

PtRuC/CeO₂ KOMPOZİT ELEKTRO-KATALİZÖRLERİNİN KARBON MONOKSİT VE ETANOL ELEKTRO-OKSİDASYON AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

Niyazi Alper TAPAN, Uldana ZHUMATAYEVA, Ekin GÖKKAYA

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara
atapan@gazi.edu.tr, uldana88@gmail.com, gokkayaekin@gmail.com

(Geliş/Received: 07.08.2012; Kabul/Accepted: 14.11.2013)

ÖZET

Bu çalışmada, doğrudan etanol yakıt hücresi için elektro-katalizör geliştirmek amacıyla, hidrotermal sentez yöntemi ile seryum oksit nano-çubukları elde edilmiştir. Hidrotermal metotla hazırlanmış seryum oksit (CeO₂(HT)) üzerine tutturulmuş PtRuC katalizörünün karbon monoksit (CO) ve etanol elektro-oksidasyonuna karşı aktivitesi, amonyum seryum nitrat'ın ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]) doğrudan kalsinasyonu ile hazırlanmış seryum oksit (CeO₂(K)) üzerine tutturulmuş PtRuC ile kıyaslanmıştır. Hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen seryum oksidin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelendiğinde düzensiz yaklaşık 1µm boyutunda ve 200nm çapında nano-çubuk yapılar görülmektedir. Buna karşın kalsinasyon yöntemi ile elde edilen (CeO₂(K)) yaklaşık 400nm boyutunda partiküler yapıya sahiptir. Enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi ile elde edilen sonuçlara göre CeO₂(HT), CeO₂(K)'e göre oldukça yüksek oksijen stokiometrisine sahiptir. Yapılan elektrokimyasal analiz sonuçlarına göre en yüksek CO elektro-oksidasyon ve etanol elektro-oksidasyon aktivitesi %10PtRuC/(CeO₂(HT)) üzerinde elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Seryum dioksit, nano-çubuk, elektro-katalitik, elektro-oksidasyon, etanol, karbon monoksit.

DETERMINATION OF ETHANOL AND CARBON MONOXIDE ELECTRO- OXIDATION ACTIVITIES OF PtRuC/CeO₂ COMPOSITE ELECTRO-CATALYSTS

ABSTRACT

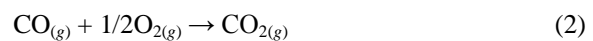
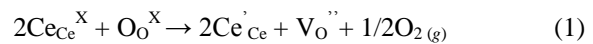
In this study, cerium oxide nano-rods were synthesized by hydrothermal method in order to develop electro-catalysts for direct ethanol fuel cells. Carbon monoxide (CO) and ethanol electro-oxidation activities of PtRuC catalyst supported onto cerium oxide prepared by hydrothermal method (CeO₂(HT)) were compared with PtRuC supported onto cerium oxide prepared by direct calcination (CeO₂(K)) of ammonium cerium nitrate ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]). After surface analysis of (CeO₂(HT)) by scanning electron microscopy, non-uniform nano-rods with approximately 1µm length and 200nm radius were observed. On the other hand, cerium oxide prepared by calcination has a particle structure in 400nm size approximately. According to results obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy, CeO₂(HT) has substantially higher oxygen stoichiometry than CeO₂(K). After electrochemical analysis, it was seen that %10PtRuC/(CeO₂(HT)) has the highest CO and ethanol electro-oxidation activity.

Keywords: Cerium dioxide, nano-rod, electro-catalytic, electro-oxidation, ethanol, carbon monoxide.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Yakıt hücrelerindeki anot katalizörlerin elektro-katalitik aktivitesini arttırmak için kullanılan aynı zamanda oksijen depolama özelliği ile birçok heterojen katalitik işlemde eşsiz özellikler gösteren oksit yapılardan bir tanesi de seryum oksittir. Seryum

oksidin katalitik özellikleri, denklem (1) ve (2)'de gösterildiği gibi yapısındaki Ce⁺⁴ ile Ce⁺³ arasındaki tersinir geçiş ile bağlantılıdır.



Yukarıdaki denklemlerde, Ce_{Ce}^X, CeO₂'nin seryum kafesini, O_O^X, CeO₂'nin oksijen kafesini, Ce_{Ce} ise Ce⁴⁺ ün dönüşümünden dolayı oluşan Ce³⁺ iyonunu ifade eder. V_O ise O₂ salınışıyla oluşan oksijen boşluğunu temsil eder [1].

Seryum tabanlı nano-materyaller hidrotermal, solvotermal ya da çöktürme gibi birçok yöntemle hazırlanabilir. Bunlar içinden hidrotermal sentez, tek basamaklı olması, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesinden dolayı çok tercih edilen bir yöntemdir [2,3]. Aynı zamanda bu metotla sentez parametreleri değiştirilerek farklı şekillerde nanopartiküller hazırlanabilir. Bu geometrilerden CeO₂ nano-çubukları CO oksidasyonuna karşı diğer geometrilere nazaran daha aktiftir. Yüksek reaktif sitelerinin bu geometride daha çok olmasının sebebi (001) ve (110) kristal düzlemlerinin daha çok olmasıdır [1].

Günümüzde seryum oksit destek materyallerinin, anot materyallerindeki ikili metal alaşımlarında Ru gibi ikinci metallere alternatif olarak kullanılmasına dair çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalara bir örnek, Pt-CeO₂ elektro-katalizörünün doğrudan metanol yakıt hücresi çalışmalarında kullanılmasıdır [4]. Pt-CeO₂/C döngülü voltametri ve kronoamperometri teknikleri kullanılarak metanol elektro-oksidadyon aktivitesi açısından Pt/C (E-TEK) ile kıyaslandığında Pt-CeO₂/C'nin Pt/C'ye (E-TEK) göre daha düşük başlangıç potansiyeli, daha yüksek tepe akımı ve daha iyi kararlılık gösterdiği belirlenmiştir[5,6]. Bunun yanında döngülü voltametrik çalışmalar doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) için kullanılan Pt-CeO₂'nin PtRu bi-metalik katalizöre göre daha üstün özellikleri olduğunu göstermiştir [7,8]. Bu üstün özellik, Pt-CeO₂ katalizör modeli üzerindeki yüzey tepkimelerinin Pt'den hidrojen saçılması ve seryum üzerinden de Pt'e oksijen saçılması ile ilişkilendirilmiştir. Etanol elektro-oksidadyonu üzerine yapılan bir başka çalışmada, CeO₂'nin, PtSn/CeO₂-C katalizörü içinde SnO₂ ile ikili (bifunctional) mekanizma ile etkileşim gösterdiği belirtilmektedir. Bu ikili mekanizmada CeO₂'nin oksijen depolama özelliği, Sn üzerine oksijen saçılması olarak kendini gösterir ve bu şekilde yüzeye tutunmuş ürünler elimine edilmiş olur [9].

Bu çalışmada hidrotermal sentez (HT) ve kalsinasyon (K) gibi farklı yöntemlerle elde edilen (CeO₂(HT)) ve (CeO₂(K))'in yüzey morfolojileri ve oksijen kapasiteleri incelenecektir. Bu destek materyaller üzerine, ticari PtRuC (ağırlıkça %20 Pt %10Ru) ıslak emdirme tekniği ile yerleştirilerek CO ve etanol elektro-oksidadyon aktiviteleri belirlenecektir.

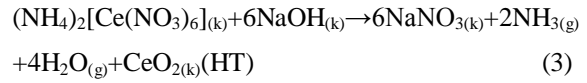
2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

2.1. Kimyasallar (Chemicals)

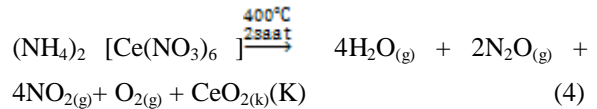
Çalışmada kullanılan amonyum seryum nitrat tuzu ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]), sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit ve analitik saflıktaki etanol Merck firmasından, ticari PtRu/C (ağırlıkça %20Pt,%10Ru/VXC72) katalizörü Quintech firmasından, Ağırlıkça % 5Nafyon solüsyonu (alifatik alkol içinde) ise Aldrich firmasından satın alınmıştır.

2.2. CeO₂ katalizörlerinin hazırlanması (Preparation of CeO₂catalysts)

Daha öncede belirtildiği gibi CeO₂ iki yöntemle hazırlanmıştır. Hidrotermal yöntem ile CeO₂ (HT) katalizörünü hazırlamak için 1,6g amonyum seryum nitrat ((NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]), 5ml de-iyonize suda çözülür. Ardından 6M'lık NaOH çözeltisi ile seryum tuzundan hazırlanan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Elde edilen karışım, teflon kaba alınarak otoklav içinde etüve transfer edilir ve 100°C'de 24 saat bekletilir. Hidrotermal işlem sonrası elde edilen ürün de-iyonize su ve etanol ile yıkanarak filtre edilir. Bu işlemden sonra elde edilen ürün 60°C'deki etüvde 12 saat süre ile kurutulur [10]. Hidrotermal sentez sırasında gerçekleşen tepkime aşağıda gösterilmektedir [11].



Kalsinasyon yöntemi ile seryum oksit elde etmek için 1g amonyum seryum nitrat tuzu (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], tüp fırında kuru hava ortamında ve 400°C'de 2 saat bekletilir [11]. Kalsinasyon sırasında gerçekleşen tepkime denklem (4)'de gösterilmektedir [12].



2.3. Farklı ağırlık yüzdelerinde PtRuC/CeO₂ ve PtRuC/C katalizörlerinin hazırlanması (Preparation of PtRuC/CeO₂ and PtRuC/C electro-catalysts at different weight percentages)

Farklı yöntemler ile hazırlanan seryum oksit destek malzemesinin kullanıldığı kompozit elektro-katalizörler, ağırlıkça %5 ve %10 PtRuC eklenerek (%5PtRuC/(CeO₂(HT)), %10PtRuC/(CeO₂(HT)), %5PtRuC/(CeO₂(K)), %10PtRuC/(CeO₂(K)) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. CeO₂'nin etkisini kıyaslayabilmek amacıyla CeO₂'nin yerine aktif karbon (Merck) kullanılarak da aynı PtRuC ağırlık oranlarında (%5 PtRuC/C ve %10PtRuC/C) ıslak emdirme tekniği ile katalizörler hazırlanmıştır.

Islak emdirme yönteminde, ticari PtRuC (ağırlıkça %20Pt, %10Ru) içeren katalizörünün üzerine amonyak çözeltisi ilave edilerek oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Ardından, karışıma istenilen orana göre seryum oksit destek maddesi veya aktif karbon eklenir ve yine karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırılır. Elde edilen karışım, de-iyonize su ile yıkanıp filtre edilir. Son olarak, oluşan çökelti etüvde 100°C'de bir gece boyunca kurutulur [13].

2.4. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağıtım X-ışını spektroskopisi (EDS) (Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy)

Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojileri, 1,2 nm çözünürlüğe sahip QUANTA - 400F model elektron mikroskopu kullanılarak, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve enerji dağıtım X-ray spektroskopisi (EDS) gibi farklı yöntemlerle incelenmiştir.

2.5. Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical Measurements)

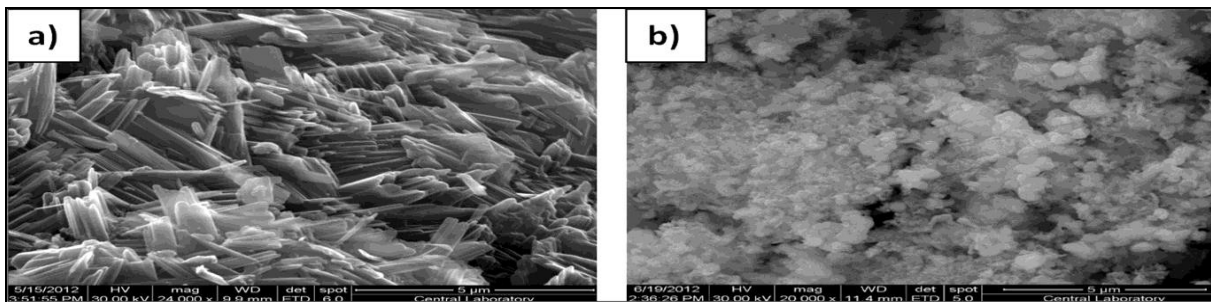
Hazırlanan elektro-katalizörlerin CO ve etanol elektro-oksidasyon aktivitelerini tespit etmek amacıyla üç elektrotlu hücre sisteminde döngülü voltametrik ve kronoamperometrik ölçümler yapılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler yapılabilmesi için bilgisayar kontrollü bi-potansiyostat (AFCBP1, Pine Instruments) kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre; 0,5M H₂SO₄ veya 0,5M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH çözeltisi içine daldırılmış referans elektrot olarak standart kalomel elektrot, karşıt elektrot olarak içinde elektrolit olan ayrı bir cam tüp içinde hücreden yarı geçirgen frit ile ayrılmış platin tel elektrot ve çalışma elektrotu olarak cam karbon disk elektrot üzerine tutturulmuş hazırlanan elektro-katalizörden oluşmaktadır. Elektro-katalizörler cam karbon elektrot (2mm çapında) üzerine tutturulmadan önce 0,1 ve 0,05 µm parçacık büyüklüğünde Al₂O₃ ile parlatılarak de-iyonize su ile yıkanır. Ardından elektro-katalizörleri, elektroda tutturmak için bağlayıcı madde olarak 5µL hacminde, ağırlıkça % 5Nafyon çözelti (Aldrich, alifatik alkolde çözünmüş) kullanılır ve cam karbon elektrot üzerine 20 mg

elektro-katalizör tutturulur ve disk elektrot oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Döngülü voltametri ve kronoamperometrik deneyler yapılmadan önce elektrolite 3 dakika boyunca helyum gazı verilerek hücrede soy gaz ortamı sağlanır. Kronoamperometrik deneyler; çalışma elektrotu, CO sıyırma deneyleri için 0,3V ve katodik aktivasyon için -0,542V'da sabit tutularak yapılmıştır. Döngülü voltametrik deneyler ise 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında 0-1,3V aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada gösterilen potansiyel değerleri standart hidrojen elektrotu (SHE) referans alınarak verilmektedir.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Farklı yöntemlerle hazırlanan CeO₂'nin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskopisi görüntüleri (SEM) çekilmiştir. Şekil 1 (a)'da hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilen serya destek maddesinin (CeO₂(HT)) SEM fotoğrafı görülmektedir. Hidrotermal metot ile hazırlanmış serya destek maddesinin SEM fotoğraflarından, CeO₂'nin mikrometre boyunda ve 200nm çapında düzensiz nano-çubuk kümeleri şeklinde bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 1 (b)'de ise kalsine edilmiş serya destek maddesinin (CeO₂(K)) SEM görüntüsü verilmektedir. Şekilde 1(b)'de görüldüğü gibi, (CeO₂(K)) yaklaşık 400nm çapında düzensiz partikül yapısına sahiptir.

Hazırlanan serya destek materyallerinin elementel bileşimini görmek için enerji dağıtım x-ışını spektroskopisi kullanılmıştır. Bu yöntem ile elde edilen sonuçlar Şekil 2 ve Şekil 3'te gösterilmektedir. Şekil 2 ve 3'teki grafiklerde x eksenini örnekten yayılan X-ışının şiddetini, x eksenini ise elementin atomik yapısındaki kabuklar arasındaki X-ışını saçılımının türünü göstermektedir. EDS grafiklerinden hidrotermal sentez ile hazırlanan seryum oksit içinde sentez sırasında kullanılan sodyum hidroksitten gelen sodyum alkali metali görülmektedir. Şekil 2'deki EDS grafiğinde, sadece seryuma ait oksijen oranını bulabilmek için sodyumdan kaynaklı oksijen miktarı hesaplanarak ihmal edilmiş ve grafik içindeki tabloda bu hesaplama sonrası yeni atomik yüzde belirtilmiştir.



Şekil 1. Katalizörlerin SEM görüntüleri: a) CeO₂(HT), (24 000 büyütme), b) CeO₂(K), (20 000 büyütme). (SEM images of Catalysts a) CeO₂(HT),(24000 magnification),b) CeO₂(K), (20000 magnification)).

Oksijenin atomik yüzdesi için yapılan basit hesaplama denklem (5)'de gösterilmektedir.

O atomik% =

$$\left[\frac{O \text{ ağırlık \%} - \left(\frac{Na \text{ ağırlık \%}}{Na \text{ atomik ağırlığı}} * O \text{ atomik ağırlığı} \right)}{\frac{O \text{ ağırlık \%} - \frac{Na \text{ ağırlık \%}}{Na \text{ atomik ağırlığı}} * O \text{ atomik ağırlığı}}{O \text{ atomik ağırlığı}} + \frac{Ce \text{ ağırlık \%}}{Ce \text{ atomik ağırlığı}}} \right] * 100 \quad (5)$$

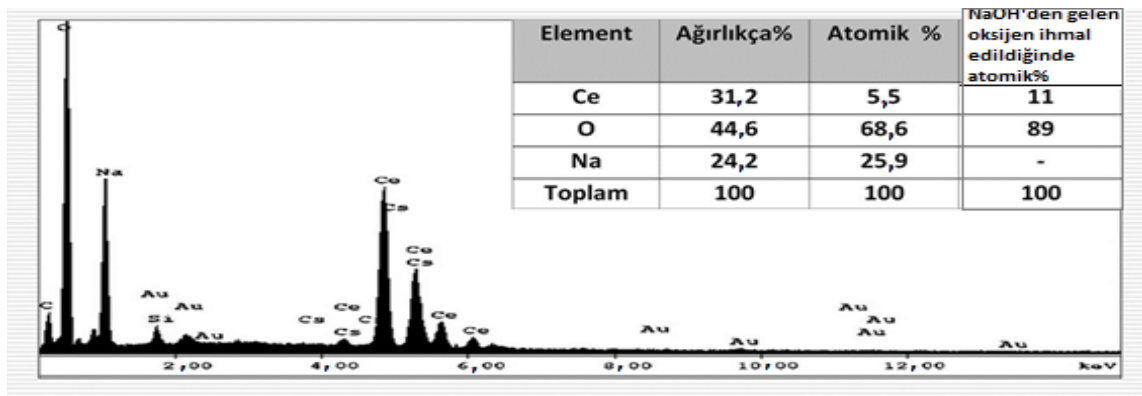
EDS analizinde görülen altının sebebi ise yarı iletken oksit materyal örneğinin analiz öncesi altın ile kaplanmasıdır.

EDS analizi sonrası, hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan seryum oksitinin kalsine edilmiş seryum oksite kıyasla oksijen kapasitesinin çok daha fazla olduğu görülmektedir. Hidrotermal yöntemle hazırlanmış serya'daki O/Ce oranı (atomik) (hidrotermal sentez ile hazırlanan seryum oksit içinde sentez sırasında kullanılan sodyum hidroksitten kaynaklanan sodyum'a ait olan oksijen oranını ihmal ettiğimizde) 8 civarında olup, kalsine edilmiş serya'daki O/Ce oranı (atomik) ise 2 civarındadır. Literatüre bakıldığında hazırlama tekniğine bağlı olarak serya içindeki O/Ce oranının çeşitlilik gösterdiği görülmektedir. Örneğin H₂O₂ ile çöktürme tekniği ile hazırlanan seryada oran 3,6 iken mikroemulsiyon metodu ile 1,6, Marcilly metodu ile

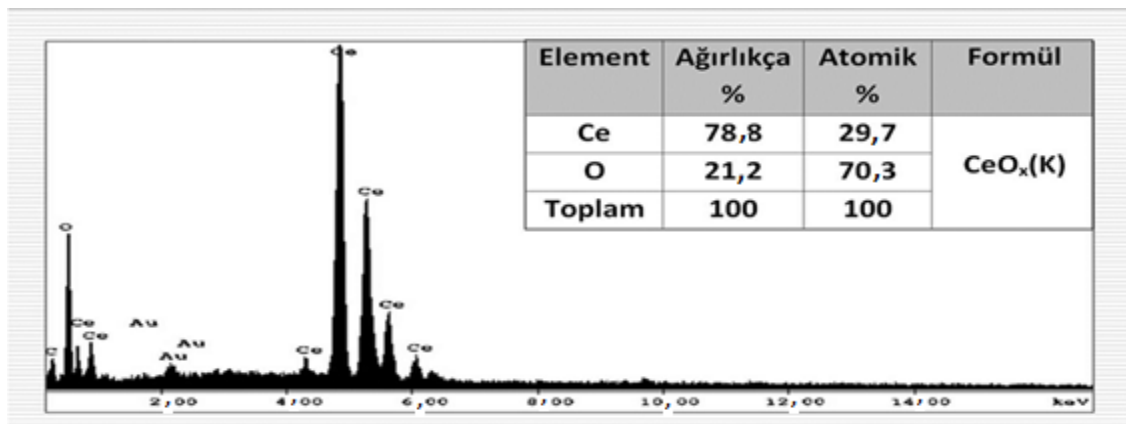
6,5 kimyasal çöktürme tekniği ile 6 olmaktadır [14,15].

EDS ile elde edilen bu sonuçlar, CeO₂(HT)'nin nano-çubuk yapısından gelen (CeO₂(K)'ye göre) üstün özelliklerini göstermektedir. Bu üstün özellikler hidrotermal sentez ile hazırlanmış serya nano-çubuğun geometrik farklılığından kaynaklanmaktadır. Geometrik farklılığı yaratan ise (110), (001) veya (111) plakalarının oranı ya da {111} sonlu kristal yapıların varlığı olup; bunlar O₂ tutunmasını kolaylaştırmakta dolayısıyla O/Ce oranını oldukça yükseltmektedir [16].

Farklı PtRu/C ağırlık yüzdelerinde (%5, %10) ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanan PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K)'e ait CO sıyırma döngülü voltametrik analiz sonuçları Şekil 4'de gösterilmektedir. Şekil 4'de farklı yöntemler ile hazırlanmış CeO₂ destekli kompozit elektro-katalizörlerin karbon monoksit oksidasyon aktiviteleri görülmektedir. Şekil 4'de görüldüğü gibi destek maddesi hazırlama tekniğinin aktiviteye önemli etkisi vardır. Şekilde görüldüğü gibi CeO₂(HT) destekli örnekler CeO₂(K) tabanlı örneklerle nazaran daha yüksek oksidasyon akımı sergilemektedir.



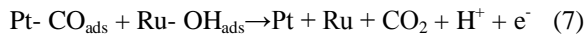
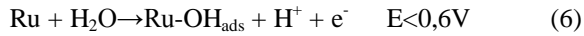
Şekil 2. (CeO₂(HT))'in EDS spektrumu. (EDX spectrum of (CeO₂(HT))).



Şekil 3. (CeO₂(K))'in EDS spektrumu. (EDX spectrum of (CeO₂(K))).

Yine daha önce belirttiğimiz gibi, hidrotermal sentez ile hazırlanmış CeO_x desteğinin yüksek oksijen içeriği ve çubuk şeklindeki yapısının bu farklılığı oluşturduğu düşünülmektedir. Buna ilaveten kompozit elektro-katalizör içinde PtRuC ağırlık yüzdesi arttığında da akım yoğunluğu artmaktadır. Şekil 4 içinde elektro-katalizörlerin aktiviteleri arasındaki farkı kantitatif olarak göstermek için 1,3V'daki akım yoğunluk değerleri yani CO₂ oluşumunun olduğu bölgedeki akım yoğunluk değerleri kıyaslanmıştır.

PtRuC ticari katalizörünün literatürde ikili mekanizma veya elektronik etki sayesinde CO oksidasyonuna karşı üstün özellikleri bilinmektedir [17-21]. PtRuC'nin zehirleyici bir yan ürün olan CO yüzey ürününün oksidasyonuna karşı yüksek aktivite göstermesinin sebebi alaşım içindeki Ru'un Pt'e göre hem daha oksifilik olması hem de Ru üzerinde suyun aktivasyonun daha erken gerçekleşmesidir. Bu durum aşağıdaki mekanizma ile açıklanabilir:

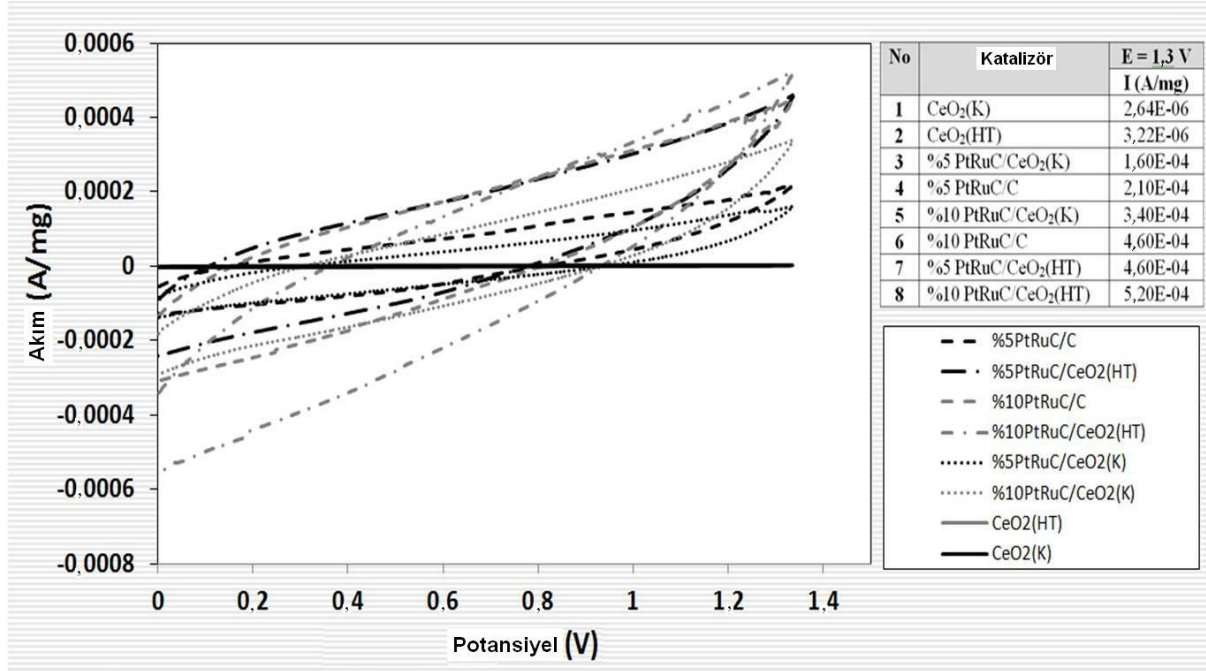


Yukarıdaki mekanizmada görüldüğü gibi Ru suyu parçalayarak yüzey hidrosilleri oluşturmakta ve bu basamak denklem (6)'da görüldüğü gibi Pt'e göre daha erken gerçekleşmektedir ($E < 0,6\text{V}$). Bu basamak sayesinde Pt yüzeyinde oluşan zehirleyici yüzey ürünü CO, denklem (7)'de görüldüğü gibi ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. PtRu alaşımının bir diğer özelliği Ru ile alaşım sırasında Pt'nin d-bandı enerjisinin değişmesidir. Bilindiği gibi yakıt hücresi elektro-katalizörü hazırlamak için yapılan alaşımlamada kullanılan soy metallerin karbon monoksit ve su ile yaptığı bağların optimum bağ enerjisine sahip olması, bu amaçla farklı ikili metal gruplarının: Karbon-monoksit tutunma enerjisi düşük, su tutunma enerjisi yüksek ve karbon-metal bağ yapısının kuvvetli olması ikili metal kombinasyonlarının tespit edilmesi açısından önemli faktörlerdir. Soy metal seçiminde bir diğer önemli parametre ise d-bandı enerjisidir [22]. Bu parametre d-kabuğunun elektronlar tarafından ne kadar doldurulduğunu gösterir. Metalin d-bandı ne kadar dolu ise metal-CO bağ yapısı o kadar zayıf olacaktır. Yapılan incelemeler sonucunda en iyi ikili metal kombinasyonlarından bir tanesi olan Pt-Ru sisteminde d-bandı enerjisi -2.75 eV ve kirlenmenin çok olduğu Pt katalizöründe ise d-bandı enerjisi -2.25eV'dir. Sonuç olarak d-bandı enerjisi -2.25eV'den düşük olmalı ve PtRu sistemine yakın değer göstermelidir.

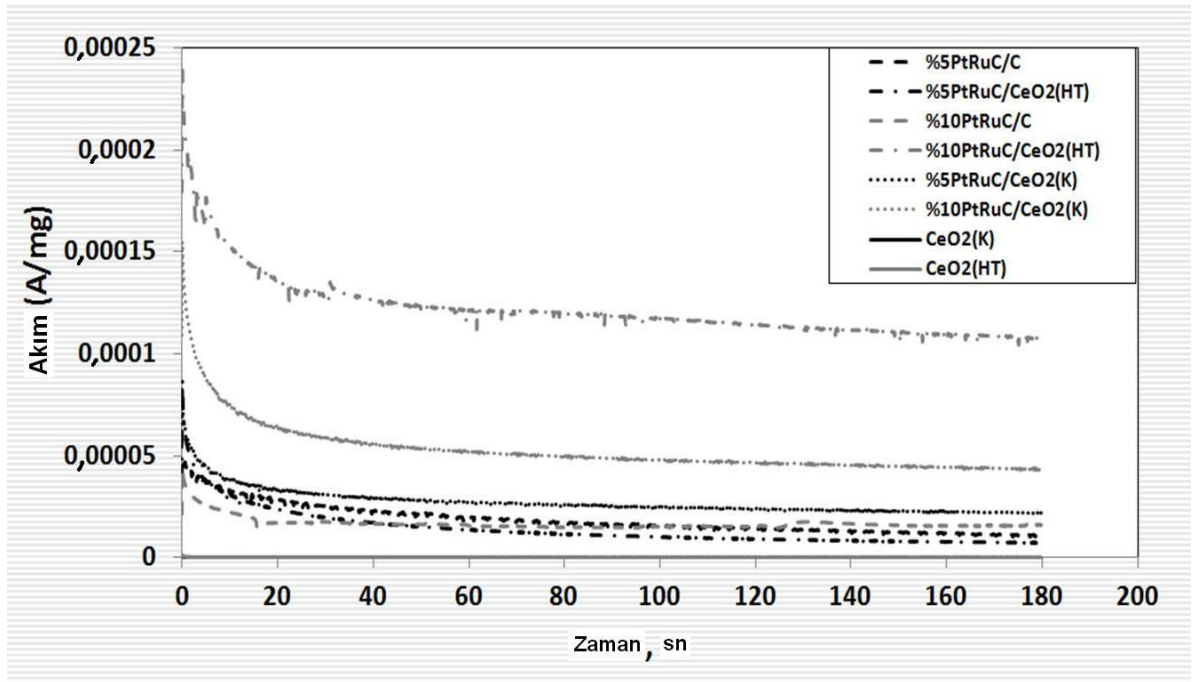
CO sıyırma deneyleri, 3 dakika boyunca, 0,3V'da, elektrolite CO enjekte edilerek gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemi sonrasında yapılmıştır. 0,3V'da kronoamperometrik modda yapılan CO adsorpsiyon deneyleri Şekil 5'de gösterilmektedir. Kronoamperometri deney sonuçlarına göre 0,3V'da katalizörler 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde daldırıldığında başlangıçta yüksek akım yoğunluğu değeri göstermiş, zamanın ilerlemesi ile akım değerleri yatışkın duruma ulaşmıştır. En yüksek yatışkın durum akım değerleri %10PtRuC/CeO₂(HT) ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. CeO₂(HT) ile hazırlanan kompozit katalizörün CeO₂(K)'ye göre yüksek akım değerleri göstermesi daha önce belirttiğimiz gibi CeO₂(HT)'nin oldukça yüksek oksijen kapasitesine ve nano-çubuk yapısına bağlanabilir.

Şekil 6'da, hazırlanan kompozit elektro-katalizörlerin etanol içeren elektrolit içindeki elektro-oksidasyon aktiviteleri görülmektedir. Şekil 6'da elde edilen akım yoğunlukları Şekil 4'deki CO sıyırma deneylerine göre daha yüksektir. Akım yoğunlukları kıyaslandığında en yüksek aktiviteyi yine aynı şekilde, en yüksek PtRuC yüklemesine sahip hidrotermal sentezle hazırlanmış CeO₂ destekli kompozit elektro-katalizör (%10 PtRuC/CeO₂(HT)) sergilemektedir. Şekil 6'da, 1,3V'daki oksidasyon akımlarının Şekil 4'e göre daha yüksek çıkmasının nedeni, etanol'un parçalanırken CO oksidasyon tepkime yolu üzerinden geçmesi bundan ötürü de CO₂ oluşumunun daha yüksek olması olabilir.

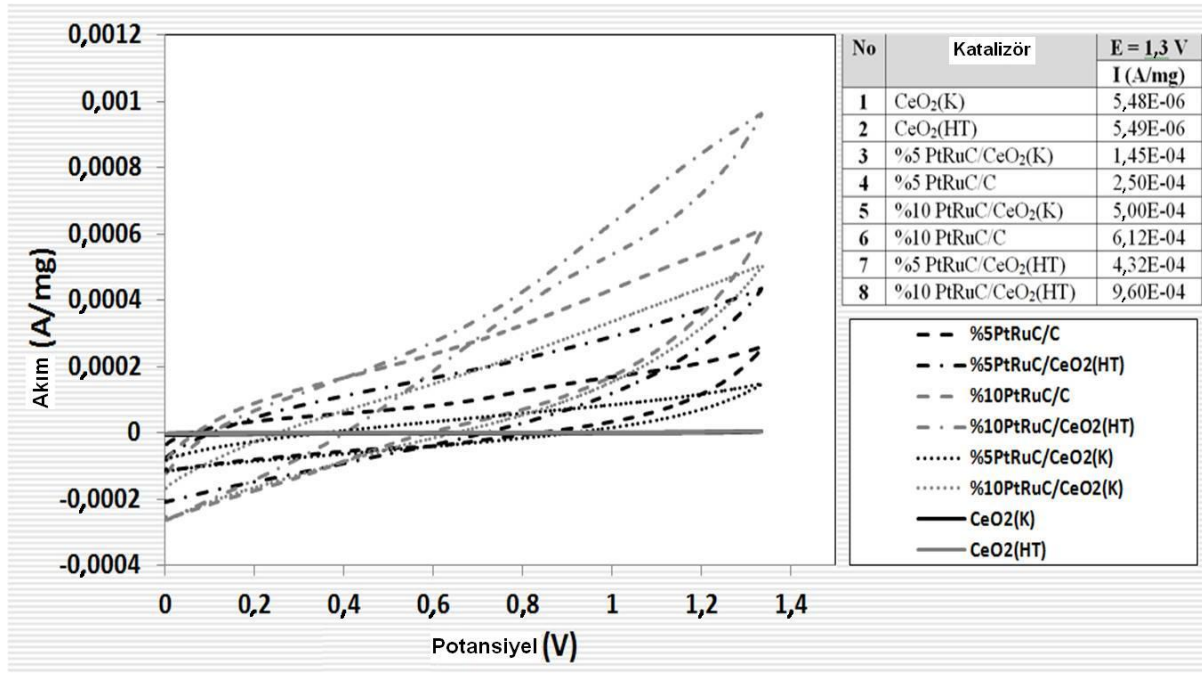
Bu noktada; hazırladığımız kompozit elektro-katalizör üzerindeki olası etanol oksidasyon mekanizması hakkında bilgi vermek gerekebilir. Kompozit elektro-katalizör üzerinde olası etanol elektro-oksidasyon mekanizmaları Şekil 7'de gösterilmektedir. Şekil 7a'daki mekanizmada ilk önce, platin üzerinde etanol parçalanarak yüzey birimi olan karbon monoksit dönüşmektedir. Daha sonra yüzeydeki karbon monoksit, oksijen boşluğuna sahip olan serya yani CeO_{2-x}, Ru ve Pt vasıtasıyla, paralel üç farklı yoldan geçerek CO₂'ye dönüşür. Mekanizmaya göre, PtRuC/CeO₂ kompozit elektro-katalizöründe CeO_{2-x} ve Ru üzerinde oluşan hidroksil, platine destek olarak ikili etki ile karbon monoksitin karbon dioksit'e dönüşümünü sağlamaktadır. Bir başka deyişle, serya ve rutenyum üzerindeki yüzey hidrosilleri, Pt yüzeyindeki karbon monoksiti oksitleyerek CO₂'ye kolayca dönüştürür. Şekil 7b'de ise etanol CeO_{2-x} üzerinde parçalanarak karbon monoksit dönüşmektedir. CeO_{2-x} üzerinde tutunan CO aynı şekilde Pt, Ru ve CeO_{2-x} üzerindeki hidrosiller vasıtasıyla CO₂'ye dönüşmektedir.



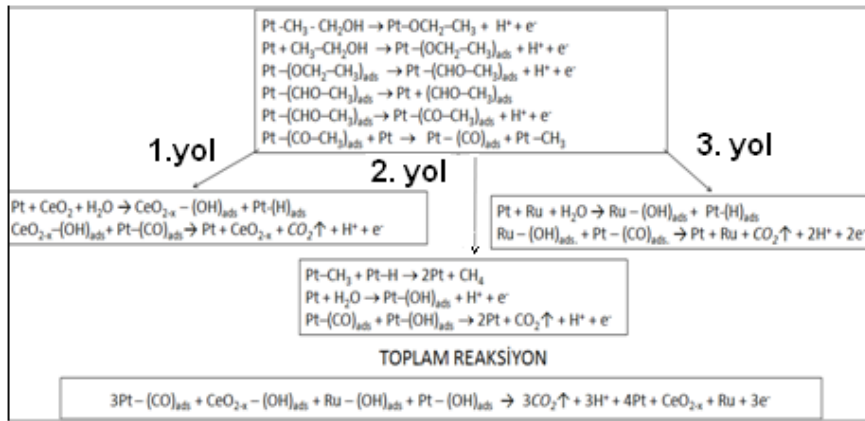
Şekil 4. 0,5M H₂SO₄ içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerin 0,3V'da, 3 dakika CO adsorpsiyon sonrasında CO toleranslarının karşılaştırılması (CO sıyırma deneyleri). Tarama hızı: 50mV/s. (Comparison of CO tolerances of PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts with different weight percentages after 3 min. CO adsorption at 0.3V in 0.5M H₂SO₄ electrolyte solution. Scan rate: 50mV/s).



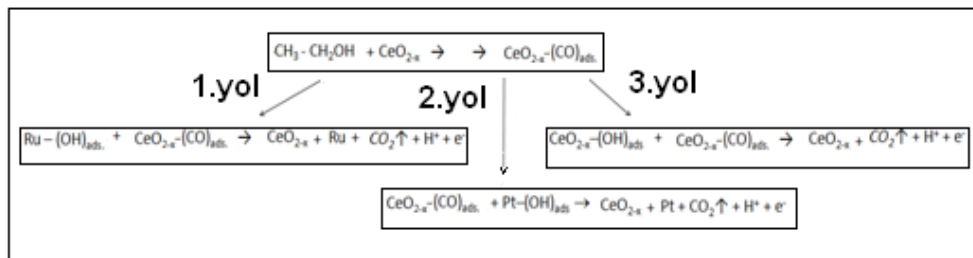
Şekil 5. Katalizörlerin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde 0,3V'da CO adsorpsiyonu sırasında elde edilen akım yoğunluğu – zaman eğrileri. (Current density-time curves of catalysts during CO adsorption in 0.5M H₂SO₄ solution at 0.3V).



Şekil 6. 0,5M H₂SO₄+ 0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdelerindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin etanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 50mV/s. (Comparison of ethanol electro-oxidation activities of PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts with different weight percentages in 0.5M H₂SO₄+0.5M C₂H₅OH electrolyte solution. Scan rate: 50mV/s).



(a)

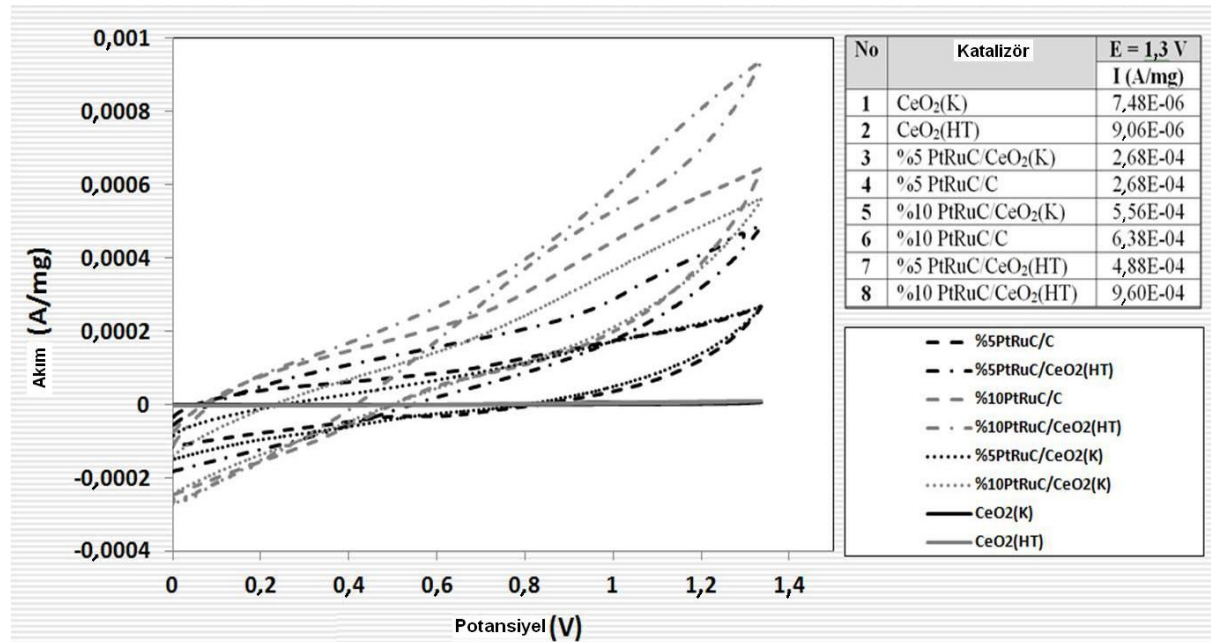


(b)

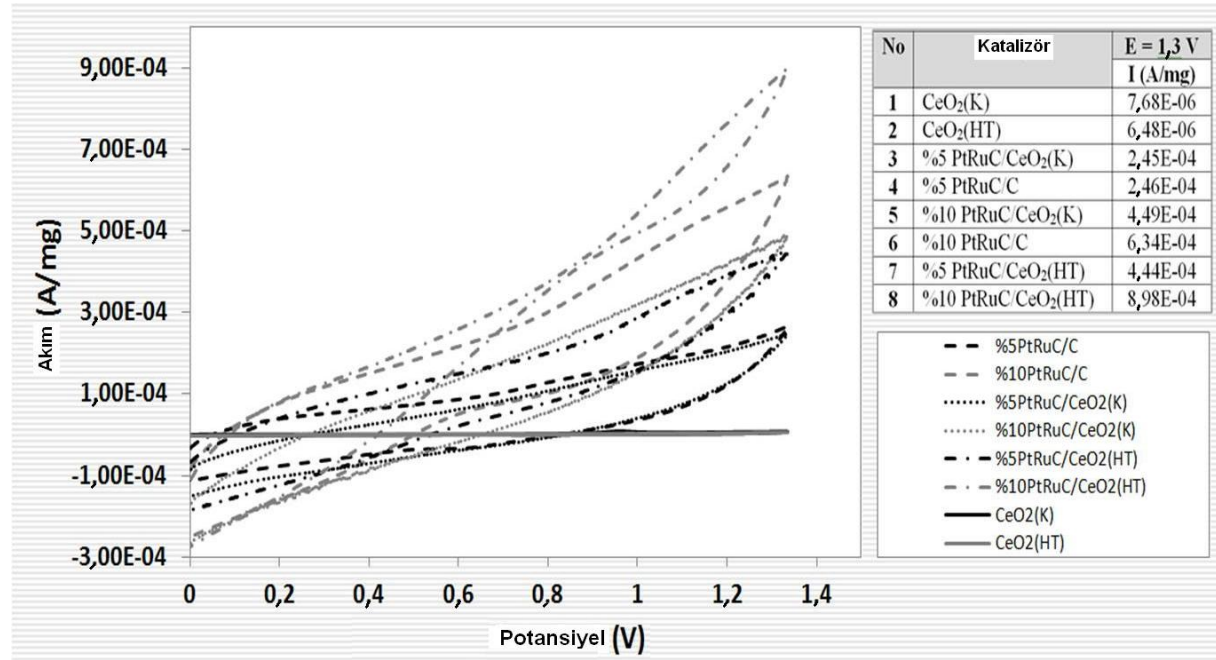
Şekil 7. Kompozit elektro-katalizör üzerinde olası etanol elektro-oksidasyon mekanizması. (a) Pt üzerinde etanolün parçalanması, (b) CeO₂ üzerinde etanolün parçalanması. (Possible ethanol electro-oxidation mechanism on composite electro-catalyst. (a) Decomposition of ethanol on Pt, (b) Decomposition of ethanol on CeO₂).

Şekil 8, 9 ve 10'da etanol elektro-oksidasyonunun gerek yüzeydeki CO ve gerek elektrolit yığınındaki CO'den etkilenip etkilenmediği ve gerekse oksidasyon sırasında etanolun CO ile aynı yoldan geçmediğini görebilmek için etanol içeren elektrolit ortamında yüzeyde ve yığında CO varken döngülü voltametrik deneyler yapılmıştır. 0,3V'da yapılan CO adsorpsiyonu sonrasında elektrolite CO enjekte etmeden yapılan deneylerde yani Şekil 8'de elde edilen akım yoğunlukları Şekil 6'ya göre yani CO adsorpsiyonu öncesi yapılan etanol elektro-oksidasyon deneylerine göre daha yüksektir. Bu da etanolun CO ile aynı yoldan oksidasyona uğradığını göstermektedir. Fakat Şekil 10'da görüldüğü gibi etanol içeren elektrolit içinde CO adsorpsiyonundan geçirilmemiş temiz yüzeyli katalizör üzerine karbon monoksit enjekte edildiğinde akım yoğunluğu değerleri belirgin ölçüde düşmüştür. Bu sonuç 0,3V gibi düşük potansiyelde daha önceden CO adsorpsiyonundan geçirilmiş katalizör yüzeyinin etanol oksidasyonunu düşürmediği tam tersine arttırdığını göstermektedir. Bu artış, karbon monoksitin 0,3V'da yüzeye zayıf tutunmasına bağlanabilir. Aynı zamanda, yüzeye tutunmuş CO, 0,3V'dan daha yüksek voltajlarda yığındaki karbon monoksitin yüzeye etkileşimini ve zehirlenmeyi engellemektedir. Potansiyel tarama sırasında temiz katalizör yüzeyine CO enjekte edildiğinde ise muhtemelen CO yüzeye daha kuvvetli bir şekilde tutunarak zehirlenmekte ve etanol elektro-oksidasyonunu, dolayısıyla akım yoğunluklarını düşürmektedir (Şekil 10). Şekil 11'de 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında

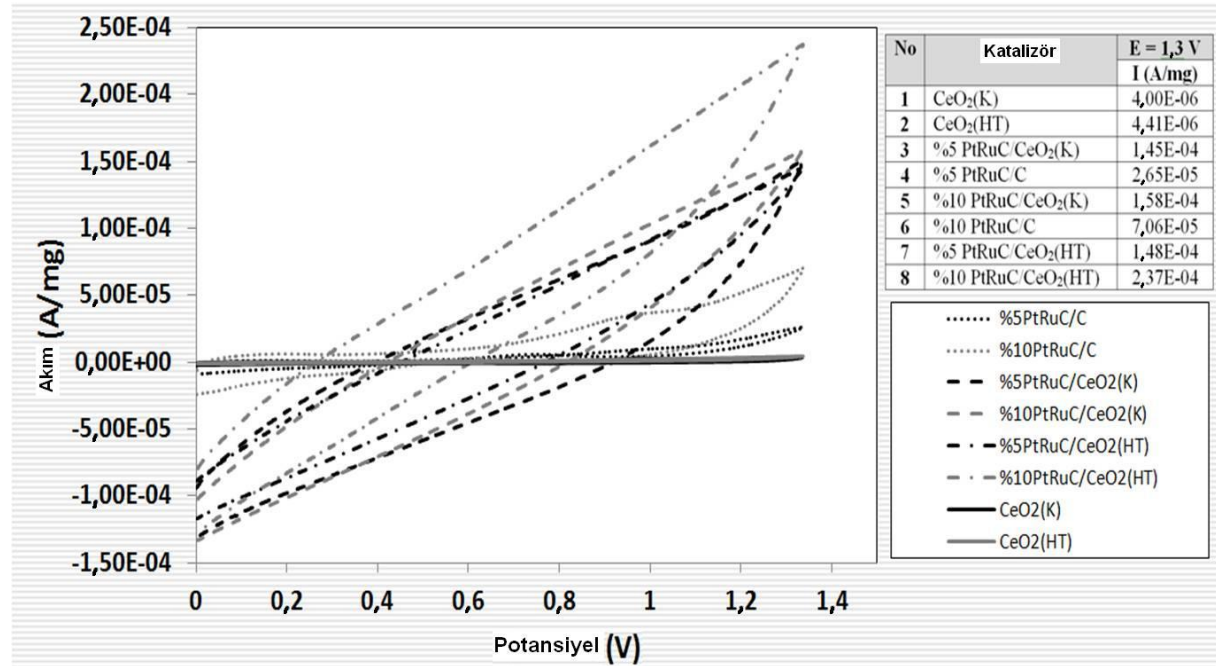
%10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyondan geçirildikten sonra döngülü voltamogramları görülmektedir. Ön aktivasyon ardından katalizörler ilk önce 100mV/s tarama hızında 120 döngüden geçirilmiştir (Şekil 11 sol kolon). Yapılan 120 döngü sırasında %10PtRuC/C dışındaki tüm katalizörlerde 0,7V'daki tepe noktasının ortaya çıktığı görülmektedir. En yüksek oksidasyon akım değerleri %10PtRuC/CeO₂(HT) ile elde edilen voltammogramlarda görülmektedir. Bunun yanında 120 döngü sırasında CeO₂(K)'nin CeO₂(HT)'ye göre çok daha büyük bir yapısal değişime uğradığı 0-0,7V aralığındaki katodik ve anodik akımlardan, aynı zamanda 0,8-1,3V aralığındaki anodik akımlardan net bir şekilde görülmektedir. CeO₂(K)'deki bu 120 döngü boyunca ki değişim; 0-0,2V'daki hidrojen gaz çıkışı (katodik akıma) ve hidrojen tutunmasına (anodik akıma) aynı zamanda 1V civarındaki Ce⁺³/Ce⁺⁴ redoks davranışına ve 1,2V civarındaki O₂ gaz çıkışına dolayısıyla oluşan oksijen boşluklarına bağlanabilir. CeO₂(K)'deki 0,8-1,3V'da meydana gelen anodik yöndeki tersinmez değişim, 0,7V'daki etanol oksidasyonundan kaynaklanan yüzey ürünlerine ait oksidasyon tepe noktasını da etkilemiştir. 0,7V'daki tepe noktasının yüksek olması, etanol elektro-oksidasyonu sonrası oluşan CO gibi yüzey birimlerine olan toleransın zayıf olduğunu göstermektedir. CeO₂(K)'ya karşı CeO₂(HT)'de 120 döngü boyunca bu kadar büyük bir tersinmez değişim görülmemiştir. Aynı zamanda 0,7V'daki tepe noktası da oldukça düşüktür.



Şekil 8. 0,5M H₂SO₄ + 0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında farklı ağırlık yüzdesindeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) elektro-katalizörlerinin 0,3V, 3 dakika CO adsorpsiyonu ardından etanol elektro-oksidasyon aktivitelerinin karşılaştırılması. Tarama hızı: 50mV/s. (Comparison of ethanol electro-oxidation activities of PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts with different weight percentages after 3 min. CO adsorption at 0.3V in 0.5M H₂SO₄+0.5M C₂H₅OH electrolyte solution. Scan rate: 50mV/s).



Şekil 9. 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin 0,3V, 3dakika CO adsorpsiyonu ardından elektrolite CO enjekte ederken elde edilen voltamogramları. Tarama hızı: 50mV/s. (Voltammograms of different weight percentage PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts during CO injection into the electrolyte after 3 min. CO adsorption at 0.3V in 0.5M H₂SO₄ +0.5M C₂H₅OH electrolyte solution. Scan rate: 50mV/s).



Şekil 10. 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında farklı yüzdelerdeki PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) temiz yüzey katalizör üzerine CO enjekte ederken elde edilen voltamogramlar. Tarama hızı: 50mV/s. (Voltammograms of different weight percentage PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts during CO injection into the electrolyte on the clean surface catalyst in 0.5M H₂SO₄ +0.5M C₂H₅OH electrolyte solution. Scan rate: 50mV/s).

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

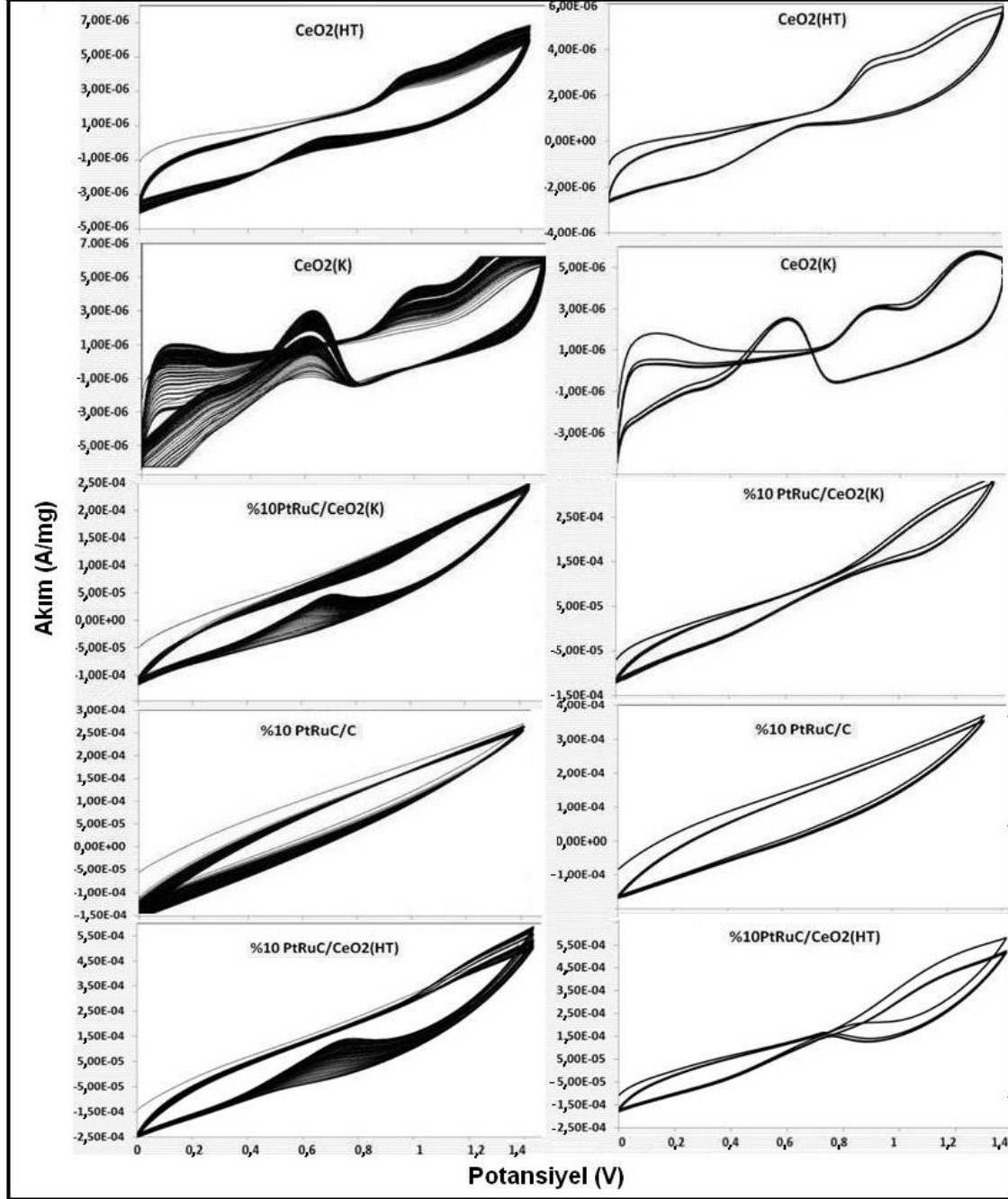
Hidrotermal sentez ile hazırlanan serya (CeO₂(HT)) destek materyali düzensiz nano-çubuk yapıya sahip olup kalsinasyon yöntemi ile hazırlanan serya'ya

(CeO₂(K)) göre çok yüksek O/Ce oranına sahiptir. PtRuC/CeO₂(HT) kompozit elektro-katalizör içinde CeO₂(HT)'nin bu üstün özellikleri CO ve etanol elektro-oksidasyon aktivitesine net bir şekilde yansımaktadır. Hazırlanan kompozit elektro-

katalizörlerin 1.3V'daki oksidasyon akım değerleri %5 PtRuC/CeO₂(K) < %5 PtRuC/C < %5 PtRuC/CeO₂(HT) < %10 PtRuC/CeO₂(K) < %10PtRuC/C < %10 PtRuC/CeO₂(HT) şeklinde sıralanabilir. -0,542V'da katodik ön aktivasyon sonrası 120 döngü ile yapılan voltametri çalışmalarında CeO₂(HT)'nin CeO₂(K)'ya göre daha kararlı ve zehirlenmeye karşı daha yüksek tolerans gösterdiği görülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmada, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne ve TÜBİTAK'a 111M474 ve BAP 06/2011-11 numaralı projeler sayesinde verdiği finansal katkılarından dolayı teşekkürlerimizi sunarız.



Şekil 11. 0,5M H₂SO₄+0,5M C₂H₅OH içeren elektrolit ortamında %10 ağırlık yüzdesinde PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C ve PtRuC/CeO₂(K) katalizörlerinin -0,542 V, 7200 saniye ön aktivasyonundan sonra döngüsel voltamogramları. Sol kolon: 100mV/s tarama hızında, 120 döngü sırasındaki voltammogramlar. Sağ kolon: 50mV/s tarama hızında yapılan son 4 döngü. (Voltammograms of different weight percentage PtRuC/CeO₂(HT), PtRuC/C and PtRuC/CeO₂(K) electro-catalysts in 0.5M H₂SO₄ +0.5M C₂H₅OH electrolyte solution after -0.542V and 7200s pre-activation step. Left column: voltammograms during 120 cycles at 100mV/s scan rate, Right column: Last 4 cycles at 50mV/s).

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Zhou, K., Wang, X., Sun, X., Peng, Q., Li, Y., "Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods from Well-defined Reactive Crystal Planes", **Journal of Catalysis**, No 229, 206-212, 2005.
2. Yaşyerli, S., Aktaş, Ö., "Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu için Doğrudan Sentez ve Emdirme Yöntemleri ile Hazırlanmış MCF Destekli V-Mo-Nb Katalizörleri", **Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi**, Cilt 27, No 1, 49-58, 2012.
3. Güçbilmez, Y., "Demir İçerikli Destekli ve Desteksiz Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu", **Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi**, Cilt 24, No 2, 369-377, 2009.
4. Xua, C., Zenga, R., Shen P.K., Wei, Z., "Synergistic Effect of CeO₂ Modified Pt/C Catalysts on the Alcohols Oxidation", **Electrochimica Acta**, Cilt 6, No 51, 1031-1035, 2005.
5. Campos, C. L., Roldan, C., Aponte, M., Ishikawa, Y., Cabrera, C. R., "Preparation and Methanol Oxidation Catalysis of Pt-CeO₂ Electrode", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Cilt 2, No 581, 206-215, 2005.
6. Takashaki, M., Mori, T., Vinu, A., Kobayashi, H., Drennan, J., Ou, D. R., "Preparation and Anode Property of Pt-CeO₂ Electrodes Supported on Carbon Black for Direct Ethanol Fuel Cell Applications", **Journal of Materials Research**, Cilt 9, No 21, 2314-2322, 2006.
7. Scibioh, M. A., Kim, S. K., Cho, E. A., Lim, T. H., Hong, S. A., Ha H. Y., "Pt-CeO₂/C Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 2, No 84, 773-782, 2008.
8. Zhao, J., Chen, W., Zheng Y., "Effect of Ceria on Carbon Supported Platinum Catalysts for Methanol Electro-oxidation", **Materials Chemistry and Physics**, Cilt 2, No 113, 591-595, 2009.
9. Neto, A.O., Farias, L.A., Dias, R.R., Brandalise, M., Linardi, M., Spinacé, E.V., "Enhanced Electro-oxidation of Ethanol Using PtSn/CeO₂-C Electro-catalyst Prepared by an Alcohol-Reduction Process", **Electrochemistry Communications**, No 10, 1315-1317, 2008.
10. Mai, H. X., Sun, L. D., Zhang, Y. W., Si, R., Feng, W., Zhang, H. P., Liu, H. C., Yan, C. H., "Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanotubes", **Journal of Physical Chemistry**, Cilt 1, No 109, 24380-24385, 2005.
11. Yu, X., Li, F., Ye, X., Xin, X., "Synthesis of Cerium(IV) Oxide Ultrafine Particles by Solid-State Reactions", **Journal of the American Ceramic Society**, Cilt 2, No 83, 964-966, 2000.
12. Ho, C., Yu, J., C., Kwong, T., Mak, A., C., Lai, S., "Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Micro-structures", **Chemistry of Materials**, No 17, 4514-4522, 2005.
13. Kundakovic, L., Flytzani, S.M., "Deep Oxidation of Methane over Zirconia Supported Ag Catalysts", **Applied Catalysis A**, No 183, 35-51, 1999.
14. Rebellato, J., Natile, M. M., Glisenti, A., "Influence of the Synthesis Procedure on the Properties and Reactivity of Nano-structured Ceria Powders", **Applied Catalysis A: General**, No 339, 108-120, 2008.
15. Shehata, N., Meehan, K., Hudait, M., Jain, N., "Control of Oxygen Vacancies and Ce⁺³ Concentrations in Doped Ceria Nanoparticles via the Selection of Lanthanide Element", **Journal of Nanoparticle Research**, No 14, 1173-1183, 2012.
16. Kullgren, J., **Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria**, Doktora Tezi, Upsala University, Fen ve Teknoloji Fakültesi, 2012.
17. Gasteiger H. A., Markovic N., Philip N., Jr R., Cairns, E. J., "Carbon Monoxide Electro-oxidation on Well-Characterized Platinum-Ruthenium Alloys", **Physical Chemistry**, No 98, 617-625, 1994.
18. Lin W.F., Iwasita T., Vielstich, J. W., "Catalysis of CO Electro-oxidation at Pt, Ru, and PtRu Alloy. An in Situ FTIR Study", **Physical Chemistry**, No 103, 3250-3257, 1999.
19. Velázquez-Palenzuela A., Cabot P. L., Centellas F., Garrido J. A., Arias C., Rodríguez R. M., Brillias E., "Electro-activity of High Performance Unsupported Pt-Ru Nanoparticles in the Presence of Hydrogen and Carbon Monoxide", **International Journal of Hydrogen Energy**, Cilt 35, No 20, 11591-11600, 2010.
20. Maillard F., Bonnefont A., Chatenet M., Guétaz L., Doisneau-Cottignies B., Roussel H., Stimming U., "Effect of the Structure of Pt-Ru/C Particles on COad Monolayer Vibrational Properties and Electro-oxidation Kinetics", **Electrochimica Acta**, Cilt 53, No 2, 811-822, 2007.
21. Rau M. S., Gennero de Chialvo M. R., Chialvo A. C., "Effect of the Pt/Ru Intermetallic Boundary on the Carbon Monoxide Electro-oxidation: Excess Electro-catalytic Activity", **Journal of Power Sources**, Cilt 216, 464-470, 2012.
22. Christoffersen, E., Liu, P., Ruban, A., Skriver, H. L., Nørskov, J. K., "Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study", **Journal of Catalysis**, Cilt 199, No 1, 123-131, 2001.

