

Doğrudan Metanol Yakıt Pili Karbon Destekli Pt-Ru Anot Katalizörlerinin Sıralı İndirgeme Yöntemi ile Sentezi ve Geliştirilmesi

Hilal KIVRAK^{1*}, Berdan ULAŞ¹

¹ Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü 65000 Van
*hilalkivrak@yyu.edu.tr

Özet: Günümüzde doğrudan beslemeli yakıt pilleri kolay taşınabilirlik, yakıt ikmali ve yüksek enerji dönüşümü gibi avantajları yüzünden en çok çalışılan konular arasında yer almaktadır. Pt küçük organik moleküllerin sentezinde iyi bir katalizördür fakat Pt yakıt pillerinin çalıştığı düşük sıcaklıklarda oluşan CO gazı ile bu koşullarda zehirlenir. Doğrudan beslemeli metanol yakıt pilleriyle yapılan çalışmalarda Pt-Ru katalizörünün iyi bir metanol yakıt pili katalizörü olduğu rapor edilmiştir fakat Ru eklendiğinde katalizörün aktivesinin neden ve nasıl arttığı halen cevaplanamamıştır. Bu soruların yanıtlanabilmesi için yeni nesil aktif katalizörlerin hazırlanması, zehirlenme gibi mevcut problemlerin aşılmasında büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, metanol yakıt pili anot katalizörlerinin aktivitelerinin araştırılması için yapıldı. Katalizörler sıralı indirgeme yöntemi hazırlandı ve katalizör hazırlama yönteminin metanol elektrooksitleme aktivitesine etkisi araştırıldı. Sonuçlar, karbon destekli Ru_{kabuk}-Pt_{çekirdek} (Pt@Ru/C) ve Pt_{kabuk}-Ru_{çekirdek} Ru@Pt/C katalizörler üzerinde yapılan ölçümlerde Ru@Pt/C katalizörlerin daha yüksek aktivite sergilediğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: metanol, yakıt pili, katalizör, sıralı indirgeme, platin

Sequential Reduction Synthesis and Development of Carbon Supported Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Catalysts

Abstract: Nowadays, direct fueled fuel cells are among the most studied subjects due to their advantages such as easy portability, refueling and high energy conversion. Pt is a good catalyst for the synthesis of small organic molecules, but Pt is poisoned by the CO gas generated at the low temperatures that the fuel cells operate. It has been reported in the studies about direct methanol feed fuel cell that Pt-Ru catalyst is a good methanol fuel cell catalyst, but when Ru is added, why and how the catalytic activity is increased is still unanswered. In order to answer these questions, preparation of new generation active catalysts is crucial for overcoming existing problems such as poisoning. This work was done to investigate the activities of methanol fuel cell anode catalysts. The catalysts were prepared via sequential reduction method and the effect of catalyst preparation method on methanol electrooxidation activity was investigated. In the measurements performed on carbon supported Ru_{shell}-Pt_{core} (Pt@Ru/C) and Pt_{shell}-Ru_{core} (Ru@Pt/C) catalysts, the results show Ru@Pt/C catalyst having higher activity. .

Key Words: methanol, fuel cell, catalyst, sequential reduction, platinum

Giriş

Bütün dünyada enerji ihtiyacı büyük bir hızla artmaktadır. Bilimsel çevreler ve enerji üreticileri; kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve bu enerji kaynaklarının gelecekte tükenme tehlikesi ile karşı karşıya bulunması sebebi ile alternatif enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Yakıt pilleri de geleceğin en önemli enerji kaynaklarından bir tanesidir. Yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlarla doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren

elemanlardır. Yakıt pillerinde yakıt beslemesi doğrudan ve dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen, metan, doğal gaz, hava gazı, LPG, hidrazin yakıt piline doğrudan beslenerek kullanılabilir. Günümüzde, yakıt pillerinin temelini hidrojen oluşturmaktadır. Düşük molekül ağırlıkları ve yüksek enerji yoğunlukları ile öne çıkan metanol ve etanol gibi alkoller, bu özelliklerinin sonucu olarak mobil uygulamalarda diğer yakıtlara göre birçok avantaja sahiptir. Alkollerin bu niteliklerinden dolayı yakıt

pillerdeki uygulamalarını konu alan araştırma ve geliştirme çalışmaları günümüzde de yoğun olarak sürmektedir.

Metanolün doğrudan kullanımına imkan tanıyan Doğrudan Metanol Beslemeli Yakıt Pili, çalışma prensibi olarak Proton Membranlı Yakıt Pili'ne benzemektedir. Yakıt pilinde teorik olarak gerçekleşmesi beklenen reaksiyonlar sırasıyla şu şekildedir; katot üzerinde oluşan su ile sisteme doğrudan beslenen metanol-su karışımı anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbon dioksit meydana gelmektedir (Gasteiger et al, 1994; Liu et al, 2006; Lamy and Leger, 1997; McGrath et al, 2004; McNicol et al, 1999; Shukla et al, 1996; Xu et al, 2008). Doğrudan Metanol Beslemeli Yakıt Pili'nin performansı üzerindeki çalışmalar pek çok alanda devam etmektedir. Düşük çalışma sıcaklığına sahip olması ve sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması, Doğrudan Metanol Beslemeli Yakıt Pili'ni düşük ve orta derecedeki güç uygulamalarında kullanılabilir hale getirmektedir.

Günümüzde, minyatür ölçekli yakıt pilleri üzerinde hızla gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda, mobil iletişim araçlarında yakıt pillerinin kullanımının artacağı görülmektedir. Yüksek çalışma sıcaklığına dayanıklılık, düşük ağırlık ve şarj kolaylığı minyatür yakıt pillerini geleneksel pillere göre daha avantajlı kılmaktadır. Diz üstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının çalışma özellikleri göz önüne alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkanı ve hızlı cevap verme özellikleri önemli değişkenler olarak gözlenmektedir. Doğrudan Metanol Beslemeli Yakıt Pili bu kriterleri karşılar (Gasteiger et al, 1994; Liu et al, 2006; Lamy and Leger, 1997; McGrath et al,

2004; McNicol et al, 1999; Shukla et al, 1996; Xu et al, 2008; Liu et al, 1997).

Doğrudan beslemeli metanol yakıt pillerinde anot katalizörü olarak Pt kullanılmaktadır. Çünkü Pt küçük organik moleküllerin sentezinde iyi bir katalizördür. Ama Pt'nin düşük sıcaklık koşullarında çalışan yakıt pillerinde üretilen CO gazı ile zehirlenmesi, metanol yakıt pilinin aktivitesini düşürmekte ve zamanla katalizör tamamen zehirlenerek hiç aktivite göstermemektedir. İki metalli Pt-Ru katalizörleri, metanol elektro oksidasyonu için yüksek aktivite gösteren katalizörlerdir (Chu and Gilman 1996; Chakraborty et al, 2005; Arico et al, 1996; Arico et al, 2000; Arico et al, 2003; Eickes et al, 2002). Bu katalizörler genelde, karbon kömürü ile karıştırıldıktan sonra, elektrot yüzeyine püskürtülerek, preslenerek veya yapıştırılarak uygulanmaktadır. Anot yüzeyinde kullanılan katalizörün önemi çok büyüktür. Seçilecek olan katalizörün metanolü hidrojene dönüştürme kapasitesi, yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkileyen bir parametredir. Ru miktarı artırıldığında metanol elektro-oksidasyon aktivitesinin arttığı görülmüştür fakat literatürdeki birçok çalışmada Pt-Ru atomik oranı için optimum bir oran olduğundan söz edilmektedir. Bu optimum oran çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Ru miktarındaki optimum değer üzerindeki bir artış, katalizörün metanol elektro-oksidasyon aktivitesini düşürmektedir (Chakraborty et al, 2005; Arico et al, 2002; Arico et al, 1996; Arico et al, 1995; Arico et al, 1997; Bauer et al, 2007; Bensebaa et al, 2005; Cao and Bergens, 2004; Chen et al, 2006; Choi and Woo, 2003; Chu et al, 2002; Cui et al, 2008).

Metanol elektrooksidasyonu için birçok Pt bazlı bimetalik katalizörler araştırılmaktadır. Ama Ru, CO türü ara

ürünleri oksitleyebilme özelliğinden dolayı Pt katalizörünü modifiye etmek için en yaygın kullanılan elementtir. Bu yüzden, literatürde, metanol elektrooksidasyonunu geliştirmek için farklı yöntemler kullanılarak hazırlanan birçok Pt-Ru nanokatalizörü rapor edilmiştir. Pt-Ru elektrokatalizörü ile yapılan çalışmalar; sentez koşulları, optimum metal kompozisyonları, farklı destek malzemeleri ve doğrudan metanol yakıt pillerinin çalışma koşullarındaki katalizör performansının belirlenmesine odaklanmıştır. Örneğin, destek malzemelerinin yakıt pili performansına etkisi Liu ve ark. tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada mikrodalda destekli poliyol yöntemiyle hazırladıkları farklı WO₃-C oranlarındaki Pt-Ru/WO₃-C hibrit maddelerinden, en yüksek kararlılık ve elektrokatalitik aktiviteyi %5'lik Pt-Ru/WO₃-C katalizörü ile ulaşıldığı ve bütün WO₃-C destekli katalizörlerin Pt-Ru alaşımlarından daha iyi sonuçlar gösterdiği rapor edilmiştir. Bu durum WO₃ desteğinin Pt üzerinde yer alan aktif yörelerin sayısını arttırması ile açıklanmıştır (Liu et al, 2016). Son zamanlarda yürütülen çalışmaların önemli bir bölümü ise sentez koşullarına odaklanmaktadır. Mesela, Jackson ve ark. kimyasal biriktirme yöntemiyle hazırladıkları Pt-Ru/C katalizörünün optimum sentez sıcaklığını ve metal oranını sırasıyla 350⁰C ve 50:50 olarak bildirmişlerdir. Araştırmacılar, sentez sıcaklığının; partikül boyutunu, aktif yüzey alanını, rutenyum oksidasyon durumunu ve alaşımlama derecesini önemli ölçüde etkilediğini vurgulamışlardır (Jackson et al, 2017). Deneysel yöntemlerin irdelendiği bir diğer çalışma Lal ve ark. tarafından yürütülmüştür. Araştırmacılar; Pt-Ru/C katalizörünün performansına, çeşitli indirgeme ajanlarının (propilen glikol, gliserol, hidrazin, sodyum bor hidrür, sodyum format ve etilen glikol) etkisini

incelemişlerdir ve en yüksek güç yoğunluğuna propilen glikol ajanıyla ulaşıldığını rapor etmişlerdir. Bu yüksek aktivite ise propilen glikol ile gerçekleştirilen sentezden ortalama partikül çapı daha az katalizörlerin elde edilmesi ile açıklanmıştır (Lal et al, 2017). Katalizörlerin metal oranlarının, elektrokatalitik aktiviteye olan etkisi birçok çalışmada araştırılmıştır. Örneğin Li ve ark. elektrobiriktirme yöntemi ile değişen oranlarda hazırlanan Pt-Ru alaşım katalizörleri arasında en yüksek metanol elektrooksidasyonuna ve CO toleransına Pt₁₀Ru₁₀ katalizörü ile ulaşıldığını bildirmişlerdir. Bu durum, Pt₁₀Ru₁₀ katalizörünün yüksek elektrokatalitik aktif yüzey alanına ve düşük yük transfer direncine atfedilmiştir (Li et al, 2017). Sahin ve ark. tarafından yürütülen çalışmada da optimum Pt-Ru oranları araştırılmıştır ve Ru ilavesinin, metanol elektrooksidasyonunu arttırdığı rapor edilmiştir. Optimum metal kompozisyonuna Pt₂₅Ru₁ ile ulaşılmıştır (Sahin ve Kivrak 2013). Pt bazlı katalizörlerde karşılaşılan CO zehirlenmesi problemi aşmak amacıyla bimetalik katalizörler çeşitli yapısal özelliklerde sentezlenmektedir. Bu amaçla; Xie ve ark. sentezledikleri kabuk-çekirdek yapıdaki Ru@Pt nanopartiküllerinin metanol elektrooksidasyonu ve CO toleransı açısından, ticari Ru@Pt katalizörlerine göre çok daha iyi performans gösterdiğini vurgulamışlardır. Bu durumu, Ru@Pt katalizörünün çekirdek-kabuk yapıda sentezlenmesinin bir sonucu olarak; katalizörün yüzey alanında sağlanan artış ile açıklamışlardır (Xie et al, 2016). Sentez sıcaklığının yanı sıra, yakıt pili işletme sıcaklığındaki katalizör performansı da, üzerine yoğun şekilde çalışılan konulardan bir tanesidir. Mesela, Calderon ve ark. karbon nanofiber

destekli Pt-Ru katalizörü üzerinde gerçekleşen metanol elektrokoksiasyonuna sıcaklık parametresinin etkisini incelemişlerdir ve direk metanol yakıt pilinde yaptıkları denemeler sonucunda en yüksek güç ve akım yoğunluğuna 40°C'de ulaşmışlardır (Calderón et al, 2015).

Pt metali; Pt (100) ve Pt (111) düzlemsel yüzeyleri ile köşe ve kenarlardan oluşan kubo-oktahedral kristal yapısına sahiptir. Pt-Ru iki metalli katalizör hazırlanırken Ru metalinin Pt'ninin kubo-oktahedral yapısı üzerindeki konumu katalizörün aktivitesi açısından önemlidir. Katalizörler geleneksel yöntemler ile bir destek üzerinde hazırlanırlar ve Pt parçacıklarının bir kısmı desteğin alt tabakalarına gömülerek metalin reaktif sitelerinin sayısını azaltır ve böylece metanol elektro-oksitlenme reaksiyonu esnasındaki Pt kullanımını (utilization) azalır. Pt kullanımını arttırmak, metanol elektro-oksitlenmesi reaksiyonunun aktivitesini arttırmak açısından önemlidir. Sıralı indirgeme yöntemi, katalizörlerin elektronik yapılarının ayarlanmasına olanak veren bir yöntemdir. Karbon destekli Ru@Pt ve Pt@Ru katalizörler poliyol metodu ile kontrollü olarak sentezlendi.

Materyal ve Metod

Bu çalışma kapsamında ilk olarak poliyol sentez yöntemi ile farklı oranlarda Pt içeren tek metalli katalizörler optimum Pt miktarını belirlemek için sentezlendiler. Yapılan voltametrik ölçümler ile %20 Pt içeren katalizörün aktivitesinin daha iyi olduğu görüldü. İkinci olarak % 20 Pt içeren Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörler sıralı indirgeme yöntemi ile poliyol sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı. Bu katalizörler üzerinde döngüsel voltametri ve kronoamperometri yöntemleri

kullanılarak metanol elektro oksitlenme aktivitesi araştırıldı.

Karbon destekli Ru@Pt katalizörünü hazırlamak için ilk önce $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (% 37.50 Pt temelli, Sigma-Aldrich) Pt tuzu ve karbon (Vulcan XC72R), etilen glikol (%99.8 saflık, Sigma-Aldrich) içerisinde çözülerek çözeltinin pH değeri 10'a ayarlandı ve 2 saat boyunca 130°C'de azot atmosferi altında geri dönüştürmeli yoğunlaşmaya tabi tutuldu. 2 saat sonunda karışımı içeren balon soğuk suya daldırılarak hazırlanan karışımın soğuması sağlandı. Soğuyan karışım filtre kağıdından geçirildi. Filtre kağıdı üzerinde kalan çökelek, aseton ve bol su ile yıkandıktan sonra, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Pt/C katalizörü bu prosedür kullanılarak elde edildi. $RuCl_3 \cdot xH_2O$ (38.0-42.0% Ru temelli, Aldrich) Ru tuzu, etilen glikol içerisinde çözülerek içerisine Pt/C katalizörü eklendi. Bu karışım pH=10'a ayarlandı ve azot atmosferi altında geri döngülü yoğunlaşturmaya tabi tutularak katalizör hazırlandı. 2 saat sonunda karışımı içeren balon soğuk suya daldırılarak hazırlanan karışımın soğuması sağlandı. Kuruyan katalizör filtre kâğıdı üzerine alınarak uygun bir katalizör kabına yerleştirildi ve etiketlendi. Bu yöntem ile Ru@Pt/C katalizörler elde edildi. Pt@Ru/C katalizörü hazırlamak için ise ilk olarak Ru/C katalizörü hazırlanıp üzerine tekrar Pt tuzu eklendi. İndirgeme işlemleri uygulandıktan sonra, elde edilen katalizör yıkama, süzme ve kuruma işlemlerine tabi tutuldu.

XRD tekniği her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. XRD ölçümleri Siemens Bruker X-Işını Difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör

kullanılmaktadır. Ölçümler standart $\Theta/2\Theta$ ($2\Theta=10-60^\circ$ aralığında) tarama yöntemiyle yapılmıştır. Ölçümler toz halindeki katalizörler üzerinde yapılmıştır

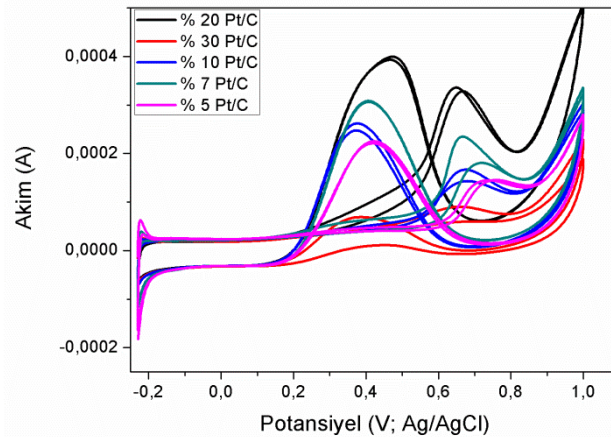
Katalizörlerden elektrot hazırlamak için 5 mg katalizör 1 ml Nafyon (%5'lik Nafyon içeren Nafyon 117, Aldrich) çözeltisi içinde dispers edildi ve ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca tutuldu. Elde edilen katalizör + Nafion karışımından mikro pipet vasıtası ile 3-5 mikrolitre alınarak, 3 mm çapına sahip olan camsı karbon (glassy carbon, D=3 mm) elektrot üzerine damlatıldı ve elektrotlar kurumaya bırakıldı. Pt@Ru/C katalizörün camsı karbon elektrot yüzeyine aktarılan miktarı 0.0356 mg katalizör cm^{-2} ve Ru@Pt/C katalizörün elektrot yüzeyine aktarılan miktarı ise 0.0359 mg katalizör cm^{-2} olarak belirlendi. Camsı karbon elektrotun üzerine kaplanan karbon destekli katalizörlerin aktivitesi üç elektrotlu sistemde 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH çözeltisinde araştırıldı.

Elektrokimyasal ölçümler farklı teknikler kullanılarak yapıldı. Bu

teknikler arasında döngüsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) ölçümleri bulunmaktadır. Elektrokimyasal ölçümlerde (dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri) CHI 660 E cihazı kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin kullanıldı. Bütün işlemlerden önce, elektrotların yüzeyleri parlatıldı ve hemen ardından sırasıyla çeşme suyu, saf su ve aseton ile yıkandı. Döngüsel voltametri ölçümleri -0.2 V ile 1.2 V arasında gerçekleştirilirken, kronoamperometri ölçümlerinde potansiyel 0.6 V'ta sabit tutularak zamana karşı akım eğrileri kaydedildi.

Bulgular ve Tartışma

İlk olarak poliyol sentez yöntemi ile farklı oranlarda Pt içeren tek metalli katalizörler optimum Pt miktarını belirlemek için sentezlendiler. Farklı oranlarda Pt içeren tek metalli katalizörlerin metanol elektrooksitleme aktiviteleri Şekil 1'de verilmiştir.



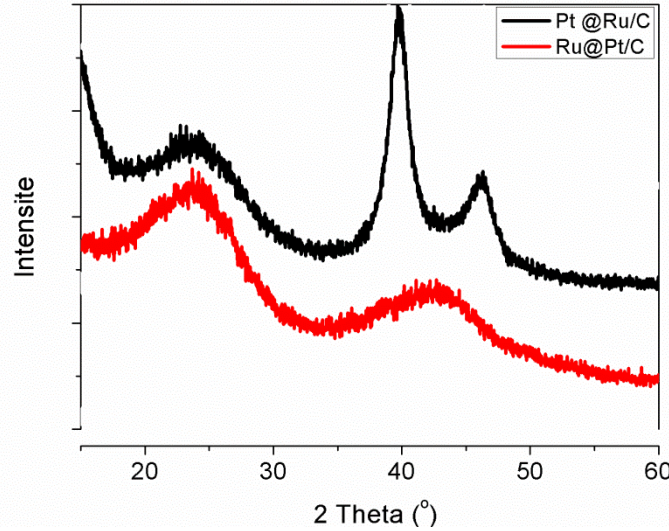
Şekil 1. Farklı yüzdelerde Pt içeren tek metalli Pt/C katalizörlerin 0.5 M H_2SO_4 + 1 M CH_3OH içerisindeki CV ölçümleri.

% 20 Pt içeren Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörler sıralı indirgeme yöntemi ile poliyol sentez yöntemi

kullanılarak hazırlandı. Nominal olarak %20 Pt içeren bu katalizörlerin yüzdeleri EDX yöntemi ile içerdikleri Pt miktarı

ağırlıkça Pt@Ru/C katalizörü için %18.96 ve Ru@Pt/C için %17.83 olarak belirlenmiştir. Yapılan XRD ölçümlerine ait XRD desenleri Şekil 2’de verilmiştir. XRD sonuçlarına göre 25° ‘de bir pik gözlenmiştir. Bu pik hegzagonal yapıya sahip olan karbona ait olan (002) yüzeyinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca,

Ru kabukta olduğunda Pt-Ru katalizörünün kristallığı azalmaktadır. Ru çekirdekte olduğunda ise Pt-Ru katalizörü Pt katalizörüne benzer bir şekilde Pt fcc yapısına sahip pikleri göstermektedir. Pikler sırasıyla Pt (111), (200), (220) ve (311) yüzeylerine aittir.



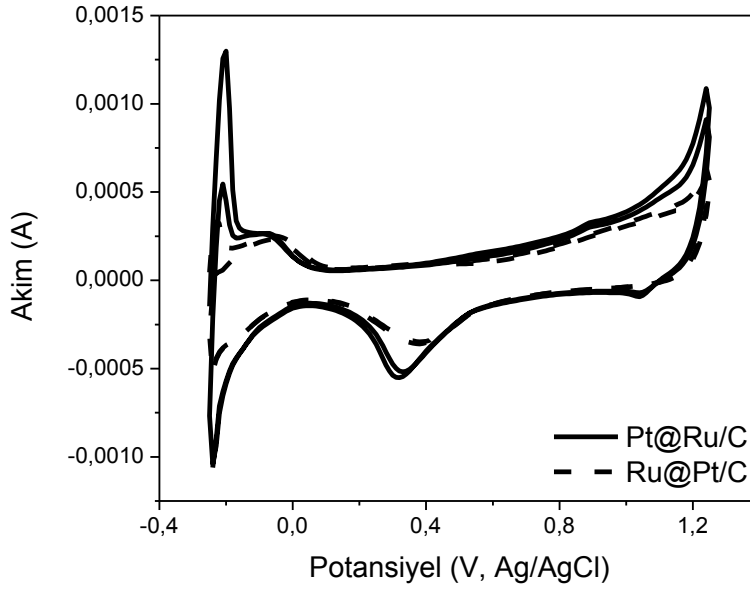
Şekil 2. Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörlerinin XRD desenleri

Katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri 0.5 M H₂SO₄ içerisinde CV yöntemi ile ölçüldü. Bu katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ içerisindeki CV ölçümleri Şekil 3’de verildi. Çift katman bölgesi ve oksijen indirgenme bölgeleri değerlendirildiğinde CV eğrisinin şeklinin tipik bir Pt elektrotun CV eğrisine benzediği görülmektedir. Hidrojen ve oksijen içeren türlere ait adsorpsiyon ve desorpsiyon pikleri de voltamogram üzerinde -0.2-0.0 V arasındaki potansiyellerde görülmektedir. Ru@Pt/C katalizörünün hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesindeki yük yoğunluğu Pt@Ru/C katalizörünün yük yoğunluğundan daha yüksektir. Bu durum, Ru@Pt/C katalizörünün elektrokimyasal yüzey alanının Pt@Ru/C katalizörünün elektrokimyasal yüzey alanından daha yüksek olduğunu göstermektedir.

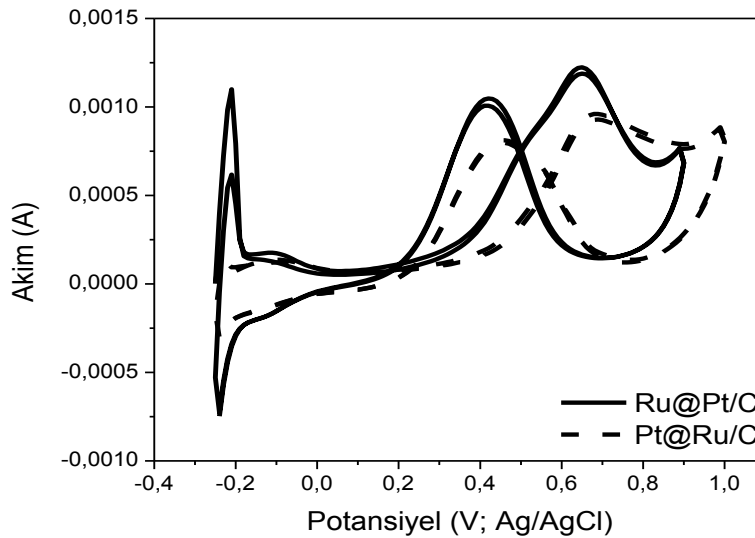
Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörlerin metanol elektrooksitleme aktiviteleri 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH içerisinde ölçüldü. Bu ölçümlere ait voltamogramlar Şekil 4’de verilmektedir. Metanol elektrooksitlemesi 0.2 V civarında başlamıştır ve 0.7 V civarında en yüksek değerine ulaşmaktadır. Ru@Pt/C katalizörünün metanol elektrooksitleme aktivitesi, Pt@Ru/C katalizörünün aktivitesinden daha yüksektir. Ru@Pt/C katalizörün aktivitesinin Pt@Ru/C katalizörün aktivitesinden daha yüksek olmasının sebebi sıralı indirgeme yöntemi ile farklı yüzey elektronik yapıların elde edilmiş olması olasılığından kaynaklanmaktadır. Xie ve ark. tarafından yürütülen çalışmada da Ru-Pt bimetallik katalizörleri arasında Ru@Pt/C katalizörünün umut caad eden bir performans gösterdiği vurgulanmıştır.

Bu durum; Pt'nin iyi bir koruma sağlaması sonucu Ru metalinin bozunmamasına ve aktif yüzey alanlarının yoğunluğundaki artışa atfedilmiştir (Xie et al, 2016). Ru varlığının CO toleransına ve metanol

elektrooksidasyonuna pozitif etki etmesi, Hu ve ark. ile Demir-Kıvrak tarafından yürütülen çalışmalarda da vurgulanmıştır (Hu et al, 2015; Kıvrak, 2015).



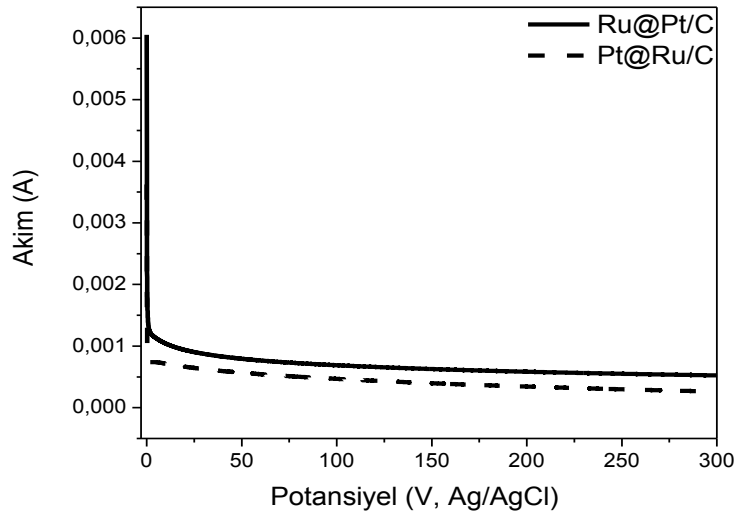
Şekil 3. Sıralı indirgeme metodu kullanılarak poliyol sentez yöntemi ile karbon destek üzerinde hazırlanan Ru@Pt ve Pt@Ru katalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ içerisindeki CV ölçümleri.



Şekil 4. Sıralı indirgeme metodu kullanılarak poliyol sentez yöntemi ile karbon destek üzerinde hazırlanan Ru@Pt ve Pt@Ru katalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH içerisindeki CV ölçümleri.

Kronoamperometri (CA) ile elektrotların zaman ile kararlılık testleri gerçekleştirilmektedir. CA yönteminde tek bir basamak boyunca sistemde meydana gelen akım zaman olayları incelenmektedir. Bu çalışmada, Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörleri üzerinde CA yöntemi vasıtasıyla yapılan ölçümler ile maksimum akım değerlerinin elde edildiği potansiyel değerinde, akım değerlerinin zamana bağlı değişimi incelendi. Bu ölçümler ait sonuçlar Şekil 5’de görülmektedir. 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH içerisinde 0.6 V’da 300 s boyunca tutularak Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörleri üzerinde alınan CA ölçümlerinin sonucunda akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değerde kalmaktadır. Başlangıçtaki bu hızlı düşüş, elektrot yüzeyinin metanol elektrooksidasyonu için açık ve uygun olduğu fakat sonra CO, CH_x ve CH₃O gibi ara türlerin

yüzeyde oluşumu ile birlikte katalitik bölgelerin kapanarak zehirlenmesi ile açıklanabilir. Elektrotun metanollü ortamda 300 s boyunca oldukça kararlı olduğu görülmektedir. Ru@Pt/C katalizörün kararlılığı Pt@Ru/C katalizörün kararlılığından daha yüksektir. Hu ve ark., Ru varlığının metanol elektrooksidasyonunun kararlılığını arttırdığını ileri sürmüştür ve bu durumu metaller arasındaki elektronik ve bifonksiyonel etki ile açıklamışlardır. Ru’dan Pt’ye elektron verildiğinde, Pt ve CO arasındaki bağın zayıfladığı belirtilmiştir (Hu et al, 2015). Bunlar göz önüne alınarak, CV ve CA sonuçları birlikte değerlendirildiğinde; Pt sayesinde bozunmayan Ru içeriğinin, elektronik etkide önemli rol oynayabileceği ve dolayısıyla Ru@Pt/C katalizörünün kararlılığını arttırabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5. Sıralı indirgeme metodu kullanılarak poliyol sentez yöntemi ile karbon desteküzerinde hazırlanan Ru@Pt ve Pt@Ru katalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M Metanol içerisindeki CA ölçümleri.

Sonuçlar

Yakıt pilleri termal çevrimler ile karşılaştırıldığında enerjii etkili bir

biçimde dönüştüren sistemler olduğundan teknolojik açıdan önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadırlar. Yakıt pili çalışmaları, yakıt pilinin

performansının artırılması açısından öncelikli sırayı kullanan membranın seçiciliği, elektrolit yapısı ve katalizör seçimi almaktadır. Doğrudan metanol yakıt pilinde anotta oksidasyon verimini arttırmak ve yüksek enerji yoğunluğu elde edilmesinde kullanılan anot katalizörü etkilidir. Farklı katalizör kombinasyonları kullanılması sonucunda, uzun ömürlü ve yüksek verimli katalizörler elde edilir ve bu sayede doğrudan metanol yakıt pilinin verimi artırılabilir. Başka bir deyişle, seçilen katalizörün metanolü yükseltgeme kapasitesi yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada % 20 Pt içeren Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörler sıralı indirgeme yöntemi ile poliyol sentez yöntemi kullanılarak hazırlandı. CV ve CA yöntemleri kullanılarak Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörlerinin metanolü yükseltgeme kapasitesi araştırıldı.

Elde edilen deneysel bulgulara göre;

- Ru@Pt/C ve Pt@Ru/C katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri 0.5 M H₂SO₄ içerisinde CV yöntemi ile ölçüldü. Ru@Pt/C katalizörünün hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesindeki yük yoğunluğu Pt@Ru/C katalizörünün yük yoğunluğundan daha yüksektir. Bu sonuç, aynı miktarlarda Pt ve Ru metali içermesine rağmen farklı sıralarda indirgenerek hazırlanan katalizörlerin yük yoğunluklarının farklı olabileceğini göstermektedir.

- Ru@Pt/C katalizörünün metanol elektrokisitlenme aktivitesi Pt@Ru/C katalizörünün aktivitesinden daha yüksek olduğundan, Ru@Pt/C katalizörünün doğrudan metanol yakıt pili anot katalizörü olarak Pt@Ru/C katalizörüne kıyasla daha uygun bir aday olduğu görülmektedir.

- Elektrotların zamanla kararlılıklarının incelenmesi için CA

tekniki kullanıldı. Elde edilen eğrilerden başlangıçta akımda hızlı bir düşüş gerçekleştiği ve bu düşüş sonunda akımın 300 s boyunca sabit bir değerde seyrettiği görülmektedir. Her iki katalizör de 300 s boyunca kararlılık göstermiştir. Fakat Ru@Pt/C katalizörünün söz konusu ani düşüşten sonra sabit kaldığı kararlılık akımı, Pt@Ru/C katalizörünün akımından daha yüksektir. Elde edilen sonuçlar, Ru@Pt/C katalizörünün Pt@Ru/C katalizöründen daha kararlı olduğunu göstermektedir.

- Sonuç olarak, metanol yakıt pillerinin veriminin artırılması için hazırlanan Ru@Pt/C katalizörü; metanol oksidasyonunu daha verimli bir hale getiren, dayanıklı, ucuz ve aktif bir elektrot malzemesi olması nedeniyle doğrudan metanol yakıt pillerinde anot katalizörü olarak kullanılabilir.

Kaynaklar

- Gasteiger, H. A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E. J., (1994). "Temperature-Dependent Methanol Electrooxidation On Well-Characterized Pt-Ru Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (7): 1795-1803.
- Liu, H. S., Song, C. J., Zhang, L., Zhang, J. J., Wang, H. J., Wilkinson, D. P. (2006). "A Review Of Anode Catalysis In The Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 155 (2): 95-110.
- Lamy, C., Leger, J. M. (1997). "In Recent Progresses In Materials For The Direct Methanol Fuel Cell", 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, 477-488.
- McGrath, K. M., Prakash, G. K. S., Olah, G. A. (2004). "Direct Methanol Fuel Cells", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10 (7): 1063-1080.

- McNicol, B. D., Rand, D. A. J., Williams, K. R. (1999). "Direct Methanol-Air Fuel Cells For Road Transportation", *Journal of Power Sources*, 83 (1-2): 15-31.
- Shukla, A. K., Ravikumar, M. K., Gandhi, K. S. (1996). "In Direct Methanol Fuel Cells For Vehicular Applications", 3rd Indo-German Seminar on Modern Aspects of Electrochemistry, 117-122.
- Xu, K., Pierce, D. T., Li, A., Zhao, J. X. (2008). "Nanocatalysts In Direct Methanol Fuel Cell Applications", *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* 38 (4): 394-399.
- Liu, L., Pu, G., Viswanathan, R., Fan, Q. B., Liu, R. X., Smotkin, E. S. (1997). "In Carbon Supported And Unsupported Pt-Ru Anodes For Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cells", *Joint International Meeting of the International-Society-of-Electrochemistry and the Electrochemical-Society*, 3657-3663.
- Chu, D. Gilman, S. (1996). "Methanol Electro-Oxidation On Unsupported Pt-Ru Alloys At Different Temperatures", *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (5): 1685-1690.
- Chakraborty, D. Bischoff, H. Chorkendorff, I. Johannessen, T. (2005). "Mixed Phase Pt-Ru Catalyst For Direct Methanol Fuel Cell Anode By Flame Aerosol Synthesis", *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (12): 2357-2363.
- Arico, A. S., Creti, P., Giordano, N., Antonucci, V., Antonucci, P. L., Chuvilin, A. (1996). "Chemical And Morphological Characterization Of A Direct Methanol Fuel Cell Based On A Quaternary Pt-Ru-Sn-W/C Anode", *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (9): 959-967.
- Arico, A. S., Creti, P., Modica, E., Monforte, G., Baglio, V., Antonucci, V. (2000). "In Investigation Of Direct Methanol Fuel Cells Based On Unsupported Pt-Ru Anode Catalysts With Different Chemical Properties", 3rd Electrocatalysis Meeting (ECS 99), 4319-4328.
- Arico, A. S., Baglio, V., Di Blasi, A., Modica, E., Antonucci, P. L., Antonucci, V. (2003). "Analysis Of The High-Temperature Methanol Oxidation Behaviour At Carbon-Supported Pt-Ru Catalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557: 167-176.
- Eickes, C., Brosha, E., Garzon, F., Purdy, G., Zelenay, P., Morita, T., Thompsett, D. (2002). "In Electrochemical And XRD Characterization Of Pt-Ru Blacks For DMFC Anodes", 3rd Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, 450-467.
- Arico, A. S., Antonucci, P. L., Modica, E., Baglio, V., Kim, H., Antonucci, V. (2002). "Effect Of Pt-Ru Alloy Composition On High-Temperature Methanol Electro-Oxidation", *Electrochimica Acta*, 47 (22-23): 3723-3732.
- Arico, A. S., Creti, P., Kim, H., Mantegna, R., Giordano, N., Antonucci, V. (1996). "Analysis Of The Electrochemical Characteristics Of A Direct Methanol Fuel Cell Based On A Pt-Ru/C Anode Catalyst", *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (12): 3950-3959.
- Arico, A. S., Poltarzewski, Z., Kim, H., Morana, A., Giordano, N., Antonucci, V. (1995).

- “Investigation Of A Carbon-Supported Quaternary Pt-Ru-Sn-W Catalyst For Direct Methanol Fuel-Cells”, *Journal of Power Sources*, 55 (2): 159-166.
- Arico, A. S., Creti, P., Poltarzewski, Z., Mantegna, R., Kim, H., Giordano, N., Antonucci, V. (1997). “Characterization Of Direct Methanol Fuel Cell Components By Electron Microscopy And X-Ray Microchemical Analysis”, *Materials Chemistry and Physics*, 47 (2-3): 257-262.
- Bauer, A., Gyenge, E. L., Oloman, C. W. (2007). “Direct Methanol Fuel Cell With Extended Reaction Zone Anode: PtRu And PtRuMo Supported On Graphite Felt”, *Journal of Power Sources*, 167 (2): 281-287.
- Bensebaa, F., Farah, A. A., Wang, D. S., Bock, C., Du, X. M., Kung, J., Le Page, Y. (2005). “Microwave Synthesis Of Polymer-Embedded Pt-Ru Catalyst For Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (32): 15339-15344.
- Cao, D. X., Bergens, S. H. (2004). “Pt-Ru-Adatom Nanoparticles As Anode Catalysts For Direct Methanol Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 134 (2): 170-180.
- Chen, W. M., Sun, G. Q., Liang, Z. X., Mao, Q., Li, H. Q., Wang, G. X., Xin, Q., Chang, H., Pak, C. H., Seung, D. Y. (2006). “The Stability Of A PtRu/C Electrocatalyst At Anode Potentials In A Direct Methanol Fuel Cell”, *Journal of Power Sources*, 160 (2): 933-939.
- Choi, W. C., Woo, S. I. (2003). “Bimetallic Pt-Ru Nanowire Network For Anode Material In A Direct-Methanol Fuel Cell”, *Journal of Power Sources*, 124 (2): 420-425.
- Chu, Y. H., Shul, Y. G., Choi, W. C., Woo, S. I., Han, H. S. (2002). “In Evaluation Of The Nafion Effect On The Activity Of Pt-Ru Electrocatalysts For The Electro-Oxidation Of Methanol”, *Conference on Scientific Advances in Fuel Cell Systems*, 334-341.
- Cui, Z. M., Liu, C. P., Liao, J. H., Xing, W. (2008). “Highly Active PtRu Catalysts Supported On Carbon Nanotubes Prepared By Modified Impregnation Method For Methanol Electro-Oxidation”, *Electrochimica Acta*, 53 (27): 7807-7811.
- Liu, W., Qin, X., Zhang, X., Shao, Z., Yi, B. (2016). “Preparation Of PtRu/WO₃-C By Intermittent Microwave Method With Enhanced Catalytic Activity Of Methanol Oxidation”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46 (8): 887-893.
- Jackson, C., Conrad, O., Levecque, P. (2017). “Systematic Study of Pt-Ru/C Catalysts Prepared by Chemical Deposition for Direct Methanol Fuel Cells”, *Electrocatalysis*, 8 (3): 224-234.
- Lal, B., Kanwal, A., Ali, S., Ullah, S., Badshah, A., Altaf, A. A., Ahmed, F., Raza, R. (2017). “Effect of Synthesis Procedures on Physical and Electrochemical Properties of Carbon Supported Pt/Ru Nanophase Electrocatalyst for Fuel Cell Applications”, *Int. J. Electrochem. Sci*, 12:906-916.
- Li, C., Dai, R., Qi, R., Wu, X., Ma, J. (2017). “Electrodeposition of Pt-Ru Alloy Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cell”, *International Journal Of Electrochemical Science*, 12 (3): 2485-2494.

- 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.
- Xie, J., Zhang, Q., Gu, L., Xu, S., Wang, P., Liu, J., Ding, Y., Yao, Y. F., Nan, C., Zhao, M., You, Y., Zou, Z. (2016). “Ruthenium–Platinum Core–Shell Nanocatalysts With Substantially Enhanced Activity And Durability Towards Methanol Oxidation”, *Nano Energy*, 21, 247-257.
- Calderón, J. C., García, G., Querejeta, A., Alcaide, F., Calvillo, L., Lázaro, M. J., Rodríguez, J. L., Pastor, E. (2015). “Carbon Monoxide And Methanol Oxidations On Carbon Nanofibers Supported Pt–Ru Electrodes At Different Temperatures”, *Electrochimica Acta*, 186: 359-368.
- Hu, Y., Zhu, A., Zhang, C., Zhang, Q., Liu, Q. (2015). “Microwave-Assisted Synthesis Of Double-Shell PtRu/TiO₂ Catalyst Towards Methanol Electro-Oxidation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (45): 15652-15662.
- 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.
- Hu, Y. M., Zhu, A. M., Zhang, Q. G., Liu, Q. L. (2015). “Fabrication Of Hollow Platinum-Ruthenium Core-Shell Catalysts With Nanochannels And Enhanced Performance For Methanol Oxidation”, *Journal of Power Sources*, 299: 443-450.