



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<http://dergipark.gov.tr/yyufbed>



Araştırma makalesi / Research article

CNT Destekli Pd, Sn, Ir Tekmetalli Katalizörlerinin Metanol, Etanol, Etilen Glikol Elektrooksitleme Aktivitesinin Araştırılması

Ali CAVAK¹, Aykut ÇAĞLAR¹, Adnan ALDEMİR¹, Hilal KIVRAK^{*1},

¹ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisi Bölümü, 65090 Van, Türkiye

*hilalkivrak@yyu.edu.tr

Makale Bilgileri

Geliş: 10.05.2019

Kabul: 10.07.2019

Online Yayınlanma Ağustos 2019

Anahtar Kelimeler

CNT,
Elektrooksidasyon,
NaBH₄ indirgeme yöntemi,
Pd, Sn ve Ir katalizörleri

Öz: Son zamanlarda nüfusun artması ve beraberinde sanayinin gelişmesinden dolayı enerji ihtiyacı artmaktadır. Dünyadaki enerji ihtiyacını karşılamak için bilim insanları yeni enerji kaynakları arayışı içine yönelmiştir. Yakıt pilleri temiz, verimli ve gelecek için umut verici enerji kaynaklarıdır. Yakıt pillerinin verimi diğer konvansiyonel enerji sistemlerine göre yüksektir. Yapılan bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (CNT) destekli Pd, Sn ve Ir katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu katalizörler X ışını Difraktometresi (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemi ile karakterizasyonu yapılmıştır. Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin etanol (C₂H₅OH), metanol (CH₃OH) ve etilen glikol (C₂H₆O₂) elektrooksitlemesi için döngüsel voltmetre (CV), kronoamperometre (CA), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri yapılmıştır.

Investigation of Methanol, Ethanol, Ethylene Glycol Electrooxidation Activity of CNT Supported Pd, Sn, Ir Catalysts

Article Info

Received: 10.05.2019

Accepted: 10.07.2019

Online Published August 2019

Keywords

Electrooxidation,
NaBH₄ reduction method,
Pd, Sn and Ir catalysts,
CNT

Abstract: Recently, the energy need has been increased due to the increase in population and the development of industry. In order to meet the energy needs of the world, scientists have led the search for new sources of energy. Fuel cells are clean, efficient and promising sources of energy for the future. The efficiency of fuel cells is higher compared to other conventional energy systems. In this study, multi-walled carbon nanotube (CNT) supported Pd, Sn, and Ir catalysts were prepared by NaBH₄ reduction method. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) method. Pd/CNT, Sn/CNT, and Ir/CNT catalysts were measured via cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for ethanol (C₂H₅OH), methanol (CH₃OH), and ethylene glycol (C₂H₆O₂) electrooxidation.

1. Giriş

Enerji, tarih boyunca insanlık için en önemli ve kalıcı ihtiyaçlardan biridir. Dünyanın enerji ihtiyacını petrol, kömür ve doğal gaz gibi kaynaklardan sağlamaktadır. Ancak, son zamanlarda artan nüfus ve büyüyen sanayiden dolayı enerji ihtiyacı artmaktadır (Çağlar & Kivrak, 2019). Bu yüzden, yakıt pilleri temiz, verimli ve gelecek için umut verici enerji kaynaklarıdır (Ulas, Çağlar, Şahin, & Kivrak, 2018). Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik

enerjisine dönüştürmektedir (Ulas, Çağlar, & Kivrak, 2019). Yakıt pillerinin verimi diğer konvansiyonel enerji sistemlerinden yüksektir (Demir Kivrak, 2019). Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, konvansiyonel enerji kaynaklarına göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak su ve ısı oluşmaktadır (Baronia, Goel, Kataria, Basu, & Singhal, 2019; Çağlar, Aldemir, & Kivrak, 2018). Yakıt pillerinde atmosferi kirleten CO₂ miktarı yenilenemeyen enerji kaynaklarına göre kat kat daha düşüktür. Yakıt pillerinin avantajları olduğu gibi birçok dezavantajı bulunmaktadır. Konvansiyonel sistemlere göre daha pahalı sistemlerdir. Doğrudan sıvı yakıt pilleri yakıt reformu veya ultra saf bir gaz tankı gerektirmediklerinden dolayı avantajlı cihazlardır. Doğrudan alkol yakıt pillerinde (DAYP) CH₃OH (Sahin & Kivrak, 2013), C₂H₅OH (H. Kivrak, Kuliyeve, Tempel, Schneider, & Uner, 2011), C₂H₆O₂ (Ulas, Çağlar, Kivrak, & Kivrak, 2018) ve gliserol (Couto & Linares, 2015) gibi sıvı yakıtlar doğrudan kullanılmaktadır. Tek hücreli DAYP anot, katot ve membrandan oluşur. Anot bölümüne beslenen alkol, anot katalizörü üzerinde dehidrojenleştirilir. Dehidrojenasyonun sonucunda protonlar su oluşturmak üzere elektronlarla reaksiyona girmesi için membrandan katoda iletilir. Elektron akışı sonucunda elektrik üretilir (Kamarudin, Kamarudin, Masdar, & Daud, 2013). Yakıt pillerinin gelişimi için, kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıt pilinin dışında veya içinde işlevi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi gibi şekillerde sınıflandırılabilir (Çağlar & Kivrak, 2019). Bu sınıflandırmaya göre yakıt pilleri 6 çeşidi bulunmaktadır. Bunlar;

1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
2. Doğrudan CH₃OH Yakıt Pili (DMYP)
3. Alkali Yakıt Pili (AYP)
4. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
5. Erimis Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

Çizelge 1: DAYP'leri için anot ve katot reaksiyonları

Yakıt Tipi		Reaksiyon	Referans
CH ₃ OH	Anot	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	(Antolini & Gonzalez, 2010; H. D. Kivrak, 2015; Shrivastava & Harris, 2017)
	Katot	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	
	Toplam	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	
C ₂ H ₅ OH	Anot	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	(Abdullah, Kamarudin, Hasran, Masdar, & Daud, 2015; Chandra, Lal, Janardhanan, Sahu, & Deepa, 2018; Galdes ve ark., 2013; Zakaria, Kamarudin, & Timmiati, 2016) (Yang, Jin, Liu, Kerns, & He, 2018)
	Katot	$12\text{H}^+ + 12\text{e}^- + 3\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	
	Toplam	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	
C ₂ H ₆ O ₂	Anot	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	(de Souza, Neto, & Christina, 2017; Pan, Huang, & An, 2018; Serov & Kwak, 2010)
	Katot	$10\text{H}^+ + 10\text{e}^- + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}$	
	Toplam	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	

Araştırmacılar, CH₃OH (H. D. Kivrak, 2015), C₂H₅OH (Abdullah ve ark., 2015) ve C₂H₆O₂ (Pan ve ark., 2018) elektrokisitlenme aktivitesi üzerinde katalizörün yapısını, katalizör hazırlama yöntemi, metal molar oran ve destek maddesinin katalizör üzerindeki etkisini araştırmışlardır (Almeida ve ark., 2019; Çağlar & Kivrak, 2019; Yang ve ark., 2018). Yapılan literatür çalışmalarında çeşitli katalizörler kullanılarak alkol elektrokisitlenmesi, sentez yöntemi ve spesifik aktivite (mA/cm²) (Çizelge 2)'de derlenmiştir.

Bu çalışmada, Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgenme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu katalizörler XRD, SEM ve ICP-MS karakterizasyon yöntemi ile belirlendi. Ayrıca, bu katalizörler C₂H₅OH, CH₃OH ve etilen glikol elektrokisitlenme aktivite için CV, CA ve EIS

teknikleri ile ölçülmüştür. Bu monometalik katalizörlerin farklı alkol elektrooksidasyonunda anot katalizörü olarak aktiviteleri incelenip karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2: Literatürde belirtilen alkol elektro-oksidadyonu için maximum pik noktası

Yakıt Pili	Katalizör	Hazırlama Yöntemi	Spesifik Activite (mA/cm ²)	Referans
C ₂ H ₅ OH	Pd/rGO	Hummer's Yöntemi	2.68	(Karuppasamy, Anandan, Chen, & Wu, 2017)
C ₂ H ₅ OH	Pd1Ag1/rGO	Hummer's Yöntemi	5.05	(Karuppasamy ve ark., 2017)
C ₂ H ₅ OH	Pd/BDD	İki Basamaklı Elektrokimyasal Yükleme Yöntemi	6.52	(Mavrokefalos, Hasan, Rohan, & Foord, 2018)
C ₂ H ₅ OH	Au _{0,45} Pd _{0,55}	NaBH ₄ İndirgeme Yöntemi	1,11	(Yang ve ark., 2018)
C ₂ H ₅ OH	Pt/CNT, Bi/CNT, Ru/CNT	NaBH ₄ İndirgeme Yöntemi	3.66	(Çağlar ve ark., 2018)
C ₂ H ₆ O ₂	Pt-Co/C	Hummer's Yöntemi	21.44	(Baronia ve ark., 2019)
C ₂ H ₆ O ₂	Pt/CNT, Bi/CNT, Ru/CNT	NaBH ₄ İndirgeme Yöntemi	14.93	(Çağlar ve ark., 2018)
CH ₃ OH	Pt/CNT, Bi/CNT, Ru/CNT	NaBH ₄ İndirgeme Yöntemi	2.63	(Çağlar ve ark., 2018)
CH ₃ OH	Pd/C	NaBH ₄ İndirgeme Yöntemi	2.76	(Sheng ve ark., 2018)

2. Materyal ve Yöntem

Potasyum paladyum(II) klorür (K₂PdCl₄, 98%), Kalay(II) klorür (SnCl₂, ≥99.99%), İridyum(III) klorür (IrCl₃, 99.8%), Sodyum borhidrür (NaBH₄, 99%), karbon nanotüp (CNT>98% carbon basis), etanol (C₂H₅OH, 99.8%), etilen glikol (C₂H₆O₂, 99.8%) ve metanol (CH₃OH, 99.7%) gerekli malzemeler Sigma-Aldrich'ten satın alındığı gibi kullanıldı.

2.1. Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin sentezi

Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlandı. Pd, Sn ve Ir yüklemesi, ağırlıkça %10 olarak belirlendi. Hesaplanan miktarda Pd, Sn ve Ir metal tuzları alınarak saf su içerisinde çözünmesi sağlandıktan sonra 0.1 g CNT ilave edildi. Elde edilen karışım hem normal karıştırıcı hem de ultrasonik su banyosunda 90 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra, çözelti içerisindeki metal tuzlarını uzaklaştırmak için hesaplanan NaBH₄ ilave edilerek var olan çözelti 1 saat boyunca karıştırıldı. Son olarak, çözelti süzülüp yıkandı ve 90 °C de vakumlu fırında kurutuldu. Bu çalışma da kullanılan tüm katalizörler aynı koşullar altında sentezlendi.

2.2. Karakterizasyon teknikleri

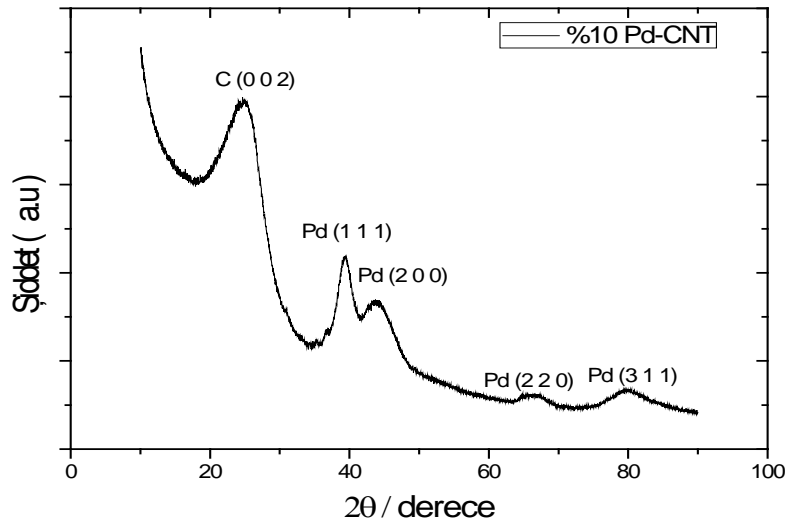
Pd/CNT katalizörü XRD ve SEM analizi ile karakterize edildi. SEM, katalizörün yüzeyini taramak için zeiss sigma 300 kullanılarak analiz edildi. Pd/CNT katalizörünün kristallliği, Cu-Kα (λ=1.5405Å) kullanılarak PANalytical Empyrean cihazı ile 2θ= 20-90° de XRD ile araştırıldı. Ayrıca, Pd/CNT ve Sn/CNT katalizörlerinin kütle oranlarını kontrol etmek için ICP-MS (Agilent 7800) analizi yapılmıştır.

2.3. Elektrokimyasal ölçümler

Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin elektrokimyasal ölçümleri, üç elektrotlu bir sistemde CHI 660 E elektrokimyasal potansiyostat ile yapıldı. Tüm elektrokimyasal ölçümler hücre içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörler çalışma elektrot (camsı karbon), karşıt elektrot (Pt tel) ve referans elektrot (Ag/AgCl) kullanılmıştır. CH₃OH, C₂H₆O₂ ve C₂H₅OH oksidasyonu için Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin performansları CV, CA ve EIS yöntemleri ile araştırılmıştır. CV ölçümleri -1.1 ve 0.4 potansiyel aralığında, tarama hızı 50 mV' da gerçekleştirilmiştir. CA ölçümlerinde; -0.5, -0.4 ve -0.3 V' da 1000 saniyede akım eğrileri gözlenmiştir. EIS ölçümlerinde diğer ölçümlerde olduğu gibi aynı koşullar altında -1.0, -0.8, -0.6, -0.4, -0.2, 0.0, 0.2 ve 0.4 V aralıklarında ölçümleri yapılmıştır.

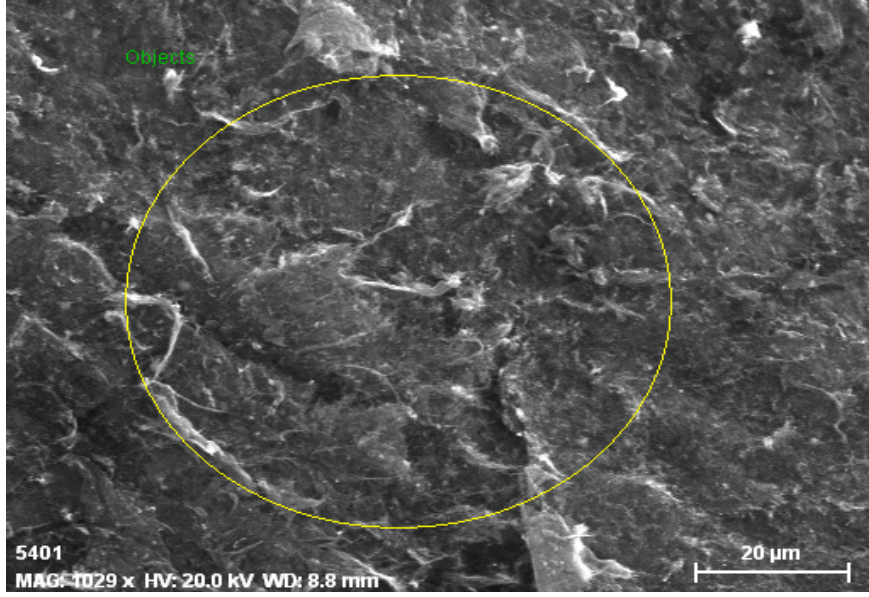
3. Bulgular

Pd/CNT katalizörün XRD deseni Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1'de görüldüğü gibi, Pd/CNT katalizörü bir Pd yüz merkezli kübik (fcc) yapısı göstermiştir. Bu katalizörün, altıgen yapılı (0 0 2) karbon düzlemine ilişkin yaklaşık 25 °C geniş bir tepe noktasına desen gözlemlenmiştir. Pd katalizörü için, yaklaşık 40°, 47°, 68° ve 82°daki tepeler sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1)'e atfedilmiştir (JCPDS 46-1043).



Şekil 1. Pd/CNT katalizörün XRD deseni.

Hazırlanan % 10 Pd/CNT katalizörünün SEM görüntüleri, Şekil 2'de sunulmuştur. Şekil'de CNT yapıları görülmektedir. Ancak, Pd nanopartikülleri, SEM'in tespit limitlerinden dolayı gözlemlenmemiştir.



Şekil 2. % 10 Pd/CNT katalizörün SEM görüntüsü.

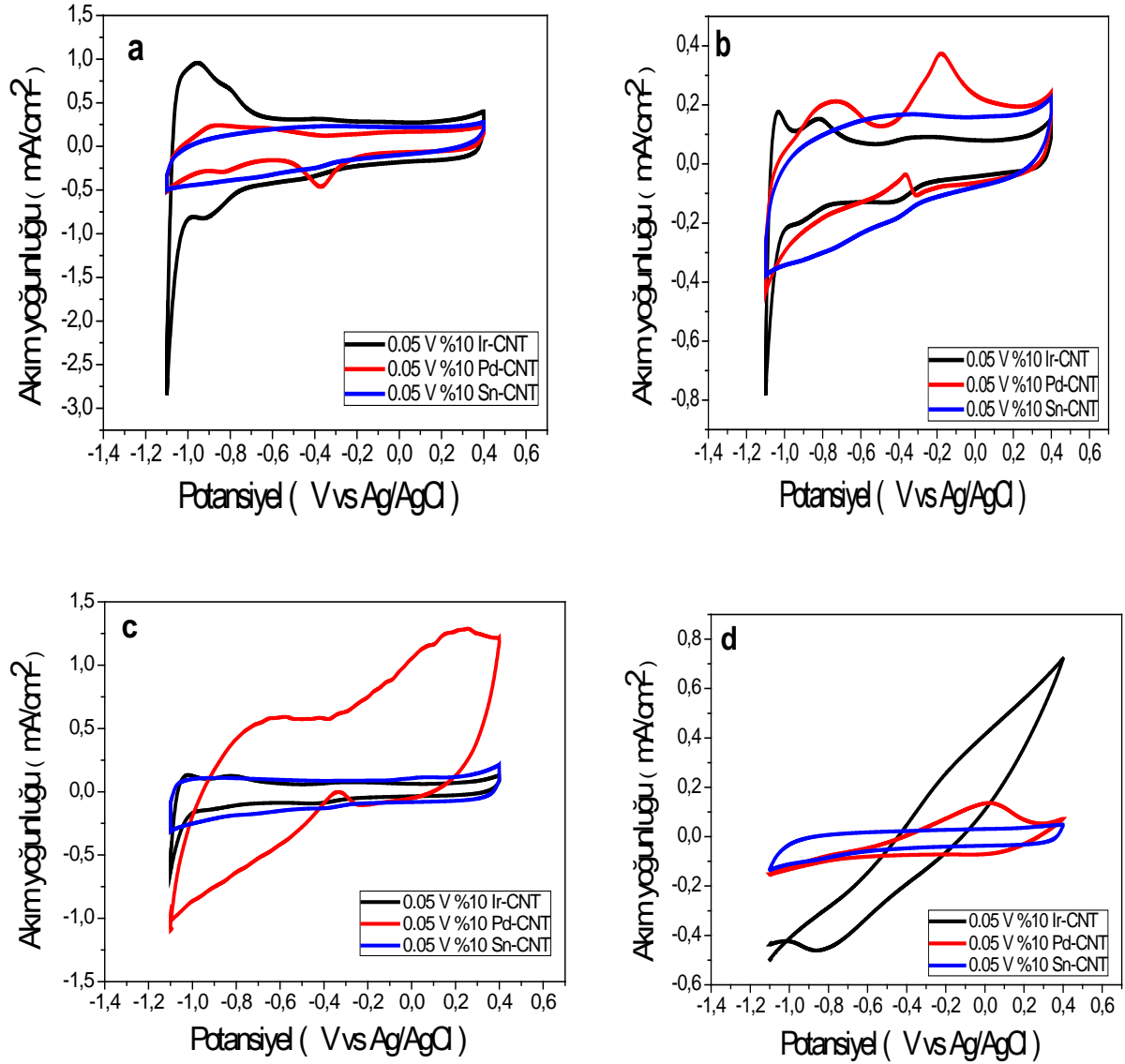
Pd/CNT ve Sn/CNT katalizörlerinin molar atomik oranı, ICP-MS ile hesaplandı. ICP-MS sonucundan, % 10 Pd/CNT ve % 10 Sn/CNT katalizörlerinin molar atomik oranı, sırasıyla, 8.1 ve 3.3 olarak bulundu. Böylece %10 Pd/CNT katalizörünün atomik metal oranına yakın sentezlendiğini söyleyebiliriz.

Pd /CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin elektrokimyasal ölçümleri, 25 °C'de 1.0 M KOH çözeltisinde CV ile değerlendirildi. CV ölçümleri 50 mV s⁻¹ tarama hızıyla -1.1 V ~ 0.4 V potansiyel aralıklarında alınmıştır. Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin CV eğrileri sunulmuştur (Şekil 3a). Bu katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon noktası, -1.1 ~ -0.8 V'de gözlemlendi.

Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörleri üzerinde CH₃OH elektrooksidasyon reaksiyonun elektrokatalitik aktiviteleri 1.0 M KOH + 1.0 M CH₃OH çözeltisinde CV ölçümleri incelenmiştir (Şekil 3b). Şekil 3b'de görüldüğü gibi CH₃OH elektrooksidasyonun da Pd/CNT katalizörün ileri pikin taraması -0,3 V civarında başladığı, oksidasyon pikin -0,17 V görünmüştür.

Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörleri 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₆O₂ çözeltisinde 50 mV s⁻¹ tarama hızıyla CV yöntemi ile aktiviteleri test edilmiştir (Şekil 3c). Şekil 3c'de görüldüğü gibi Pd/CNT katalizörün ileri pikin taraması -0.4 V civarında başladığı, oksidasyon piki 0.24 V görünmüştür. İleri tepe piki, katalizörlerin yüzeyinde meydana gelen C₂H₆O₂ oksidasyonuna karşılık gelir. Ayrıca, geri taramadaki pik ileri taramada ortaya çıkan atık karbon türlerinin uzaklaştırılması ile ilgilidir.

Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin C₂H₅OH elektrooksidasyon aktiviteleri, 25 °C'de 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₅OH çözeltisi içerisinde CV ile incelenmiştir ve bu sonuçlar, Şekil 3d'de gösterilmiştir. Şekil 3d'de görüldüğü gibi CH₃OH elektrooksidasyonun da Pd/CNT katalizörün ileri pikin taraması -0.53 V civarında başladığı, oksidasyon piki 0.02 V görünmüştür. Pd/CNT katalizörü için C₂H₅OH, C₂H₆O₂ ve CH₃OH elektrokatalitik aktiviteleri, spesifik aktivitesi, kütle aktivitesi ve pik potansiyeli (E_p) Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3'te gösterildiği gibi, Pd/CNT' katalizörünün C₂H₆O₂ elektrooksidasyonu için spesifik aktivitesi C₂H₅OH ve CH₃OH elektrooksidasyonu göre, sırasıyla yaklaşık 10 ve 3.6 kat daha iyiydi.



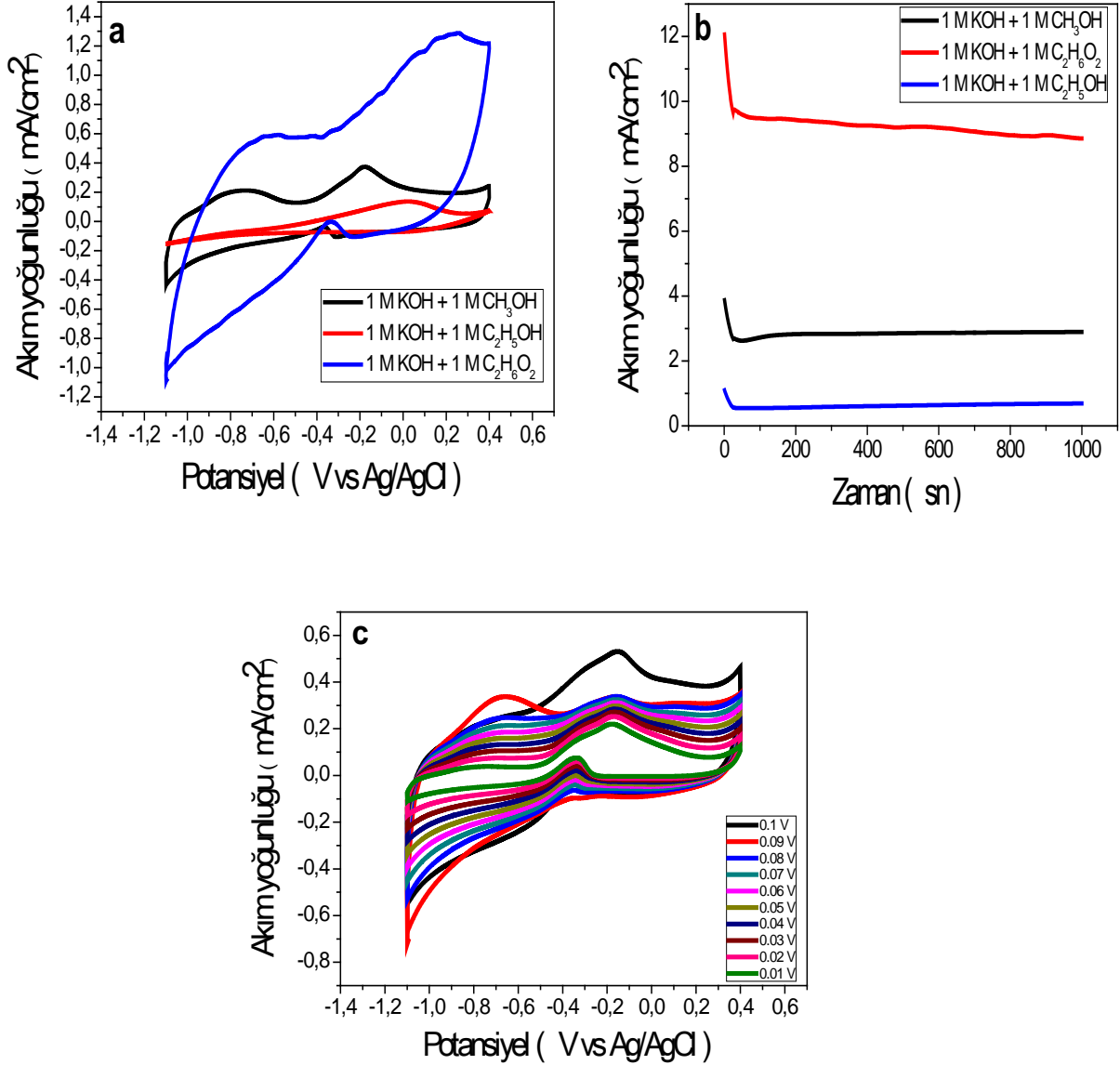
Şekil 3. Pd/CNT, Ir/CNT ve Sn/CNT katalizörlerinin (a) 1.0 M KOH, (b) 1.0 M KOH + 1.0 M CH₃OH, (c) 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₆O₂ ve (d) 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₅OH 50 mV/s tarama hızındaki CV ölçümleri.

Çizelge 3. Alkol elektro-oksidasyonda ileri yönde pikin zirve noktası baz alındığında spesifik aktivite, kütle aktivitesi ve Pd/CNT katalizörü için pik potansiyeli

Katalizörler	Alkoller	Spesifik Aktivite	Kütle Aktivite	E _{başlangıç} (Ag/AgCl)	E _{tepe} (Ag/AgCl)
% 10 Pd	CH ₃ OH	0,3742	32,3	-0,45	-0,17
	C ₂ H ₆ O ₂	1,363	117,7	-0,4	0,24
	C ₂ H ₅ OH	0,1367	11,8	-0,53	0,02

Pd/CNT katalizörünün kararlılığını araştırılması için 1.0 M KOH + 1.0 M CH₃OH, 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₆O₂ ve 1.0 M KOH + 1.0 M C₂H₅OH çözeltilerinde CV ve CA ölçümleri Şekil 4(a-c) verilmiştir. Şekil 4a'da görüldüğü gibi, Pd/CNT katalizörü alkol elektrooksidasyonunda en iyi aktiviteyi

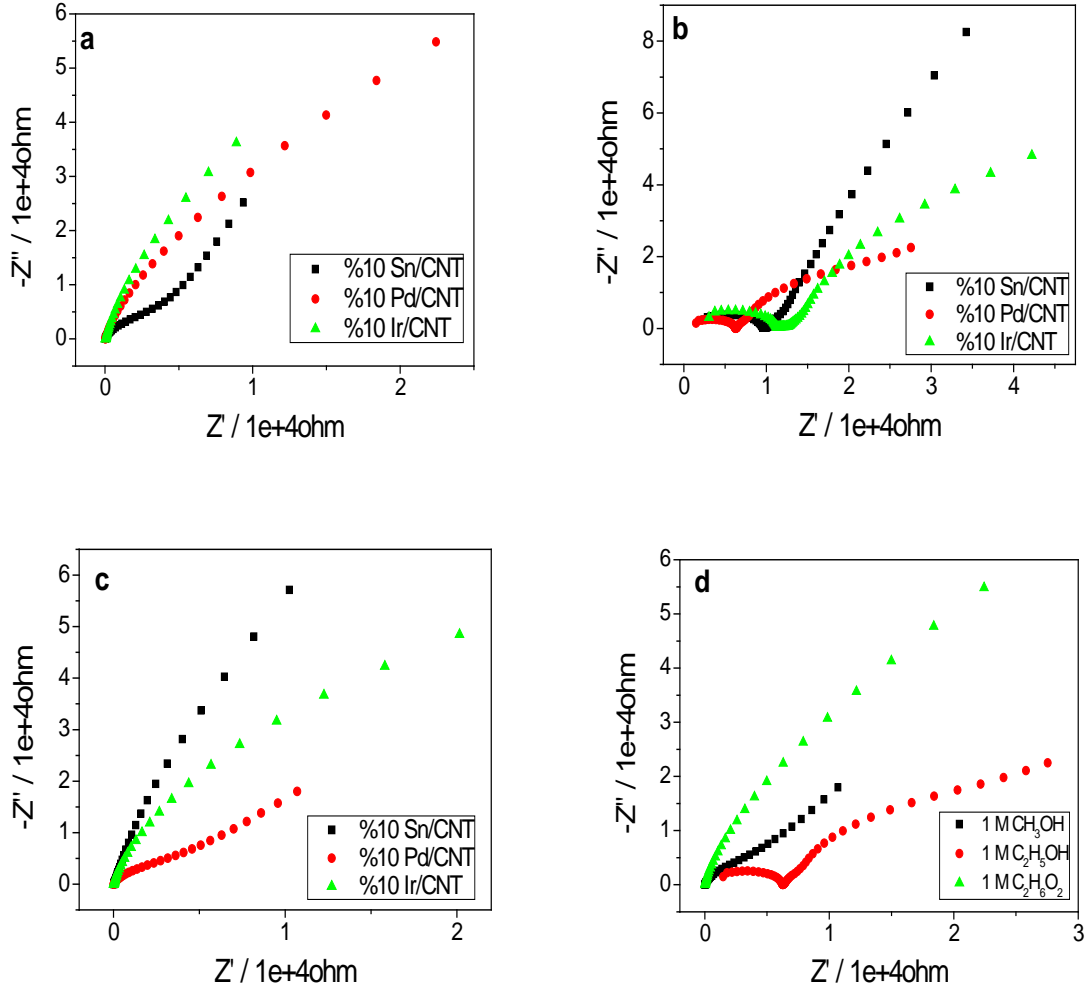
$C_2H_6O_2$ 'da elde edilmiştir. Şekil 4b'de görüldüğü gibi, Pd/CNT katalizörünün $C_2H_6O_2$ elektrokisitasyonunda 1000 sn sonra diğer iki alkolle kıyaslandığında, daha yüksek bir başlangıç akımı, daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye ve CO 'e karşı daha yüksek bir dirence sahip olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4c'de Pd/CNT katalizörünün $C_2H_6O_2$ elektrokisitasyonunun farklı tarama hızlarında CV ölçümleri alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça Pd/CNT katalizörünün aktivitesi artmıştır.



Şekil 4. Pd/CNT katalizörün alkol elektrokisitasyonlarının (a) 50 mV/sn tarama hızında CV (b) -0,5 V ve 1000 sn'de CA eğrileri (c) Pd/CNT katalizörünün $C_2H_6O_2$ elektrokisitasyonunda 0.01-0.1 V tarama hızlarındaki CV ölçümleri.

EIS sonuçlarından elde edilen Nyquist grafikleri, Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin C_2H_5OH , $C_2H_6O_2$ ve CH_3OH elektrokisitasyonu yoluyla elektrokatalitik aktivitesini belirlemek için kullanılmıştır. Nyquist parsellerinin görüntüsünün genellikle yarım daire olduğu ve bu yarım daire kenarlarının çapının, elektrokatalizörün elektrokatalitik aktivitesi ile ilgili yük transfer direncine (R_{ct}) eşit olduğu bilinmektedir (Xu ve ark., 2017). Alkol elektro-oksitasyonları için Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin Nyquist eğrileri, Şekil 5(a-d)'de gösterilmiştir. Şekil 5 (a) $C_2H_6O_2$, (b) C_2H_5OH ve (c) CH_3OH elektro-oksitasyonunda Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin 0.0 V'da EIS direnci

incelenmiştir. Sonuç olarak, Pd/CNT katalizörün 0.0 V'da en yüksek direncin C₂H₅OH elektrooksidasyon ölçümlerinde elde edilmiştir.



Şekil 5. Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerin Nyquist eğrileri (a) 0.0 V'da C₂H₆O₂ (b) 0.0 V'da C₂H₅OH (c) 0.0 V'da CH₃OH ve (d) Pd/CNT katalizörlerin 0 V'de C₂H₆O₂, C₂H₅OH ve CH₃OH ölçümü.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan yakıt pillerine yakıt olarak kullanılan alkollerin elektrokisitlenmesinde en iyi aktiviteyi sergileyen katalizör sistemleri üzerinde çalışıldı. Günümüzde enerji ve yenilenebilir enerji kaynakları oldukça önemlidir. Özellikle elektrik enerjisi insanların vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Bu yüzden bilim insanları yoğun bir biçimde yeni enerji kaynaklarını araştırmaktadırlar. Doğrudan beslemeli yakıt pilleri kolay taşınabilirlik ve yakıt ikmali, yüksek enerji dönüşümü gibi avantajları yüzünden en çok çalışılan konular arasında yer almaktadır. Doğrudan alkol yakıt pilleri cazip alternatif güç kaynaklarından biridir çünkü hem yüksek enerji yoğunluğu hem de yüksek güce sahiptirler. Anot katalizörü olarak kullanılan katalizörün CO ara ürününün yüzeyde oluşumu ile zehirlenmesi sonucunda katalizör zehirlenmektedir. Bu durum, yakıt pilinin güç yoğunluğunun ve uzun vadedeki kararlılığının azalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, anot katalizörünün elektro katalitik özelliklerinin ayarlanması sayesinde CO oluşumu reaksiyonu gerçekleşmez buna bağlı olarak yakıt pilinin güç yoğunluğunu ve uzun vadedeki kararlılığını artırılabilir. Bu çalışmada, Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörleri alkol elektrokisitlenme aktiviteleri için NaBH₄ indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu katalizörler XRD, SEM ve ICP-MS analizleri ile karakterize edildi. XRD sonuçlarında Pd/CNT

katalizörün bir Pd fcc yapısı gösterdiği gözlemlenmiştir. ICP-MS analizinde % 10 Pd/CNT katalizörün molar atomik oranı % 8.1 olarak elde edildi. Pd/CNT, Sn/CNT ve Ir/CNT katalizörlerinin C₂H₅OH, CH₃OH ve C₂H₆O₂ elektrokisitasyon sonuçlarında Pd/CNT en iyi aktiviteyi sergilemiştir. Pd/CNT alkol elektrokisitasyonunda en iyi aktiviteyi C₂H₆O₂'da göstermiştir. CA ölçümler CV sonuçları ile eşdeğer olarak Pd/CNT katalizörü C₂H₆O₂'da en iyi aktivite ve kararlılığı göstermiştir.

Teşekkür

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne, FBA-2016-5214 kodlu ve FYL-2016-5224 kodlu projeler ile yayınımıza destek sağladığı için teşekkür ederiz.

Kaynakça

- Abdullah, S., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., Masdar, M., & Daud, W. R. W. (2015). Development of a conceptual design model of a direct ethanol fuel cell (DEFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), 11943-11948.
- Almeida, G. R., López-Suárez, F. E., Silva, L. S., Pereira, G. F., Bueno-López, A., Eguiluz, K. I., & Salazar-Banda, G. R. (2019). Methanol Electro-Oxidation on Carbon-Supported PtRu Nanowires. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(2), 795-802.
- Antolini, E., & Gonzalez, E. (2010). The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: a comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. *Electrochimica Acta*, 56(1), 1-14.
- Baronia, R., Goel, J., Kataria, V., Basu, S., & Singhal, S. K. (2019). Electro-oxidation of ethylene glycol on PtCo metal synergy for direct ethylene glycol fuel cells: Reduced graphene oxide imparting a notable surface of action. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Caglar, A., & Kivrak, H. (2019). Highly active carbon nanotube supported PdAu alloy catalysts for ethanol electrooxidation in alkaline environment. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.118
- Chandra, S., Lal, S., Janardhanan, V. M., Sahu, K. C., & Deepa, M. (2018). Ethanol based fuel cell on paper support. *Journal of Power Sources*, 396, 725-733.
- Couto, R. N., & Linares, J. J. (2015). KOH-doped polybenzimidazole for alkaline direct glycerol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 486, 239-247. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.031
- Çağlar, A., Aldemir, A., & Kivrak, H. (2018). Alcohol electrooxidation study on carbon nanotube supported monometallic, Pt, Bi, and Ru catalysts. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 26(12), 863-870.
- de Souza, L. L., Neto, A. O., & Christina, A. d. O. (2017). Direct Oxidation of Ethylene Glycol on PtSn/C for Application in Alkaline Fuel Cell. *Int J Electrochem Sci*, 12, 11855-11874.
- Demir Kivrak, H. (2019) Yakıt Pili Katalizörleri (1. Baskı), ISBN • 978-605-7852-24-3, Gece Yayıncılık, 1-162.
- Geraldes, A. N., Da Silva, D. F., Pino, E. S., Da Silva, J. C. M., De Souza, R. F. B., Hammer, P., . . . Dos Santos, M. C. (2013). Ethanol electro-oxidation in an alkaline medium using Pd/C, Au/C and PdAu/C electrocatalysts prepared by electron beam irradiation. *Electrochimica Acta*, 111, 455-465.
- Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M. S., & Daud, W. R. W. (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438-9453. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.059
- Karuppasamy, L., Anandan, S., Chen, C.-Y., & Wu, J. J. (2017). Sonochemical Synthesis of PdAg/RGO Nanocomposite as an Efficient Electrocatalyst for Both Ethanol Oxidation and Oxygen Reduction Reaction with High CO Tolerance. *Electrocatalysis*, 8(5), 430-441. doi:10.1007/s12678-017-0391-9
- Kivrak, H., Kuliyeve, S., Tempel, H., Schneider, J., & Uner, D. (2011). Carbon nanotube structures as support for ethanol electro-oxidation catalysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1).

- Kivrak, H. D. (2015). The effect of temperature and concentration for methanol electrooxidation on Pt-Ru catalyst synthesized by microwave assisted route. *Turkish Journal of Chemistry*, 39(3), 563-575.
- Mavrokefalos, C. K., Hasan, M., Rohan, J. F., & Foord, J. S. (2018). Enhanced Mass Activity and Stability of Bimetallic Pd-Ni Nanoparticles on Boron-Doped Diamond for Direct Ethanol Fuel Cell Applications. *ChemElectroChem*, 5(3), 455-463.
- Pan, Z., Huang, B., & An, L. (2018). Performance of a hybrid direct ethylene glycol fuel cell. *International Journal of Energy Research*.
- Sahin, O., & Kivrak, H. (2013). A comparative study of electrochemical methods on Pt-Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 901-909. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.10.066>
- Serov, A., & Kwak, C. (2010). Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1-2), 1-12.
- Sheng, G., Chen, J., Ye, H., Hu, Z., Fu, X.-Z., Sun, R., . . . Wong, C.-P. (2018). Hollow PdCo alloy nanospheres with mesoporous shells as high-performance catalysts for methanol oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 522, 264-271. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.039>
- Shrivastava, N., & Harris, T. (2017). Direct Methanol Fuel Cells.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, A., & Kivrak, H. (2018). Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media. *Chemical Papers*. doi:10.1007/s11696-018-0601-9
- Ulas, B., Caglar, A., & Kivrak, H. Determination of optimum Pd:Ni ratio for Pd_xNi_{100-x}/CNTs formic acid electrooxidation catalysts synthesized via sodium borohydride reduction method. *International Journal of Energy Research*, 0(0). doi:10.1002/er.4485
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., & Kivrak, H. (2018). Composition Dependent Activity of PdAgNi Alloy Catalysts for Formic Acid Electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.120>
- Xu, S., Li, Z., Lei, F., Wang, Y., Xie, Y., & Lin, S. (2017). Facile synthesis of hydrangea-like core-shell Pd@Pt/graphene composite as an efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Applied Surface Science*, 426, 351-359. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.166>
- Yang, Y., Jin, L., Liu, B., Kerns, P., & He, J. (2018). Direct growth of ultrasmall bimetallic AuPd nanoparticles supported on nitrated carbon towards ethanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 269, 441-451. doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.017>
- Zakaria, Z., Kamarudin, S. K., & Timmiati, S. (2016). Membranes for direct ethanol fuel cells: an overview. *Applied Energy*, 163, 334-342.