



Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

http://dergipark.gov.tr/yyufbed



Araştırma makalesi / Research article

**Yüksek Aktiviteye Sahip CNT Destekli Pd-Zn Katalizörünün Formik Asit  
Elektrooksitleme Aktivitesinin İncelenmesi**

**Yonca YILMAZ<sup>1</sup>, Ömer Faruk ER<sup>1</sup>, Berdan ULAŞ<sup>1</sup>, Hilal KIVRAK<sup>\*1</sup>**

<sup>1</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 65000, Van, Türkiye  
<sup>\*</sup>hilalkivrak@yyu.edu.tr

**Makale Bilgileri**

Geliş: 13.05.2019

Kabul: 15.07.2019

Online Yayınlanma Ağustos 2019

**Anahtar Kelimeler**

CNT,  
Formik asit elektrooksidadyon,  
NaBH<sub>4</sub>,  
Pd,  
Zn

**Öz:** Dünyada artan enerji ihtiyacına ek olarak petrol rezervlerinin zamanla azalması bilim dünyasını alternatif enerji kaynakları bulmaya ve bu alanda çalışmalar yapmaya itmiştir. Yakıt hücreleri de birçok alanda kullanıma elverişli olduğundan, araştırmacılar arasında çok popülerdir. Bu çalışmada karbon nanotüp destekli Pd (Pd/CNT) ve PdZn (PdZn/CNT) katalizörleri NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir ve bu katalizörlerin formik asit elektrooksidadyonu için performansları ve optimum operasyon koşulları araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörler X-ışını kırınım yöntemi (XRD) ve Endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin performansı ise dönüşümlü voltametri (CV), kronoampermetri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak ölçülmüştür. PdZn/CNT katalizörü 402.1 mA/mg Pd ile Pd/CNT'ye göre çok daha yüksek kütlesele aktivite göstermiştir.

**Investigation of Formic Acid Electrooxidation Activity of CNT Supported Pd-Zn  
Catalyst**

**Article Info**

Received: 13.05.2019

Accepted: 15.07.2019

Online Published August 2019

**Keywords**

Pd,  
CNT,  
Zn,  
formic acid electrooxidation,  
NaBH<sub>4</sub>

**Abstract:** Increasing energy consumption in the world and decrease of oil reserves over time have led the world to find alternative energy sources. Fuel cells are also suitable for use in many areas. Formic acid is preferred due to its advantageous in the fuel cell as well as its disadvantages under suitable conditions. In this study, carbon nanotube (CNT) supported Pd and Pd-Zn catalysts are synthesized by NaBH<sub>4</sub> reduction method to investigate their formic acid electrooxidation (FAEO) activities. These catalysts are characterized by using X-ray diffraction method (XRD) and Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In addition, FAEO of these catalysts are examined by using cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The best CV value for the monometallic and bimetallic catalysts was obtained for Pd-Zn catalyst.

**1. Giriş**

Fosil yakıtlarının tükenme tehlikesi ve çevre için kirletici olması bilim insanlarını yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru itmiştir. Yakıt pillerinde gerçekleşen reaksiyonlarda kirletici emisyon olmaması, kaynağını doğadan alması, depolama sorunu yaşanmaması ve uzun ömürlü olması tükenen enerji kaynaklarının açığını kapatmaya aday cihazlardır (Kivrak ve Ulaş, 2017).

Doğrudan formik asit yakıt pilleri (DFAYP) diğer yakıt pilleri arasında en yüksek teorik açık devre potansiyeline sahip, güçlü bir elektrolit ve dezavantajlarını gerekli önlemlerle bertaraf

edilmesinden dolayı araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Formik asit sistemi hala günümüzde araştırılmaya ve geliştirilmeye devam etmektedir. DFAYP aktivitesini arttırmak adına anot katalizörleri üzerine çalışma yapılarak verimliliğin yükseltilmesi gerekmektedir (Liang ve ark., 2019).

Geçiş metali olarak yakıt pillerinde Pt tercih edilen metal grubudur. Yakıt pillerinde katalizör aktivitesinin yüksek olması istenen ve üzerinde çalışan ana konudur. Pt geçiş metali CO zehirlenmesinden dolayı katalizör aktivitesini negatif etkiler. Bundan dolayı Pd geçiş metali en çok tercih edilen ikinci metal grubudur. Bu grupta Pt temelli katalizör türünden avantajı formik asit oksidasyonunun dehidrasyon üzerinden gerçekleşmesidir. Dolayısıyla, Pd temelli katalizörlerin CO zehirlenmesinden daha az etkilendiği gözlenir (Ulas ve ark., 2018). Pd katalizörünü ayrıca iki, üç veya daha farklı sayılarda metallerle birleştirerek aktivitesinin artması ve CO zehirlenmesini minimum değerde tutmak adına yapılan çalışmalardan biridir. Bu çalışmada, ilk olarak CNT destek maddesi kullanarak ve  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemiyle farklı yüzdelerde Pd katalizörleri sentezlendi. Daha sonra optimum yüzde belirlenip Zn metali eklenerek Pd-Zn ikili metali sentezlendi. Sentezlenen Pd katalizörleri, % 0,5 Pd/CNT, % 1 Pd/CNT, % 3 Pd/CNT, % 5 Pd/CNT, % 7 Pd/CNT, % 10 Pd/CNT, % 20 Pd/CNT, % 30 Pd/CNT ve % 30 Pd-Zn/CNT üzerinde dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri alındı. Katalizörler XRD ve ICP-MS yöntemi ile karakterize edildi.

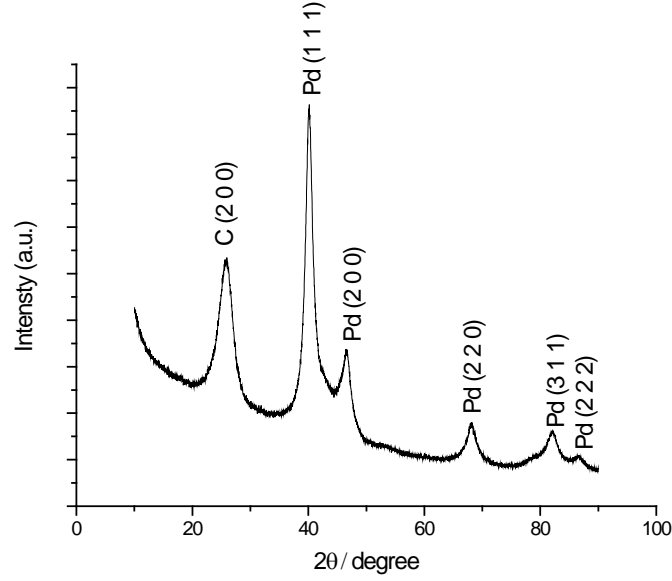
Pd temelli katalizörlerin yüzeyinin zehirlenmesini engellemek için araştırmacılar belirli oranlarda ikinci katalizör eklemişlerdir. Pd-iki metalli katalizörlere; Pd-Ni (Ulas ve ark., 2019), Pd-Co (Yin ve ark., 2012), Pd-Pt (Ahmed ve ark., 2013), Pd-Cr (Wen ve ark., 2013), Pd-Bi (Xu ve ark., 2017), Pd-Cu (Yang ve ark., 2019), Pd-Au (Zhang ve ark., 2011), Pd-Fe (Liao ve ark., 2013), Pd-Ag (Jin ve ark., 2018), Pd-Ir (Wang ve ark., 2008) örnek gösterilebilir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup, Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Burada değişik yüzdeliklerde Pd metalli katalizörler %30'luk Zn metali ve %30 PdZn/CNT katalizörü  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Çalışmada tek metalli Pd/CNT ve Zn/CNT sentezi için ilk önce  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  ve  $\text{ZnCl}_2$  tuzu yüzdelik hesaplamalarına göre belirli oranda tartılıp saf su içerisine eklendi. Daha sonra destek maddesi olan CNT çözeltisi içerisine eklendi. Elde edilen çözeltinin içerisine hesaplanan miktarda  $\text{NaBH}_4$  eklenerek bir saat boyunca karıştırıcıda tutuldu. Sonuç olarak, Pd/CNT ve Zn/CNT katalizörleri elde edildi. Pd/CNT katalizörleri, katalizörleri %0.5 Pd/CNT, %1 Pd/CNT, %3 Pd/CNT, %5 Pd/CNT, %7 Pd/CNT, %10 Pd/CNT, %20 Pd/CNT ve %30 Pd/CNT yükleme oranlarında sentezlendi. Ayrıca %30 PdZn/CNT hazırlamak için  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  tuzu ve  $\text{ZnCl}_2$  tuzu tartılarak 10 ml saf su içerisine hesaplanan miktarda CNT ile beraber eklendi. Geri kalan monometal katalizörlerde uygulanan adımlar tekrar edildi. Çalışma elektrotunu modifiye etmek adına elde edilen katalizörden 3 mg alınıp 1 ml Nafyon çözeltisi içine koyularak ultrasonik su banyosunda çözülmesi sağlandı. Elde edilen katalizör çamuru 3 mm çapındaki çalışma elektrodu üzerine damlatıldı ve elektrotlar kurutuldu. Uygulanan bu adımlar; katalizörleri hazırlamak içinde tekrar edildi. Ardından karışım; yıkama, süzme ve kurutma işlemlerine tabi tutuldu. Kurutma işlemi, 12 saat boyunca  $90^\circ\text{C}$ 'de uygulandı. Çalışma elektrotunu modifiye etmek adına elde edilen katalizörden 3 mg alınıp 1 ml Nafyon çözeltisi içine koyularak ultrasonik su banyosunda çözülmesi sağlandı. Elde edilen katalizör çamuru 3 mm çapındaki çalışma elektrodu üzerine damlatıldı ve elektrotlar kurutuldu. Uygulanan bu adımlar katalizörleri hazırlamak içinde tekrar edildi. Sentezlenen katalizörler Rigaku Ultima-IV model X-ışını Difraktometresi (XRD) ve Perkin Elmer DRC II model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak karakterize edilmiştir. ICP-MS analizine başlanmadan önce sistem helyum gazı ile 45 dakika süre ile temizlendi. Sistem; 15 L/dk plazma gaz, 1 L/dk yardımcı gaz, 1 L/dk taşıyıcı gaz, 1 L/dk seyreltme gazı ve 1.45 kPa taşıyıcı gaz basıncı olarak ayarlandıktan sonra sistem aktifleştirildi. Sistem aktifleştirildikten sonra çeşitli testlerle sistemin sapması tespit edilmiştir. Analiz sırasında öncelikli olarak stok çözeltilerinden yararlanılarak hazırlanan standart çözeltiler okutulup kalibrasyon eğrileri kontrol edildi (standartların referans aralığı, 0-10-25-50-100-250-500 ppb). Kalibrasyon eğrilerinin kontrolü ile analiz devam ettirilerek numunelerdeki element konsantrasyonlarının belirlenmesi sağlandı.

Çalışma için elektrokimyasal ölçümler CV, CA ve EIS teknikleriyle ölçüldü. Her teknik ve katalizör için 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660 E cihazı kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak camsi karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanıldı. CV için (-0,23 V - 1 V) potansiyel aralığında çalışıldı. CA ölçümlerinde 0,1 V, 0,2 V, 0,3 V ve 0,4 V ta karşılık gelen süre içerisindeki akım eğrileri gözlenmiştir. EIS ölçümlerinde de 0,1 V aralığından 0,4 V aralığına kadar 0,1 V artışla ölçümler gerçekleştirildi (Fathirad ve ark., 2016).

### 3. Bulgular

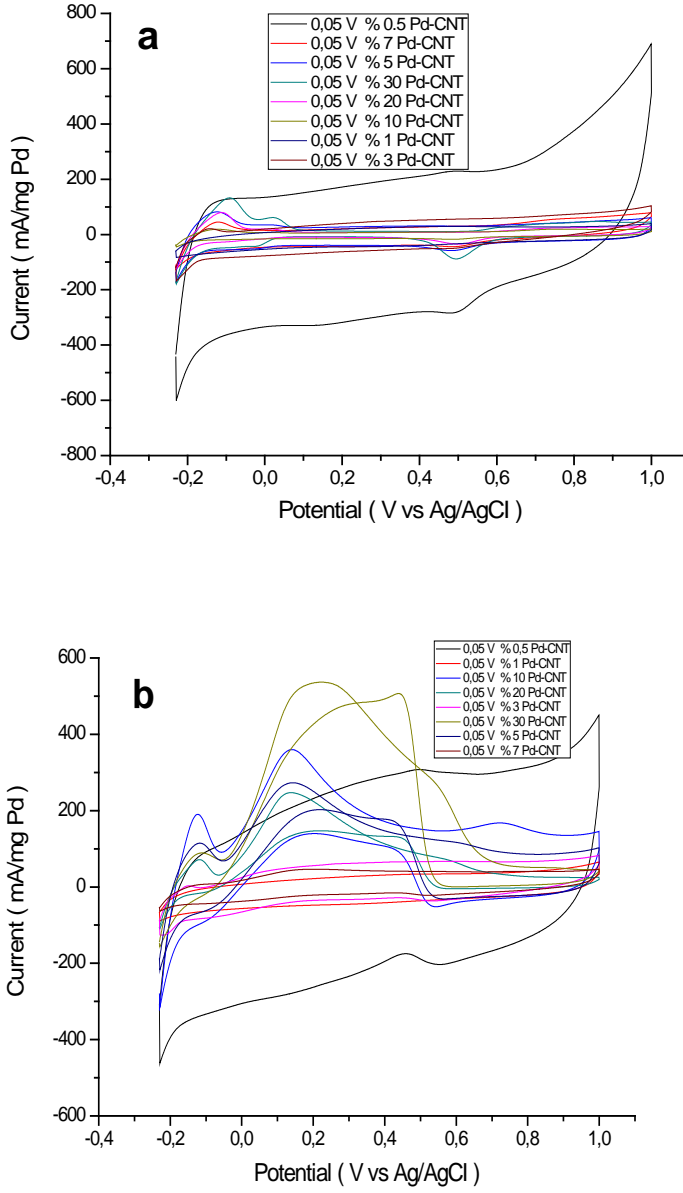


Şekil 1. PdZn/CNT katalizörünün XRD deseni.

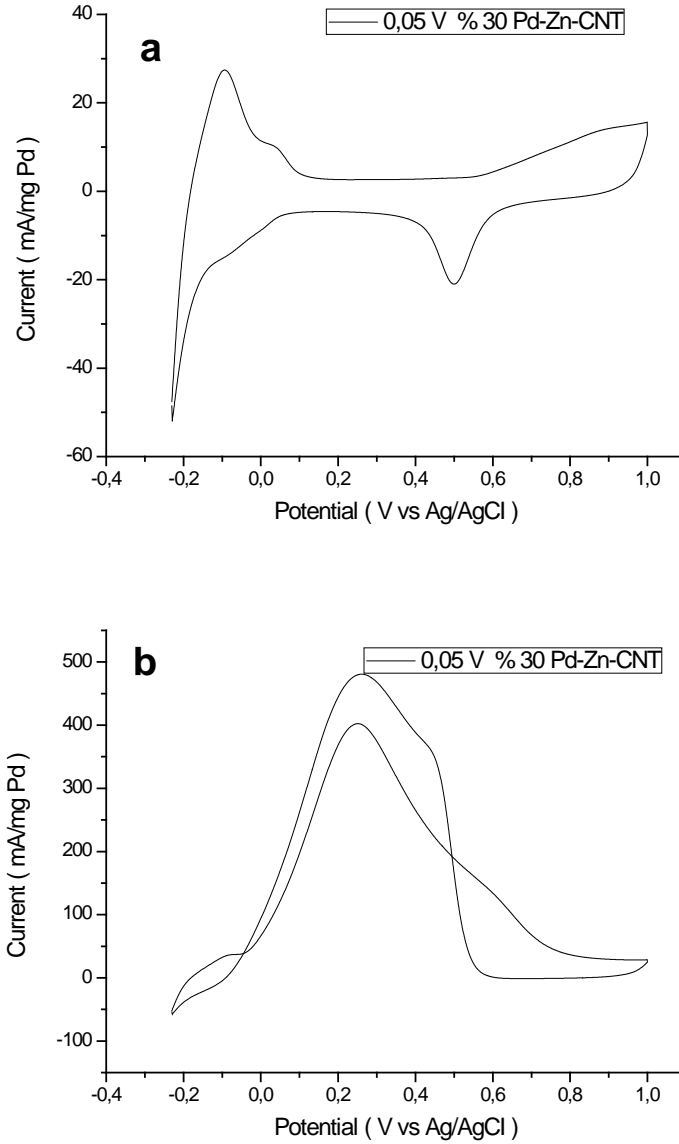
Şekil 1, PdZn/CNT katalizörünün XRD desenini göstermektedir. XRD deseninde gözlemlenen 25,9°, 40,2°, 46,5°, 68,2°, 82,3° ve 86,7° difraksiyon pikleri sırasıyla C (0 0 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0), Pd (3 1 1) ve Pd (2 2 2) yüzeylerine atfedilebilir. XRD deseninde Zn pikleri görülmemesi ve gözlemlenen piklerin Pd'ye göre pozitif kayma göstermesi birlikte düşünüldüğünde PdZn alaşım fazının oluştuğu sonucuna varılabilir (Ulasve ark., 2018). Scherer denklemiyle hesaplanan PdZn alaşım katalizörünün kristal boyutu 6,27 nm olarak bulunmuştur. Sentezlenen katalizörün atomik molar kompozisyonu ICP-MS analiz yöntemi kullanılarak, Pd:Zn (56,3:44,7) olarak belirlenmiştir. LOD ve LOQ değerleri; Pd elementi için gerçekleştirilen analiz için 0.034 ve 0.155 ppb iken, Zn elementi için sırasıyla 0.314 ve 1.045 ppb olarak bulunmuştur. Bu oranın hedeflenen 50:50 oranına çok yakın olduğu düşünüldüğünde, Pd<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub>/CNT katalizörünün başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir.

Değişik metal yükleme oranlarında hazırlanan Pd/CNT katalizörlerinin 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltilerindeki davranışı, döngüsel voltametre kullanılarak belirlenmiştir ve Şekil 2'de ilgili grafikler verilmiştir. Şekil 1a'dan katalizörlerin çok net bir hidrojen adsorpsiyon desorpsiyon ve çift katman bölgesi gösterdiği görülmektedir. Ayrıca geri taramada 0,5 V potansiyelde yer alan negatif pikin PdO indirgemesine ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 2b'de ise % 0,5-30 Pd yüklemesi içeren katalizörlerin döngüsel voltammogramları gösterilmiştir ve buradan %30 Pd yüklemesi ile hazırlanan katalizörün diğerlerine göre daha yüksek formik asit elektrooksidasyon aktivitesine sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu katalizörün kütesel aktivitesi 45,4 mA/mg Pd olarak tespit edilmiştir. Ayrıca %10 Pd yüklemesi ile hazırlanan Pd/CNT katalizörünün voltammogramında 0,5 V'de tespit edilen pik CO zehirlenmesine işaret etmektedir. Bu pik %30 Pd/CNT katalizöründe daha düşük potansiyelde sadece bir omuz pik olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar

%30 Pd/CNT katalizörünün yüksek aktivitenin yanı sıra CO toleransı için de umut vaat eden bir katalizör olduğunu göstermektedir.

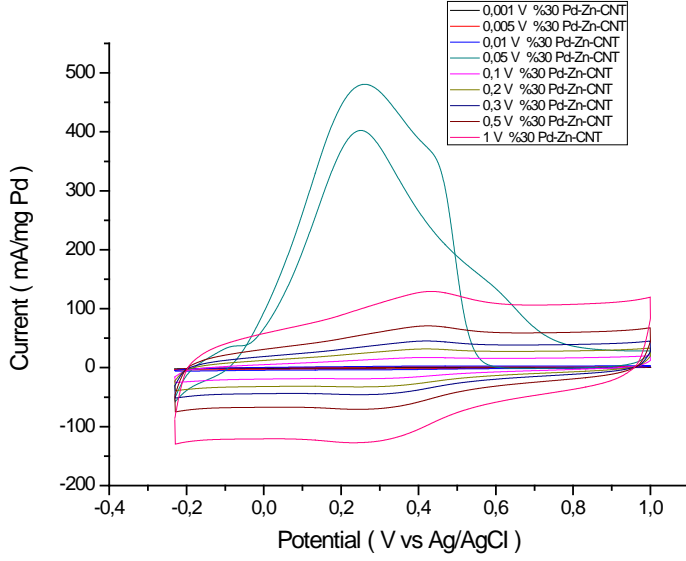


Şekil 2. Farklı metal yükleme oranlarındaki Pd/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot yüzeyleri için a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve b) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



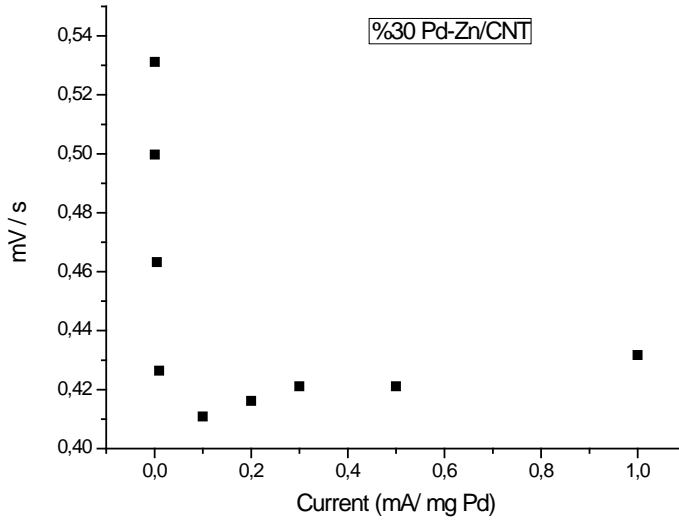
Şekil 3. %30 Pd-Zn/CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için a) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve b) 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Farklı metal yükleme oranlarında sentezlenip ölçümleri alınan Pd/CNT katalizörlerinde en iyi kütleli aktiviteyi veren katalizör üzerine Pd ile eş molar Zn metali eklenerek ölçümleri tekrar alınmıştır ve ilgili grafikler Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekil 2a'dan hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon bölgesinin çok iyi bir şekilde görüldüğü ve literatürdeki trendlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, PdO indirgeme pikinin de daha da belirginleştiği açıkça görülmektedir. Zn eklenmesiyle kütleli aktivite değeri %30 Pd/CNT'nin yaklaşık 9 katına çıkmıştır ve 402,1 mA/mg Pd olarak rapor edilmiştir (Şekil 3b). Elektrokatalitik aktivitedeki bu keskin yükseliş Pd ve Zn metalleri arasındaki sinerjik etkiye atfedilmektedir.

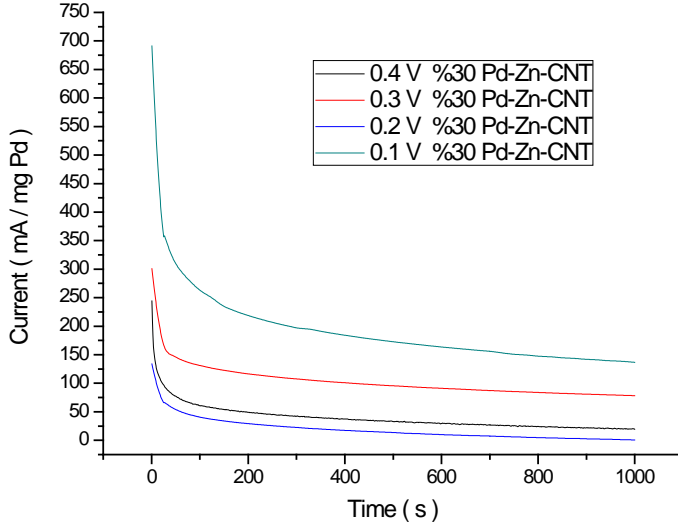


Şekil 4. Pd-Zn/CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için 0,5 M  $H_2SO_4$  + 1 M  $HCOOH$  çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4. farklı potansiyel aralıklarında PdZn alaşım katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için etkinliğini göstermektedir. %30 Pd-Zn/CNT katalizörü için en iyi kütlele aktiviteye ulaşılan potansiyel değeri 0,05 V olarak bulunmuştur ve bu değer literatür ile paralellik göstermektedir. Diğer aralıklarda formik asitin elektrooksidasyonunun neredeyse hiç gerçekleşmediği saptanmıştır.

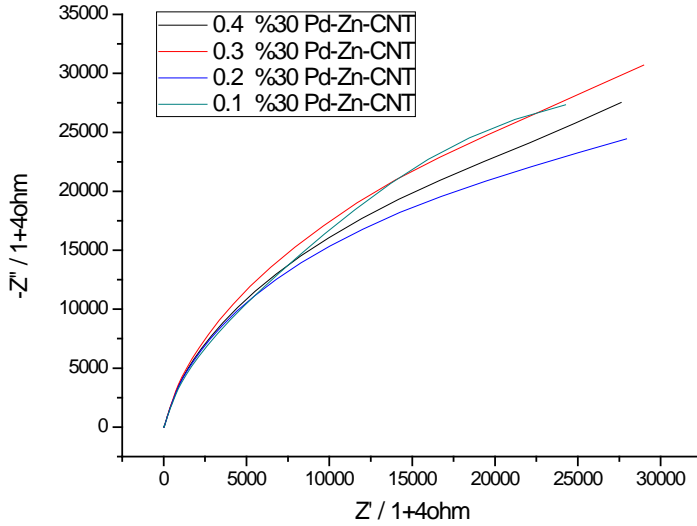


Şekil 5. Tarama hızına karşılık elde edilen 0,5 M  $H_2SO_4$  + 1 M  $HCOOH$  çözeltisinde maximum akım yoğunluğu değeri.



Şekil 6. Pd-Zn/CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı potansiyelerde elde edilen dönüşümlü voltamogram.

Kronoamperometrik ölçümler elektrokatalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için çok faydalı bir tekniktir. Şekil 6’da ise PdZn/CNT katalizörünün değişik potansiyellerdeki CA eğrileri verilmiştir. CA ölçümlerinde bütün potansiyelerde başlangıçta hızlı bir akım yoğunluğu düşüşü daha sonra yavaş bir akım yoğunluğu azalması görülmektedir. Hızlı düşüş yüzeydeki deaktivasyonu göstermektedir. 0,1 V’da katalizörün aktivitesinin en iyi seviyede olduğu görülmektedir ki bu potansiyel onset potansiyeli ile maximum akımın görüldüğü potansiyel olduğundan CA sonuçları ile CV sonuçları uyum göstermektedir.



Şekil 7. Pd-Zn/CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı elektro katalitik aktivite değerleri.

Şekil 7’de PdZn/CNT katalizörünün farklı potansiyel değerlerine göre empedans analiz sonuçları verilmiştir. Burada elde edilen yarım çemberlerin çapı katalizörün yük transfer direnciyle orantılıdır. Düşük yük transfer direncinin yüksek elektrokatalitik aktiviteye işaret ettiği göz önünde

bulundurulursa; %30 PdZn/CNT katalizörünün 0,2 V potansiyelde daha düşük yük transfer direncine sahip olduğu söylenebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada Pd bazlı farklı metal yükleme oranlarındaki katalizörlerin formik asit elektrokatalitik aktivitesini için en iyi metal yükleme oranı %30 olarak belirlenmiştir. % 30 Pd/CNT katalizörü üzerine eklenen Zn metali ile formik asit elektrokatalitik aktivitesi için küresel aktivite 402,1 mA/mg Pd olarak bulunmuştur ve bu değer Pd/CNT'nin sahip olduğu küresel aktiviteden yaklaşık 9 kat daha yüksektir. Elektrokatalitik aktivitedeki bu artış Pd ve Zn arasındaki sinerjik etki ile açıklanabilir. CA ölçümlerinde bütün potansiyelerde katalizörler yüksek kararlılık gösterirken, en yüksek aktiviteye 0.1 V potansiyelde ulaşılmıştır. EIS ölçümünde ise yük transfer direncinin en küçük olduğu potansiyel 0.2 V olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, %30 PdZn/CNT katalizörünün formik asit elektrokatalitik aktivitesi için gösterdiği yüksek aktivite ve kararlılık ile potansiyel bir anot katalizördür.

#### Kaynakça

- Ahmed, M., Attard, G. A., Wright, E., & Sharman, J. (2013). Methanol and formic acid electrooxidation on nafion modified Pd/Pt{111}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity. *Catal. Today*, 202, 128-134.
- Fathirad, F., Afzali, D., & Mostafavi, A. (2016). Bimetallic Pd-Zn nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for oxidation process in formic acid fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 41(30), 13220-13226.
- Jin, C., Wan, C., & Dong, R. (2018). High activity of Pd deposited on Ag/C for allyl alcohol oxidation. *Electrochim. Acta*, 262, 319-325.
- Kıvrak, H., & Ulaş, B. (2017). Doğrudan Metanol Yakıt Pili Karbon Destekli Pt-Ru Anot Katalizörlerinin Sıralı İndirgeme Yöntemi ile Sentezi ve Geliştirilmesi. *J. Inst. Nat. Appl. Sci.*, 22(1), 21-32.
- Liang, L., Vladimir, F., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2019). Highly active PtAu alloy surface towards selective formic acid electrooxidation. *J. Energy Chem.*, 37, 157-162.
- Liao, M., Hu, Q., Zheng, J., Li, Y., Zhou, H., Zhong, C.-J., & Chen, B. H. (2013). Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochim. Acta*, 111, 504-509.
- Ulas, B., Caglar, A., & Kivrak, H. (2019). Determination of optimum Pd:Ni ratio for Pd<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub>/CNTs formic acid electrooxidation catalysts synthesized via sodium borohydride reduction method. *Int J. Energ Res.*, <https://doi.org/10.1002/er.4485>.
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., & Kivrak, H. (2018). Composition dependent activity of PdAgNi alloy catalysts for formic acid electrooxidation. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 532, 47-57.
- Wang, X., Tang, Y., Gao, Y., & Lu, T. (2008). Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. *J. Power Sources*, 175(2), 784-788.
- Wen, W., Li, C., Li, W., & Tian, Y. (2013). Carbon-supported Pd-Cr electrocatalysts for the electrooxidation of formic acid that demonstrate high activity and stability. *Electrochim. Acta*, 109, 201-206.
- Xu, H., Yan, B., Zhang, K., Wang, J., Li, S., Wang, C., Du, Y., Yang, P., Jiang, S., & Song, S. (2017). N-doped graphene-supported binary PdBi networks for formic acid oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 416, 191-199.
- Yang, F., Zhang, B., Dong, S., Wang, C., Feng, A., Fan, X., & Li, Y. (2019). Reduced graphene oxide supported Pd-Cu-Co trimetallic catalyst: synthesis, characterization and methanol electrooxidation properties. *J. Energy Chem.*, 29, 72-78.
- Yin, M., Li, Q., Jensen, J. O., Huang, Y., Cleemann, L. N., Bjerrum, N. J., & Xing, W. (2012). Tungsten carbide promoted Pd and Pd-Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation. *J. Power Sources*, 219, 106-111.
- Zhang, G., Wang, Y., Wang, X., Chen, Y., Zhou, Y., Tang, Y., Lu, L., Bao, J., & Lu, T. (2011). Preparation of Pd-Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Appl. Catal. B-Environ.*, 102(3), 614-619.