

CuO-grafen Nanokompozitlerinde Etanol Elektrokoksidasyonu

Hülya ÖZTÜRK DOĞAN^{1*}

ÖZET: Bu çalışmada Au elektrot yüzeyinde CuO-grafen (CuO/G) nanokompozitlerinin tek aşamalı elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir. CuO/G yapılarının analitik karakterizasyonu için XRD ve EDS teknikleri kullanılmıştır. Morfolojik karakterizasyonu ise SEM kullanılarak yapılmıştır. CuO/G kompozitlerinin etanol elektro-oksidasyon reaksiyonunda elektrokatalizör olarak kullanımı incelenmiş ve dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak katalitik özellikleri araştırılmıştır. Etanol oksidasyonu için en yüksek akım yoğunluğu CuO/G kompozitinde elde edilmiştir. Sentezlenen nanokompozit filmin yakıt hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: CuO, etanol elektro-oksidasyonu, grafen kompozit

Electro-oxidation of Ethanol on CuO-graphene Nanocomposites

ABSTRACT: In this study, electrochemical deposition of CuO-graphene (CuO/G) nanocomposites on Au electrode was performed via one-pot electrochemical deposition technique. XRD and EDS techniques were used to for analytical characterization of CuO/G films. Then, morphological characterization of composite was carried out by SEM. The Au-CuO/G electrode was examined as an electrocatalyst for ethanol electro-oxidation reaction and properties of electrocatalyst was investigated by using cyclic voltammetry. The highest current density for ethanol electro-oxidation was determined at CuO/G modified electrode. Also, as-prepared CuO/G nanocomposites can be used to as electrode in fuel cell applications.

Keywords: CuO, electro-oxidation of ethanol, graphene composite

¹Hülya ÖZTÜRK DOĞAN (Orcid ID: 0000-0002-4072-7744), Atatürk ÜniversitesiErzurum Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojisi Programı, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Hülya ÖZTÜRK DOĞAN, e-mail: hdogan@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Dünya nüfusunun artmasına bağlı olarak enerji ihtiyacı da her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacın karşılanması adına, en yaygın kullanılan kaynak fosil yakıtlardır. Fosil yakıtların azalmasından dolayı yenilebilir kaynak arayışı son yılların en çok araştırılan konularıdır (Hu ve ark., 2011; Kamarudin ve ark., 2013). H₂, etanol, metanol, doğalgaz, vb. gibi farklı yakıt kaynaklarının kullanımına imkân sağlaması ve çevresel zararının en az olmasından dolayı yakıt hücreleri en büyük alternatif kaynak durumundadır (İçingür ve Kireç, 2011; Yılmaz ve Şevik, 2017). Yakıt materyalleri arasında etanol; yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması, düşük sıcaklıklarda (<100°C) çalışabilmeye imkân vermesi, depolamada sorun oluşturmaması, mısır, melas gibi biyoyakıtlardan kolaylıkla elde edilebilmesi ve metanole göre toksik olmaması açısından avantajlıdır (Li ve ark., 2011; Awasthi ve Singh, 2013).

Yakıt hücrelerinde kullanılan anot materyali (elektrokatalizör) etanolün; asetik asit, asetat ve CO gibi ara ürünler olmaksızın tamamen CO₂ ve H₂O'ya parçalanmasını sağlayabilmelidir (Nagaraju ve ark., 2014; Rao ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014; Julkapli ve Bagheri, 2015). Bu amaçla en yaygın kullanılan Pt elektrottur (Zhou ve ark., 2004). Pt elektrodun maliyeti yüksektir ve elektrot yüzeyi ara ürün olarak oluşan CO ile kolayca zehirlenebilmektedir (Koçak ve ark., 2011). Bu durumu engellemek için Pt'e alternatif olacak yeni elektrot malzemeleri tasarlanmaktadır (Koper, 2011; Begum ve ark., 2017). Bu çalışma kapsamında Pt katalizöre alternatif, yüksek performanslı, yüksek CO₂ dönüşüm verimine sahip ve nispeten daha ucuz CuO/grafen (CuO/G) elektrokatalizörlerinin sentezi amaçlanmıştır. Literatürde mevcut olmayan CuO/G kompoziti ile yapılan bu çalışmada, etanolün elektrokoksasyonu için katalitik özellikleri iyileştirilmiş elektrokatalizör materyalinin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir. Bu araştırmanın sonuçlarının günümüzün başlıca sorunlarından birisi olan

enerji konusundaki eksikliğin giderilmesini sağlayarak, enerji dönüşümü ve depolama uygulamaları için önemli bir katkı sunması beklenmektedir.

Son yılların parlayan yıldızı olarak bilinen grafen, üstün elektronik, optik ve mekanik özelliklere sahip olmasının yanı sıra, kolaylıkla kompozit oluşturması ve kompozit malzemede de sahip olduğu özellikleri sergilemesinden dolayı oldukça fazla çalışmada araştırma konusu olmuştur (Luo ve ark., 2013; Hu ve Liu, 2015; Gusain ve ark., 2016). Literatürde grafen ve grafen tabanlı kompozitler enerji dönüşüm ve depolama uygulamalarında yaygın kullanım alanı bulmuştur (Pan ve ark., 2013; Sharma ve ark., 2015; Soundaram ve ark., 2015; Yue ve ark., 2015; Gusain ve ark., 2016).

Cu metalinin hava ortamında oksidasyonunda, bakırın farklı yükseltgenme basamağında bulunmasına bağlı olarak bakır (I) oksit (Cu₂O) ve bakır (II) oksit (CuO) bileşikleri oluşur. Farklı oksit yapıları olan CuO ve Cu₂O, fotoelektrokatalizör (Pan ve ark., 2013; Yue ve ark., 2015; Gusain ve ark., 2016), gaz sensörü (Zhang ve ark., 2006; Katoch ve ark., 2015), elektrokromik aygıt (Garuthara ve Siripala, 2006; Zhao ve ark., 2015), süperkapasitör (Luo ve ark., 2013; Park ve Han, 2014; Fan ve ark., 2015), güneş hücrelerinde elektrot materyali (Sharma ve ark., 2015; Soundaram ve ark., 2015), lityum-iyon bataryalarda anot elektrot (Hu ve Liu, 2015; Wang ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016) ile amperometrik glukoz ve hidrojen peroksit biyosensörü (Gao ve Liu, 2015; Li ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2015) gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. Su, glukoz, nitrit, askorbik asit ve hidrazinin elektrokoksasyonunda CuO'in elektrokatalizör olduğu çalışmalar da literatürde mevcuttur (Yang ve ark., 2012; Zhao ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014; Ma ve ark., 2015; Liu ve ark., 2015).

Bu çalışmada Au elektrodun yüzeyi tek basamakta elektrokimyasal teknik kullanılarak CuO/G nanokompozitleri ile modifiye edilmiş ve sentezlenen elektrodun alkali ortamda etanol

elektrokoksasyonunda elektrokatalizör özellikleri incelenmiştir. Ek olarak etanol konsantrasyonu ve tarama hızının oksidasyon akım yoğunluğuna etkisi voltametrik teknik kullanılarak incelenmiş; farklı elektrotların etanol oksidasyonundaki kararlılıkları ise kronoamperomogram eğrileri ile karşılaştırılmıştır.

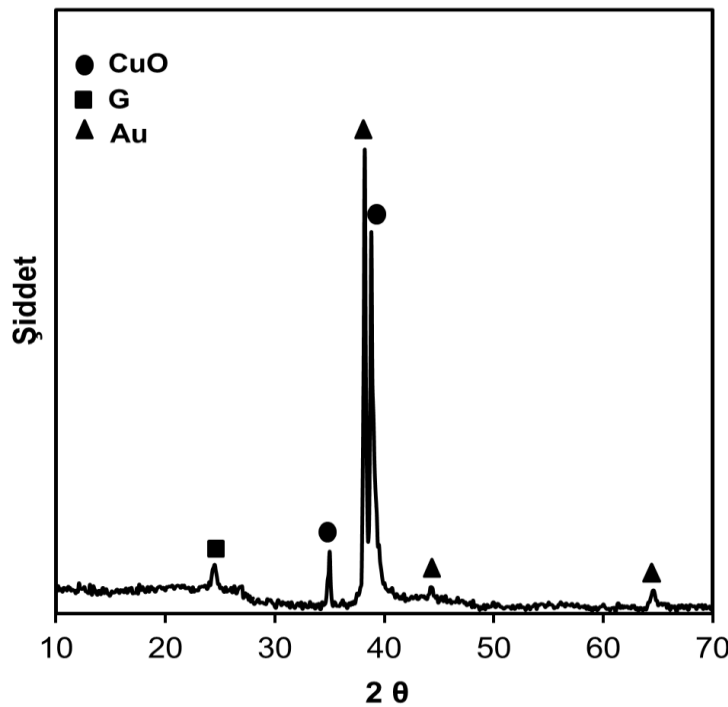
MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada Sigma-Aldrich (A.B.D) firmasından alınan bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grafen oksit (GO) süspansiyonu, sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum hidroksit (NaOH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ve potasyum nitrat (KNO_3) kimyasalları kullanıldı. Elektrokimyasal sentez çözeltisi hazırlanırken 10 mM $\text{CuSO}_4 + 0.1$ M Na_2SO_4 çözeltisi GO/0.1 M KNO_3 (1 mg/10 mL) ile eşit hacimde karıştırıldı. Elektrokimyasal depozisyon hücre hacmi 10 mL olarak sabit tutuldu. GO ve metal iyonlarını içeren çözeltiye metal veya metal oksit-grafen kompozitlerinin doğrudan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal sentezine yönelik literatürde daha önce gerçekleştirilen başarılı çalışmalarımız

bulunmaktadır (ÖztürkDoğan ve ark., 2018; ÖztürkDoğan ve ark., 2019a; ÖztürkDoğan ve ark., 2019b, Urhan ve Demir, 2019). CuO/G elektrotların elektrokimyasal sentezi BAS 100B model potansiyostat cihazı kullanılarak; Au çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl/3.5 M KCl referans elektrodu bulunduran bölünmemiş 3 elektrotlu hücrede gerçekleştirildi. Kompozit film oluşumunda Cu^{2+} ve GO içeren karışım çözeltisinden sabit akış hızında (5 mL dak^{-1}) oksijen gazı geçirildi ve -600 mV sabit potansiyelde 1 dakika süreyle depozisyon yapıldı. Yapısal ve morfolojik karakterizasyonlar için Cu-K α kaynaklı ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) Rigaku-2200 D/Max marka X-ışınları cihazı, JSM-840 marka SEM cihazı ve SEM sistem ile birleştirilmiş EDS ekipmanı kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

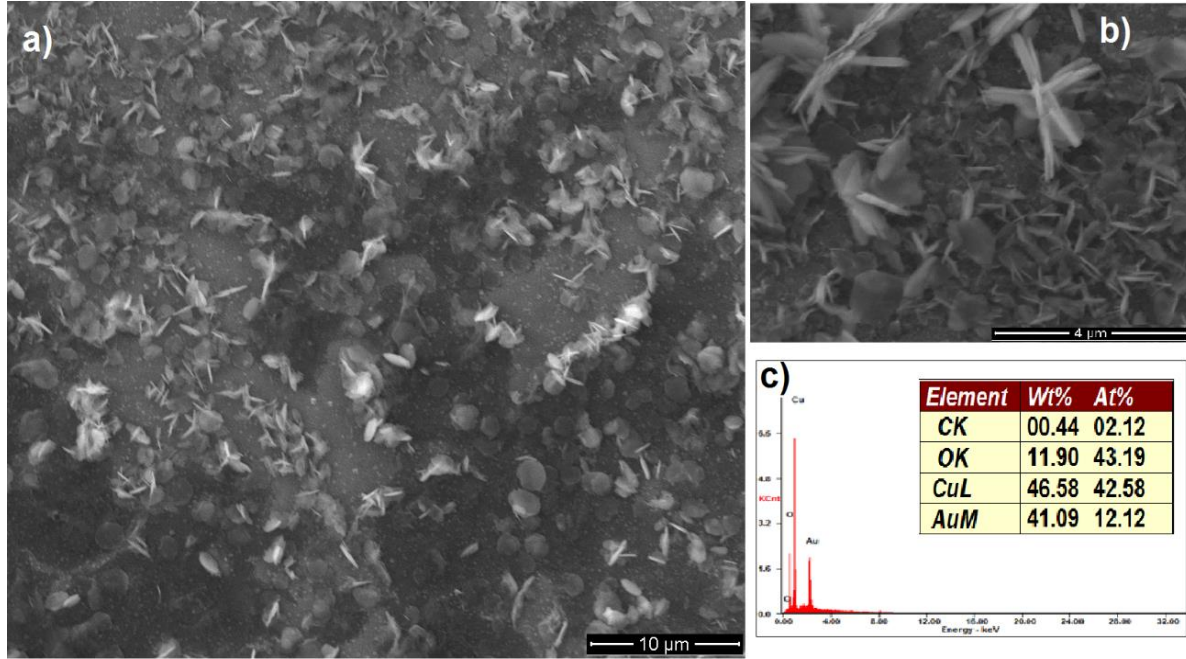
Tek aşamalı (one-pot) elektrokimyasal depozisyon tekniği kullanılarak Au elektrot yüzeyinde sentezlenen CuO/G filmlerinin yapısal karakterizasyonunda XRD spektrumu alınmış ve kaydedilen spektrum Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Au-CuO/G elektrodunun XRD spektrumu

XRD spektrumunda; temel pikler olarak grafendeki C(002) yapısından kaynaklanan $2\theta=25^\circ$ 'de kırınım piki ile CuO'in monoklinik kristal fazından ileri gelen $2\theta=35.6^\circ$ 'de (002) ve $2\theta=38.8^\circ$ 'de (111) kristallerine ait kırınım pikleri

elde edilmiştir. Au elektrottan kaynaklanan piklerin dışında herhangi bir pik gözlenmemesi ve keskin pik yapısının bulunması, kompozit filmde kristalize safsızlıkların olmadığı anlamına gelmektedir.

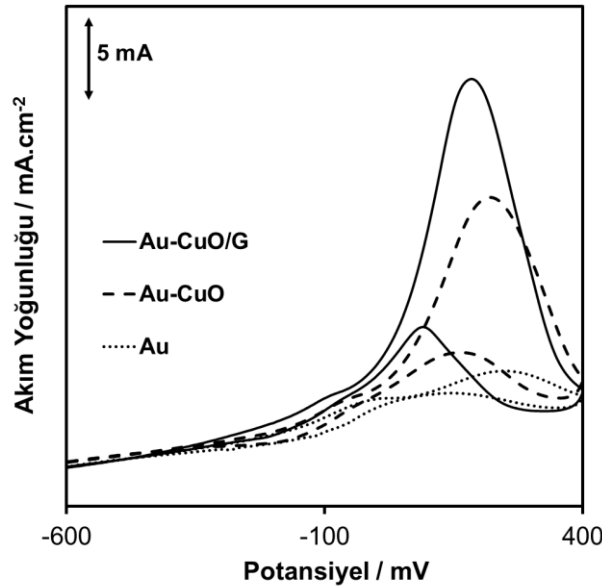


Şekil 2. Au-CuO/G elektrodunun (a) büyük boyutlu ve (b) yüksek büyütme oranında alınan SEM görüntüleri ve (c) EDS spektrumu

Oldukça düz ve tanımlı bir yüzeye sahip olan Au elektrotta CuO/G kompozit film deposisyonunun morfolojik olarak karakterizasyonunu için SEM analizi yapılmıştır (Şekil 2.a ve b). Büyüt ölçekli SEM görüntüsünde (Şekil 2.a), karanlık ve aydınlık bölge olmak üzere iki farklı deposit görülmektedir. Karanlık bölge grafen yapısından aydınlık bölge ise CuO yapısından kaynaklanmaktadır. Yani Au elektrot yüzeyinde eş zamanlı olarak hem grafen hem de CuO deposisyonu gerçekleşmiştir. Yüksek büyütme oranında alınan SEM görüntüsünde (Şekil 2.b) ise CuO yapılarının başlangıç aşamalarda palet yapısında olduğu ve sonrasında bu paletlerin büyümesi ile çiçek görünümünü aldığı gözlenmiştir. Elementel bileşimin belirlenmesi amacıyla kompozit malzemenin

EDS spektrumu alınmış (Şekil 2.c) ve bu spektrumda Au, C, O ve Cu elementlerinden başka herhangi bir pik tespit edilmemiştir. EDS analiz sayesinde elementel boyutta saf kompozit yapısının sentezlendiği ve özellikle Cu ile O elementlerinin oranları kullanılarak (sırasıyla %42.58 ve %43.19) 1:1 stokiyometriye sahip CuO bileşiğinin oluştuğu desteklemiştir.

Yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilen kompozit filmin etanol yakıt hücresinde elektrot malzemesi olarak kullanılabilirliğini test etmek amacıyla voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1 M C₂H₅OH/0.5 M NaOH çözeltisinde Au, CuO ve CuO/G elektrotların dönüşümlü voltamogramları Şekil 3'te karşılaştırılmıştır.

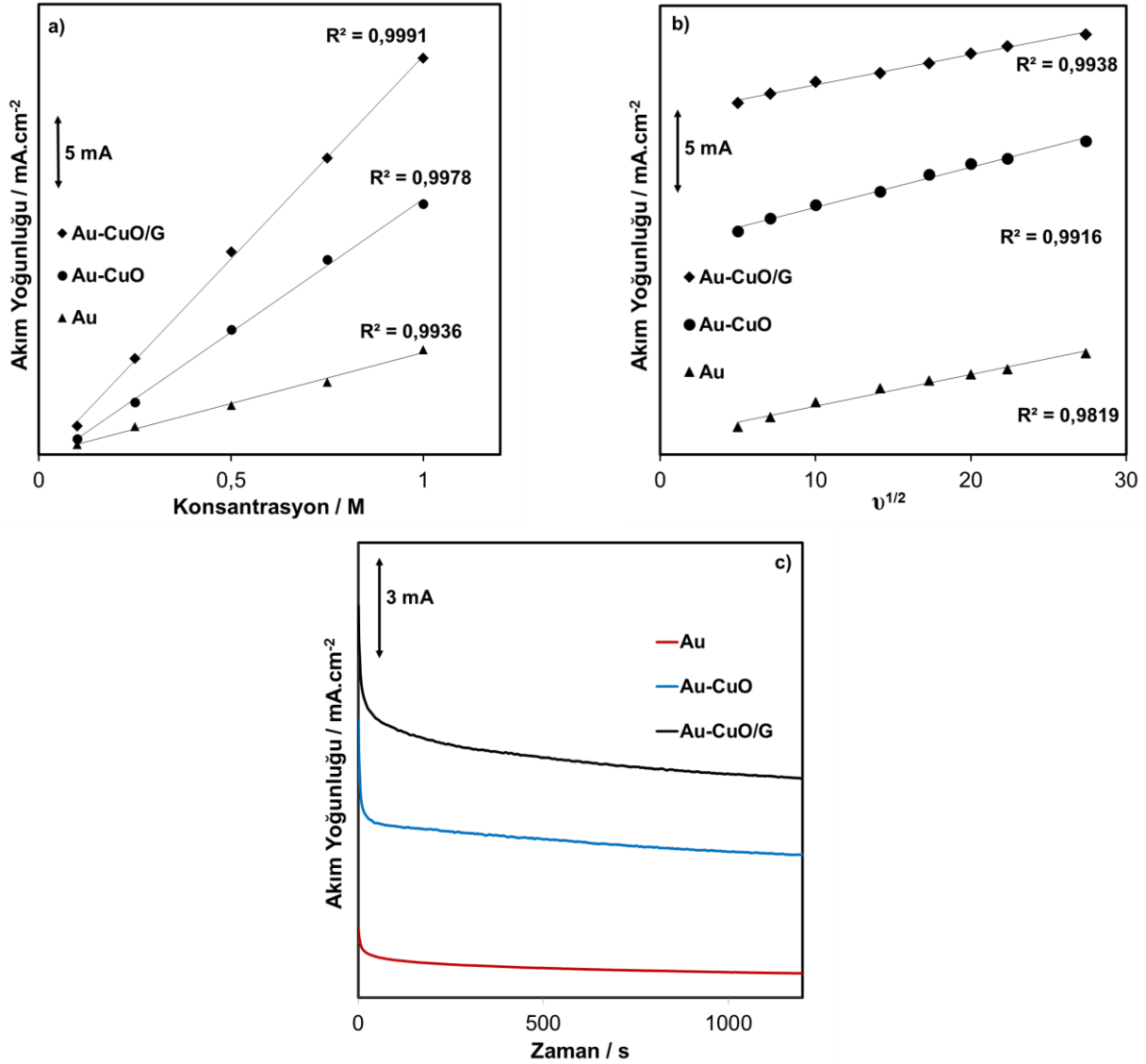


Şekil 3. 1M C₂H₅OH/0.5 M NaOH çözeltisinde Au, CuO ve CuO/G elektrotların dönüşümlü voltamogramları ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$)

Etanol oksidasyonu için alınan voltamogramlarda anodik taramada geniş bir oksidasyon piki gözlenmiştir. Bütün elektrotlar için -100 mV ile +400 mV potansiyel bölgesindeki anodik pik etanolün elektroksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Etanol oksidasyonuna ait pik potansiyel değerleri karşılaştırıldığında; en düşük potansiyel CuO/G elektrotta ($\sim +180 \text{ mV}$) kaydedilmiştir. Bu potansiyel değeri modifiye edilmemiş elektrottan yaklaşık 90 mV, CuO elektrottan ise yaklaşık 50 mV daha pozitifdir. Bu durum etanol oksidasyonunun CuO/G elektrotta daha az enerji ile gerçekleştirilebildiğini ifade etmektedir. Yine farklı elektrotlar için farklı akım yoğunlukları sergilenmiştir. En yüksek etanol oksidasyon akım yoğunluğu CuO/G kompozit elektrotta ($\sim 20.6 \text{ mA.cm}^{-2}$) okunmuştur. Akım yoğunluğu olarak CuO/G elektrot, Au ve CuO elektrotlarla karşılaştırıldığında sırası ile 7 ve 1.7 kat daha yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Daha yüksek akım yoğunluğunun grafen tabakaları ile CuO çiçekleri arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı ve kompozit malzemenin etanol yakıt hücreleri için daha iyi bir elektrokatalizör olduğu söylenebilir. Etanol ortamında kaydedilen

voltamogramlarda (Şekil 3) katodik taramada geri dönüş yönünde oksidasyon piki gözlenmiştir. Geri yöndeki oksidasyon pikinin etanolün oksidasyonu esnasında tam oksitlenme olmamasından kaynaklanan CO ara ürünün CO₂'e oksidasyonu sonucu meydana geldiği düşünülmektedir (Dursun ve ark., 2011; Cherevko ve ark., 2012; Pandey ve Lakshminarayanan, 2012). Geri yönlü taramadaki bu pikin büyük olması sentezlenen elektrokatalizörün CO ile daha az zehirlenmeye maruz kaldığını göstermektedir. Voltametik olarak karşılaştırıldığında CuO/G kompoziti hem anodik hem de katodik yönde elektrokatalizör davranışlarının iyileştirilmesinde Au ile CuO'e kıyasla katalitik özelliklerini geliştirmiş ve pozitif katkı sağlamıştır.

Etanol yakıt hücrelerinde düşük etanol konsantrasyonları için yüksek akım değeri elde edebilmek oldukça önemlidir. Bu amaçla etanol konsantrasyonuna karşı farklı elektrotlarda kaydedilen pik akım yoğunluğundaki değişim Şekil 4.a'da karşılaştırılmıştır. Aynı konsantrasyon değeri için en yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ile en yüksek akım yoğunluğu CuO/G elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 4. 0.5 M NaOH çözeltisinde farklı elektrotlar için a) etanol konsantrasyonu-pik akım yoğunluğu, b) tarama hızı-pik akım yoğunluğu ve c) pik akım yoğunluğu-zaman grafikleri

Ek olarak etanolün yüzeye geliş mekanizmasının tespit edilmesi amacıyla tarama hızının kareköküne karşılık farklı elektrotlar için oksidasyon pik akım yoğunluğu grafiği çizilmiştir (Şekil 4.b). Tarama hızının kareköküne bağlı olarak pik akımında gözlenen doğrusal değişim etanolün elektrokoksasyonunun difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini ifade eder (Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak belirlenmiştir). Elektrokatalizörün etanol ortamındaki stabilitesinin kontrolü amacıyla kronoamperometrik çalışma yapılmıştır. Her bir elektrodun etanol oksidasyonunda sergilediği maksimum pik potansiyel değerinde, akımın zamana göre değişimi incelenmiştir (Şekil 4.c).

Farklı elektrotlar için alınan kronoamperogramlar karşılaştırıldığında; 1200 s sürede en fazla akım yoğunluğu CuO/G kompozit elektrotta elde edilmiştir. Bu durum kompozit elektrodun etanol ortamında uzun süreli stabilitesinin daha iyi olduğunu ifade etmektedir.

SONUÇ

Özetle bu çalışmada Au elektrotta elektrokimyasal tek basamaklı depozisyon tekniği kullanılarak CuO/G kompozit filmleri başarıyla sentezlenmiş ve kompozit malzemenin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Yapısal analizde CuO ve grafenden kaynaklı C pikleri gözlenmiş; morfolojik olarak

ise grafenin kıvrımsı yapısına ek olarak CuO çiçekleri tespit edilmiştir. Sentezlenen CuO/G kompozit elektrot etanolün elektro-oksidasyon reaksiyonunda kullanılmış ve kompozit elektrot Au ve CuO elektrotlarla karşılaştırıldığında hem pik potansiyeli hem de pik akım yoğunluğu olarak daha üstün elektrokatalitik etki sergilemiştir. Bu durum CuO/G elektrodun geleceğin alternatif enerji kaynaklarında enerji depolama ve enerji dönüşüm uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılabileceğini ifade etmektedir.

KAYNAKLAR

- Awasthi R, Singh RN, 2013. Graphene-supported Pd–Ru nanoparticles with superior methanol electrooxidation activity. *Carbon*, 51: 282–289.
- Begum H, Ahmed MS, Jeon S, 2017. Highly efficient dual active palladium nanonetwork electrocatalyst for ethanol oxidation and hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9: 39303–39311.
- Cherevko S, Kulyk N, Chung CH, 2012. Utilization of surface active sites on gold in preparation of highly reactive interfaces for alcohols electrooxidation in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 69: 190–196.
- Dursun Z, Karabiberoglu SU, Gelmez B, Basaran A, 2011. Electrocatalytic oxidation of ethanol on various metal ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution. *Turk. J. Chem.*, 35: 349–359.
- Fan Y, Liu PF, Yang ZJ, 2015. CuO nanoparticles supported on carbon microspheres as electrode material for supercapacitors. *Ionics*, 21: 185–190.
- Gao P, Liu D, 2015. Petal-like CuO nanostructures prepared by a simple wet chemical method, and their application to non-enzymatic amperometric determination of hydrogen peroxide. *Microchim. Acta*, 182: 1231–1239.
- Garuthara R, Siripala W, 2006. Photoluminescence characterization of polycrystalline n-type Cu₂O films. *J. Lumin.*, 121: 173–178.
- Gusain R, Kumar P, Sharma OP, Jain SL, Khatri OP, 2016. Reduced graphene oxide-CuO nanocomposites for photocatalytic conversion of CO₂ into methanol under visible light irradiation. *Appl. Catal. B*, 181: 352–362.
- Hu Y, Zhang H, Wu P, Zhang H, Zhou B, Cai C, 2011. Bimetallic Pt–Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13: 4083–4094.
- Hu Z, Liu H, 2015. Three-dimensional CuO microflowers as anode materials for Li-ion batteries. *Ceram. Int.*, 41: 8257–8260.
- İçingür Y, Kireç L, 2011. Bir polimer elektrolit membran yakıt pilinde kullanılmak üzere gaz akış plakaları tasarımı ve denemesi, *Politeknik Dergisi*, 14: 31–37.
- Julkapli NM, Bagheri S, 2015. Graphene supported heterogeneous catalysts: an overview. *Int. J. Hydrogen Energy*, 40: 948–979.
- Kamarudin MZF, Kamarudin SK, Masdar MS, Daud WRW, 2013. Review: direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38: 9438–9453.
- Katoch A, Choi SW, Kim JH, Lee JH, Lee JS, Kim SS, 2015. Importance of the nanograin size on the H₂S-sensing properties of ZnO-CuO composite nanofibers. *Sens. Actuators B*, 214: 111–116.
- Koçak S, Dursun Z, Ertaş FN, 2011. Electrocatalytic oxidation of methanol at Pd and Pt ad-layer modified Au(111) electrodes in alkaline solution. *Turk. J. Chem.*, 35: 711–722.
- Koper MTM, 2011. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis. *Nanoscale*, 3: 2054–2073.
- Li G, Jianga L, Jianga Q, Wang S, Sun G, 2011. Preparation and characterization of PdxAg_y/C electrocatalysts for ethanol electrooxidation reaction in alkaline media. *Electrochim. Acta*, 56: 7703–7711.
- Li Y, Zhong Y, Zhang Y, Weng W, Li S, 2015. Carbon quantum dots/octahedral Cu₂O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor. *Sens. Actuators B*, 206: 735–743.
- Liu X, Cui S, Sun Z, Du P, 2015. Copper oxide nanomaterials synthesized from simple copper salts as active catalysts for electrocatalytic water oxidation. *Electrochim. Acta*, 160: 202–208.
- Luo D, Li Y, Liu J, Feng H, Qian D, Peng S, Jiang J, Liu Y, 2013. One-step solution-phase synthesis of a novel RGO-Cu₂O-TiO₂ ternary nanocomposite with excellent cycling stability for supercapacitors. *J. Alloys Compd.*, 581: 303–307.
- Ma Y, Li H, Wang R, Wang H, Lv W, Ji S, 2015. Ultrathin willow-like CuO nanoflakes as an efficient catalyst for electro-oxidation of hydrazine. *J. Power Sources*, 289: 22–25.
- Nagaraju DH, Devaraj S, Balaya P, 2014. Palladium nanoparticles anchored on graphene nanosheets: methanol, ethanol oxidation reactions and their kinetic studies. *Mater. Res., Bull.* 60: 150–157.

- ÖztürkDoğan H, Öznülür T, Demir Ü, 2018. Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation. *Appl. Catal. B Environ.*, 235: 56-65.
- ÖztürkDoğan H, Urhan BK, Öznülür T, Demir Ü, 2019a. One-pot electrochemical synthesis of lead oxide-electrochemically reduced graphene oxide nanostructures and their electrocatalytic applications. *IEEE Sensors Journal*, 19: 4781-4788.
- ÖztürkDoğan H, Eryiğit M, Temur E, Özer TÖ, 2019b. Electrochemical fabrication of Prussian blue nanocube-decorated electroreduced graphene oxide for amperometric sensing of NADH. *Electroanalysis*, 31: 905–912.
- Pan L, Tang J, Wang F, 2013. Facile synthesis of nanoscaled α -Fe₂O₃, CuO and CuO/Fe₂O₃ hybrid oxides and their electrocatalytic and photocatalytic properties. *Cent. Eur. J. Chem.*, 11: 763–773.
- Pandey RK, Lakshminarayanan V, 2012. Ethanol electrocatalysis on gold and conducting polymer nanocomposites: a study of the kinetic parameters. *Appl. Catal. B Environ.*, 125: 271–281.
- Park H, Han TH, 2014. Facile hybridization of graphene oxide and Cu₂O for high-performance electrochemical supercapacitors. *Macromol. Res.*, 22: 809–812.
- Rao L, Jiang YX, Zhang BW, You LX, Li ZH, Sun SG, 2014. Electrocatalytic oxidation of ethanol, *Prog. Chem.*, 26: 727–736.
- Sharma JK, Akhtar MS, Ameen S, Srivastava P, Singh G, 2015. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. *J. Alloys Compd.*, 632: 321–325.
- Soundaram N, Chandramohan R, Valanarasu S, Thomas R, Kathalingam A, 2015. Studies on SILAR deposited Cu₂O and ZnO films for solar cell applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 26: 5030–5036.
- Urhan BK, Demir Ü, 2019. Electrochemical fabrication of Ni or Ni(OH)₂@Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 302: 109-118.
- Wang C, Liu J, Huang X, Wang H, Zheng Y, Lin L, Wang S, Chen S, Jin Y, 2014. Cupric oxide nanowires assembled by nanoparticles in situ with enhancing electrocatalytic oxidation of ascorbic acid. *Appl. Surf. Sci.*, 292: 291–296.
- Wang J, Zhao F, Cao J, Liu Y, Wang B, 2015. Enhanced electrochemical performance of Cu₂O-modified Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion batteries. *Ionics*, 21: 2155–2160.
- Wang L, Li Q, Zhan T, Xu Q, 2014. A review of Pd-based electrocatalyst for the ethanol oxidation reaction in alkaline medium. *Adv. Mater. Res. Energy Dev.*, 860–863: 826–830.
- Yang YJ, Li W, Chen X, 2012. Highly enhanced electrocatalytic oxidation of glucose on Cu(OH)₂/CuO nanotube arrays modified copper electrode. *J. Solid State Electrochem.*, 16: 2877–2881.
- Yılmaz A, Şevik S, 2017. Sodyum borhidrür (NaBH₄) destekli bir hidrojen/hava PEM yakıt hücresi ile elektrik üretiminin deneysel analizi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 7:216-227.
- Yue GH, Zhang Y, Zhang XQ, Wang CG, Zhao YC, Peng DL, 2015. Synthesis of Cu₂O mesocrystal and its application in photocatalysis. *Appl. Phys. A*, 118: 763–767.
- Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, Li Y, 2006. Nearly monodisperse Cu₂O and CuO nanospheres: Preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem. Mater.*, 18: 867–871.
- Zhang J, Ma J, Zhang S, Wang W, Chen Z, 2015. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sens. Actuators B*, 211: 385–391.
- Zhang X, Hu Y, Zhu D, Xie A, Shen Y, 2016. A novel porous CuO nanorod/rGO composite as a high stability anode material for lithium-ion batteries. *Ceram. Int.*, 42: 1833–1839.
- Zhao X, Wang P, Yan Z, Ren N, 2015. Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays. *Opt. Mater.*, 42: 544–547.
- Zhao Y, Song X, Yin Z, Song Q, 2013. One-step self-assembled synthesis of CuO with tunable hierarchical structures and their electrocatalytic properties for nitrite oxidation in aqueous media. *J. Colloid Interface Sci.*, 396: 29–38.
- Zhou WJ, Li, WZ, Song, SQ, 2004. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources*, 131: 217-218.