



The synthesis and characterization of advanced carbon nanotube-supported monometallic catalysts for hydrazine electrooxidation

Aykut Çağlar*

Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Eskişehir Osmangazi University, 26040, Eskişehir, Türkiye
Central Research Laboratory, Research and Application Center, Bartın University, Bartın, 74100, Türkiye

Highlights:

- CNT-supported M(Bi, Cu, Fe, Nb) catalysts are successfully synthesized by the sodium borohydride method
- XRD and SEM-EDX results showed that the desired structure was formed for the Cu/CNT catalyst
- The 3% Cu/CNT catalyst exhibited high catalytic activity for hydrazine electrooxidation

Keywords:

- Cu
- CNT
- Electrooxidation
- Hydrazine

Article Info:

Research Article
Received: 04.04.2023
Accepted: 22.09.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1277303

Correspondence:

Author: Aykut Çağlar
e-mail:
aykut_802@hotmail.com
phone: +90 539 741 8792

Graphical/Tabular Abstract

The 3% Cu/CNT catalyst was synthesized by the sodium borohydride reduction method. The obtained catalyst was characterized by XRD and SEM-EDX and mapping analyses. 3% Cu/CNT catalyst has higher catalytic activity and resistance compared to other catalysts. The SEM image and CV analysis obtained for hydrazine electrooxidation of the 3% Cu/CNT catalyst are shown in Figure A.

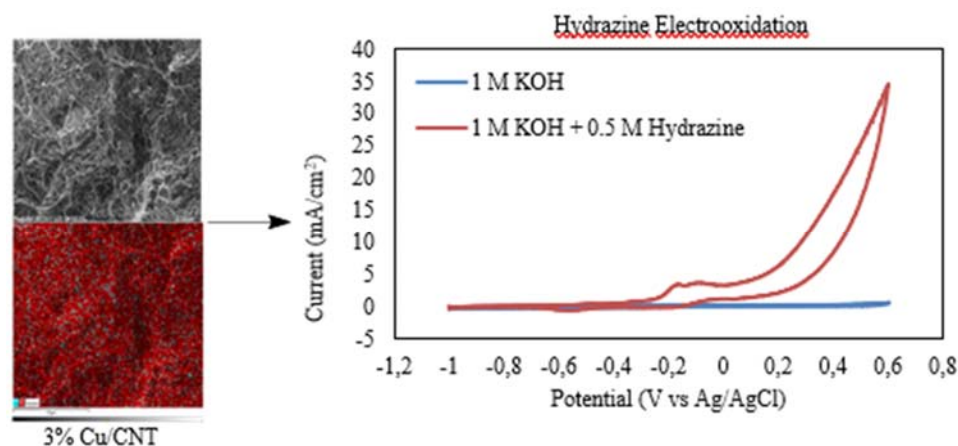


Figure A. SEM images of 3% Cu/CNT catalyst and CV analysis for hydrazine electrooxidation

Purpose:

This study aims to develop an anode catalyst for a direct hydrazine fuel cell.

Theory and Methods:

CNT-supported M(Bi, Cu, Fe, Nb) catalysts were prepared by the sodium borohydride reduction method for hydrazine electro-oxidation. XRD and SEM-EDX and mapping analyses were used to characterize the catalyst. The catalytic performances of the catalysts were determined by electrochemical measurements such as CV and EIS.

Results:

According to the characterization results, it was observed that the desired structure was formed for the Cu/CNT catalyst. CV and EIS analyses were performed to examine the catalytic activities and resistance of the catalysts against hydrazine electrooxidation, respectively. CV analysis was carried out in 1 M KOH and 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄ solutions in the potential range of -1.0 V to 0.6 V at a scan rate of 50 mV/s. The 3% Cu/CNT catalyst exhibited the highest catalytic activity compared to GCE, GCE-CNT, and other ratios Cu/CNT catalysts synthesized, with a specific activity of 34.7 mA/cm².

Conclusion:

The 3% Cu/CNT catalyst showed high catalytic activity with a specific activity of 34.7 mA/cm² for hydrazine electrooxidation. Compared to the catalysts in literature studies, it exhibited high catalytic activity despite its monometallic, low amount, and low-cost metal content. Thus, it is promising as an anode catalyst for direct hydrazine fuel cells.



Hidrazin elektrooksidasyonu için gelişmiş karbon nanotüp destekli monometalik katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu

Aykut Çağlar*^{ID}

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 26040, Eskişehir, Türkiye
Bartın Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Araştırma ve Uygulama Merkezi, Bartın 74100, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Doğrudan hidrazin yakıt pili için anot katalizör tasarımı
- Katalizörlerin sodyum borhidür indirgenme yöntemi ile hazırlanması
- Elektrokimyasal analizler ile katalizörlerin elektrokatalitik performansların incelenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 04.04.2023
Kabul: 22.09.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1277303

Anahtar Kelimeler:

Cu,
CNT,
elektro-oksidasyon,
hidrazin

ÖZ

Bu çalışmada, karbon nanotüp (CNT) destekli M(Bi, Cu, Fe, Nb) katalizörleri, hidrazin elektro-oksidasyonu için sodyum borhidür (SBH) indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. %3 Cu/CNT katalizörün yapısal ve morfolojik yüzey analizleri, X-Işını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtıcı X-Işını (SEM-EDX) ve haritalama analizleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri döngüsel voltammetri (CV) analizi ile incelenmiştir. %3 Cu/CNT katalizörü, 34.7 mA/cm²lik spesifik aktivite ile diğer katalizörlere kıyasla en iyi katalitik aktiviteyi sergiledi. %3 Cu/CNT katalizörün farklı tarama hızları ile elektrokatalitik performansı incelendi. Ayrıca, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri ile en iyi direnci sahip olduğu görülmüştür. Doğrudan hidrazin yakıt pilleri (DHYP) için umut verici bir anot katalizörü olabile potansiyeline sahiptir.

The synthesis and characterization of advanced carbon nanotube-supported monometallic catalysts for hydrazine electrooxidation

HIGHLIGHTS

- Anode catalyst design for direct hydrazine fuel cell
- Preparation of catalysts by sodium borohydride reduction method
- Examining the electrocatalytic performances of catalysts with electrochemical analysis

Article Info

Research Article
Received: 04.04.2023
Accepted: 22.09.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1277303

Keywords:

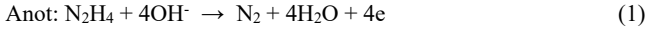
Cu,
CNT,
electrooxidation,
hydrazine

ABSTRACT

In this study, carbon nanotube (CNT) supported M(Bi, Cu, Fe, Nb) catalysts were prepared by the sodium borohydride (SBH) reduction method for hydrazine electro-oxidation. The structural and morphological surface analyses of the 3% Cu/CNT catalyst were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy-energy dispersive X-Ray (SEM-EDX) and mapping analyses. The catalytic activities of the catalysts were investigated by cyclic voltammetry (CV) analysis. The 3% Cu/CNT catalyst exhibited the best catalytic activity compared to other catalysts, with a specific activity of 34.7 mA/cm². The electrocatalytic performance of the 3% Cu/CNT catalyst was investigated with different scan rates. It was also found to have the best resistance by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis. It has the potential to be a promising anode catalyst for direct hydrazine fuel cells (DHYPs).

1. Giriş (Introduction)

Alternatif bir enerji kaynağı olan yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Yakıt pilleri, yakıt ve oksidanlar sağlandığı sürece elektrik üretebilir [1, 2]. Yakıt hücresi teknolojisinde etanol [3], metanol [4], formik asit [5], glikoz [6], etilen glikol [7] ve hidrazin (N₂H₄) [8] gibi yüksek enerji içeren yakıtlar kullanılmaktadır. Hidrazin, güvenli depolama ve kolay taşıma gibi avantajları ile yakıt pili teknolojisinde sıvı yakıt olarak tercih edilmektedir. Hidrazin saf haliyle toksiktir ama sıvı haldeyken toksisitesi azalır [9, 10]. Hızlı reaksiyon kinetiği, yüksek enerji yoğunluğu (5.4 kWh/L) ve yüksek teorik hücre voltajı (1.56 V) ile doğrudan hidrazin yakıt pilleri (DHYP) araştırmacıların ilgisini çekmektedir [11, 12]. DHYP'lerde hidrazin elektro-oksidasyonu çevreye zarar veren CO₂ üretmez. Böylece, sera gazı salınımına neden olmayan çevre dostu bir teknolojidir [13, 14]. DHYP sisteminde oluşan anot, katot ve genel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (R1-R3), [15].



Bir yakıt pili sisteminin performansını etkileyecek en önemli parametrelerden biri anot kısmında kullanılan katalizörün katalitik aktivitesidir. Bu nedenle araştırmacılar, anot katalizör performansını iyileştirmek için çeşitli bilimsel çalışmalar yürütmüştür [16]. Literatürde Pd, Pt, Au gibi değerli metaller kullanılarak hidrazin elektro-oksidasyonu için katalizörler geliştirilmiştir [17-19]. Bu katalizörler yüksek katalitik aktiviteye sahip olsalarda yüksek maliyet ve sınırlı olmaları en büyük dezavantajdır. Bu yüzden, maliyeti düşük ve temin edilebilecek yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Er ve ark. farklı molar oranda CNT destekli Pd katalizörlerini hidrazin elektro-oksidasyonu için SBH indirgeme yöntemi ile sentezlediklerini rapor etmişlerdir. Onlar, %5 Pd/CNT katalizörünün 6.81 mA/cm² akım yoğunluğu ile en iyi aktiviteyi sergilediğini vurgulamışlardır [20]. Literatürde hidrazin elektro-oksidasyonu için Ni-Fe/NF [21], PdSn/MWCNT [22], Au-Pd NP/GNP [23], PtCu/C [24] gibi katalizörler incelenmiştir. Yakıt pili performansı dışında hidrazin tayini için CNT, altın nanopartikül, Pt nanopartikül gibi malzemeler ile modifiye edilmiş elektrotlar hazırlanmıştır [25-29]. Ayrıca, Tablo 1'de hidrazin elektro-oksidasyonu için literatürde hazırlanan katalizörlerin sentez yöntemleri ve akım yoğunlukları verilmiştir. Burada CNT destekli M(Bi, Cu, Fe, Nb) katalizörleri, hidrazin elektro-oksidasyonu için bir anot katalizörü olarak SBH indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. %3 Cu/CNT katalizörünü karakterize etmek için XRD ve SEM-EDX ve haritalama analizleri kullanılmıştır. Hidrazin elektrooksidasyonu için, katalizörlerin katalitik aktiviteleri ve dirençleri sırasıyla CV ve EIS ölçümleriyle araştırılmıştır. Ayrıca, CV analizinde farklı tarama hızları ile %3 Cu/CNT katalizörün elektrokatalitik performansı incelenmiştir.

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

Sodyum borhidrür (NaBH₄, >%99), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT, ≥%98), hidrazin hidrat (N₂H₄ x H₂O, %50-60), potasyum hidroksit (KOH, ≥%85) bakır(II) klorür dihidrat (CuCl₂ x 2H₂O, %99,999), niyobyum (V) klorür (NbCl₅, %99), bizmut(III) nitrat pentahidrat (Bi(NO₃)₃ x 5H₂O, %98) ve demir(II) klorür tetrahidrat (FeCl₂ x 4H₂O, %99,99) gibi tüm kimyasallar Sigma-Aldrich şirketinden satın alınmıştır.

2.2. Katalizör Sentezi (Catalyst Synthesis)

Sodyum borhidrür (SBH) indirgeme yöntemi M(Bi, Cu, Fe, Nb)/CNT katalizörlerin sentezi için kullanıldı. Katalizör sentezinde metal oranı destek maddesinin (CNT) ağırlıkça %3 kadar eklendi. İlk olarak, deiyonize su içerisine hesaplanan Cu tuzu (CuCl₂ x 2H₂O) eklendi ve ultrasonik banyoda homojen dağılıma kadar tutuldu. Sonrasında çözelti içerisine CNT eklenerek yaklaşık 120 dk. karıştırılmaya bırakıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra indirgeyici ajan olan SBH çözelti içerisine yavaş yavaş eklendi. Yaklaşık 60 dk. daha karıştırıldıktan sonra katalizör süzülüp deiyonize su ile iyice yıkandı. Katalizör gece boyunca (yaklaşık 12 saat) 85°C'de etüvde kurutuldu. Tüm katalizörler aynı şartlar altında sentezlenmiştir.

2.3. Karakterizasyon Teknikleri (Characterization Techniques)

%3 Cu/CNT katalizörü XRD ve SEM-EDX ve haritalama analizleri ile karakterize edildi. XRD analizi ile katalizörün kristal yapılarını belirlemek için PANalytical Empyrean cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Cu-Kα (λ = 1.5406 Å) radyasyon kaynağı ile 2θ değeri 10° ile 90° arasında olan XRD modeli elde edilmiştir. Katalizörün yüzey yapısını incelemek için Zeiss Sigma 300 cihazı ile SEM-EDX ve haritalama analizi yapılmıştır.

2.4. Elektrokimyasal Analizler (Electrochemical Analysis)

Elektrokimyasal analizler bir CHI 660E potansiyostat cihazı ile üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu elektrotlar çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot olarak sırasıyla camsı karbon elektrot, Ag/AgCl (3 M KCl) ve Pt tel'dir. Bu sistem ile katalizörlerin aktivitesi ve direncini sırasıyla CV ve EIS elektrokimyasal analizleri incelenmektedir. Elektrokimyasal analizlerden önce elde edilen katalizörün çalışma elektrodu olan camsı karbon elektrot yüzeyine (3 mm çap) modifiye edilmesi gerekmektedir. İlk önce, katalizör mürekkebi hazırlanması için 3 mg katalizör içerisine 1 ml Nafyon eklenerek homojen dağılıma kadar ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra, hazırlanan bu katalizör mürekkebinden mikropipet yardımı ile 3 µl camsı karbon elektrot yüzeyine aktarıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. CV analizleri 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄ çözeltisi içerisinde -1.0 V ile 0.6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında alındı. EIS analizinden elde edilen Nyquist grafikleri farklı potansiyellerde 0.04 Hz-300 kHz frekansında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Literatürde hidrazin elektro-oksidasyonu için katalizörlerin maksimum akım yoğunluğu değerleri. (Maximum current density values of catalysts for electro-oxidation of hydrazine in the literature)

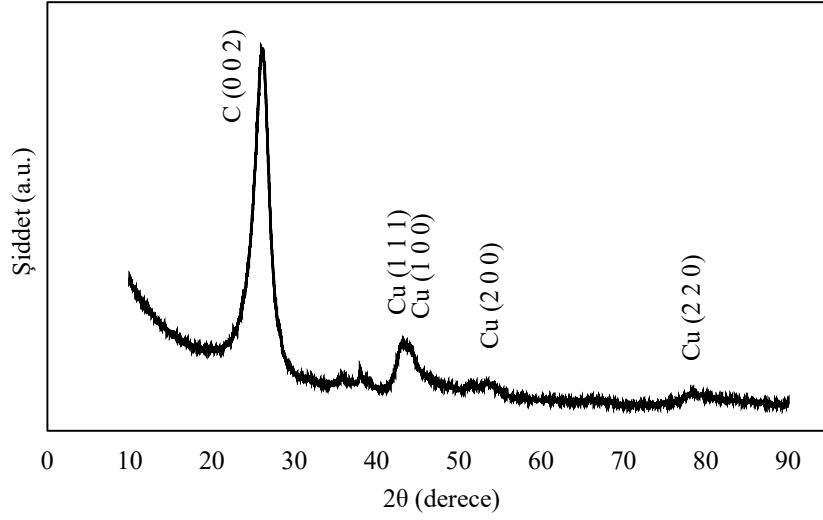
Katalizör	Sentez Yöntemi	Çözelti	Akım Yoğunluğu	Kaynak
Pd ₈₀ Sn ₂₀ /MWCNT nanokatalizör	Sodyum borhidrür indirgeme yöntemi	1 M KOH + 0.5 M N ₂ H ₄	13.70 mA/cm ²	[22]
AuPd dendritik alaşımlı nanokristaller	Birlikte indirgeme yöntemi	0.1 M HClO ₄ + 0.01 M N ₂ H ₄	9.57 mA/cm ²	[30]
Co/Nikel ağı	Elektrokimyasal biriktirme yöntemi	0.1 M KOH + 0.1 M N ₂ H ₄	8.13 mA/cm ²	[31]
Nitrojen katkılı MnO/karbon ağı	Tuz şablonu bazlı sentez	1 M KOH + 0.1 M N ₂ H ₄	6.30 mA/cm ²	[32]
P-Cu ₂ Ni/C	Polyol indirgeme yöntemi	0.1 M KOH + 0.02 M N ₂ H ₄	0.111 A/mg CuNi	[33]

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

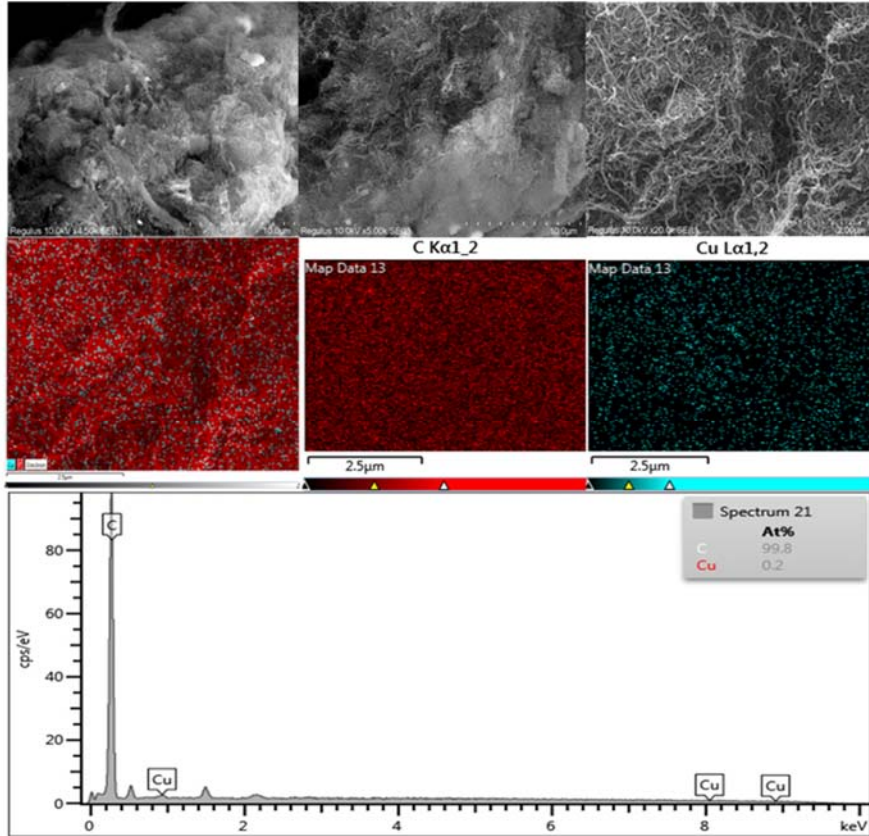
%3 Cu/CNT katalizörünün XRD deseni Şekil 1'de gösterilmektedir. Yaklaşık olarak 26.1° ve 44.3° 'de oluşan kırınım tepe noktaları, karbonun altıgen yapısından dolayı (0 0 2) ve (1 0 0) düzlemleri olmuştur. Cu metalinin yüz merkezli kübik fazına karşılık gelen (111), (200) ve (220) ile sırasıyla $2\theta = 43.1^\circ$, 52.4° ve 78.1° 'de üç kırınım tepe noktası bulunmaktadır [34, 35]. Cu metalin (111) kırınım tepe

noktasının kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak 3.4 nm olarak hesaplandı. Böylece, XRD deseni Cu metalik parçacıkların varlığını göstermiştir.

%3 Cu/CNT katalizörünün SEM-EDX ve haritalama analizleri Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntülerinde CNT yapıları ve metal partiküller gözlemlendi. SEM görüntülerinden de görüleceği üzere metal partiküllerin CNT yüzeyinde herhangi bir agregasyon olmadığı



Şekil 1. %3 Cu/CNT katalizörün XRD deseni (XRD pattern of 3% Cu/CNT catalyst).

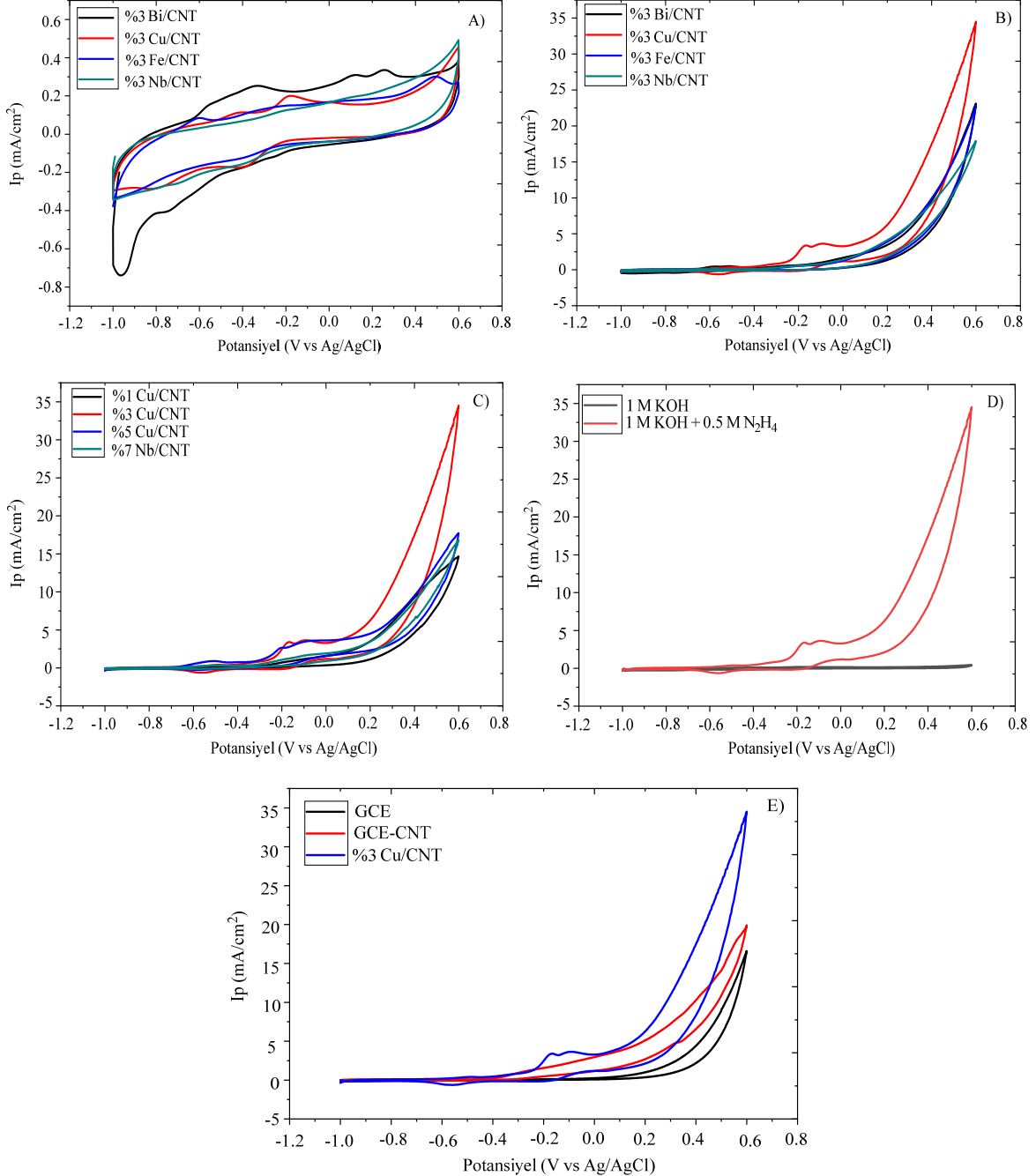


Şekil 2. %3 Cu/CNT katalizörün SEM-EDX ve haritalama analizi (SEM-EDX and mapping analysis of 3% Cu/CNT catalyst)

ve homojen bir dağılımın meydana geldiği gözlenmiştir. Katalizörün yapısında olması beklenen C (kırmızı) ve Cu (turkuaz) elementlerinin EDX ve haritalama analizleri ile oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Katalizörlerin hidrazin elektro-oksidasyonuna karşı katalitik aktivitelerini ve direncini incelemek için sırasıyla CV ve EIS analizleri yapıldı. CV analizleri 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄

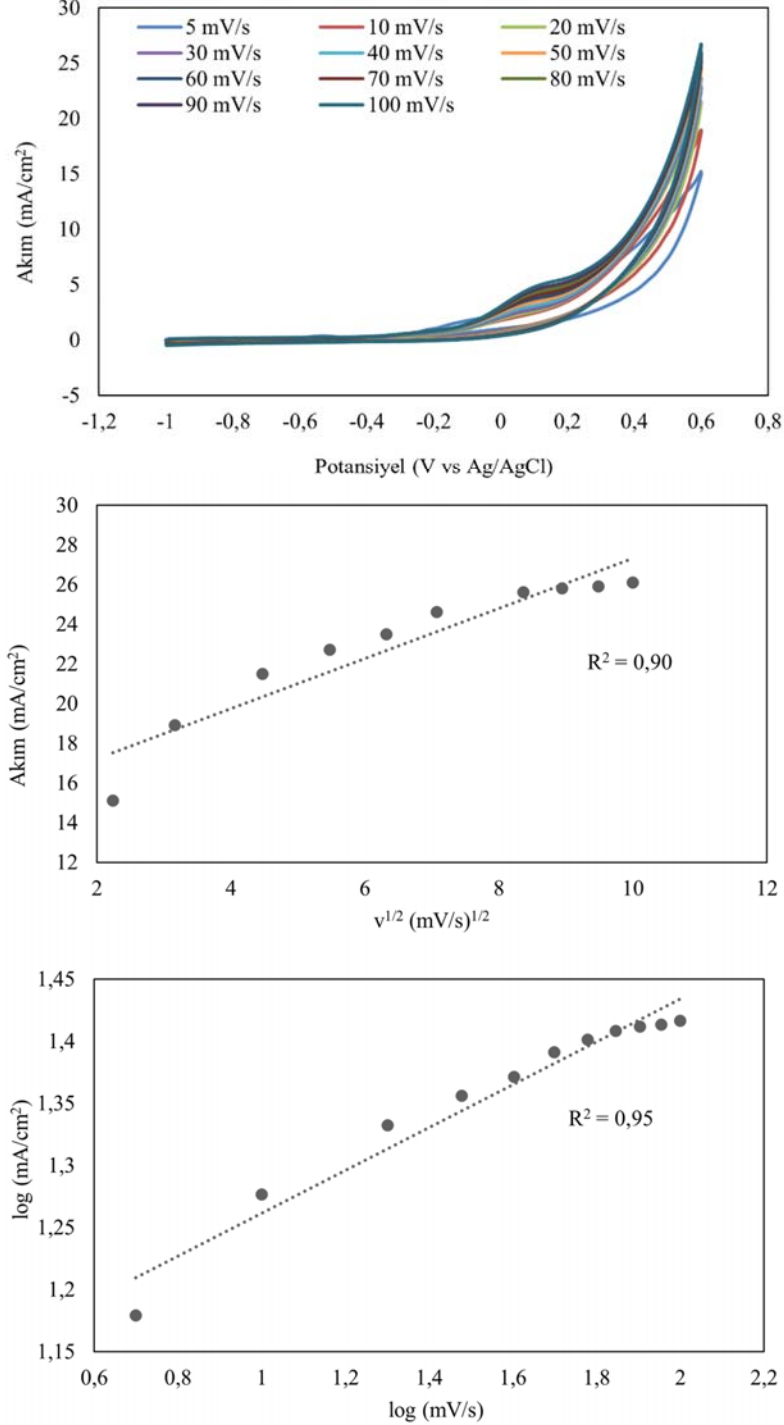
çözeltileri içinde -1.0 V ile 0.6 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirildi. CV analizi ile elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları hakkında bilgi sağlanabilir [36-38]. %3 Cu/CNT katalizörü için ileri taramada tespit edilen -0.3 ile 0.1 V potansiyel aralığında ki pik, hidrazin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Şekil 3b). Ancak, diğer katalizörlerde bu pik oluşmadığı için karşılaştırma toplam



Şekil 3. (a) 1 M KOH, (b) 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄, (c) %1-7 Cu/CNT katalizörlerin 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄ çözeltilerinde karşılaştırması, (d) %3 Cu/CNT katalizörün 1 M KOH ve 0.5 M N₂H₄ karşılaştırılması ve (e) GCE, GCE-CNT ve %3 Cu/CNT elektrotların 1 M KOH ve 0.5 M N₂H₄ karşılaştırılması 50 mV/s tarama hızında katalizörlerin CV eğimleri (CV curves of (a) 1 M KOH, (b) 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄, (c) the comparison of 1-7% Cu/CNT catalysts in 1 M KOH + 0.5 M N₂H₄ solutions, (d) the comparison of 3% Cu/CNT catalyst with 1 M KOH and 0.5 M N₂H₄, and (e) the comparison of GCE, GCE-CNT and 3% Cu/CNT electrodes at scan rate of 50 mV/s in 1 M KOH and 0.5 M N₂H₄).

potansiyelde (0.6 V) ki akım yoğunlukları ile yapıldı. %3 Cu/CNT katalizörü 34.7 mA/cm^2 ($9.08 \text{ A/mg}_{\text{Cu}}$) spesifik aktivitesi ile diğer katalizörlere kıyasla en yüksek katalitik aktiviteyi sergiledi. Ayrıca, Cu/CNT katalizörü dört farklı (%1, 3, 5 ve 7) oranda sentezlendi ve hidrazin elektro-oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteleri incelendi (Şekil 3c). %3 Cu/CNT katalizörleri diğer oranlara kıyasla en yüksek katalitik aktivite sergiledi. %3 Cu/CNT katalizörün 1 M KOH ve 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 çözeltilerinde alınan CV ölçümleri Şekil 3d'de

gösterildi. İki çözelti arasında oluşan bu fark hidrazinin oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Son olarak, katalizördeki metalin etkisini daha net göstermek için GCE, GCE-CNT ve GCE-%3 Cu/CNT elektrotların hidrazin elektro-oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteleri karşılaştırıldı (Şekil 3e). Şekil 3e'de görüldüğü gibi toplam potansiyelde (0.6 V) oluşan fark metal varlığının katalitik aktivite üzerinde etkisini göstermektedir. Şekil 4, %3 Cu/CNT katalizörünün 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 çözeltisinde 5-100 mV/s

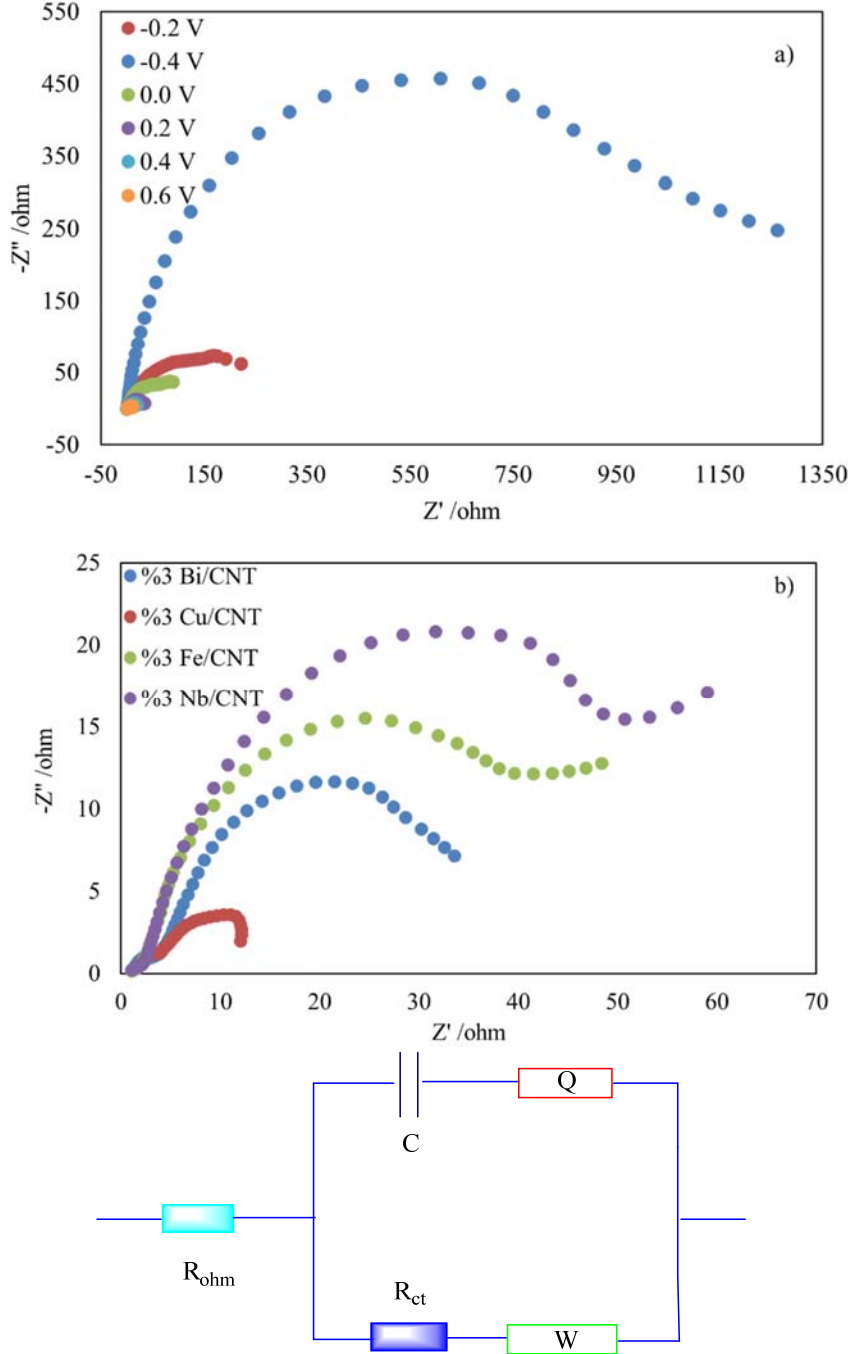


Şekil 4. 5-100 mV/s arasındaki farklı tarama hızlarında 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 içindeki %3 Cu/CNT katalizörünün CV'leri (tarama hızının kareköküne karşı anodik tepe akım yoğunluğu) (CVs of 3% Cu/CNT catalyst in 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 at different scan rates between 5-100 mV/s (anodic peak current density versus the square root of the scan rate)).

arasında alınan akıma karşı tarama hızının karekök (R^2) ile ilişkisini göstermektedir. İleri taramadaki hidrazin elektro-oksidasyon akım yoğunluğu, tarama hızı arttıkça yükselmektedir. Bu doğrusal artış ve l 'e yakın R^2 , katalizörün hidrazin elektro-oksidasyonunun difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu ve yüksek yüzey alanına ve çoklu aktif bölgelerinden kaynaklanan iyi elektrokatalitik performans sergileyeceğini gösterir [39, 40].

EIS analizlerinden elde edilen Nyquist grafikleri katalizörlerin hidrazin elektro-oksidasyonuna karşı elektrokatalitik direncini belirlemek için gerçekleştirildi. Şekil 5 katalizörlerin 1 M KOH + 0.5

M N_2H_4 çözeltisinde ki Nyquist çizimlerini gösterir. İlk olarak, %3 Cu/CNT katalizörün farklı potansiyellerde (-0.4 V, -0.2 V, 0.0 V, 0.2 V, 0.4 V ve 0.6 V) EIS analizleri elde edildi (Şekil 5a). Nyquist grafiklerin genellikle yarım daire şeklinde olduğu ve bu dairelerin çapı küçüldükçe yük transfer direncinin o kadar düşük olacağı bilinmektedir [41, 42]. %3 Cu/CNT katalizörü 0.6 V potansiyelde en düşük yarım daire çapına sahip olduğu için en iyi elektrokatalitik direnç sergilemiştir. Şekil 5b'den de görüleceği gibi 0.6 V potansiyelde alınan Nyquist grafikleri ve elde edilen eşdeğer devre modeli ile yük transfer direnci (R_{ct}) hesaplanmıştır. R_{ct} yarım dairenin çapı ile ilişkilidir çünkü çap küçüldükçe R_{ct} azalır ve böylece katalitik



Şekil 5. 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 çözeltisinde (a) farklı potansiyellerde %3 Cu/CNT katalizörünün karşılaştırması ve (b) 0.6 V potansiyelde katalizörlerin karşılaştırmasının Nyquist grafikleri (Nyquist plots of (a) the comparison of 3% Cu/CNT catalyst at different potentials and (b) the comparison of catalysts at 0.6 V potential in 1 M KOH + 0.5 M N_2H_4 solution).

aktivite artar. Şekil 5b'den %3 Cu/CNT (126.2 Ω), %3 Nb/CNT (501.3 Ω), %3 Fe/CNT (395.7 Ω) ve %3 Bi/CNT (396.0 Ω) katalizörlerinin R_{ct} değerleri hesaplanmıştır. %3 Cu/CNT katalizörü diğer katalizörlere kıyasla en iyi elektrokatalitik direnç sergilemiştir.

4. Sonuçlar (Conclusions)

Hidrazin elektrooksidasyonu için anot katalizörleri, SBH indirgeme yöntemiyle geliştirilmiştir. %3 Cu/CNT katalizörün XRD ve SEM-EDX ve haritalama analizlerinden yüzey yapısı ve elementel bileşimleri incelenmiş, istenen yapının oluştuğu gözlenmiştir. Katalizörlerin hidrazin elektrooksidasyonu için CV ve EIS analizleri gerçekleştirilmiştir. %3 Cu/CNT katalizörü, hidrazin elektrooksidasyonu için 34.7 mA/cm²'lik spesifik aktivite ile diğer katalizörlere kıyasla en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Ayrıca, Tablo 1'de verilen literatür çalışmalarındaki katalizörlere kıyasla tek metalli olmasına rağmen yüksek katalitik aktivite sergilemiştir. Farklı tarama hızlarında elde edilen CV'lerin R² hesaplandı. 1'e yakın elde edilen R² %3 Cu/CNT katalizörün yüksek elektrokatalitik performans sergileyeceğini gösterdi. EIS analiz sonuçlarına göre %3 Cu/CNT katalizörü en iyi dirence sahipti. Elde edilen Nyquist grafiklerinde ki dairenin çapı düştükçe, hidrazin oksidasyonu sırasında daha yüksek katalitik aktivite ve daha hızlı elektron transfer hızını göstermektedir [43]. Bu çalışma, DHYP'leri için bir anot katalizörü olarak umut vericidir.

Kaynaklar (References)

1. Çağlar A., Kivrak H., Aktas N., Solak A.O., Fabrication of Carbon-Doped Titanium Dioxide Nanotubes as Anode Materials for Photocatalytic Glucose Fuel Cells, *Journal of Electronic Materials*, 50, 2242-2253, 2021.
2. Sanli, A. Aytaç A., Response to Disselkamp: Direct peroxide/peroxide fuel cell as a novel type fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 869-875, 2011.
3. Çağlar A., Kivrak H., Highly active carbon nanotube supported PdAu alloy catalysts for ethanol electrooxidation in alkaline environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 11734-11743, 2019.
4. Ulas, B., Çağlar A., Kivrak A. Kivrak H., Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media, *Chemical Papers*, 73, 425-434, 2019.
5. Ulas, B., Çağlar A., Yılmaz S., Ecer U., Yılmaz Y., Sahan T., Kivrak H., Towards more active and stable PdAgCr electrocatalysts for formic acid electrooxidation: The role of optimization via response surface methodology, *International Journal of Energy Research*, 43, 8985-9000, 2019.
6. Er, O.F., Çağlar A., Kivrak H., Enhanced electrochemical glucose oxidation in alkaline solution over indium decorated carbon supported palladium nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123318, 2020.
7. Qiao, B., Yang T., Shi S., Jia N., Chen Y., Chen X., An Z. Chen P., Highly Active Hollow RhCu Nanoboxes toward Ethylene Glycol Electrooxidation, *Small*, 17, 2006534, 2021.
8. Kaya, S., Çağlar A. Kivrak H., Carbon nanotube supported Ga@PdAgCo anode catalysts for hydrazine electrooxidation in alkaline media, *Fuel*, 324, 124822, 2022.
9. Bae, S., Park J., Hwang Y., Park J.-S., Lee J. Jeong B., Steam activation of Fe-N-C catalyst for advanced power performance of alkaline hydrazine fuel cells, *Journal of Energy Chemistry*, 64, 276-285, 2022.
10. Crisafulli, R., de Barros V. V. S., Rodrigues de Oliveira F. E., de Araújo Rocha T., Zignani S., Spadaro L., Palella A., Dias J. A. Linares J. J., On the promotional effect of Cu on Pt for hydrazine electrooxidation in alkaline medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 36-44, 2018.
11. Xue, Q., Huang H., Zhu J.-Y., Zhao Y., Li F.-M., Chen P. Chen Y., Au@Rh core-shell nanowires for hydrazine electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119269, 2020.
12. Deng, J., Li X., Imhanria S., Chen K., Deng X. Wang W., Molybdenum carbide-nitrogen doped carbon composites as effective non-precious electrocatalyst for direct hydrazine fuel cell, *Electrochimica Acta*, 384, 138417, 2021.
13. Wu, L.-S., Dai H.-B., Wen X.-P. Wang P., Ni-Zn Alloy Nanosheets Arrayed on Nickel Foams as a Promising Catalyst for Electrooxidation of Hydrazine, *ChemElectroChem*, 4, 1944-1949, 2017.
14. Firdous, N. Janjua N. K., CoPt₂/γ-Al₂O₃ bimetallic nanoalloys as promising catalysts for hydrazine electrooxidation, *Heliyon*, 5, e01380, 2019.
15. Wen, H., Gan L.-Y., Dai H.-B., Wen X.-P., Wu L.-S., Wu H. Wang P., In situ grown Ni phosphide nanowire array on Ni foam as a high-performance catalyst for hydrazine electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 241, 292-298, 2019.
16. Kivrak, H. Aktas N., Promoting formic acid and ethylene glycol electrooxidation activity on Ga modified Pd based catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 35265-35274, 2022.
17. Zhang, X.-Y., Shi S. Yin H.-M., CuPd Alloy Oxide Nanobelts as Electrocatalyst Towards Hydrazine Oxidation, *ChemElectroChem*, 6, 1514-1519, 2019.
18. Kim, J. D., Choi M. Y. Choi H. C., Graphene-oxide-supported Pt nanoparticles with high activity and stability for hydrazine electro-oxidation in a strong acidic solution, *Applied Surface Science*, 420, 700-706, 2017.
19. Xue, Q., Huang H., Zhu J.-Y., Zhao Y., Li F.-M., Chen P. Chen Y., Au@Rh core-shell nanowires for hydrazine electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 278, 119269, 2020.
20. Ömer, E., Cavak A., Aldemir A. Kivrak H.D., Investigation of hydrazine electrooxidation performance of carbon nanotube supported Pd monometallic direct hydrazine fuel cell anode catalysts, *MANAS Journal of Engineering*, 8, 90-98, 2020.
21. Zhang, Z., Tang P., Wen H. Wang P., Bicontinuous nanoporous Ni-Fe alloy as a highly active catalyst for hydrazine electrooxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 906, 164370, 2022.
22. Er, O. F., Cavak A., Aldemir A. Kivrak H., Hydrazine electrooxidation activities of novel carbon nanotube supported Tin modified Palladium nanocatalysts, *Surfaces and Interfaces*, 28, 101680, 2022.
23. Wan, Q., Liu Y., Wang Z., Wei W., Li B., Zou J. Yang N., Graphene nanoplatelets supported metal nanoparticles for electrochemical oxidation of hydrazine, *Electrochemistry communications*, 29, 29-32, 2013.
24. Crisafulli, R., de Barros V.V.S., de Oliveira F.E.R., de Araújo Rocha T., Zignani S., Spadaro L., Palella A., Dias J.A. Linares J.J., On the promotional effect of Cu on Pt for hydrazine electrooxidation in alkaline medium, *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 36-44, 2018.
25. Koçak, S., Aslışen B. Koçak Ç.C., Determination of Hydrazine at a Platinum Nanoparticle and Poly(Bromocresol Purple) Modified Carbon Nanotube Electrode, *Analytical Letters*, 49, 990-1003, 2016.
26. Koçak, S. Aslışen B., Hydrazine oxidation at gold nanoparticles and poly (bromocresol purple) carbon nanotube modified glassy carbon electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 610-618, 2014.
27. Koçak, Ç. C., Altın A., Aslışen B. Koçak S., Electrochemical preparation and characterization of gold and platinum nanoparticles modified poly (taurine) film electrode and its application to hydrazine determination, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 233-249, 2016.
28. Hatip, M., Koçak S. Dursun Z., Simultaneous electrochemical determination of hydrazine and nitrite based on Au nanoparticles decorated on the poly (Nile Blue) modified carbon nanotube, *Electroanalysis*, 35, e202200132, 2023.
29. Karaca, S. Koçak S., Fabrication and characterization of enhanced hydrazine electrochemical sensor based on gold nanoparticles decorated on the vanadium oxide, ruthenium oxide nanomaterials, and carbon nanotubes composites, *Turkish Journal of Chemistry*, 45, 1210-1223, 2021.
30. Chen, L.-X., Jiang L.-Y., Wang A.-J., Chen Q.-Y. Feng J.-J., Simple synthesis of bimetallic AuPd dendritic alloyed nanocrystals with enhanced electrocatalytic performance for hydrazine oxidation reaction, *Electrochimica Acta*, 190, 872-878, 2016.
31. Zhao, A., Sun H., Chen L., Huang Y. Lu X., Development of highly efficient and scalable free-standing electrodes for the fabrication of hydrazine-O₂ fuel cell, *Materials Research Express*, 6, 085533, 2019.
32. Ding, J., Kannan P., Wang P., Ji S., Wang H., Liu Q., Gai H., Liu F. Wang R., Synthesis of nitrogen-doped MnO/carbon network as an advanced catalyst for direct hydrazine fuel cells, *Journal of Power Sources*, 413, 209-215, 2019.

33. Wang, W., Wang Y., Liu S., Yahia M., Dong Y. Lei Z., Carbon-supported phosphatized CuNi nanoparticle catalysts for hydrazine electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 10637-10645, 2019.
34. Chen, Y., Jiang H., Li D., Song H., Li Z., Sun X., Miao G. Zhao H., Improved field emission performance of carbon nanotube by introducing copper metallic particles, *Nanoscale Research Letters*, 6, 537, 2011.
35. Safari, J. Gandomi-Ravandi S., Microwave-accelerated three components cyclocondensation in the synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones promoted by Cu-CNTs, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 135-140, 2013.
36. Asa G., The effect of Nicotinamide, the green inhibitor, to the corrosion of stainless steel in acidic media, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (3), 1431-1437, 2023.
37. Okutan M., Electrochemical determination of ascorbic acid with thermally reduced graphene oxide, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1589-1602, 2020.
38. Gürten İnal İ., Gökçe Y., Yağmur E., Aktaş Z., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (3), 1243-1255, 2020.
39. Li, X., Xu H. Yan W., Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-catalytic performance and stability of PbO₂ electrode, *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 386-395, 2017.
40. Soleimani-Lashkenari, M., Rezaei S., Fallah J. Rostami H., Electrocatalytic performance of Pd/PANI/TiO₂ nanocomposites for methanol electrooxidation in alkaline media, *Synthetic Metals*, 235, 71-79, 2018.
41. Hefnawy, M.A., Fadlallah S.A., El-Sherif R. M. Medany S.S., Nickel-manganese double hydroxide mixed with reduced graphene oxide electrocatalyst for efficient ethylene glycol electrooxidation and hydrogen evolution reaction, *Synthetic Metals*, 282, 116959, 2021.
42. Zhang, D., Li X. Xiang Q., Triethanolamine as an efficient electrolyte additive for borohydride electrooxidation on Ni based catalyst, *Materials Letters*, 306, 130922, 2022.
43. Çağlar, A., Aktas N. Kivrak H., The role and effect of CdS-based TiO₂ photocatalysts enhanced with a wetness impregnation method for efficient photocatalytic glucose electrooxidation, *Surfaces and Interfaces*, 33, 102250, 2022.

