



# Metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi İçin Pt katalizör Destek Malzemesi Olarak Tiyofen Kullanımı

Sadaf Adhami<sup>1</sup>, Evrim Hür<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Elektrokimya ve Teknolojisi A.D. / Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-1157-3114)

<sup>2</sup>Kimya Bölümü / Fen Edebiyat Fakültesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-7489-1198)

\*evrimhur@ogu.edu.tr

(2nd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2022, March 10-13, 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1083344)

**ATIF/REFERENCE:** Adhami, S. & Hür, E. (2022). Metanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesi İçin Pt katalizör Destek Malzemesi Olarak Tiyofen Kullanımı. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (34), 812-818.

## Öz

Bu çalışma da, doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere modifiye elektrot sistemleri hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrot sistemlerinin metanol oksidasyonuna ait elektrokimyasal davranışlarını incelemek için dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CHR), ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kalem ucu grafit (KUG) kullanılmıştır. KUG elektrotun yüzeyinde tiyofenin (Th) susuz ortamda CV yöntemi ile elektropolimerizasyonu için gerilim aralığı, tarama hızı, döngü sayısı ve asit derişimi optimizasyonları yapılmıştır. Daha sonra katalizör olarak polimer filmin üzerine platin (Pt) 4 farklı derişimde (3, 3,25, 3,50 ve 3,75mM) katılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot sistemlerinin metanol oksidasyonuna ait elektrokimyasal davranışları araştırılıp yorumlanmıştır. Bununla birlikte çalışmada kullanılan modifiye elektrot sistemlerinin SEM-EDS analizleri yapılarak polimer filmlerin morfolojik yapıları hakkında ve filmlere katılan Pt miktarları ile ilgili bilgi edinilmiştir. İletken polimer filmi ve Pt metanol oksidasyonu için ayrı ayrı katalizör olarak kullanıldıklarında alınan cevaplar hemen hemen benzerdir. Ancak iletken polimer Pt için destek malzeme olarak kullanıldığında, oldukça yüksek metanol oksidasyon performansı göstermektedir. CV ve EIS yöntemleri kullanılarak yapılan analizler sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak modifiye elektrotların elektrokimyasal aktif yüzey alan (ECSA) ve spesifik kapasitans ( $C_s$ ) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan en yüksek ECSA ve  $C_s$  değerleri sırasıyla 1,17  $m^2/gr$  ve 0,21  $Fg^{-1}$  olup KUG/3,50mMPt@PTh elektroduna aittirler.

**Anahtar Kelimeler:** Metanol oksidasyonu, Pt, politiyofen, iletken polimer, elektrokimyasal oksidasyon, yakıt hücresi

## Use of Thiophene as Pt Catalyst Support Material for Electrochemical Oxidation of Methanol

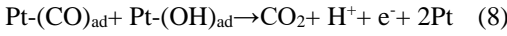
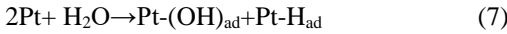
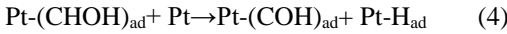
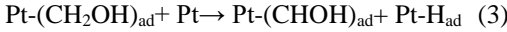
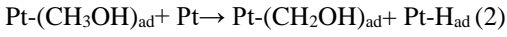
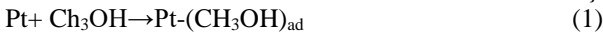
### Abstract

In this study, modified electrode systems were prepared to be used directly in methanol fuel cells. To examine the electrochemical behavior of the modified electrode systems for methanol oxidation, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CHR), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were used. Pencil tip graphite (KUG) used as the working electrode. Optimizations of voltage range, scanning speed, number of cycles and acid concentration in anhydrous medium, were made for electropolymerization of thiophene (Th) on the surface of the KUG electrode by CV method. Then, platinum (Pt) as a catalyst, was doped on the polymer film at 4 different concentrations (3, 3.25, 3.50 and 3.75mM). The electrochemical behavior of the modified electrode systems for methanol oxidation was investigated and interpreted. In addition, SEM-EDS analyzes of the modified electrode systems which used in the study were performed to be informed about the morphological structures of the polymer films and the amount of Pt doped to the films. Based on the results; when the conductive polymer film and Pt are used as catalyst separately for methanol oxidation, the responses are almost similar. However, when conductive polymer used as a support material for Pt as catalyst, it exposes very high methanol oxidation performance. The electrochemical active surface area (ECSA) and specific capacitance ( $C_s$ ) values for the modified electrodes were calculated using the data obtained from the results of CV and EIS methods. The highest calculated ECSA and  $C_s$  values are 1.17  $m^2/gr$  and 0.21  $Fg^{-1}$ , respectively, and belonging to the KUG/3.50mMPt@PTh electrode.

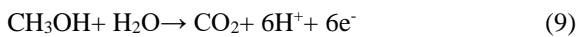
**Keywords:** Methanol oxidation, Pt, Polythiophene, Conductive polymer, Electrochemical oxidation, Fuel cell.

## 1. Giriş

Yüksek verimli, yenilenebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları hem ekonomik hem de temiz bir gelecek için önemli olup, araştırmaya değer bir alandır. Yakıt pilleri de, alternatif enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bir yakıt hücresi türü olan doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC'ler), modern yaşamda kolaylıkla uygulanabilen, taşınabilir ve temiz bir doğa için umut vericidir [1], [2], [3]. Ayrıca düşük çalışma sıcaklığı ve yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahiptirler. Enerji, yakıt pillerinde çalışma elektrodu yüzeyine kaplanmış aktif malzeme ile elektrolitin ara yüzeyindeki iyonların alış verişi ile üretilir. DMFC'lerin kapsamlı uygulaması, iletken, kararlı, yüksek yüzey alanlı bir substrat [4], [5] üzerinde dağılmış elektrokatalitik soy metallere (genel olarak platin veya Pt bazlı alaşımlar) dayanan elektrot malzemeleri gerektirir. Aktif karbon, karbon nanofiberler, karbon nanotüpler ve grafen gibi yüksek iletkenliğe ve yüzey alanına sahip karbon bazlı malzemeler DMFC'ler için yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Gözenekli yapısı, yüksek iyon iletkenliği, uygulamadaki pratikliği, hazırlama kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle bu araştırma için karbon bazlı malzeme olarak kalem ucu grafit (KUG) seçilmiştir [7], [8], [9]. Ayrıca, birçok iletken polimerin gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı, yeni elektrokatalitik malzemelerin geliştirilmesinde destek malzemesi olarak kullanılmalarına etken olmuştur [10]- [19]. İletken polimerlerle elektrot modifikasyonunun hedefi, metanolün elektrokimyasal oksidasyonu sırasında akımın iletimini kolaylaştırmak, elektrot iletkenliğini ve seçiciliğini artırmak, ayrıca elektrotun ara ürünlerle zehirlenmesini azaltmaktır. Metanol, CO veya HCOO<sup>-</sup> reaktif ara ürünleri yoluyla CO<sub>2</sub>'e yükseltgenebilir ve hızlı bir şekilde adsorbe edilmiş doğrusal olarak bağlı CO'nin oluşumu, Pt elektro-katalizörlerinin zehirlenmesine yol açar [20]. Bu durum yakıt pillerinin yaygın kullanımını sınırlayan en büyük etkenlerden biridir [21], [22], [23], [24]. Bazı polimerlerin yüksek elektrik iletkenliği sayesinde, metallerin iletkenliğini polimer zincirleri aracılığıyla elektrokatalitik reaksiyonun meydana geldiği elektrot/elektrolit ara yüzeyinde iletmek mümkündür. Elektrokimyasal biriktirme, metal parçacıkların hazırlanması için etkili bir yöntem olarak görülmektedir [25]. Bu çalışmada politiyofen (PTh), DMFC anodu olarak alternatif bir katalizör destek malzemesi olarak önerilmiştir. PTh iletken polimer olarak H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O'yu (Pt) nin polimer içerisine rahat dağılmasını ve taşınmasını sağlayan uygun bir ortam olduğundan , Pt, PTh ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirildi. Sonra, destek malzemesi olarak kullanılan iletken polimer ile Pt'nin katalitik etkisini arttırmak ve daha ekonomik olması için Pt katalizör miktarının azaltılması araştırılmıştır.



Toplam reaksiyon:



Şema. 1. Pt-katalizör ve metanolün oksidasyon mekanizması

## 2. Materyal ve Yöntem

Deneyel çalışmalarda kullanılan maddeler saflaştırma işlemi yapılmadan firmalardan temin edildiği gibi kullanılmıştır. Elektrokimyasal deneyler üçlü elektrot sistemi kullanılarak

yapılmıştır. Her deneyden önce tüm elektrotlar sırasıyla saf aseton, saf etanol, son olarak da deneyde kullanılacak olan çözücüye daldırılarak "Bandelin Sonarex" marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmişlerdir. Elektrokimyasal ölçümler "Gamry instruments reference 3000 potentiostat/galvanostat/ZRA system (Wilmington, USA)" cihazı ile yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar cihaza bağlı bilgisayarda kayıt edilerek "Gamry CMS-300 (version 5.50b) framework/analysis" programı kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm elektrokimyasal deneyler oda sıcaklığında, atmosfere açık ortamda yapılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak KUG elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot ve referans elektrot olarak ise sırasıyla Pt levha ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrotlar kullanılmıştır. Susuz ortam çalışmalarında ise referans elektrot olarak yalancı gümüş tel kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olan KUG, ticari olarak temin edilen 0,5mm Tombow kalem ucundan hazırlanmıştır. Kalem uçlarından 2,00cm'lik (0,48 cm<sup>2</sup>) yüzeyi çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine yerleştirilmiştir.

### A. Elektrotların hazırlanması

KUG elektrot yüzeyini kaplama için aktive edilmesi için elektrokimyasal ön işlem uygulanmıştır; Monomer içermeyen çözeltide (10 ml asetonitril (ACN) + 0,50M perklorik asit (HClO<sub>4</sub>) + 0,10M tetrabutilamoniyum perklorat (TBAP)) dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızıyla, 5 döngü olarak hazırlanmıştır.

### B. Th'in optimizasyon çalışmaları

Yakıt hücresi uygulamalarında katalizör desteği olarak kullanılacak Th monomerinin optimizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile KUG yüzeyinde sentezlenmesi ile elde edilmişlerdir. En uygun polimer sentez koşullarını belirlemek için gerilim aralığı, döngü sayısı, tarama hızı ve asit miktarı optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### Gerilim aralığı optimizasyonu

0,01M Th, 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde ilk olarak, +0,20 ile 1,50V gerilim aralığında 30mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile 10 döngülü kaplama yapılmıştır. Daha sonra başlangıç gerilimi +0,20V'da sabit tutularak son gerilimin her bir deneyde 0,10V artırılmasıyla 2,30V'a kadar optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 1'de görülebilir.

### Tarama hızı optimizasyonu

0,01M Th, 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,20V gerilim aralığında 10, 30, 50, 100 ve 150mVs<sup>-1</sup> farklı tarama hızları uygulanarak art arda 10 döngülü kaplama ile optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 2'de görülebilir.

### Döngü sayısı optimizasyonu

0,01M Tiyofen, 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,10V gerilim aralığında, ilk olarak 50mV s-1 tarama hızı ile 10 döngülü kaplama yapılmıştır. Daha sonra döngü sayısı periyodik olarak onar onar artırılarak 100

döngüye kadar optimizasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 3'de görülebilir.

### Asit derişimi optimizasyonu

İlk olarak 0,01M Th, 0,10M TBAP ve 0,005M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,20V gerilim aralığında 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile art arda 40 döngü kaplama yapılmıştır. Daha sonra, asit derişimi miktarı 0,01, 0,05, 0,10, 0,50 M şeklinde değiştirilerek en uygun asit derişimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 4'de görülebilir.

### KUG Elektrodu Üzerinde PTh filminin elektrokimyasal sentezi

Tiyofen KUG elektrot üzerinde CV yöntemi ile +0,20V ile +2,20V gerilim aralığında, 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızı uygulanarak, 40 döngülü olarak polimerleştirilmiştir. Elektropolimerizasyona ait çok döngülü voltammogram ile ilk ve son döngüleri ait voltammogramlar sırasıyla Şekil 5.(a) ve 5.(b)'de verilmiştir.

### PTh Polimer Filminin elektrokimyasal karakterizasyonu

KUG, KUG/PTh elektrotların elektrokimyasal karakterizasyonu -0,30V ile +1,00V gerilim aralığında, 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızıyla tek döngülü olarak 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde CV yöntemi ile karşılaştırmalı olarak yapılmıştır (Şekil 6).

### Pt Katalizörü Optimizasyonu

Metanol oksidasyonu için destek polimer ile birlikte kullanılacak en uygun katalizör (Pt) miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla; Th kaplı elektrotların yüzeyinde 3mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O, 10ml saf su+ 0,50M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile 25 döngü alınarak Pt katkılanmıştır. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O miktarı 3,25, 3,50 ve 3,75mM şeklinde değiştirilerek, Pt katkılı farklı elektrotlar elde edilmiştir. KUG/3mMPt@PTh, KUG/3,25mMPt@PTh, KUG/3,50mMPt@PTh, KUG/3,75mMPt@PTh, elektrotlarının 10ml saf su+ 0,50M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0,50M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içerisinde 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızı ile tek döngülü voltammogramları alınmıştır. Böylece elektrokimyasal karakterizasyon analizi yapılarak en uygun katalizör derişimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla grafiksel olarak şekil 5.'de görülebilir.

### Modifiye elektrotların metanol oksidasyon performanslarının karşılaştırması

Modifiye edilen elektrotların, CH<sub>3</sub>OH içeren 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisindeki, elektrokimyasal davranışları üç farklı elektrokimyasal yöntemle araştırılmıştır.

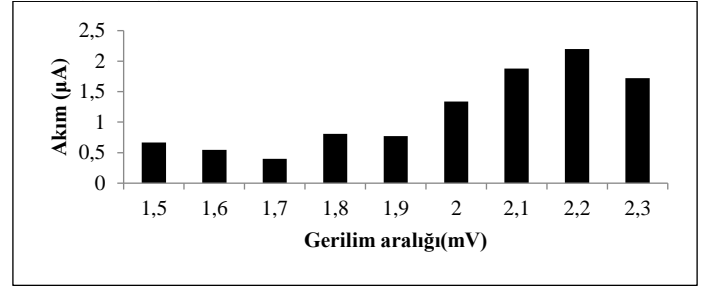
### Modifiye elektrotların SEM-EDS analizleri

İlgili mikrograflar x500 büyütmede, Hitachi Regulus 8230 FE-SEM taramalı elektron mikroskobu ile elde edilmiştir.

## Bulgular

### Gerilim aralığı optimizasyonu sonuçları

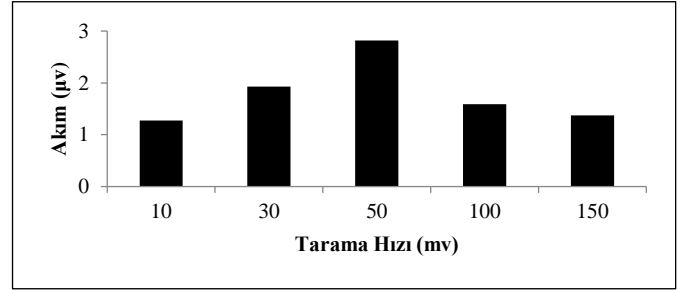
En uygun gerilim aralığı +0,20V ile +2,20V olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak şekil 1'de görülebilir.



Şekil 1. Politiyofen filmi oluşumuna gerilim aralığının etkisi

### Tarama hızı optimizasyonu sonuçları

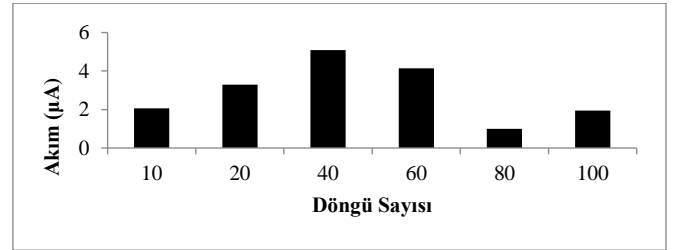
Farklı tarama hızları ile elde edilen KUG/PTh elektrotların 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisinde 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızında tek döngülü voltammogramları alınmıştır. En uygun tarama hızı 50 mVs<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak şekil 2'de görülebilir.



Şekil 2. Politiyofen filmi oluşumuna tarama hızının etkisi

### Döngü sayısı optimizasyonu sonuçları

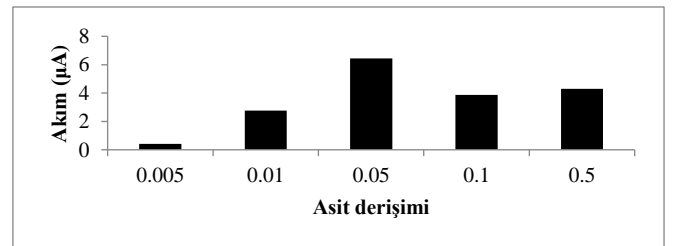
Farklı döngü sayıları (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100) ile elde edilen KUG/PTh elektrotların 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisinde 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızında tek döngülü voltammogramları alınmıştır. En uygun döngü sayısı 40 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak şekil 3'de görülebilir.



Şekil 3. Politiyofen filmi oluşumuna döngü sayısı etkisi

### Asit derişimi optimizasyonu sonuçları

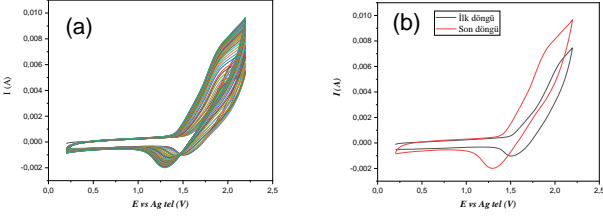
Farklı asit derişimleri ile elde edilen KUG/PTh elektrotların 0,10M TBAP ve 0,05M HClO<sub>4</sub> içeren 10 ml ACN çözeltisinde 50mVs<sup>-1</sup> tarama hızında tek döngülü voltammogramları alınmıştır. En uygun HClO<sub>4</sub> derişimi 0,05M olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4'de görülebilir.



Şekil 4. Politiyofen filmi oluşumuna asit derişimi etkisi

## KUG Elektrodu Üzerinde PTh filminin elektrokimyasal sentezi sonuçları

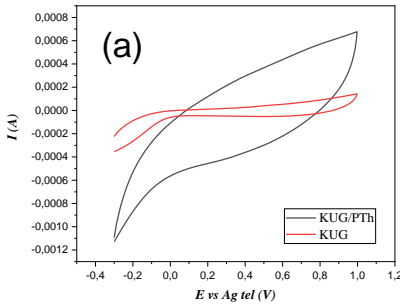
Th'ı KUG elektrot yüzeyinde optimum şartlar belirlendikten sonra polimer filmini 10 ml ACN çözeltisi içerisinde +0,20 ile +2,20V gerilim aralığında 50mVs-1 tarama hızı ile art arda 40 döngü kaplama yapılmıştır. Elektropolimerizasyona ait çok döngülü voltammogram ile ilk ve son döngülere ait voltammogramlar sırasıyla Şekil 5.(a) ve 5.(b)'de verilmiştir.



Şekil 5. Tiyofen polimer filminin elektrokimyasal sentezi (a) çok döngülü voltammogram , (b) polimerizasyon voltammogramının ilk ve son döngüsü

## PTh Polimer Filminin elektrokimyasal karakterizasyon sonucu

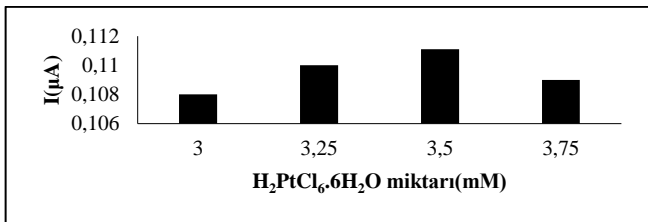
Voltammogramlar incelendiğinde, polimer filmi ile kaplı elektrotun, kaplanmasız elektroda göre daha yüksek akım değerine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, KUG/PTh elektrodunun yüzey alanı kaplanmamış KUG elektrodun yüzey alanından, daha geniş yüzey alanına dolayısıyla daha yüksek elektriksel iletkenlik ve spesifik kapasitans değerlerinde sahip olduğu söylenebilir [13]. İlgili voltammogramlar Şekil 6'da görülebilmektedir.



Şekil 6. KUG/PTh elektrodun elektrokimyasal karakterizasyonuna ait tek döngülü voltammogramı

## Pt katalizörü optimizasyonu sonuçları

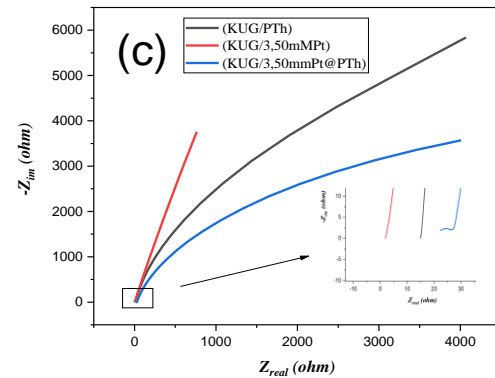
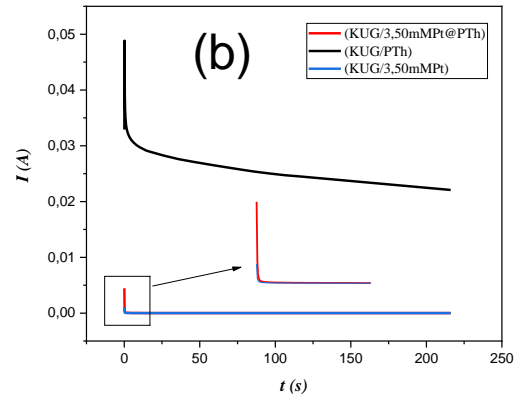
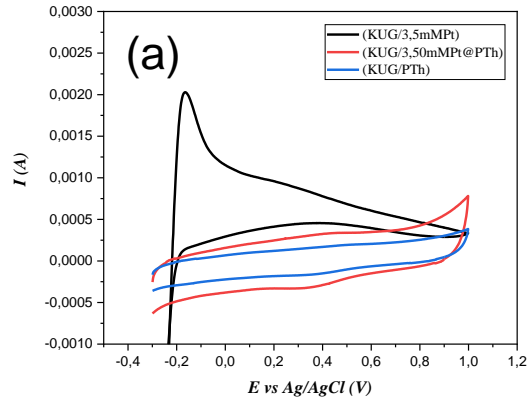
Elde edilen Pt katkılı elektrotların (KUG/3mMPt@PTh, KUG/3,25mMPt@PTh, KUG/3,50mMPt@PTh, KUG/3,75mMPt@PTh) tek döngülü voltammogramları 10ml saf su+ 0,50M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, 50mVs-1 tarama hızında alınmıştır. En uygun katalizör derişimi 3,50mM, olarak elde edilmiştir.



Şekil 7. KUG/Pt@PTh modifiye elektrot üzerine katalizör derişiminin etkisi

## Modifiye elektrotların metanol oksidasyon performanslarının karşılaştırmasının sonuçları

Modifiye elektrotların metanol oksidasyon performanslarının, 0,50M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisinde -0,30- 1,00V potansiyel aralığında, 50mVs-1 tarama hızı ile alınan tek döngülü voltammogramları Şekil 5.8a'da verilmiştir. Modifiye elektrotların metanol oksidasyon performanslarının, 0,50 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisinde 0,50 V sabit gerilimde, 300 sn süresince alınan kronoamperogramları Şekil 8b'de verilmiştir. Modifiye elektrotların metanol oksidasyon performansları 0,50M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisinde 10-2- 104 Hz frekans aralığındaki EIS'lerinin "Nyquist" grafikleri Şekil 8c'de verilmiştir.



Şekil 8. 0,50 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisindeki modifiye elektrotların (a) voltammogramları, (b) kronoamperogramları, (c) Nyquist eğrileri

## Tartışma

Tiyofen KUG üzerinde CV yöntemiyle yükselttiğinde (Şekil 5) ilk döngüde iki adet yükseltgenme piki görülmektedir. İlk pik +1,60V civarında (+1,8mA akımında) ve ikincisi ise +2,00V civarındadır (+5,63mA akımında). İndirgenme piki ise +1,50V civarında (-1,023mA akımında) gözlenmiştir. Son döngüye doğru ilk yükseltgenme piki yayvanlaşıp sonunda kaybolurken, ikinci yükseltgenme piki +1,80V civarında(+7,26mA akımında) görülmektedir. İndirgenme piki de +1,30V'a kayarak (-1,90mA akımında) döngü sonlanmıştır. Yükseltgenme ve indirgenme piklerinde akımın artışı PTh filminin KUG yüzeyinde başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Voltammogramlar incelendiğinde, polimer filmi ile kaplı elektrodun, kaplamasız elektroda göre daha yüksek akım değerine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, KUG/PTh elektrodun yüzey alanı kaplanmamış KUG elektrottan, daha geniş yüzey alanına dolayısıyla daha yüksek elektriksel iletkenlik ve spesifik kapasitans değerlerinde sahip olduğu söylenebilir [26].

Metanol oksidasyon performanslarına ait tek döngülü voltammogramlar (Şekil 8.(a)) incelendiğinde KUG/3,50mMPt@PTh sistemine ait voltammogramda CO<sub>2</sub>'e ait pik akımı en yüksektir. Diğer sistemlerde literatürde de belirtildiği üzere +0,60 ile +0,80V potansiyel aralığı civarında gözlenen CO<sub>2</sub>'e ait belirgin pike dahi rastlanmamaktadır.

Şekil 8.(b)'de kronoamperometri yöntemi sonucunda elde edilen, iletken polimer destekli katalizör sistem sadece Pt ve sadece iletken polimer ile modifiye edilmiş KUG elektrotların kronoamperogramları karşılaştırıldığında, akımın başlangıçta her üç elektrot için hızla düştüğü kısa bir süre sonra ise sabitlendiği görülmektedir. Ani akım düşüşü CO gibi ara ürünlerin oluşumu ile açıklanabilmektedir. KUG/PTh modifiye elektrodun daha yüksek akımda sabitlenmesi CO zehirlenmesine karşı daha yüksek tolerans sınırında olduğun gösterir [27].

Modifiye edilmiş elektrot sistemlerinin EIS ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri (Şekil 8.(c)) incelendiğinde KUG/PTh, KUG/3,50mMPt sistemlerine ait Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgesinde yarım daire gözlenmemektedir. Düşük frekans bölgesinde elde edilen cevap ise sistemin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Fakat KUG/3,50mMPt@PTh grafiğinde yüksek frekans bölgesinde yarım daire gözlendiği için kinetik reaksiyonların da gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Ayrıca modifiye edilen elektrotların 0,50M metanol içeren 0,50M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde alınan tek döngülü voltammogramların integrasyonundan elde edilen verilerin kullanılmasıyla teorik olarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) değerleri hesaplanmıştır. Voltammogramlardan okunabilen hidrojenin atomik adsorpsiyonu, katalizörlerin yüzey alanını tahmin etmek için kullanılmıştır. Ag/AgCl'ye karşı -0,15V ve 0,20V gerilim aralığında görülen katodik ve anodik tepe noktaları, asidik ortamda H-adsorpsiyonundan ve H-desorpsiyonundan kaynaklanır. H-desorpsiyon QH için geçen yük kullanılarak, polimer destekli katalizörün ECSA değerleri hesaplanarak sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir [28].

$$ECSA = \frac{Q_H}{mc} \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Bu formülde QH, hidrojen desorpsiyonunun yükü (mCcm<sup>-2</sup>), m, elektrottaki katalizör ağırlığı (mgcm<sup>-2</sup>) ve c, polimer destekli katalizörün üzerinde tek bir hidrojen tabakasını oksitlemek için gereken yüküdür.

Tablo 1. Modifiye elektrotlar için hesaplanan ECSA değerleri

Modifiye Elektrot sistemi	KUG elektrodu için hesaplanan ECSA değeri (m <sup>2</sup> /g)
3mMPt@PTh	0,030
3,25mMPt@PTh	0,692
3,50mMPt@PTh	1,170
3,75mMPt@PTh	0,170

Modifiye edilen elektrotların 0,50 M CH<sub>3</sub>OH içeren 0,50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinden teorik olarak spesifik kapasitans (Cs) değerleri hesaplanmıştır. Bu grafiklerden elde edilen frekans değerinden hesaplanan 1/(2πf) değerine karşı çizilen Zim grafiğinden elde edilen eğimin tersi kapasitans değerini vermektedir [29]. Sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.

$$C_s = -\frac{1}{2\pi f Z_{im} m} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Modifiye edilen elektrot	KUG elektrodu için hesaplanan C <sub>s</sub> değeri (F g <sup>-1</sup> )
KUG/PTh	0,366
KUG/3mMPt@PTh	0,439
KUG/3,25mMPt@PTh	2,115
KUG/3,50mMPt@PTh	3,277
KUG/3,75mMPt@PTh	1,258
KUG/3,50mMPt	0,475

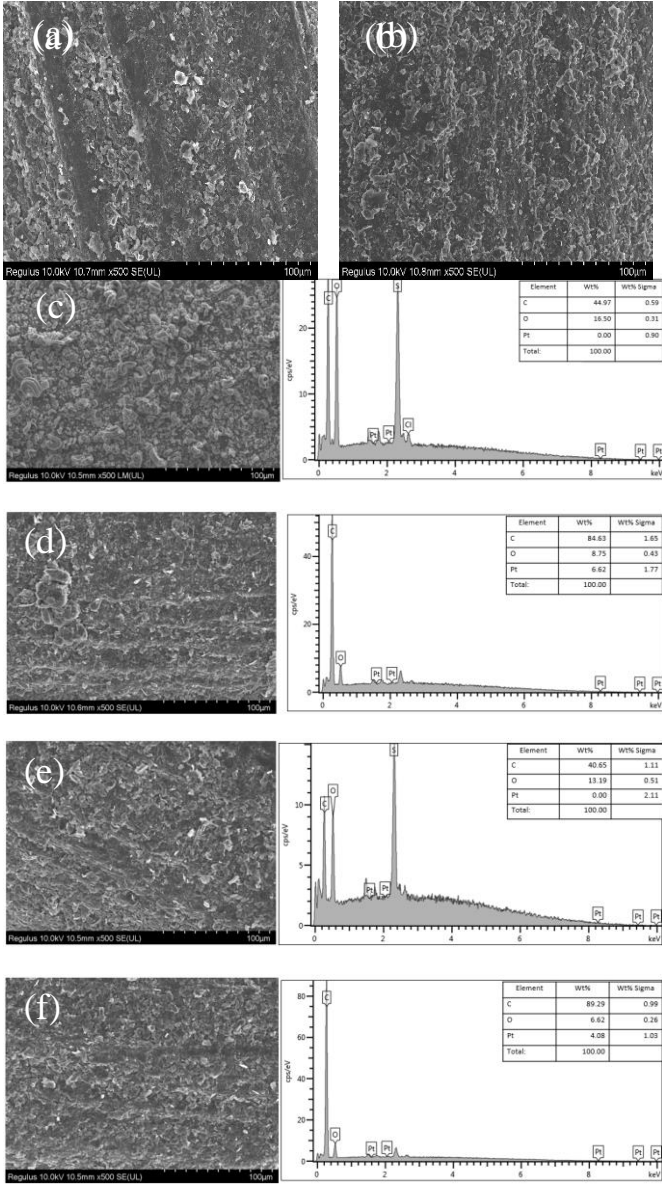
Tablo 1'de elde edilen ECSA değerleri karşılaştırıldığında, 3,50mM Pt katkılı Th ile modifiye edilmiş KUG elektrodun ECSA değerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Metanol yakıt hücreleri enerji depolama sistemlerinden biri olarak şarj esansında ne kadar yük depolayabiliyorsa deşarj durumunda da o kadar yük aktarma gücüne sahip olacaktır. Dolayısıyla hücrenin kapasitansın yüksek olması enerji depolama sistemleri için bir avantajdır. Tablo 2 incelendiğinde elde edilen modifiye elektrotlardan

KUG/3,50mMPt@PTh spesifik kapasitansı en yüksektir. Hesaplanan sonuçlar, deneysel yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyumludur.

## Modifiye elektrotların SEM-EDS analiz sonuçları

Şekil 9, KUG, KUG/PTh, KUG/3mMPt@PTh, KUG/3,25mMPt@PTh, KUG/3,50mMPt@PTh, KUG/3,75mMPt@PTh elektrotlarının SEM mikrogramları ile EDS analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 9. (a) KUG, (b) KUG/PTh SEM mikrografları

(c) KUG/3mMPt@PTh

(d) KUG/3,25mMPt@PTh, (e) KUG/3,50mMPt@PTh

(f) KUG/3,75mMPt@PTh modifiye elektrot sistemlerinin SEM mikrografları ve EDS sonuçları

Şekil 9.(a) kaplanmamış KUG elektrotun SEM mikro rafi olup, KUG elektrot PTh ve farklı miktarlarda Pt katkılı PTh filmleri ile kaplandığında aynı büyütmede elde edilen EM mikrograf görüntüsü değişmektedir. PTh kaplandığında KUG elektrot yüzeyinin daha homojen bir görüntüye ulaştığı görülmektedir. SEM mikrogramlarında PTh filmi üzerine 3, 3,25, 3,50 ve 3,75mM Pt elektrokimyasal olarak katkılı olduğunda ise filimlerin gözeneklerinde birikmiş olan Pt'den kaynaklandığı düşünülen beyaz parlak partiküller görülmektedir. Yapılan EDS analiz sonuçları da bu görüşü desteklemektedir. Katkılanan derişim miktarlarına göre PTh'in gözenekleri içersindeki Pt yüzde miktarının da arttığı ancak 3,75mM katkılanan PTh filminde yüzde miktarının düşüşe geçtiği nitel olarak görülmektedir. EDS analizinden elde edilen sonuçlar, metanol elektro-oksidasyonu için elektrokimyasal olarak hesaplanan teorik sonuçlar ile paralel olup birbirini desteklemektedir.

## SONUÇLAR

Elektrokimyasal yöntem ile modifiye edilen elektrotların, metanol oksidasyon aktiviteleri karşılaştırılmıştır. İlk olarak politiyofen tek başına katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır. Sonra bu iletken polimer metal bir katalizör (Pt) için destek malzemesi olarak kullanılıp, performansı incelenmiştir. Ayrıca, kapsamlı bir karşılaştırma yapabilmek için Pt'nin tek başına katalizör olarak metanol oksidasyon etkinliği de araştırılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot sistemlerinin metanolün oksidasyonu üzerine etkisi, CV, CHR ve EIS yöntemleri ile incelenmiştir. İletken polimer filimi ve Pt tek başlarına katalizör olarak kullanıldıklarında metanol oksidasyonu cevapları hemen hemen benzer olduğu halde, iletken polimer filimleri Pt için destek olarak kullanıldığında, oldukça yüksek metanol oksidasyon cevabı vermektedir.

CV ve EIS yöntemlerinden elde edilen verilere göre sırasıyla teorik olarak ECSA ve Cs değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan en yüksek ECSA ve Cs değerleri sırasıyla 1,170cm<sup>2</sup>/gr ve 3,277Fg<sup>-1</sup>olup KUG/3,50mMPt@PTh elektroduna aittirler.

Modifiye elektrot sistemlerinin enerji depolama kapasitesi ile ilgili olan Cs değerinin ilk kez bu çalışmada EIS analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Bu yaklaşım, metanol yakıt pilleri üzerine gelecekte yapılacak araştırmalar için literatüre yeni bir öneri olarak kabul edilebilir.

## Teşekkür

Bu araştırma tez çalışması kapsamında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından (2019-2990) desteklenmiştir. Araştırmaların yürütülebilmesinde gerekli olan kimyasal ve cam malzemelerin alınmasında sundukları maddi kaynak için BAP birimine teşekkürlerimizi sunarız.

## Kaynaklar

- [1]. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices S.K. Kamarudina,b,\* , F. Achmada, W.R.W. Dauda). (Cacciola, G., V. Antonucci, and S. Freni. "Technology up date and new strategies on fuel cells." *Journal of power sources* 100.1-2 (2001): 67-79
- [2]. Andújar, José Manuel, and Francisca Segura. "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries." *Renewable and sustainable energy reviews* 13.9 (2009): 2309-2322
- [3]. Verma, L. K. "Studies on methanol fuel cell." *Journal of power sources* 86.1-2 (2000): 464-468
- [4]. Spătaru, Tanța, et al. "Platinum-polytyramine composite material with improved performances for methanol oxidation." *Journal of Solid State Electrochemistry* 15.6 (2011): 1149-1157.
- [5]. Zainoodin, A. M., S. K. Kamarudin, and W. R. W. Daud. "Electrode in direct methanol fuel cells." *International Journal of Hydrogen Energy* 35.10 (2010): 4606-4621
- [6]. Moussa, Mahmoud, et al. "Recent progress and performance evaluation for polyaniline/graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes." *Nanotechnology* 27.44 (2016): 442001.
- [7]. Kiliç, Ramis, Evrim Hür, and Andaç Arslan. "Poly (1, 5-diaminonaphthalene) films for supercapacitor electrode materials: effect of electropolymerization technique on

- specific capacitance." *Chemical Papers* 71.7 (2017): 1311-1321
- [8]. Arslan, Andac, Deniz Hür, and Evrim Hür. "Novel poly (2-(6-(5-oxo-4-(thiophen-2-ylmethylene)-4, 5-dihydrooxazol-2-yl) naphthalen-2-yl)-4-(thiophen-2-ylmethylene) oxazol-5 (4H)-one): Synthesis, electrochemical polymerization and characterization of its super capacitive properties." *Synthetic Metals* 257 (2019): 116166
- [9]. Hür, Evrim, Görkem Ali Varol, and Andaç Arslan. "The study of polythiophene, poly (3-methylthiophene) and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) on pencil graphite electrode as an electrode active material for supercapacitor applications." *Synthetic metals* 184 (2013): 16-22
- [10]. Arico, A. S., et al. "Investigation of direct methanol fuel cells based on unsupported Pt–Ru anode catalysts with different chemical properties." *Electrochimica Acta* 45.25-26 (2000): 4319-4328.
- [11]. Surampudi, S., et al. "Advances in direct oxidation methanol fuel cells." *Across Conventional Lines: Selected Papers of George A Olah Volume 2*. 2003. 1226-1234.
- [12]. Breiter, M. W. "On the nature of reduced carbon dioxide." *Electrochimica Acta* 12.9 (1967): 1213-1218.
- [13]. Lee, J. S., et al. "Performance and impedance under various catalyst layer thicknesses in DMFC." *Electrochimica acta* 50.2-3 (2004): 807-810.
- [14]. Raghuvver, V., and A. Manthiram. "Mesoporous carbons with controlled porosity as an electrocatalytic support for methanol oxidation." *Journal of the Electrochemical Society* 152.8 (2005): A1504.
- [15]. Weidlich, C., K-M. Mangold, and K. Jüttner. "EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes." *Electrochimica Acta* 50.7-8 (2005): 1547-1552.
- [16]. Kitani, Akira, et al. "Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum modified polyaniline electrodes." *Synthetic metals* 121.1 (2001): 1301-1302.
- [17]. Liu, Feng-Jiin, et al. "Large-area network of polyaniline nanowires supported platinum nanocatalysts for methanol oxidation." *Synthetic Metals* 157.16-17 (2007): 651-658.
- [18]. Kost, Kent M., et al. "Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications." *Analytical Chemistry* 60.21 (1988): 2379-2384.
- [19]. Rajesh, Bashyam, et al. "Conducting polymeric nanotubules as high performance methanol oxidation catalyst support." *Chemical communications* 16 (2003): 2022-2023.
- [20]. Baldauf, M., and W. Preidel. "Status of the development of a direct methanol fuel cell." *Journal of Power Sources* 84.2 (1999): 161-166.
- [21]. Y.X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa J. Am. Chem. Soc., 125 (2003), p. 3680
- [22]. Y. Zhu, H. Uchida, T. Yajima, M. Watanabe *Langmuir*, 17 (2001), p. 146
- [23]. E. Herrero, W. Chrzanowski, A. Wieckowski J. Phys. Chem. B, 99 (1995), p. 10423
- [24]. Wu, Gang, Li Li, and Bo-Qing Xu. "Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation." *Electrochimica Acta* 50.1 (2004): 1-10.
- [25]. Domínguez-Domínguez, Sonia, et al. "Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers." *Journal of Applied Electrochemistry* 38.2 (2008): 259-268.
- [26]. Li, S.M., Wang, Y.S., Yang, S.Y., Liu, C.H., Chang, K.H., Tien, H.W., Wen, N.T., Ma, C.C.M. and Hu, C.C., 2013. Electrochemical deposition of nanostructured manganese oxide on hierarchically porous graphene–carbon nanotube structure for ultrahigh-performance electrochemical capacitors. *Journal of power sources*, 225, pp.347-355.
- [27]. Prabakar, S.R., Kim, Y., Jeong, J., Jeong, S., Lah, M.S. and Pyo, M., 2016. Graphite oxide as an efficient and robust support for Pt nanoparticles in electrocatalytic methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 188, pp.472-479.
- Prater, Keith B. "Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments." *Journal of Power Sources* 51.1-2 (1994):129-14
- [28]. Chen, Z., Xu, L., Li, W., Waje, M. and Yan, Y., 2006. Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Nanotechnology*, 17(20), p.5254.
- [29]. Snook, G. A., Kao, P., & Best, A. S. (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *Journal of power sources*, 196(1), 1-12.