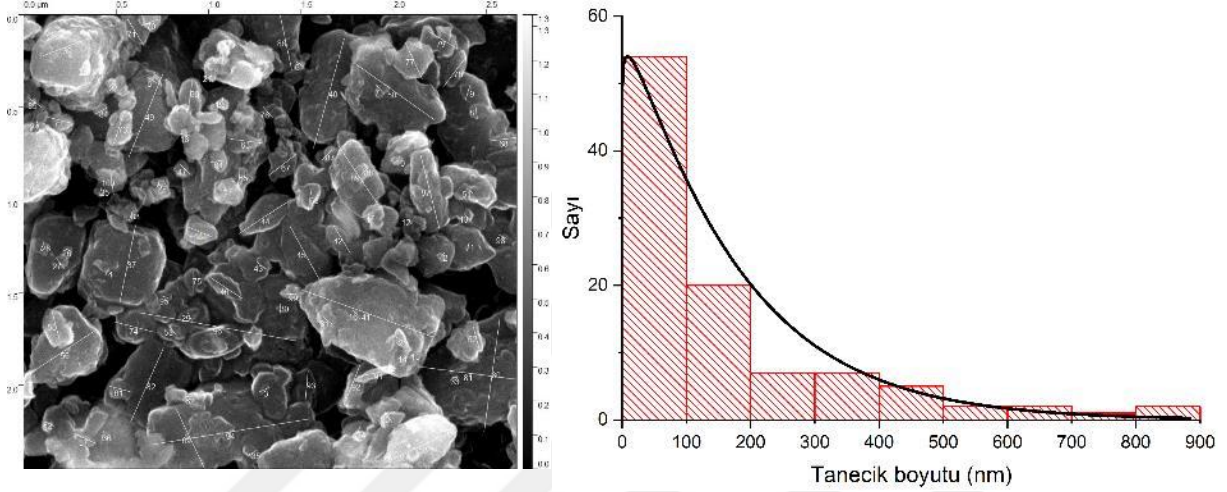
3.1. Hasırotu Püskülünden Karbonsu Nanomalzemenin Hazırlanması

Yerel kaynaktan toplanarak hazırlanan CTT'ye ait SEM görüntüleri ve EDX analiz sonuçları Şekil 3.1.'de verilmiştir. Doğal yapısı küçük boyutlu olan TT püskülünün karbonize edilmiş formunun da mikron altı karbonize parçacık oluşturduğu görülmektedir. EDX analizleri ile yapıda molce %5 O ve %95C olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 3.1. CTT'ye ait SEM Görüntüsü ve EDX Analiz Sonucu

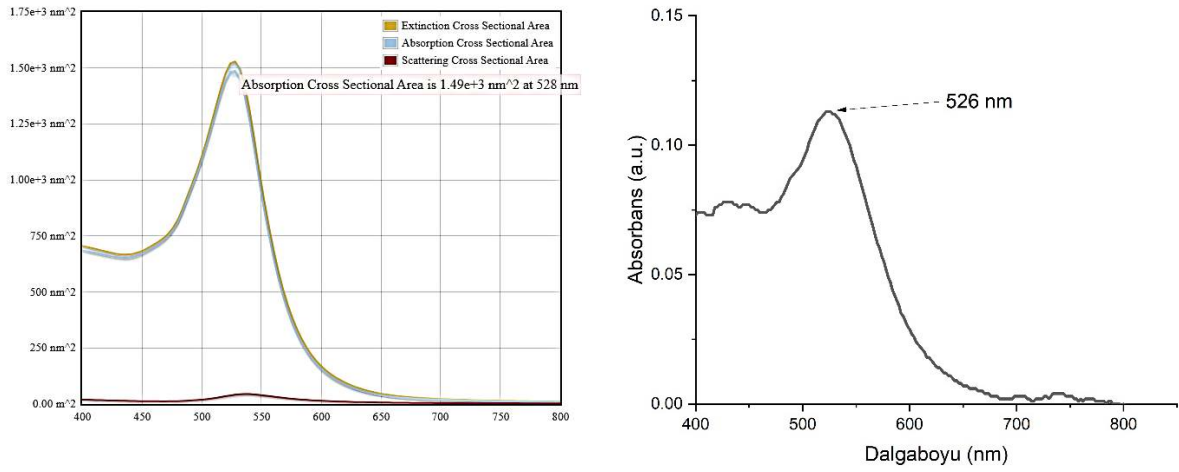
CTT taneciklerin boyut analizi, Gwyddion yazılımı ile gerçekleştirilmiştir (**Şekil 3.2.**). Görüntü üzerinden temsili 100 tanecik için gerçekleştirilen boyut analizi sonucu elde edilen dağılım da aynı grafikte gösterilmiştir. Dağılımın yüksek oranda (~%60) 50 nm ağırlıklı parçacıklardan oluştuğu, azalan oranda (~%20) yığılma merkezi 150 nm olan parçacıklardan oluştuğu belirlenmiştir. Yığılma merkezi 250 nm ve üzeri olan dağılımın %5'ten daha düşük olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.2. CTT İçin Tanecik Dağılım Analizi

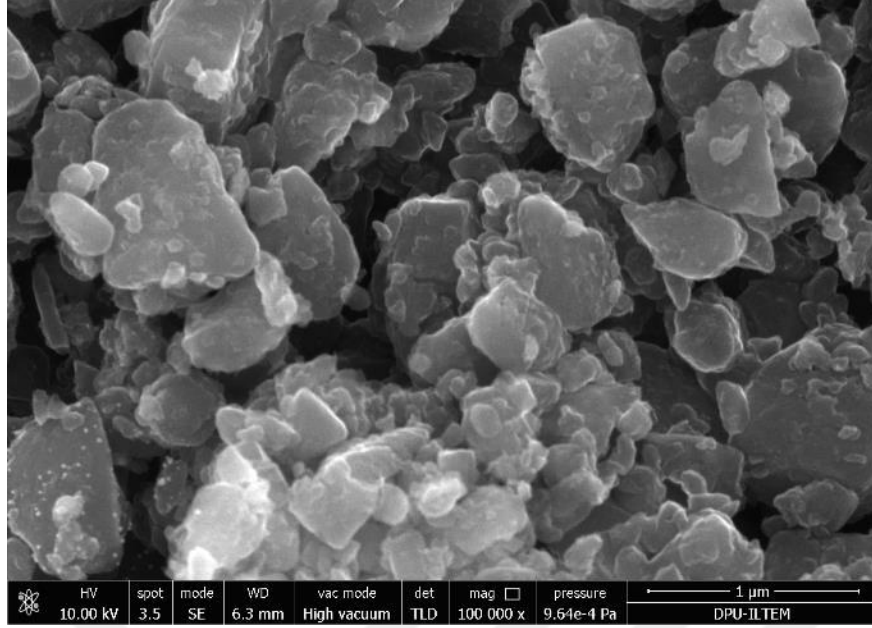
3.2. CTT'nin Au-Nanoparçacık ile Modifikasyonu

Üretilen AuNP'lere ait UV-Vis absorbans grafiği ve 20 nm küresel nanoparçacık için teorik absorbans eğrisi ile karşılaştırması **Şekil 3.3.**'de verilmiştir. Teorik hesaplamaya göre 30 nm'lik nanoparçacık için absorpsiyon yoğunluğunun maksimum olduğu dalga boyu 528 nm, 20 nm'lik nanoparçacık için 524 nm olarak bulunmuştur. Bu çalışmada üretilen AuNP için belirlenen pik ise 526 nm'dedir. Bu nedenle nanoparçacık boyutunun 30 nm civarında olduğu tahmin edilmiştir.



Şekil 3.3. AuNP'ler İçin Mie Teorisine Göre Belirlenen Maksimum Absorpsiyon Katsayısı ve Yapılan Ölçüme Ait UV-Vis Spektrumu

Kendiliğinden düzenlenme mekanizması ile CTT'nin Au modifikasyonunun tamamlandığı SEM ve EDX analizleri ile doğrulanmıştır (**Şekil 3.4.**). CTT'nin karbonize yapısının korunduğu, boyut dağılımının anlamlı bir şekilde değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca Au-nanoparçacıkların karbon yüzeyinde gözlendiği de tespit edilmiştir. Bununla birlikte EDX analizleri sonucu Au nanoparçacıkların varlığına dair (kütlece %0.54'lük) sinyal de elde edilmiştir. CTT_AuNP'lerin başarı ile sentezlendiği doğrulanmıştır.



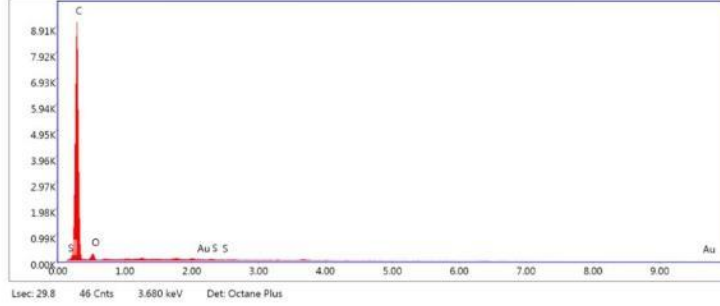
EDAX TEAM

Page7

Selected Area 6

kV: 10 Mag:50000 Takeoff: 48.3 Live Time(s): 29.8 Amp Time(µs): 7.68 Resolution:(eV)126.2

Selected Area 6 - EDS



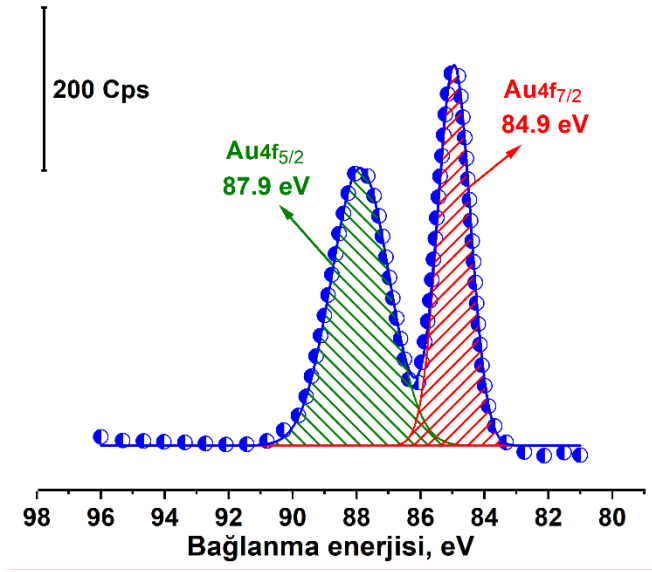
eZAF Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %
C K	93.84	95.72
O K	5.47	4.19
AuM	0.54	0.03
S K	0.14	0.05

Şekil 3.4. CTT-AuNP'ye Ait SEM Görüntüsü ve EDX Analiz Sonucu

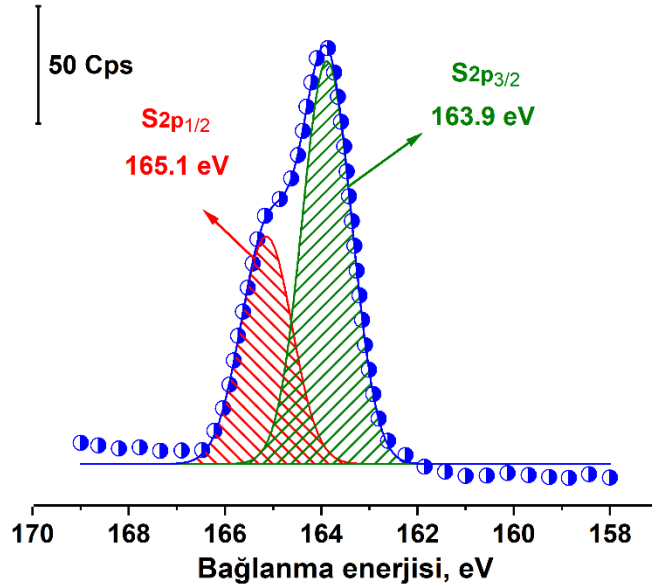
3.3. Nanomalzemelerin XPS Karakterizasyonu

GC/CTT-AuNP'nin Au_{4f} yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu alınarak malzemede $Au_{4f}^{7/2}$ ve $Au_{4f}^{5/2}$ bağlanma enerjilerinin varlığı ispatlanmıştır (Şekil 3.5.). $Au_{4f}^{7/2}$ 'nin bağlanma enerjisi 84,9 eV'ta elde edilmiştir. $Au_{4f}^{5/2}$ 'nin bağlanma enerjisi ise 87,9 eV'da tespit edilmiştir. Bu değerler literatür ile uyumludur (Gustavo vd. (2022): 34521-34527).



Şekil 3.5. GC/CTT-AuNP'nin Au_{4f} Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu

GC/CTT-AuNP'nin S_{2p} yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (Şekil 3.6.) alınarak spektrumun eğriye uydurulması (fit) ile S_{2p}^{1/2}'de 165,1 eV, S_{2p}^{3/2}'de ise 163,9 eV'luk pikler elde edilmiştir. Bu değerler malzemede kükürt varlığını ve dolayısıyla AuNP'nin tiyol köprüleri ile bağlı olduğunu göstermektedir [<https://doi.org/10.1007/s12678-022-00721-x>].

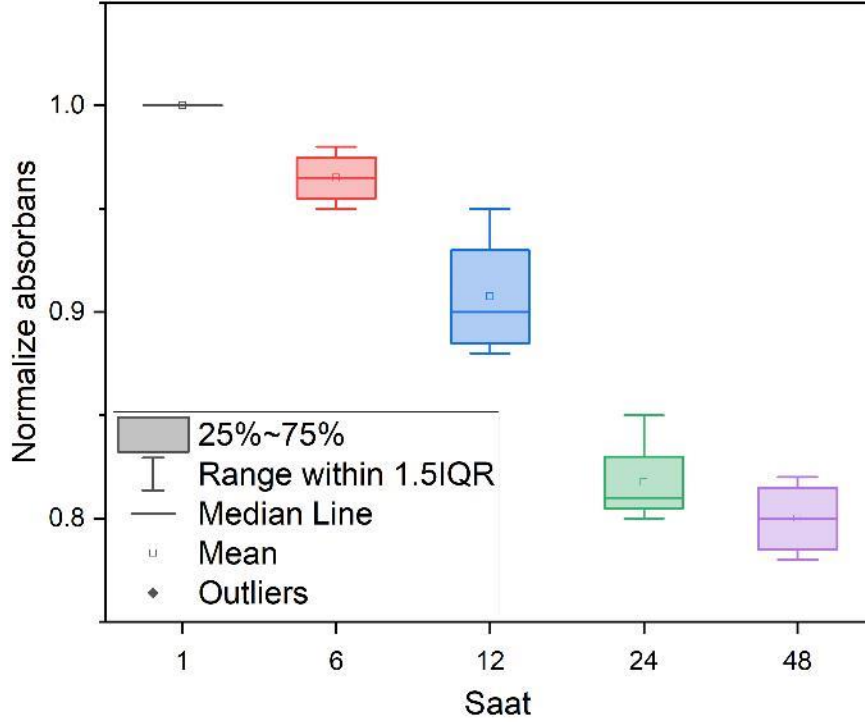


Şekil 3.6. GC/CTT-AuNP'nin S_{2p} Yüksek Çözünürlüklü XPS Spektrumu

3.3. Etilen Glikolde Nanoakışkanların Hazırlanması

CTT-AuNP'nin etilen glikolde dispersiyonu ile kütlece %0.01-%0.5 oranlarında nanoakışkanlar hazırlanmıştır. Bu nanoakışkanların normalize absorbans değerlerindeki

değişim incelenerek nanoakışkanların kararlılıkları incelenmiştir (**Şekil 3.7.**). Dağılım incelendiğinde, 6-12. saatler arasında kararlılık azalmasının bir miktar hızlandığı ancak 24 saat ve sonrasında bu hızın azaldığı gözlenmiştir. Genel olarak ilk 12 saatte kararlılığın %90 ve üzerinde olduğu, 48 saat sonunda ise %80 civarında sabitlenmeye başladığı söylenebilir. Ayrıca nanoakışkanların iletkenlik deneyleri gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığında etilen glikol için $0,234 \pm 0,014$ W/mK ve %0.01, %0.05, %0.1 ve %0.5 CTT-AuNP için sırasıyla $0,241 \pm 0,018$ W/mK, $0,251 \pm 0,019$ W/mK, $0,265 \pm 0,021$ W/mK ve $0,367 \pm 0,021$ W/mK olarak bulunmuştur.



Şekil 3.7. %0.5 CTT-AuNP İçeren Nanoakışkanların Kararlılık Testi

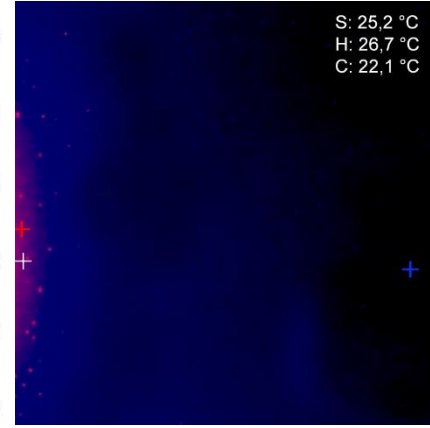
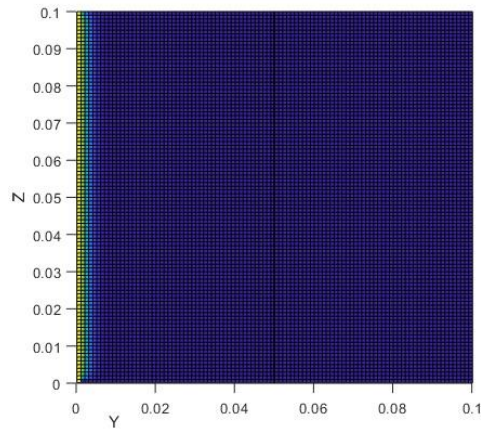
3.4. Nanoakışkanın İki Yönlü Serbest Yayılım Isı Aktarım Performansının Değerlendirilmesi

MATLAB modellemesi ile elde edilen 10, 30, 120, 1200, 3600, 4800 ve 6000 saniye için sıcaklık dağılım profilleri ve termal kamera ölçümleri karşılaştırmalı olarak **Şekil 3.8.**'de verilmiştir. Sistemde ısıtmanın yetersiz olması ve termal kameranın düşük çözünürlüğü ile ölçüm hataları nedeniyle kübik kaptaki ısı aktarımı deneyleri yeterli karşılaştırma verisi sunmamıştır. Ancak, deneysel çalışma ile teorik hesaplamalar arasında bir uyum gözlenmektedir.

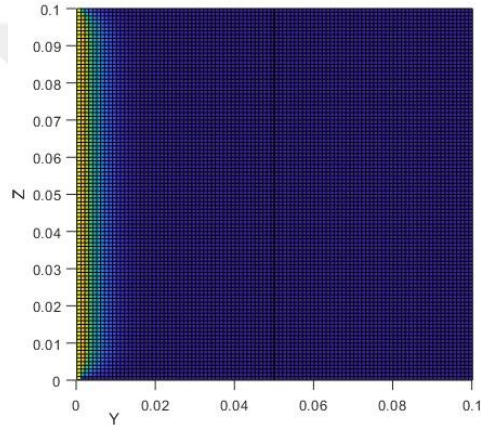
Süre Teorik

Termal Kamera Görüntüsü

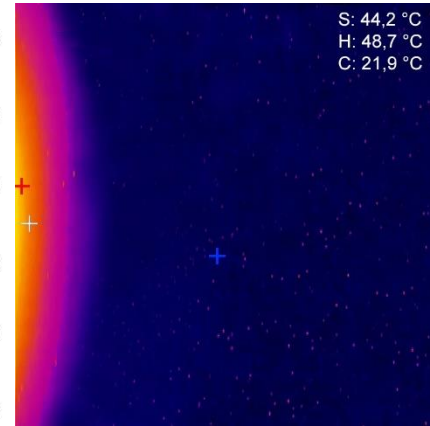
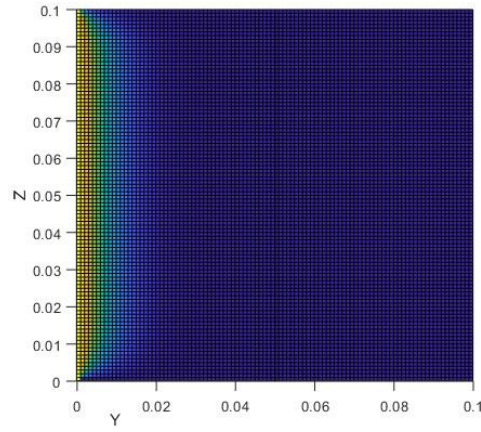
10



30



120

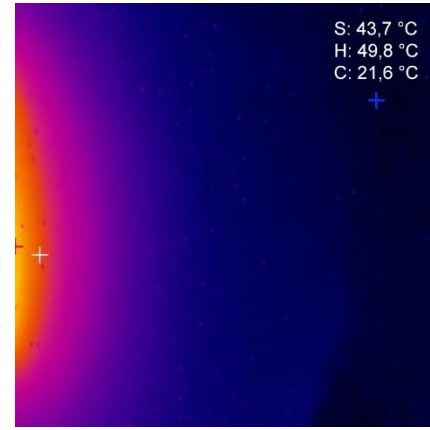
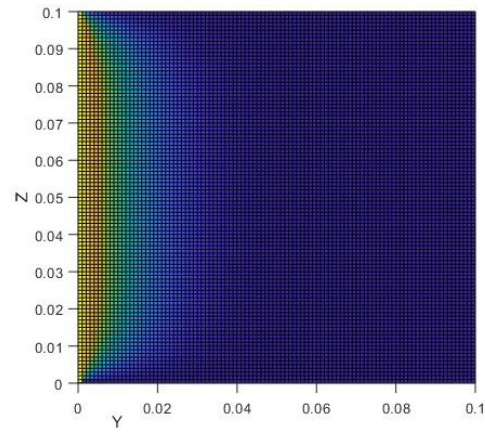


Süre

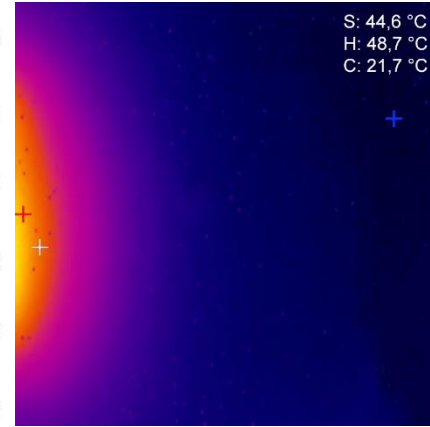
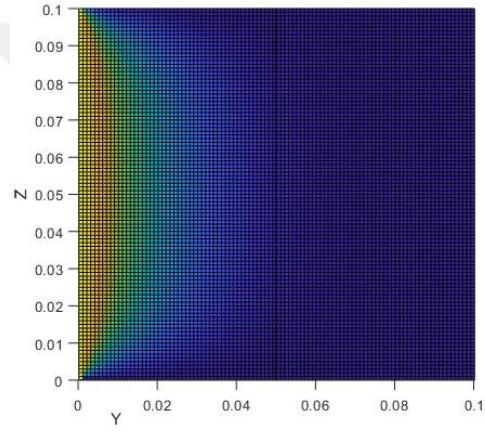
Teorik

Termal Kamera Görüntüsü

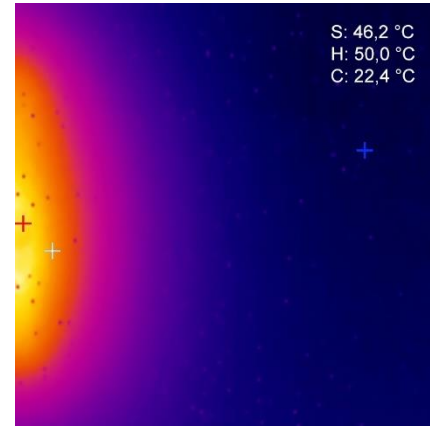
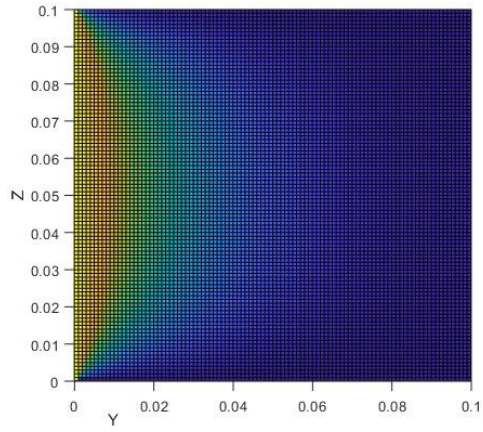
1200



3600



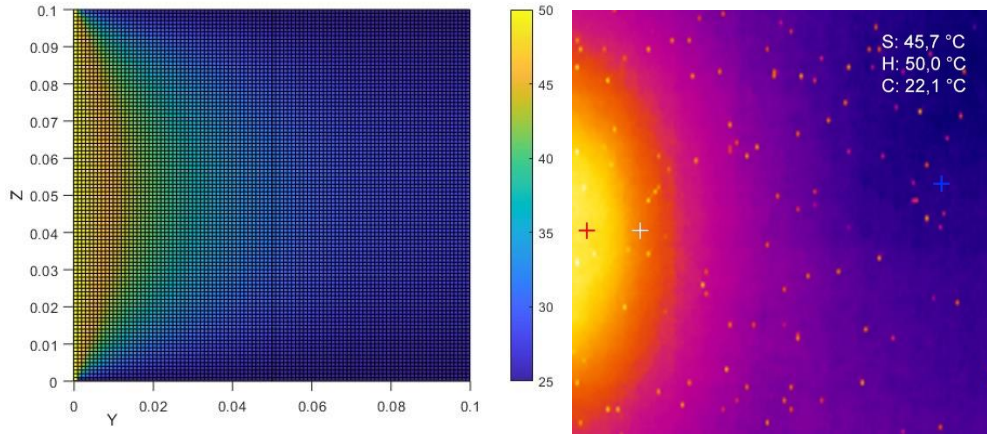
4800



Süre Teorik

Termal Kamera Görüntüsü

6000

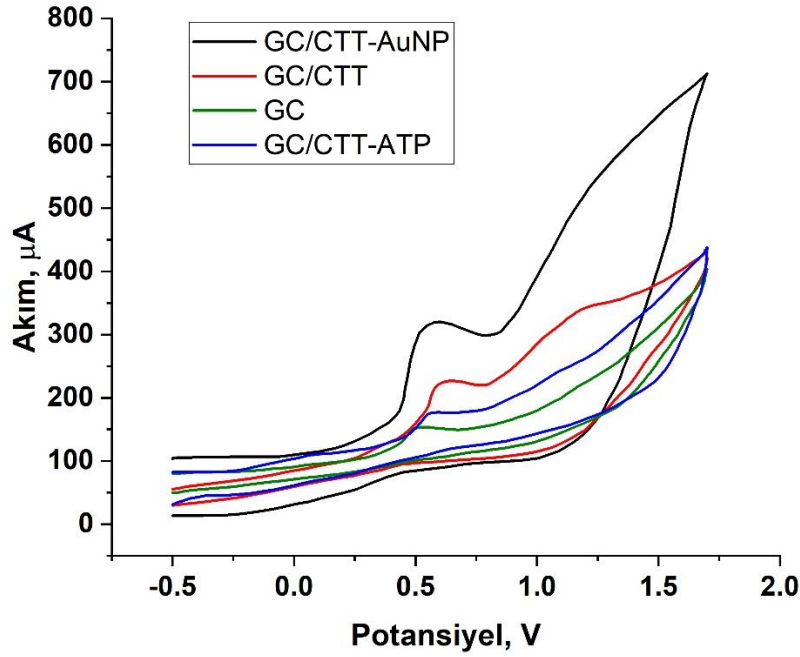


Şekil 3.8. CTT-AuNP'nin Isıl İletim Performansı Değerlendirmesi a) MATLAB ile Teorik Çözüm; b) Termal Kamera Görüntüsü

Sonuç olarak CTT-AuNP nanoakışkanlarda %0.5'ten daha yüksek derişimlerde etilen glkol içerisinde stabilitenin yeterince sağlanamadığı gözlemlendi. Bu nedenle kütlece %0.5 gibi düşük bir derişimde hazırlanan nanoakışkan için ısı aktarımında sağlanan iyileştirme, kütle oranının az olması nedeniyle sınırlı kalmıştır. %85 oranında sağlanan ısıl iletkenlik artışı, CTT-AuNP yapısının karbon siyahına yakın bir ısıl iletkenlik performansı sağladığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte bahsedilen düşük derişimde bile sağlanan ısı aktarımının umut verici olduğu ve kararlılığı artırıcı yaklaşımlar kullanılarak kütlece %1 ve üzerinde nanomalzeme dağıtılabilen nanoakışkan kullanılması durumunda ısı aktarım katsayısının ve doğal olarak ısı aktarımının iyileştirilebileceği düşünülmektedir.

3.5. CTT-AuNP'ile MOR Çalışmaları

Çalışmanın son basamağında, üretilen CTT-AuNP'nin MOR'nda performansının değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9.'da 0,5 M metanolün (0,1 M perklorik asit içerisinde) GC, GC/CTT, GC/CTT-ATP, GC/CTT-AuNP elektrotlar üzerindeki voltamogramları verilmiştir.



Şekil 3.9. 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) GC, GC/CTT, GC/CTT-ATP, GC/CTT-AuNP Elektrotlar Üzerindeki Pik Akımı Değerleri (Tarama Hızı: 100 mV/s, Ag/AgCl/KCl_(doy) Referans Elektrotuna Karşı)

Aşağıdaki **Tablo 3.1.**'de 0,5 M metanolün (0,1 M perklorik asit içerisinde) GC, GC/CTT, GC/CTT-ATP, GC/CTT-AuNP elektrotlar üzerindeki 100 mV/s tarama hızında Ag/AgCl/KCl_(doy) referans elektroduna karşı anodik pik potansiyeli ve pik akım yoğunluğu değerleri verilmiştir. GC'nin pik akım yoğunluğu yaklaşık 0,2 mA/cm² iken modifiye yüzeylerde bu değerin arttığı, Au nanoparçacık içeren GC/CTT-AuNP elektrot yüzeyinde maksimum değere ulaştığı görülmüştür. AuNP modifiye karbon malzemenin metanol oksidasyonunu elektrokatalitik olarak artırdığı anlaşılmıştır.

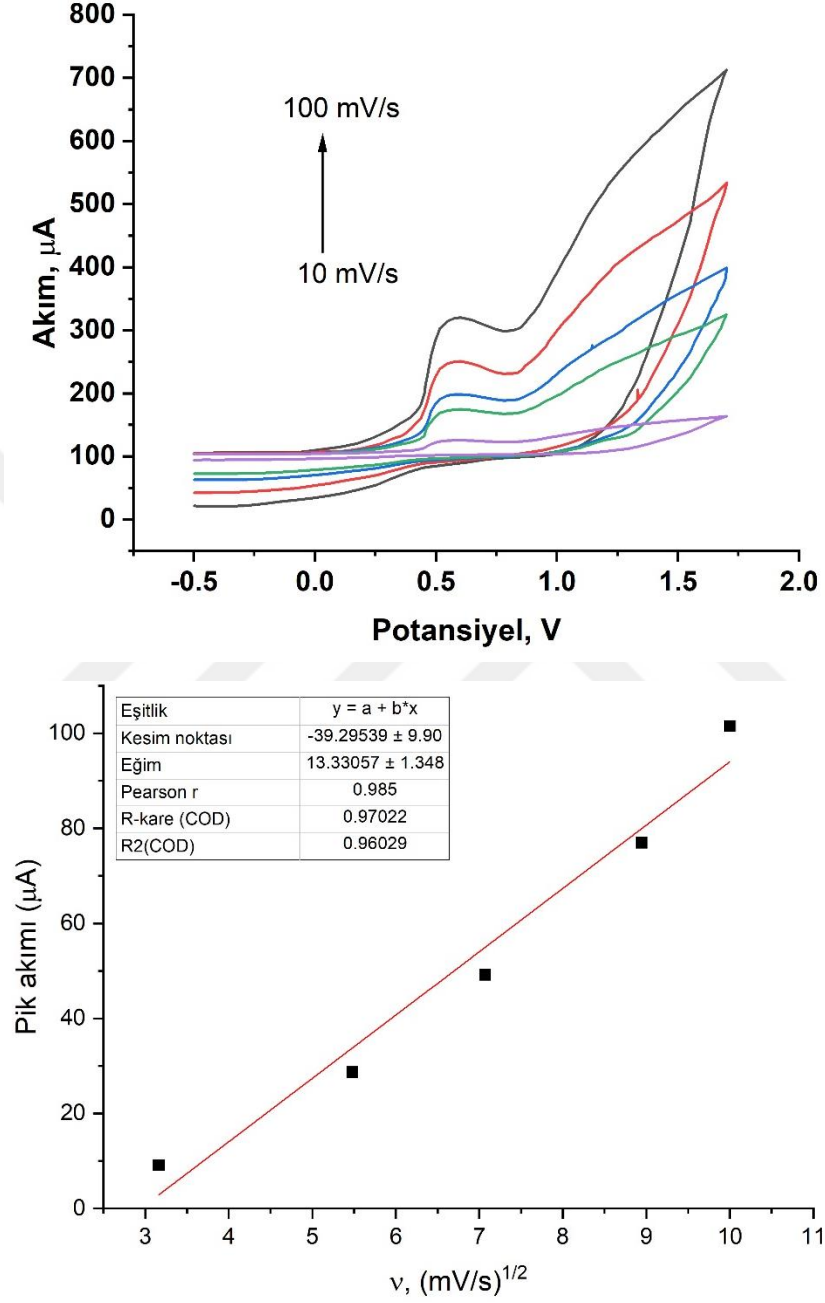
Tablo 3.1. Çeşitli Elektrotlar Üzerinde 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) Pik Akımı Değerleri (Tarama Hızı: 100 mV/s, Ag/AgCl/KCl_(doy) Referans Elektrotuna Karşı)

Elektrot	Pik potansiyeli, V	Pik akım yoğunluğu, mA/cm ² *
GC	0,564	0,199
GC/CTT	0,592	0,528
GC/CTT-ATP	0,502	0,291
GC/CTT-AuNP	0,546	1,229

*Bütün Yüzey Alanları Referans Elektrot Olan GC Elektrot (MF-2012, BASI, USA) ile Aynı Alınmıştır.

Şekil 3.10.'da 0,1 M perklorik asit ortamında 0,5 M metanol içeren çözeltinin CTT-AuNP üzerinde çeşitli tarama hızlarında (10, 30, 50, 80 ve 100 mV/s) voltamogramları alınmıştır. Pik akımına karşılık tarama hızlarının karekökü değerleri grafiğe geçirildiğinde (**Şekil 3.10.**) doğrusal bir denklem elde edilmiştir ($y=13,33x-39,29$, $R^2 = 0,9702$). Değerler

Tablo 3.2'de verilmiştir. Bu durum, metanolün oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğuna işaretler.



Şekil 3.10. 0,5 M Metanolün (0,1 M Perklorik Asit İçinde) CTT-AuNP Elektrot Üzerindeki Çeşitli Tarama Hızlarındaki (TH) Oksidasyon Voltamogramları ve Pik Akımı/TH^{1/2} Eğrisi

Tablo 3.2. Metanol Oksidasyon Pik Akımının Tarama Hızı ile İlişkisi Tarama hızı, mV/s Pik Akımı, μA

Tarama hızı (v, mV/s)	$v^{1/2} (\text{mV/s})^{1/2}$	Pik akımı (μA)
100	10	101,5
80	8,944272	77,0
50	7,071068	49,2
30	5,477226	28,7
10	3,162278	9,1

4. SONUÇ

Bu çalışmada, kedi kuyruğu veya hasırotu püskülü olarak bilinen bir ıslak alan bitkisi olan *Typha shuttleworthii*'nin (TT) bir karbon kaynağı olarak kullanılması ile alternatif nanomalzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbonsu nanomalzeme (CTT), karbodiimid ve kendiliğinden düzenleme rotaları kullanılarak, üretilen AuNP'ler ile başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Çalışmanın ilk basamağında bu malzemenin etilen glikol içerisinde dağıtılması ile elde edilen nanoakışkanın ısı aktarım ortamı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Kararlılığı ilk 12 saatte %90'ın üzerinde 48 saat civarında %80 seviyelerinde olan nanoakışkanın düşük sıcaklıktaki ısı aktarım performansı artışı nispeten düşük olmuştur. Bu durum, kütlece %0.5 oranında nanomalzeme içeren nanoakışkanın oldukça seyreltik olmasına bağlanmıştır. Ayrıca nanomalzeme, ısı iletkenlik açısından karbon siyahına daha yakın bir performans vermiştir ve grafene kıyasla daha düşük bir ısı performans sergilemektedir. Ancak, farklı kararlılık artırıcı bileşenlerin kullanılması veya kararlılık artıracak şekilde hidrofilik uç içeren fonksiyonel gruplar ile CTT'nin modifiye edilmesi ile ısı aktarımı performans artışının daha yüksek olabileceği düşünülmektedir.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, sentezlenen nanomalzeme bu kez doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC) bileşeni olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) için elektrot olarak kullanılan modifiye CTT, nispeten yüksek iletkenlik sağlamıştır. GC'nin pik akım yoğunluğu yaklaşık 0,199 mA/cm² iken modifiye yüzeylerde bu değerin arttığı, Au nanoparçacık içeren GC/CTT-AuNP elektrot yüzeyinde 1,229 mA/cm² olarak maksimum değere ulaştığı görülmüştür. AuNP modifiye karbon malzemenin metanol oksidasyonunu elektrokatalitik olarak artırdığı anlaşılmıştır. GC/CTT-AuNP elektrot üzerinde yapılan tarama hızı çalışmalarında 0,1 M perklorik asit ortamında 0,5 M metanolün voltamogramları alınmış, metanolün oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür.

Literatürde, yakıt hücresi uygulamaları için çeşitli katalizörler geliştirilmiştir Mittal, A., vd. 2010; Jun Liu vd., 2012; V. K. Gupta vd., (2011), örneğin, Pt ve Pt ile birlikte N katkılı karbon nanomalzemedan oluşan bir katalizörde Pt için akım yoğunluğu 0.167 mA/cm² iken diğer nanomalzemedede 13.3 mA/cm² aktivite gözlenmiştir (T. Maiyalagan vd, 2005).

Bu çalışmada, Pt kullanılmadığı halde karbon nanomalzemenin de katkısıyla AuNP'ler metanol oksidasyonu açısından umut veren sonuçlar sergilemiştir. Bununla birlikte, MOR

reaksiyonundaki katalitik performansının, bu malzemenin farklı katalitik nanoparçacıklar (Pt ve türevleri) kullanılarak katkılanması sonucu daha da artacağı düşünülmektedir.

Sulak alanlarda yetişen ve bol miktarda bulunan hasırotu bitkisi, MOR reaksiyonunda kullanılabilecek bir karbon kaynağı olarak katma değeri yüksek bir katalitik ürüne dönüştürülmüştür. Ayrıca, üretim sırasında yüksek sıcaklık kullanıldığı halde çözücü sarfıyatının düşük olması, bu malzemenin çevre dostu bir bileşen olarak ısı aktarımı çalışmalarında da kullanılabilecek alternatif bir nanomalzeme olduğunu ortaya koymaktadır.



KAYNAKÇA

- Ahuja AS** (1975) Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results *Journal of Applied Physics* 46:3408-3416
- Akhavan, O., Bijanzad, K., & Mirsepah, A.** (2014). Synthesis of graphene from natural and industrial carbonaceous wastes. *RSC Advances*, 4(39), 20441-20448.
- Ali N, Bahman AM, Aljuwayhel NF, Ebrahim SA, Mukherjee S, Alsayegh A** (2021) Carbon-based nanofluids and their advances towards heat transfer applications—a review *Nanomaterials* 11:1628
- Ali N, Teixeira JA, Addali A** (2018) A review on nanofluids: fabrication, stability, and thermophysical properties *Journal of Nanomaterials* 2018
- Ali N, Teixeira JA, Addali A** (2019) New pH correlations for stainless steel 316L, alumina, and copper (I) oxide nanofluids fabricated at controlled sonication temperatures *Journal of Nano Research* 58:125-138
- Almurtaji S, Ali N, Teixeira JA, Addali A** (2020) On the role of nanofluids in thermal-hydraulic performance of heat exchangers—a review *Nanomaterials* 10:734
- Ansi V, Renuka N** (2019) Exfoliated graphitic carbon dots: application in heavy metal ion sensing *Journal of Luminescence* 205:467-474
- Assael M, Metaxa I, Arvanitidis J, Christofilos D, Lioutas C** (2005) Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants *International Journal of Thermophysics* 26:647-664
- Ataee-Esfahani H, Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y** (2010) Synthesis of bimetallic Au@ Pt nanoparticles with Au core and nanostructured Pt shell toward highly active electrocatalysts *Chemistry of Materials* 22:6310-6318
- Atchudan R, Edison TNJI, Perumal S, Thirukumaran P, Vinodh R, Lee YR** (2019) Green synthesis of nitrogen-doped carbon nanograss for supercapacitors *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 102:475-486
- Bakthavatchalam B, Habib K, Saidur R, Saha BB, Irshad K** (2020) Comprehensive study on nanofluid and ionanofluid for heat transfer enhancement: A review on current and future perspective *Journal of Molecular Liquids* 305:112787
- Belge AT, Mishra S, Alegavi S** **A Review on Alternative Energy Sources. In:** 2022 5th International Conference on Advances in Science and Technology (ICAST), 2-3 Dec. 2022 2022. pp 558-563. doi:10.1109/ICAST55766.2022.10039637
- Bharech S, Kumar R** (2015) A review on the properties and applications of graphene *J Mater Sci Mech Eng* 2:70-73

Bhattacharjee S (2016) DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society* 235:337-351 doi:10.1016/j.jconrel.2016.06.017

Branson BT, Beauchamp PS, Beam JC, Lukehart CM, Davidson JL (2013) Nanodiamond Nanofluids for Enhanced Thermal Conductivity *ACS Nano* 7:3183-3189 doi:10.1021/nn305664x

Brosseau C (2006) Modelling and simulation of dielectric heterostructures: a physical survey from an historical perspective *Journal of Physics D: Applied Physics* 39:1277

Caglayan MO, Mindivan F, Şahin S (2022) Sensor and Bioimaging Studies Based on Carbon Quantum Dots: The Green Chemistry Approach *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 52:814-847 doi:10.1080/10408347.2020.1828029

Chakraborty S, Panigrahi PK (2020) Stability of nanofluid: A review *Applied Thermal Engineering* 174:115259

Chen A, Holt-Hindle P (2010) Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications *Chemical reviews* 110:3767-3804

Chen L, Xie H (2010) Surfactant-free nanofluids containing double-and single-walled carbon nanotubes functionalized by a wet-mechanochemical reaction *Thermochimica Acta* 497:67-71

Chen L, Xie H, Li Y, Yu W (2008) Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction *Thermochimica acta* 477:21-24

Choi SU, Cho YI, Kasza KE (1992) Degradation effects of dilute polymer solutions on turbulent friction and heat transfer behavior *Journal of non-newtonian fluid mechanics* 41:289-307

Choi SU, Eastman JA (1995) Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States),

Choi U, Tran T (1991) Experimental studies of the effects of non-Newtonian surfactant solutions on the performance of a shell-and-tube heat exchanger *Recent developments in non-Newtonian flows and industrial applications* 124:47-52

Chowdhury D, Gogoi N, Majumdar G (2012) Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel *RSC advances* 2:12156-12159

Chu C, Su Z (2016) Gold-decorated platinum nanoparticles in polyelectrolyte multilayers with enhanced catalytic activity for methanol oxidation *Applied Catalysis A: General* 517:67-72

Compton OC, Nguyen ST (2010) Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials *small* 6:711-723

Cui P, He H, Liu H, Zhang S, Yang J (2016) Heterogeneous nanocomposites of silver selenide and hollow platinum nanoparticles toward methanol oxidation reaction *Journal of Power Sources* 327:432-437

Cui S, Canet R, Derre A, Couzi M, Delhaes P (2003) Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing *Carbon* 41:797-809

da Cunha TH et al. (2018) High-yield synthesis of bundles of double-and triple-walled carbon nanotubes on aluminum flakes *Carbon* 133:53-61

Ding Y, Alias H, Wen D, Williams RA (2006) Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids) *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49:240-250

Ding Z et al. (2020) Green synthesis of chemical converted graphene sheets derived from pulping black liquor *Carbon* 158:690-697

El-Eskandarany MS (2017) Mechanically induced graphite-nanodiamonds-phase transformations during high-energy ball milling *Journal of Materials Engineering and Performance* 26:2974-2982

Feng Y, Huang B, Yang C, Shao Q, Huang X (2019) Platinum porous nanosheets with high surface distortion and Pt utilization for enhanced oxygen reduction catalysis *Advanced Functional Materials* 29:1904429

Ferrin P, Nilekar AU, Greeley J, Mavrikakis M, Rossmeisl J (2008) Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts *Surface Science* 602:3424-3431

Frenklach M, Howard W, Huang D, Yuan J, Spear K, Koba R (1991) Induced nucleation of diamond powder *Applied physics letters* 59:546-548

Frindy S, Sillanpää M (2020) Synthesis and application of novel α -Fe₂O₃/graphene for visible-light enhanced photocatalytic degradation of RhB *Materials & Design* 188:108461

Garg P, Alvarado JL, Marsh C, Carlson TA, Kessler DA, Annamalai K (2009) An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52:5090-5101

Gedda G, Lee C-Y, Lin Y-C, Wu H-f (2016) Green synthesis of carbon dots from prawn shells for highly selective and sensitive detection of copper ions *Sensors and Actuators B: Chemical* 224:396-403

Ghozatloo A, Shariaty-Niasar M, Rashidi AM (2013) Preparation of nanofluids from functionalized Graphene by new alkaline method and study on the thermal conductivity and stability *International Communications in Heat and Mass Transfer* 42:89-94

Goswami AD, Trivedi DH, Jadhav NL, Pinjari DV (2021) Sustainable and green synthesis of carbon nanomaterials: A review *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9:106118

Gustavo Lanza, Mawin J. M. H., Fernando Alvarez, Jaime Andres Perez-Taborda, Alba Avila (2022). Valence State Tuning of Gold Nanoparticles in the Dewetting Process: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study. *ACS Omega*, 7(38), 34521-34527.

Guo-Wei Y, Jin-Bin W, Qui-Xiang L (1998) Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching *Journal of Physics: Condensed Matter* 10:7923 doi:10.1088/0953-8984/10/35/024

Hajjar Z, morad Rashidi A, Ghozatloo A (2014) Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids *International Communications in Heat and Mass Transfer* 57:128-131

Hamid ZA, Azim AA, Mouez FA, Rehim SA (2017) Challenges on synthesis of carbon nanotubes from environmentally friendly green oil using pyrolysis technique *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 126:218-229

Han D, Meng Z, Wu D, Zhang C, Zhu H (2011) Thermal properties of carbon black aqueous nanofluids for solar absorption *Nanoscale research letters* 6:1-7

Hong H, Luan X, Horton M, Li C, Peterson G (2011) Alignment of carbon nanotubes comprising magnetically sensitive metal oxides in heat transfer nanofluids *Thermochimica Acta* 525:87-92

Hong H, Wright B, Wensel J, Jin S, Ye XR, Roy W (2007) Enhanced thermal conductivity by the magnetic field in heat transfer nanofluids containing carbon nanotube *Synthetic Metals* 157:437-440

Horton M, Hong H, Li C, Shi B, Peterson G, Jin S (2010) Magnetic alignment of Ni-coated single wall carbon nanotubes in heat transfer nanofluids *Journal of Applied Physics* 107

Hussain A, Mehdi SM, Abbas N, Hussain M, Naqvi RA (2020) Synthesis of graphene from solid carbon sources: A focused review *Materials Chemistry and Physics* 248:122924

Hwang Y-j et al. (2007) Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids *Thermochimica Acta* 455:70-74

Ibrahim KS (2013) Carbon nanotubes? properties and applications: A review *Carbon letters* 14:131-144

Ibrahim M, Saeed T, Chu Y-M, Ali HM, Cheraghian G, Kalbasi R (2021) Comprehensive study concerned graphene nano-sheets dispersed in ethylene glycol: Experimental study and theoretical prediction of thermal conductivity *Powder Technology* 386:51-59

Iijima S (1991) Helical microtubules of graphitic carbon nature 354:56-58

Ijam A, Moradi Golsheikh A, Saidur R, Ganesan P (2014) A glycerol–water-based nanofluid containing graphene oxide nanosheets *Journal of Materials Science* 49:5934-5944

Ilyas SU, Narahari M, Pendyala R (2020) Rheological characteristics of ultrastable diamond-thermal oil nanofluids *Journal of Molecular Liquids* 309:113098 doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113098

Jeong G-H (2009) Surface functionalization of single-walled carbon nanotubes using metal nanoparticles *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19:1009-1012

Jha N, Reddy ALM, Shaijumon M, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S (2008) Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell International Journal of Hydrogen Energy 33:427-433

Jhonsi MA, Thulasi S (2016) A novel fluorescent carbon dots derived from tamarind Chemical Physics Letters 661:179-184

Jiang B, Li C, Malgras V, Imura M, Tominaka S, Yamauchi Y (2016) Mesoporous Pt nanospheres with designed pore surface as highly active electrocatalyst Chemical science 7:1575-1581

Joshi SR, Sharma A, Kim G-H, Jang J (2020) Low cost synthesis of reduced graphene oxide using biopolymer for influenza virus sensor Materials Science and Engineering: C 108:110465

Jun Liu, Ling Cao, Wei Huang, Zein Li (2012). Direct electrodeposition of PtPd alloy foams comprised of nanodendrites with high electrocatalytic activity for the oxidation of methanol and ethanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 686, 38-45.

Jyothirmayee Aravind S, Ramaprabhu S (2011) Surfactant free graphene nanosheets based nanofluids by in-situ reduction of alkaline graphite oxide suspensions Journal of Applied Physics 110

Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW (2009) Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices International Journal of hydrogen energy 34:6902-6916

Kang HU, Kim SH, Oh JM (2006) Estimation of Thermal Conductivity of Nanofluid Using Experimental Effective Particle Volume Experimental Heat Transfer 19:181-191 doi:10.1080/08916150600619281

Karami M, Raisee M, Delfani S, Akhavan Bahabadi M, Rashidi A (2013) Sunlight absorbing potential of carbon nanoball water and ethylene glycol-based nanofluids Optics and Spectroscopy 115:400-405

Karimipour A, Esfe MH, Safaei MR, Semiromi DT, Jafari S, Kazi S (2014) Mixed convection of copper–water nanofluid in a shallow inclined lid driven cavity using the lattice Boltzmann method Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications 402:150-168

Keblinski P, Eastman JA, Cahill DG (2005) Nanofluids for thermal transport Materials today 8:36-44

Kirilov R, Girginov C, Stefchev P (2013) Black nanofluids for solar absorption on the basis of hydrogen peroxide treated carbon particles Advances in Natural Science: Theory and Applications 2

Kloke A, von Stetten F, Zengerle R, Kerzenmacher S (2011) Strategies for the fabrication of porous platinum electrodes Advanced Materials 23:4976-5008

Kole M, Dey T (2013) Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids Journal of Applied Physics 113

Kulkarni DP, Vajjha RS, Das DK, Oliva D (2008) Application of aluminum oxide nanofluids in diesel electric generator as jacket water coolant *Applied Thermal Engineering* 28:1774-1781

Latorre-Sánchez M, Primo A, García H (2013) P-doped graphene obtained by pyrolysis of modified alginate as a photocatalyst for hydrogen generation from water–methanol mixtures *Angewandte Chemie International Edition* 52:11813-11816

Lee J-H, Choi SU, Jang SP, Lee SY (2012) Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath *Nanoscale research letters* 7:1-7

Lee S, Choi SU (1996) Application of metallic nanoparticle suspensions in advanced cooling systems. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States),

Leong KY, Saidur R, Kazi S, Mamun A (2010) Performance investigation of an automotive car radiator operated with nanofluid-based coolants (nanofluid as a coolant in a radiator) *Applied Thermal Engineering* 30:2685-2692

Li C et al. (2018a) Electrochemical deposition: an advanced approach for templated synthesis of nanoporous metal architectures *Accounts of chemical research* 51:1764-1773

Li C et al. (2018b) Emerging Pt-based electrocatalysts with highly open nanoarchitectures for boosting oxygen reduction reaction *Nano Today* 21:91-105

Li Z, Khaled U, Al-Rashed AA, Goodarzi M, Sarafriz M, Meer R (2020) Heat transfer evaluation of a micro heat exchanger cooling with spherical carbon-acetone nanofluid *International Journal of Heat and Mass Transfer* 149:119124

Liu F, Dang D, Tian X (2019) Platinum-decorated three dimensional titanium copper nitride architectures with durable methanol oxidation reaction activity *International Journal of Hydrogen Energy* 44:8415-8424

Liu J, Wang F, Zhang L, Fang X, Zhang Z (2014) Thermodynamic properties and thermal stability of ionic liquid-based nanofluids containing graphene as advanced heat transfer fluids for medium-to-high-temperature applications *Renewable Energy* 63:519-523

Liu K, Choi U, Kasza KE (1988) Measurements of pressure drop and heat transfer in turbulent pipe flows of particulate slurries. Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States),

Ma R, Zhou Y, Bi H, Yang M, Wang J, Liu Q, Huang F (2020) Multidimensional graphene structures and beyond: Unique properties, syntheses and applications *Progress in Materials Science* 113:100665

Ma X, Dong Y, Sun H, Chen N (2017) Highly fluorescent carbon dots from peanut shells as potential probes for copper ion: The optimization and analysis of the synthetic process *Materials Today Chemistry* 5:1-10

Mandani S, Dey D, Sharma B, Sarma TK (2017) Natural occurrence of fluorescent carbon dots in honey *Carbon* 119:569-572

Martínez-Cuenca R, Mondragón R, Hernández L, Segarra C, Jarque J, Hibiki T, Juliá J (2016) Forced-convective heat-transfer coefficient and pressure drop of water-based nanofluids in a horizontal pipe *Applied Thermal Engineering* 98:841-849

Mashali F, Languri EM, Davidson J, Kerns D (2021) Diamond nanofluids: microstructural analysis and heat transfer study *Heat Transfer Engineering* 42:479-491

Masuda H, Ebata A, Teramae K (1993) Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles. Dispersion of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ ultra-fine particles

Mehrali M, Sadeghinezhad E, Latibari ST, Kazi SN, Mehrali M, Zubir MNBM, Metselaar HSC (2014) Investigation of thermal conductivity and rheological properties of nanofluids containing graphene nanoplatelets *Nanoscale research letters* 9:1-12

Meng Z, Wu D, Wang L, Zhu H, Li Q (2012) Carbon nanotube glycol nanofluids: photo-thermal properties, thermal conductivities and rheological behavior *Particuology* 10:614-618

Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D. & Gupta, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2), 463–473.

Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Kim H-J, Jung DH (2015) Carbon nanotubes synthesis using diffusion and premixed flame methods: a review *Carbon letters* 16:1-10

Mochalin VN, Shenderova O, Ho D, Gogotsi Y (2012) The properties and applications of nanodiamonds *Nature Nanotechnology* 7:11-23 doi:10.1038/nnano.2011.209

Moreau E, Ferrer F, Vignaud D, Godey S, Wallart X (2010) Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source *physica status solidi (a)* 207:300-303

Morita Y et al. (2008) A Facile and Scalable Process for Size-Controllable Separation of Nanodiamond Particles as Small as 4 nm *Small* 4:2154-2157

Mukherjee S, Mishra PC, Chaudhuri P (2018) Stability of heat transfer nanofluids—a review *ChemBioEng Reviews* 5:312-333

Nguyen DT, Kim D-J, So MG, Kim K-S (2010) Experimental measurements of gold nanoparticle nucleation and growth by citrate reduction of HAuCl₄ *Advanced Powder Technology* 21:111-118

Novoselov KS et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* 306:666-669 doi:10.1126/science.1102896

Oldenburg S *Light Scattering from Gold Nanoshells*, Diss. Rice University, 2000.

Peng H, Alemany LB, Margrave JL, Khabashesku VN (2003) Sidewall carboxylic acid functionalization of single-walled carbon nanotubes *Journal of the American Chemical Society* 125:15174-15182

Peng L et al. (2015) An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide *Nature communications* 6:5716

Perry ML, Fuller TF (2002) A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century *Journal of the electrochemical society* 149:S59

Petrone A, Beck RA, Kasper JM, Li X, Huang Y, Crane M, Pauzauskie P (2018) Electronic structures and spectroscopic signatures of silicon-vacancy containing nanodiamonds *Physical Review B* 98:205405

Philip J, Shima P, Raj B (2007) Enhancement of thermal conductivity in magnetite based nanofluid due to chainlike structures *Applied physics letters* 91

Phuoc TX, Massoudi M, Chen R-H (2011) Viscosity and thermal conductivity of nanofluids containing multi-walled carbon nanotubes stabilized by chitosan *International Journal of Thermal Sciences* 50:12-18

Poinern GEJ, Brundavanam S, Shah M, Laava I, Fawcett D (2012) Photothermal response of CVD synthesized carbon (nano) spheres/aqueous nanofluids for potential application in direct solar absorption collectors: a preliminary investigation *Nanotechnology, Science and Applications*:49-59

Primo A, Atienzar P, Sanchez E, Delgado JM, García H (2012) From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates *Chemical communications* 48:9254-9256

Purkait T, Singh G, Singh M, Kumar D, Dey RS (2017) Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor *Scientific reports* 7:15239

Qin C, Tian S, Wang W, Jiang Z-J, Jiang Z (2022) Advances in platinum-based and platinum-free oxygen reduction reaction catalysts for cathodes in direct methanol fuel cells *Frontiers in Chemistry* 10:1073566

Qiu L et al. (2020) A review of recent advances in thermophysical properties at the nanoscale: From solid state to colloids *Physics Reports* 843:1-81

Radushkevich L, Lukyanovich Vá (1952) O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte *Zurn Fisic Chim* 26:88-95

Rafique I, Kausar A, Anwar Z, Muhammad B (2016) Exploration of epoxy resins, hardening systems, and epoxy/carbon nanotube composite designed for high performance materials: A review *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55:312-333

Rao C et al. (2010) A study of the synthetic methods and properties of graphenes *Science and Technology of Advanced Materials*

Ren X, Wilson MS, Gottesfeld S (1996) High performance direct methanol polymer electrolyte fuel cells *Journal of the Electrochemical Society* 143:L12

Sadri R et al. (2018) A facile, bio-based, novel approach for synthesis of covalently functionalized graphene nanoplatelet nano-coolants toward improved thermo-physical and heat transfer properties *Journal of colloid and interface science* 509:140-152

Scott K, Taama W, Argyropoulos P (1999) Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system *Journal of Power Sources* 79:43-59

Shaikh S, Lafdi K, Ponnappan R (2007) Thermal conductivity improvement in carbon nanoparticle doped PAO oil: An experimental study *Journal of Applied Physics* 101

Sharaf OZ, Orhan MF (2014) An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications *Renewable and sustainable energy reviews* 32:810-853

Shi L, Zhao B, Li X, Zhang G, Zhang Y, Dong C, Shuang S (2016) Eco-friendly synthesis of nitrogen-doped carbon nanodots from wool for multicolor cell imaging, patterning, and biosensing *Sensors and Actuators B: Chemical* 235:316-324

Shukla G, Aiyer H (2015) Thermal conductivity enhancement of transformer oil using functionalized nanodiamonds *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 22:2185-2190 doi:10.1109/TDEI.2015.004678

Song YY, Bhadeshia H, Suh D-W (2015) Stability of stainless-steel nanoparticle and water mixtures *Powder Technology* 272:34-44

Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C (2010) Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties *Progress in polymer science* 35:357-401

Stankovich S et al. (2006) Graphene-based composite materials *Nature* 442:282-286 doi:10.1038/nature04969

Sun J, Dou M, Zhang Z, Ji J, Wang F (2016) Carbon nanotubes supported Pt-Co-P ultrafine nanoparticle electrocatalysts with superior activity and stability for methanol electro-oxidation *Electrochimica Acta* 215:447-454

T. Maiyalagan, B. Viswanathan, U.V. Varadaraju (2005). Nitrogen containing carbon nanotubes as supports for Pt – Alternate anodes for fuel cell applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 7, 905-912.

Theres Baby T, Sundara R (2013) Synthesis of silver nanoparticle decorated multiwalled carbon nanotubes-graphene mixture and its heat transfer studies in nanofluid *AIP Advances* 3

Thirunavukkarasu S, Prasad K, Ostrikov K, Saravanan A, Krishna V (2015) Graphene oxide synthesis from agro waste *Nanomater* 5:826-834

Tripathi N, Pavelyev V, Islam S (2017) Synthesis of carbon nanotubes using green plant extract as catalyst: unconventional concept and its realization *Applied Nanoscience* 7:557-566

van Thiel M, Ree FH (1987) Properties of carbon clusters in TNT detonation products: Graphite-diamond transition *Journal of applied physics* 62:1761-1767

V. K. Gupta, Shilpi Agarval, Tawfik A. Saleh (2011). Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 45, 2207-2212.

Velasco-Santos C, Martínez-Hernández AL, Fisher FT, Ruoff R, Castaño VM (2003) Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization *Chemistry of materials* 15:4470-4475

Wang C-Y Principles of Direct Methanol Fuel Cells for Portable and Micro Power. In: Kakaç S, Pramuanjaroenkij A, Vasiliev L (eds) *Mini-Micro Fuel Cells*, Dordrecht, 2008// 2008. Springer Netherlands, pp 235-242

Wang H et al. (2011a) Shape-and size-controlled synthesis in hard templates: sophisticated chemical reduction for mesoporous monocrystalline platinum nanoparticles *Journal of the American Chemical Society* 133:14526-14529

Wang JG, Liu H, Zhang X, Li X, Liu X, Kang F (2018) Green synthesis of hierarchically porous carbon nanotubes as advanced materials for high-efficient energy storage *Small* 14:1703950

Wang L, Yamauchi Y (2011) Strategic synthesis of trimetallic Au@ Pd@ Pt core– shell Nanoparticles from poly (vinylpyrrolidone)-based aqueous solution toward highly active electrocatalysts *Chemistry of Materials* 23:2457-2465

Wang X, Ding B, Yu J, Wang M (2011b) Highly sensitive humidity sensors based on electro-spinning/netting a polyamide 6 nano-fiber/net modified by polyethyleneimine *Journal of Materials Chemistry* 21:16231-16238

Wang X, Xu X, Choi SU (1999) Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture *Journal of thermophysics and heat transfer* 13:474-480

Wen X, Shi L, Wen G, Li Y, Dong C, Yang J, Shuang S (2015) Green synthesis of carbon nanodots from cotton for multicolor imaging, patterning, and sensing *Sensors and Actuators B: Chemical* 221:769-776

Wensel J et al. (2008) Enhanced thermal conductivity by aggregation in heat transfer nanofluids containing metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes *Applied Physics Letters* 92

Witharana S, Hodges C, Xu D, Lai X, Ding Y (2012) Aggregation and settling in aqueous polydisperse alumina nanoparticle suspensions *Journal of Nanoparticle Research* 14:1-11

Wright B et al. (2007) Magnetic field enhanced thermal conductivity in heat transfer nanofluids containing Ni coated single wall carbon nanotubes *Applied Physics Letters* 91

Xie H, Yu W, Li Y (2009) Thermal performance enhancement in nanofluids containing diamond nanoparticles *Journal of Physics D: Applied Physics* 42:095413 doi:10.1088/0022-3727/42/9/095413

Xie H, Yu W, Li Y, Chen L (2011) Discussion on the thermal conductivity enhancement of nanofluids *Nanoscale Res Lett* 6:124 doi:10.1186/1556-276x-6-124

Yamauchi Y, Li C, Sato T (2013) Electrochemical synthesis of one-dimensional mesoporous Pt nanorods using the assembly of surfactant micelles in confined space *Angew Chem Int Ed* 52:1-5

Yan Q, Li J, Zhang X, Zhang J, Cai Z (2018) Synthetic bio-graphene based nanomaterials through different Iron catalysts *Nanomaterials* 8:840

Yazid MNAWM, Sidik NAC, Mamat R, Najafi G (2016) A review of the impact of preparation on stability of carbon nanotube nanofluids *International Communications in Heat and Mass Transfer* 78:253-263

You X, Li S (2021) Fully developed opposing mixed convection flow in the inclined channel filled with a hybrid nanofluid *Nanomaterials* 11:1107

Younes H, Christensen G, Hong H, Peterson G (2013) Alignment of different functionalized single wall carbon nanotubes using Fe₂O₃ nanoparticles under external magnetic field *Journal of Nanofluids* 2:4-10

Younes H, Christensen G, Li D, Hong H, Ghaferi AA (2015) Thermal conductivity of nanofluids *Journal of Nanofluids* 4:107-132

Younes H, Christensen G, Luan X, Hong H, Smith P (2012) Effects of alignment, pH, surfactant, and solvent on heat transfer nanofluids containing Fe₂O₃ and CuO nanoparticles *Journal of Applied Physics* 111

Yu W, Xie H, Bao D (2009) Enhanced thermal conductivities of nanofluids containing graphene oxide nanosheets *Nanotechnology* 21:055705

Yu W, Xie H, Li Y, Chen L, Wang Q (2011a) Experimental investigation on the thermal transport properties of ethylene glycol based nanofluids containing low volume concentration diamond nanoparticles *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 380:1-5 doi:<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.020>

Yu W, Xie H, Wang X, Wang X (2011b) Significant thermal conductivity enhancement for nanofluids containing graphene nanosheets *Physics Letters A* 375:1323-1328

Yuda A, Ashok A, Kumar A (2022) A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction *Catalysis Reviews* 64:126-228 doi:10.1080/01614940.2020.1802811

Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, Tan SJ, Liu W-W, Voon CH (2017) Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence *Procedia Engineering* 184:469-477 doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

Zhang H, Fonseca AF, Cho K (2014) Tailoring thermal transport property of graphene through oxygen functionalization *The Journal of Physical Chemistry C* 118:1436-1442

Zhao C, Jiao Y, Hu F, Yang Y (2018) Green synthesis of carbon dots from pork and application as nanosensors for uric acid detection *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 190:360-367

Zhao J-R, Hu J, Li J-F, Chen P (2020) N-doped carbon nanotubes derived from waste biomass and its electrochemical performance *Materials Letters* 261:127146

Zhu C, Guo S, Fang Y, Dong S (2010) Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets *ACS nano* 4:2429-2437

