



Received / Makale Geliş Tarihi 07.03.2024
Published / Yayınlanma Tarihi 31.05.2024
Volume (Issue) Cilt (Sayı) 8 (42)
pp / ss 700-712

Research Article / Araştırma Makalesi
10.5281/zenodo.11435092
Mail: editor@pejoss.com

Bayram Gökçe

<https://orcid.org/0009-0008-3934-2557>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Zeynep Durna Akşen

<https://orcid.org/0009-0002-2497-382X>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Musa Çoban

<https://orcid.org/0009-0000-9078-1960>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Fatih Doğan

<https://orcid.org/0009-0003-0481-8539>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Mesut Meclis

<https://orcid.org/0009-0002-2993-4854>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Ali Yılmaz

<https://orcid.org/0009-0007-6392-4162>
Milli Eğitim Bakanlığı, Adana / TÜRKİYE

Etanol Yakıt Hücrelerine Farklı Türde Palladyum Nanokatalistlerin Uygulanması

Application of Different Types of Palladium Nanocatalysts in Ethanol Fuel Cells

ÖZET

Katalizörler Yakıt hücreleri, platin bazlı metaller (Pt, Pd, vb.) için en uygun olanları, elektrokatalitik aktivitelerini arttırmak için, genellikle nano boyutlu parçacıklar halinde hazırlanırlar ve toplam yüzey alanındaki artışa bağlı olarak elektrokatalitik yetenekleri büyük ölçüde artmaktadır. Bununla birlikte, şu anda, yakıt hücreleri esas olarak yüksek güç üretimi verimliliği yaratabilen bir katalizör olarak platini kullanmaktadır, ancak maliyeti nispeten yüksektir ve aynı zamanda ara madde CO zehirlenmesine karşı da çok hassastır. Bu nedenle, bugün karşı karşıya kaldığımız sorunları iyileştirmek için altın reaksiyon oranını artıran bir alaşım ile daha düşük fiyatlı paladyum kullanabiliriz.

Çalışmada farklı oranlardaki sürfaktanlar ve (palladyum-altın) nanokatalist kristallerinin biçim, şekil ve yapı özelliklerinin karakteristiği arasındaki ilişki araştırılmıştır. Ayrıca (Palladyum-altın) nanokatalist spesifik formunda en iyi kombinasyon oranı ve farklı etanol oksidasyonunun elektrokimyasal reaksiyonu ve stabilitesi araştırılmıştır.

Farklı oranlarda CTAB ve CTAC sürfaktanlarının kullanılmasıyla birlikte, metal iyonu indirgeme potansiyeli değişecektir ve metaller arasındaki elektron transfer oranındaki fark, farklı Pd/Au alaşımı veya çekirdek-kabuk yapılarına neden olabilir. CTAC = 9:1 esas olarak alaşım yapısından oluşur, CTAC oranının artmasıyla, yapı kademeli olarak çekirdek-kabuk yapısına eğilimlidir ve CTAB:CTAC = 1:3 tarafından üretilen çekirdek-kabuk yapısı nispeten tamdır.

Aktif yüzey alanının yaklaşık -0.2V ~ -0.1 V olduğu ve aktif yüzey alanının yaklaşık 0.02 ~ 0.42 cm² olduğu tahmin edilmektedir. Uzun süreli kararlılık testi, Au'nun AuPd = 1:1 çekirdek-kabuk yapısını ekleyerek, elektrotun katalitik aktivitesini yaklaşık 3.8 kat artırır.

Bu araştırmanın önemi, geleceğin öncüleri olarak diğer sentetik yöntemlere uygulanabilir.

Anahtar kelimeler: Palladyum Alaşımı Katalizörü, Etanol Yakıt Hücresi, Döngüsel Voltametri

ABSTRACT

Catalysts are most suitable for fuel cells and platinum-based metals (Pt, Pd, etc.) to increase their electrocatalytic activity, they are often prepared in the form of nano-sized particles, and their electrocatalytic ability increases greatly due to the increase in the total surface area. However, currently, fuel cells mainly use platinum as a catalyst, which can create high power generation efficiency, but its cost is relatively high, and the intermediate is also very susceptible to CO poisoning. Therefore, we can use lower priced palladium with an alloy that increases the reaction rate of gold to improve the problems we face today.

In the study, the relationship between different ratios of surfactants and the characteristics of the form, shape and structure of (palladium-gold) nanocatalyst crystals was investigated. Additionally, the best combination ratio and electrochemical reaction and stability of different ethanol oxidation in the specific form of (Palladium-gold) nanocatalyst were investigated.

With the use of different ratios of CTAB and CTAC surfactants, the metal ion reduction potential will change, and the difference in the electron transfer rate between metals may result in different Pd/Au alloy or core-shell structures. CTAC = 9:1 mainly consists of alloy structure, with the increase of CTAC ratio, the structure gradually tends to the core-shell structure, and the core-shell structure produced by CTAB: CTAC = 1:3 is relatively complete.

It is estimated that the active surface area is about -0.2V ~ -0.1 V, and the active surface area is about 0.02 ~ 0.42 cm².

Long-term stability testing shows that adding AuPd = 1:1 core-shell structure of Au increases the catalytic activity of the electrode by approximately 3.8 times.

The significance of this research can be applied to other synthetic methods as pioneers of the future.

Key words: Palladium Alloy Catalyst, Ethanol Fuel Cell, Cyclic Voltammetry

1. GİRİŞ

Nüfus artışı, endüstrideki gelişmeler ve ülkelerin doğal kaynaklarını tehdit eden kirlenmeler, çevre sorunlarını 20. yüzyılın sonlarında insanlığın en önemli konularından biri haline getirmiştir (Soran vd., 2000). Sahip olunan kaynakların zamanla azalarak tükenme endişesinin yarattığı rahatsızlık ve gelecek kaygısı insanoğlunu tedbirler almaya, hatalarını tekrarlamamaya yönelmiştir. Bunun için ülkeler çevre sorunlarıyla başa çıkmak ve çözüm yolu bulabilmek için bütçelerinin bir kısmını ayırmaktadırlar (Erol & Gezer, 2006; Türküm, 1998).

Çevre bilincinin yükselmesiyle birlikte, yeşil kimyanın uygulaması yavaş yavaş dikkat çekmiştir. Yeşil kimya: kimyasal ürünlerin ve proseslerdeki çevre ve insan sağlığına zararlı maddelerin kullanımını veya üretimini ortadan kaldırmak ve oluşumunu engelleyici, önleyici yöntemlerin bulunması, planlanması ve geliştirilmesi amaçlı bir yaklaşım olarak tanımlanmaktadır (Yücel, 2008). Yeşil Kimya esas hedef olarak, kimyasal ürünler ve süreçlerin ekosisteme zararlarının en aza indirilmesi ve bu yolda kimyasal maddelerin zararlı etkilerinin farkında olunmasını sağlarken sürdürülebilir bir çevre bilincinin aşılması ve toplumun belirli basamaklarına ulaştırılmasını sağlar (Yücel, 2008).

Yeşil kimya, sürdürülebilir kimya olarak da bilinir ve dünyada sürdürülebilirlik konusunda enerji üretimi ve kullanımı, besin üretimi, küresel iklim değişikliği, çevredeki toksik maddelerin azaltılması-yok edilmesi ve geri dönüşümsüz (yenilenemeyen) kaynak kullanımı hakkında seçenekler sağlar. Yani sürdürülebilir kimya; yenilenebilir enerji teknolojisi, yenilebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve kirlenici teknolojinin tehlikesiz olan alternatifleri ile değiştirilmesi sonucunda sürdürülebilirliğin sağlanması için katkıda bulunabilir (Çakmak vd., 2012).

Yeşil kimyanın önemli bir özelliği, düşük toksik veya hatta toksik olmayan ve toksik olmayan yenilenebilir hammaddelerin üretim için kullanılmasıdır. Diğer bir önemli özellik, kimyasal reaksiyonların verimliliğini ve seçiciliğini arttırmak ve reaktiflerin ve yan ürünlerin üretimini azaltmak için katalizörlerin kullanılmasıdır. Nano ölçekli katalizör partikülleri daha yüksek aktiviteye sahip olma eğilimindedirler, düşük kirliliğin amacı doğrultusunda yeniden kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir özelliktedirler. Bu iki özellik, sürdürülebilir kalkınma, kimyasal enerjinin rasyonel kullanımı, ekonomik ve çevresel gereklilikler dikkate alınarak hazırlanmıştır.

Katalizörler Yakıt hücreleri, platin bazlı metaller (Pt, Pd, vb.) için en uygun olanları, elektrokatalitik aktivitelerini arttırmak için, genellikle nano boyutlu parçacıklar halinde hazırlanırlar ve toplam yüzey alanındaki artışa bağlı olarak elektrokatalitik yetenekleri büyük ölçüde artmaktadır. Bununla birlikte, şu anda, yakıt hücreleri esas olarak yüksek güç üretimi verimliliği yaratabilen bir katalizör olarak platini kullanmaktadır, ancak maliyeti nispeten yüksektir ve aynı zamanda ara madde CO zehirlenmesine karşı da çok hassastır. Bu nedenle, bugün karşı karşıya kaldığımız sorunları iyileştirmek için altın reaksiyon oranını artıran bir alaşım ile daha düşük fiyatlı paladyum kullanabiliriz.

1.1. Araştırmanın Amacı

Çalışmada farklı oranlardaki sürfaktanlar ve (palladyum-altın) nanokatolyt kristallerinin biçim, şekil ve yapı özelliklerinin karakteristiği arasındaki ilişki araştırılmıştır. Ayrıca (Palladyum-altın) nanocatalyst spesifik formunda en iyi kombinasyon oranı ve farklı etanol oksidasyonunun elektrokimyasal reaksiyonu ve stabilitesi araştırılmıştır.

2. YÖNTEM

2.1. Kullanılan Malzemeler

2.1.1. Deneysel Kimyasallar

HAuCl₄ · 3H₂O

PdCl₂

Sodyum sitrat C₆H₅Na₃O₇ · 2H₂O

CH₃(CH₂)₁₅N(Br) (CH₃)₃, CTAB

CH₃(CH₂)₁₅N(Cl) (CH₃)₃ CTAC

Saf su

2.1.2. Deneysel Ekipman

Santrifüj

Mikrosantrifüj

Mikropipet

Ultrasonik osilatör

Transmisyon Elektron Mikroskobu

Döner halka disk elektrodu

2.2. Etanol Yakıt Hücresi Reaksiyonu ve Etanol Oksidasyon Mekanizması

Etanol yakıtı, otomobiller ve diğer motorlu araçlarda, tek başına bir yakıt olarak ya da benzine karıştırılan bir katkı maddesidir. Etanol, hava kirliliğini azaltmak ya da petrol ürünlerinin tüketimini azaltmak amacıyla, benzinle değişik oranlarda karıştırılarak kullanılabilir. En yaygın uygulamalar E10 ya da E85 diye bilinen sırasıyla %10 ve %85 etanol içeren karışımlardır. Etanolün yakıt hücrelerinde kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Bitkilerden elde edilen etanol (biyo-etanol), sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak, sağladığı çevresel ve ekonomik yararlar nedeniyle, fosil yakıtlara göre avantajlar sağlamaktadır. Etanol, yaygın olarak şeker kamışı ve mısırdan elde edilmektedir. Ancak etanol elde etmek için, bugün kullanılan teknolojiler, etanolden elde edilen enerjinin yaklaşık %70 fazlasını harcamayı gerektirdiğinden, hala fosil yakıtlar karşısında yeterince rekabet edici değildir (Wikizeroo).

Metanol 1 atm'de 64,6 derecede kaynayan akışkan bir sıvı olup, parlak olmayan mavimsi bir alevle yanar. Bütün organik çözücülerde her oranda çözünür. Çok az miktardaki metanol dahi canlı organizma için zehirdir. Kalıcı yaralar, bozukluklar meydana getirir. 25 gram metanol içilirse insanlarda körlüğe neden olur (Wikizeroo).

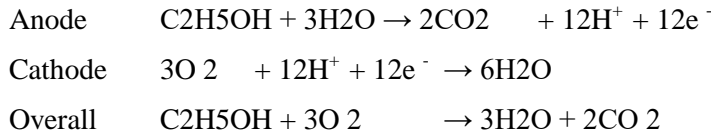
Termodinamik açıdan bakıldığında, etanol ve metanolün yakıt özellikleri benzerdir, ancak etanolün enerji yoğunluğu metanolünkinden daha yüksektir, etanol metanolden fosil olmayan bir yakıt olarak daha uygundur.

Metanol ve su, çevresel sorunlara neden olabilen ve toksik bir ürün olarak kabul edilen yüksek karşılıklı çözünürlüğe sahiptir. Aksine, etanol daha az toksik ve metanole göre daha az uçucudur.

Metanol, yüksek konsantrasyonda proton değişim zarına hızla nüfuz ederek metanol kullanım oranındaki bir azalmaya neden olur.

Etanolün (8.01 kWh kg⁻¹) enerji yoğunluğu, teorik olarak büyük bir çıkışa sahip metanolün (6.09 kWh kg⁻¹) enerji yoğunluğundan daha yüksektir.

Yakıt hücresi, iki molekül karbondioksit, on iki proton ve on iki elektron oluşturmak üzere bir etanol molekülünü oksitlemek için katalizör olarak kullanır.



Halen, yakıt hücrelerinde kullanılan metal katalizörlerin çoğu, platin metalleri ve ilgili alaşımlardır.

CO'nun oksitlenme prosesinde CO zehirlenme etkisi yaratır, bu da Pt'nin katalitik aktivitesinde bir azalmaya yol açar. Paladyum metal katalizörlerinin kullanımı benzer aktivite etkilerine sahiptir ve nispeten ucuzdur. Pd / Au metal katalizörü esas olarak paladyum metalden hazırlanır, katalizörün oranı optimize edilir, oksidasyon verimliliği test edilir ve stabilite derecesi CO'ya emdirilir.

2.3. Kolloidal Çözelti İçinde Partikül Aglütinasyonunun İnhibe Edilmesi

Bu çalışma, esas olarak sürfaktanların kullanılması nedeniyle metal alaşımı katalizörleri hazırlamak için sürfaktanları kullanmaktır.

(Kolloid prekürsör sistemi) preparasyon işleminde parçacık aglomerasyonu olgusunu önleyebilir, böylece hazırlanan katalizör yüksek oranda dağılabilir küçük ve tekdüze bir parçacık boyutu dağılımına sahiptir ve katalitik aktivitesi diğer hazırlama yöntemlerinden daha yüksektir. Ek olarak, farklı yüzey aktif madde CTAB ve CTAC oranlarının kontrolü altında, nanopartiküllerin bileşimi farklı halojen iyonlarının konsantrasyonunu değiştirmeye çalışılmıştır.

2.4. Deney Adımları

2.4.1. Farklı Yüzey Aktif Madde Oranlarını Karıştırarak Au-Pd İkili Metal Nanokatolistlerin Sentezi

10 mM H₂PdCl₄ hazırlanması: 60 ° C'lik bir yağ banyosunda HCl (0.2 M, 10 mL) içinde PdCl₂ (17.7 mg) çözün. Tam çözünmeden sonra, oda sıcaklığında soğutun.

100 mM sodyum sitrat çözeltisinin hazırlanması: 10 ml deiyonize su içinde 294.1 mg sodyum sitrat katı tamamen eriterek çözün.

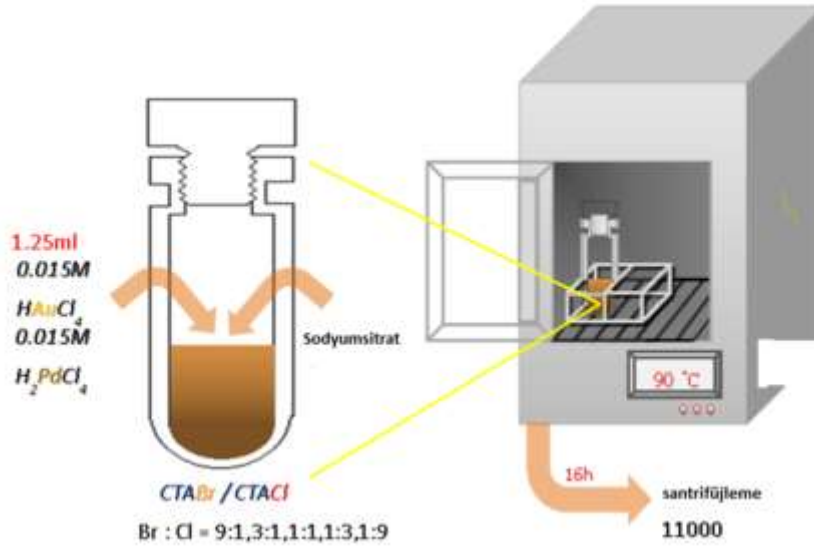
15 mM yüzey aktif madde CTAC ve CTAB çözeltileri hazırlayın: CTAC katı 241.4 mg ve CTAB katı 275 mg, tamamen çözünmesi için 48.51 mL deiyonize su içinde çözüldü.

2.4.2. Palladyum-Altın Nanocatalist Kristal Formu Üzerinde Farklı Oranlarda Yüzey Aktif Maddelerin Karıştırılması

1.25 mL 10 mM HAuCl₄ ve 10 mM H₂PdCl₄, 100 mM sodyum sitrat 237.5 µL karışımı, behere CTAC = CTAB = 1: 9, 1: 3, 1: 1, 3: 1 oranına göre yerleştirilir ve hazırlanan behere 9: 1 karıştırma oranı ile ayrı ayrı ilave edildi ve 90 ° C'de bir fırına yerleştirildi, 16 saat bekletildi.

Numune toplama: Yukarıdaki çözelti bir santrifüj tüpüne ayrı olarak yerleştirildi ve 20 dakika boyunca 11,000 rpm'de santrifüj edildi, üst tabaka solüsyonu çıkarıldı ve orijinal santrifüj tüpüne deiyonize su ilave edildi ve tekrar iki kez santrifüj edildi.

Karışım 200 µL 'ye ekstrakte edildi ve 10 µL bir bakıra damlatıldı ve hava ile kurutuldu kristal formlar arasındaki ilişki gözlemlendi.



2.4.3. (Palladyum-Altın) Nanocatalyst Spesifik Formunda En İyi Kombinasyon Oranı

CTAB: CTAC = % 90: % 10, paladyum nanokatalyst:

43.66 mL 15 mM CTAB çözeltisi ve 4.85 mL (9: 1) 15 mM CTAC çözeltisi, 100 mM sodyum sitrat 237.5 µL, 10 mM HAuCl₄ ve 10 mM H₂PdCl₄ 1: 3, 1: 1, 3: 1 oranlarda bir cam behere eklenmiş ve 16 saat boyunca bir 90 ° C fırına yerleştirilmiştir.

Numune toplama: Yukarıdaki çözelti bir santrifüj tüpüne ayrı olarak yerleştirildi ve 20 dakika boyunca 11,000 rpm'de santrifüj edildi, üst tabaka solüsyonu çıkarıldı ve orijinal santrifüj tüpüne deiyonize su ilave edildi ve tekrar iki kez santrifüj edildi.

Aynı ekstraksiyon 200 µL'de gerçekleştirildi ve 10 µL, bakıra damlatılarak hava ile kurumaya bırakıldı. Görüntü gözlemlendi ve katalitik aktivite CV ile ölçüldü ve aktif alan CO adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile test edildi.

CTAB : CTAC =% 25:% 75, paladyum nanokatalyst:

15 mM CTAB çözeltisi 12.13 mL ve 15 mM CTAC çözeltisi 36.38 mL (1: 3), 100 mM sodyum sitrat 237.5 μ L, 10 mM H₂PdCl₄ ve 10 mM H₂PdCl₄, sırasıyla Bir cam behere 1, 3, 1: 1, 3: 1 oranlarında eklenmiş ve 90⁰ C lik fırında 16 saat bekletilmiştir.

Numune toplama: Yukarıdaki çözelti bir santrifüj tüpüne ayrı olarak yerleştirildi ve 20 dakika boyunca 11,000 rpm'de santrifüj edildi, üst tabaka solüsyonu çıkarıldı ve orijinal santrifüj tüpüne deiyonize su ilave edildi ve tekrar iki kez santrifüj edildi.

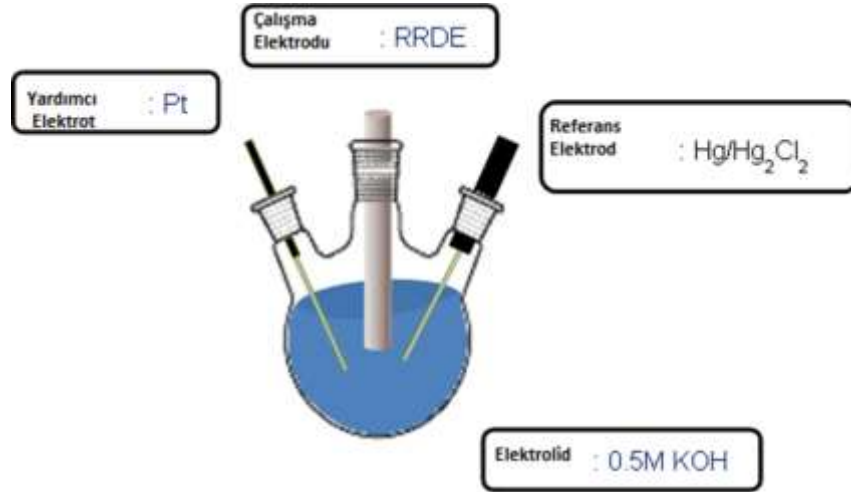
Aynı ekstraksiyon 200 μ L'de gerçekleştirildi ve 10 μ L, bakıra damlatılarak hava ile kurumaya bırakıldı. Görüntü gözlemlendi ve katalitik aktivite CV ile ölçüldü ve aktif alan CO adsorpsiyonu ve desorpsiyonu ile test edildi.

Saf paladyum nanokatalyst:

Bir cam beher içine 15 mM CTAC 48.51 mL, 1.25 mL 10 mM H₂PdCl₄ ve 100 mM sodyum sitrat 237.5 μ L alınıp 24 saat boyunca 110⁰ C'lık bir fırına yerleştirildi.

2.5. Döngüsel Voltametri Yakıt Testi

Elektrolit olarak 1 mL% 96 etanol, 60 mL 0.5 M potasyum hidroksit alınır. Çözelti içindeki kalıntı oksijeni çıkarmak için yüksek saflıkta argon geçirilir. Hazırlanan Au / Pd örneğini çalışma elektrod RRDE'nin döner elektrotu üzerine hazırlanır. Şekil.1 de gösterildiği gibi üç reaksiyon şişesi, yardımcı elektrot olarak platin plakası, test elektrodu Hg / Hg₂Cl₂, SHE'ye karşı 0.2415 V, süpürme hızı 50mV / s, potansiyel aralık -0.8 ~ 0.4 V, üç kutuplu Elektrokimyasal anodizasyon katalitik katalizör deneyleri yapılır.



Şekil.1: Reaksiyon şişesi

2.5.1. CO Emilim / Desorpsiyon Performansı

Katalizör içeren elektrodu sisteme koyuldu, üçlü reaksiyon şişesine 0.5M KOH solüsyonu (elektrolit) koyuldu, katalizör adsorpsiyonu için% 99.9 CO geçirildi ve doymuş bir CO solüsyonu oluşturmak için 30 dakika boyunca reaksiyona girdirildi. Üç reaksiyon şişesindeki fazla CO argon ile çıkarıldı. Tarama potansiyeli ve hızı: -0,8 - 0,4 V, 10 mV / s.

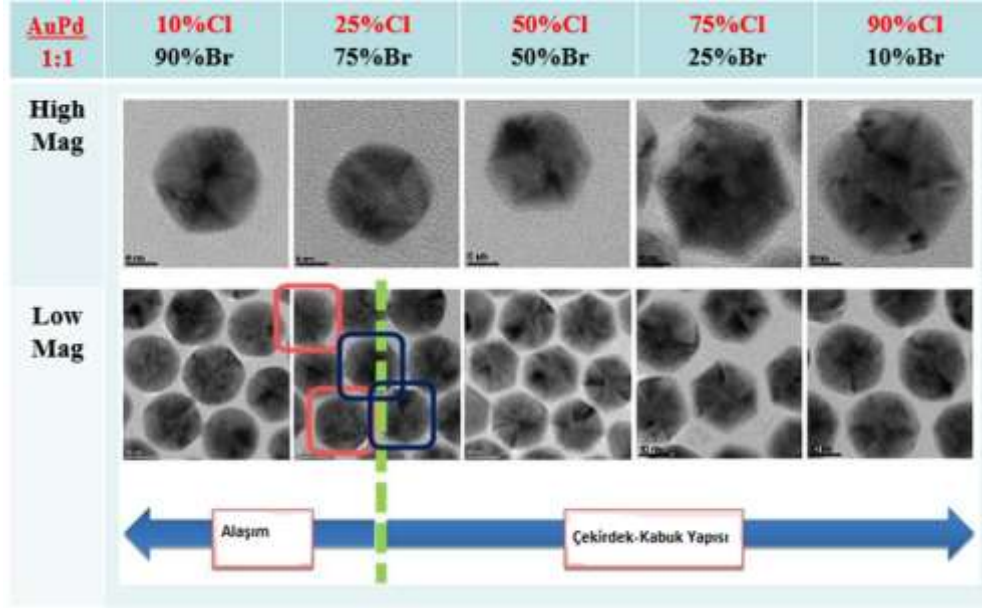
2.5.2. Kararlılık Testi

Elektrolit olarak 1 mL% 96 etanol yakıtı ve 60 mL 0.5 M KOH hazırlandı. Solüsyonu çıkarmak için yüksek saflıkta Ar gazı geçirildi. Çözelti içindeki kalıntı oksijen uzaklaştırılmış ve test şişesi üçlü reaksiyon şişesine yerleştirilmiş ve referans elektrotu, katalizörün dayanıklılığını test etmek için doymuş bir cıva elektrodu Hg / Hg₂Cl₂ kullanılarak 30 dakikalık bir uzun tahliye testine tabi tutulmuştur.

3. BULGULAR

3.1. Farklı Yüzey Aktif Madde Oranlarını Karıştırarak Au-Pd İkili Metal Nanokatolytlerin Sentezi

Palladyum-Altın Nanokatalyst Kristal Formu Üzerinde Yüzey Aktif Maddelerin Farklı Oranlar Arasındaki İlişki



Şekil.2: TEM Görüntüsü

Tablo1. İndirgenme yarı reaksiyonunu ve farklı iyonların potansiyeli

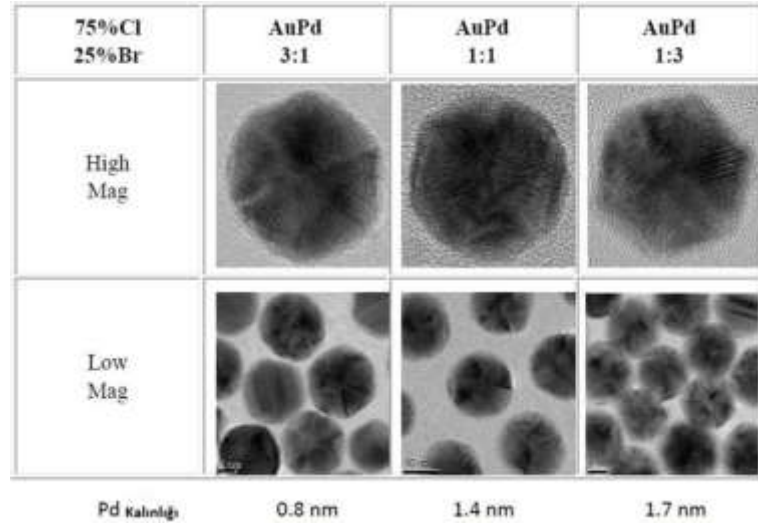
alf-reaction	Standard potential
$\text{AuBr}_4 + 3e \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854 V
$\text{PdBr}_4 + 2e \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0.49 V
$\text{AuCl}_4 + 3e \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002 V
$\text{PdCl}_4 + 2e \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.62 V

Bu deneyde iki metal iyonları birlikte indirgenir ve metaller arasında elektron transferi gerçekleşir, yani düşük soy metal atomları (Pd) - daha düşük indirgeme potansiyelli elektronlar asil metal iyonlarına (Au^{3+}) aktarılır - indirgeme potansiyeli ne kadar yüksekse Au atomları üretilir, çünkü tercihen indirgenmiş Au çekirdeklidir ve daha sonra azaltılmış Pd bir çekirdek-kabuk oluşturmak için Au parçacıklarının yüzeyi üzerinde birikir.

Farklı oranlarda katyonik yüzey aktif maddelerin kullanımı karşılaştırıldığında, TEM'den CTAC (Cl^-) oranının arttığını, reaktiflerin çoğunun PdCl_4^{2-} ve AuCl_4^- olduğunu ve en yüksek indirgeme potansiyeline sahip Au nükleasyon oranını bulabilir. Çekirdek-kabuk tipi oluşturur.

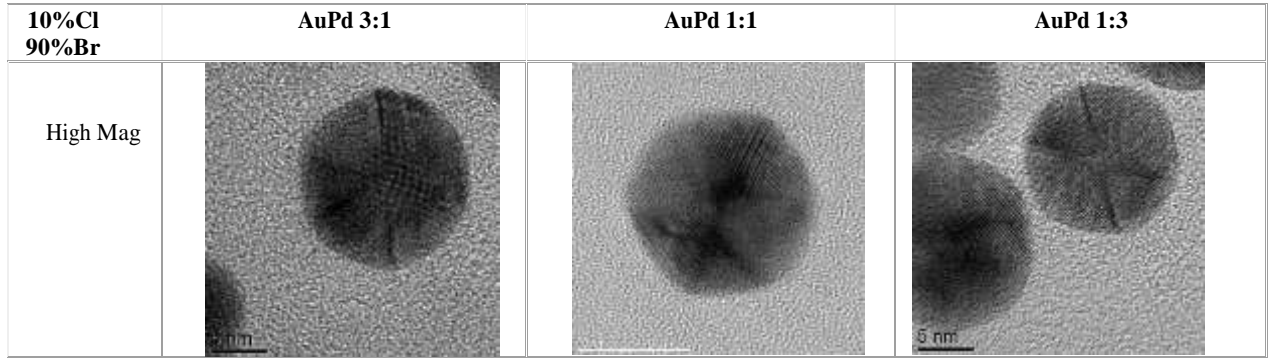
CTAB konsantrasyonu arttıkça, AuBr_4^- ve PdBr_4^{2-} 'ye dönüştürülen metal iyonlarının miktarı artarak, iyon indirgeme potansiyelinin çoğunun azalmasına neden olurken, Au nükleasyon oranının Pd çekirdeklenmesinden daha küçük olduğu, hatta iki iyon olduğu tahmin edilmektedir. AuBr_4^- ve PdBr_4^{2-} çoğunlukla nükleasyondan önce indirgenmiş, Au ve Pd'nin çekirdeklere toplanmaya başlamasına neden olmuştur ve bimetalik nanopartiküller yavaş yavaş büyüyerek bir alaşım meydana getirmektedir.

3.2. (Palladyum-Altın) Nanocatalyst Spesifik Formunda En İyi Kombinasyon Oranı



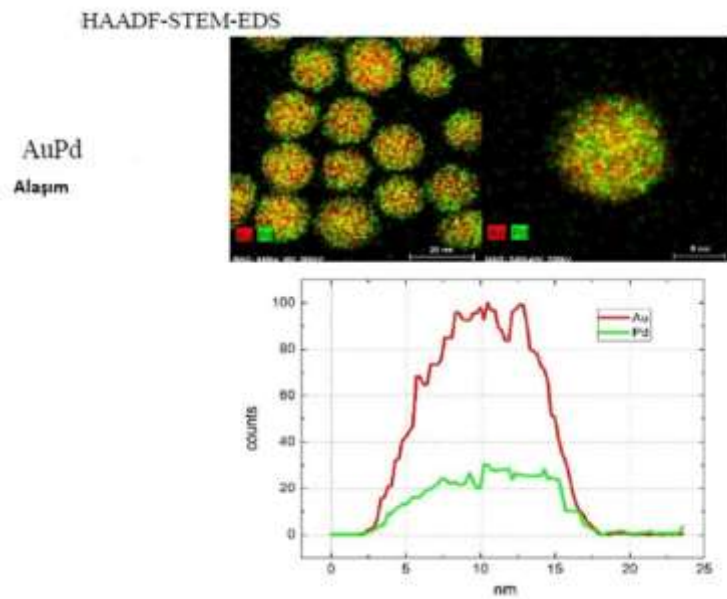
Şekil.3: CTAC : CTAB = 3 : 1

Sabit yüzey aktif madde C: Br = 3: 1 olduğunda oluşan çekirdek-kabuk yapısında, Pd'nin oranı arttıkça, çevre üzerinde kaplanmış Pd'nin kalınlığının artmasına rağmen Pd'nin kalınlığının artmadığı görülmektedir.

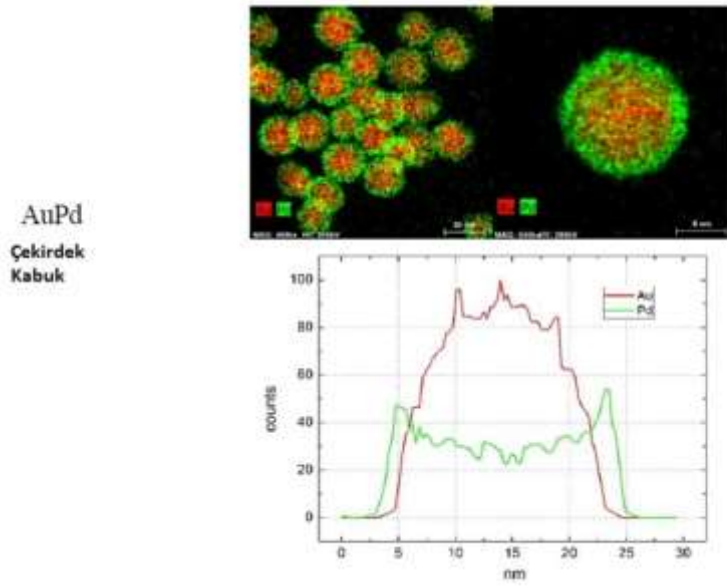


Şekil.4: CTAC : CTAB = 1 : 9

Pd oranı arttıkça, oluşan Au / Pd alaşımly yapı neredeyse sabit tip bir yapıyı korur.



Şekil.5: Alaşım



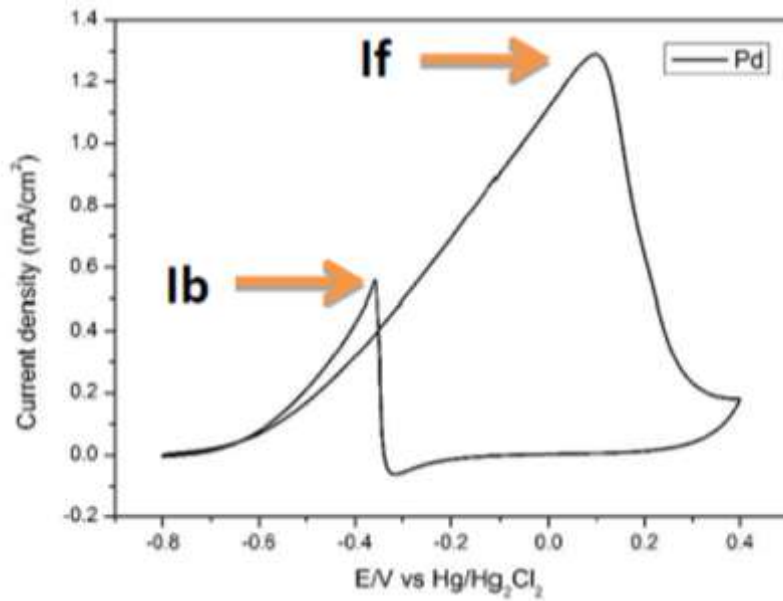
Şekil. 6: Çekirdek-Kabuk

Au / Pd alaşımı ve Au Pd çekirdek-kabuk dağılımı, hala Au tarafından baskın olan HAADF-STEM-EDS analizi ile elde edildi.

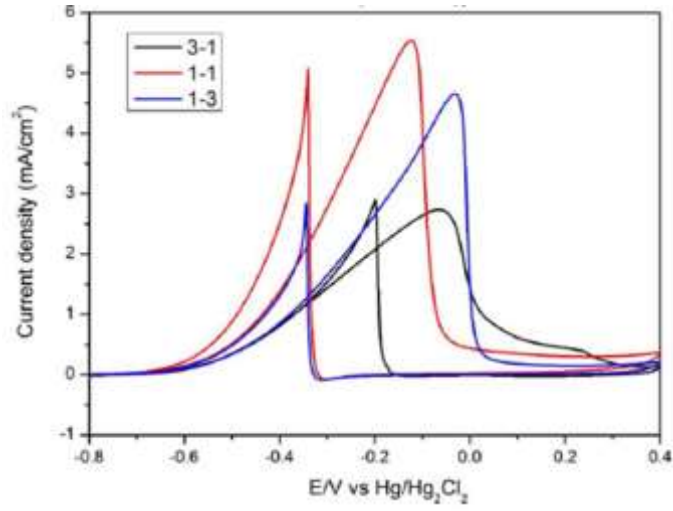
3.3. Döngüsel Voltametri Yakıt Testi

Etanol oksidasyon reaksiyonu ölçümü

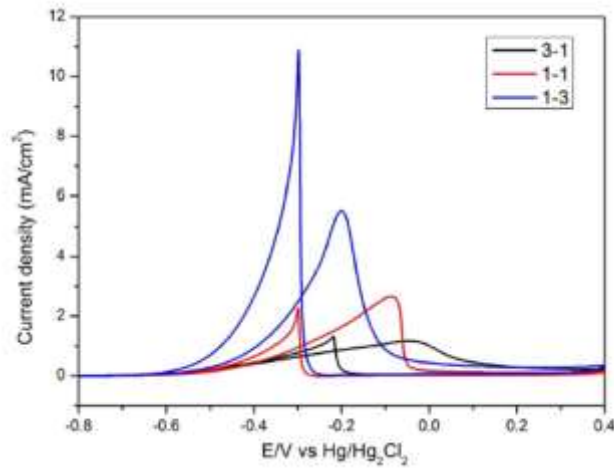
Şekil 7, etanolün oksidatif döngüsel voltamogramını göstermektedir. X eksenı voltajdır ve Y eksenı akım yoğunluğudur. Etanol için katalizörün katalitik aktivitesinin anlaşılmasını sağlamak için kullanılır. Şekil 7 de görüldüğü gibi I_f olarak işaretlenen yer, Peak Currentin Forward Scan (Tepe Akım İleri İletimi), bu I_f değeri ile, etanolün oksidasyonu sırasında ne kadar etanolün okside olduğunu biliriz. Etanol oksitlenir ve katalizörün etanolün oksidasyonunu katalize etme kabiliyetini değerlendirmek için kullanılabilir. I_b oksidasyon tepesi, süpürme sırasında ara ürünü çıkarmak için gereken akımdır.



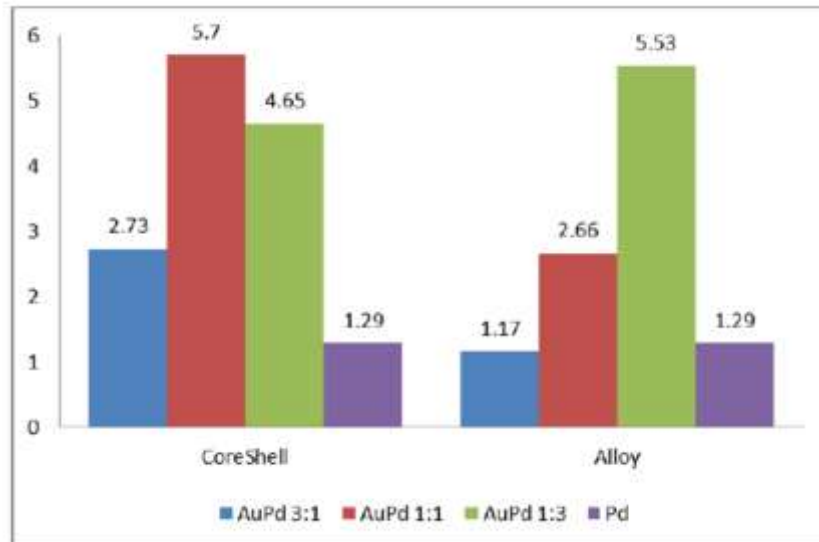
Şekil.7: Akım yoğunluğu (mA / cm²) ve saf Pd'nin voltajı arasındaki ilişkiyi



Şekil.8: Farklı yoğunluklarda, akım yoğunluğu (mA / cm²) ve AuPd çekirdek-kabuk yapısının voltajı arasındaki ilişki



Şekil.9: Akım yoğunluğu (mA / cm²) ve AuPd alaşım yapısının farklı oranlarının voltajı arasındaki ilişki



Şekil.10: Çekirdek kabuk yapısını ve alaşım yapısını Pd'nin akım yoğunluğu (mA / cm²) ile karşılaştırılması

Tablo.2: Çekirdek akım yapısı, alaşım yapısı ve Pd If akım yoğunluğu (mA / cm) değeri.

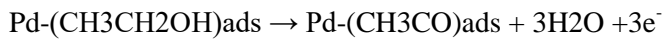
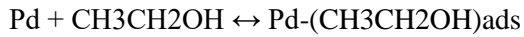
If (mA/cm ²)	CoreShell	Alloy	Pd
AuPd 3:1	2.73	1.17	1.29
AuPd 1:1	5.70	2.66	
AuPd 1:3	4.65	5.53	

Tablo.3: Çekirdek-kabuk yapısı, alaşım yapısı ve Pd'nin Ib akım yoğunluğunu (mA / cm)

Ib (mA/cm ²)	CoreShell	Alloy	Pd
AuPd 3:1	2.90	1.31	0.56
AuPd 1:1	5.14	2.27	
AuPd 1:3	2.83	10.87	

2

Pd'nin aşağıdaki iki reaksiyon formülüne göre alkali koşullar altında bir etanol oksidasyon reaksiyonuna sahip olmaktadır.



Tablo 2'den görülebileceği gibi, Pd / Au'nun alaşımı veya çekirdek-kabuk yapısının aktivitesi (akım yoğunluğu), saf bir Pd'den daha iyidir, bu da nano-şekerin, Pd'nin uygun kombinasyonda Pd aktivitesi üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

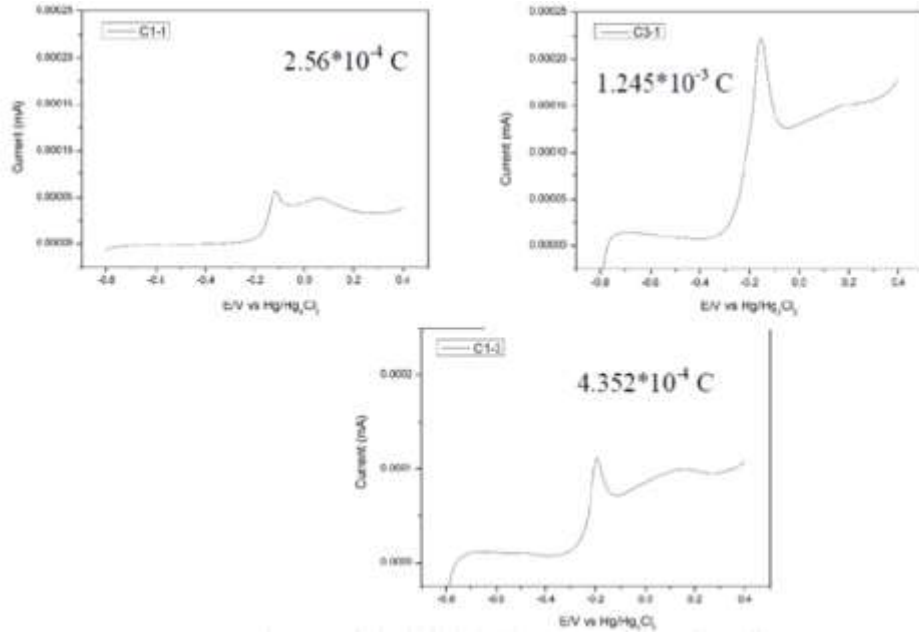
Alaşımın ve çekirdek kabuğun Au: Pd = 3: 1 ile karşılaştırıldığında, alaşımdaki Pd çekirdeklenmesinin iç ve dış dağılımına ait olduğu ve genel nispi Pd miktarı tepkime yüzeyi alanının muhtemelen daha düşük olduğu ve böylece aktivitesinin saf Pd'den daha fazla olduğu düşünülmektedir.

En iyi etkinlik, AuPd'nin 1: 1 çekirdek kabuğudur ve aktivitesi, saf Pd'nin yaklaşık 4,42 katıdır. Pd ve Au'nun etkinliğini etkin bir şekilde uygulamak için birbirleriyle uygun şekilde eşleşmesi gerektiğini göstermektedir.

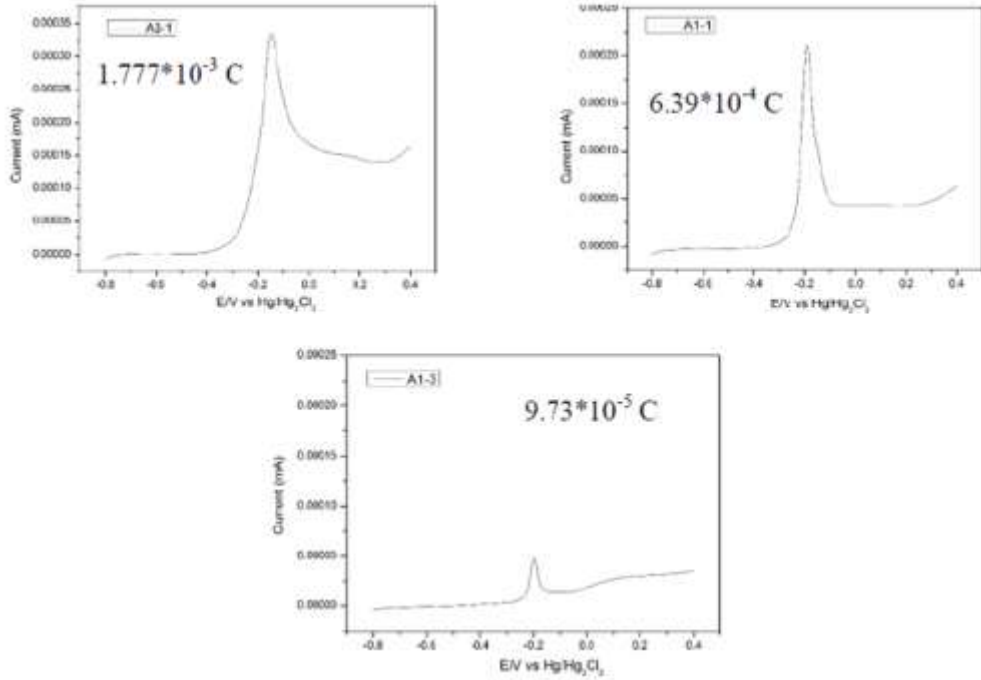
AuPd = 1: 3 bileşiminde, akım yoğunluğu, çekirdek kabuğun 3,6 katı ve alaşımın 4.29 katıdır, alaşımların aktivitesi, çekirdek kabuğunkinden daha büyüktür ve çekirdek kabuğun daha yüksek bir Pd oranına ve Pd'sine sahip olduğunu gösterir. Kalınlık, diğer çekirdek kabuklarından daha kalındır, böylece çekirdekteki Au, periferik Pd'nin aktive edilmesinde daha az etkilidir ve Pd / Au alaşımı, dağılmış bileşim altında iyi bir aktif etkiye sahiptir.

CO veya oksitlenmemiş yan ürünler: Tablo 3'den, ara ürünlerin uzaklaştırılmasında saf paladyumun (Pd) enerjisinin yüksek olmadığı, ara maddelerin ayrılma kabiliyetinin yüksek olmadığı, ancak AuPd alaşım yapısının yüksek olduğu açıklanır. Gereken enerji yüksektir, AuPd = 1: 1 çekirdek-kabuk yapısıdır.

3.4. CO Emilim / Desorpsiyon Performansı



Şekil.11: CO desorpsiyon akımı ve farklı oranlardaki paladyum çekirdekli kabuk katalizörü voltajı arasındaki ilişki



Şekil.12: Desorpsiyon akımı ve farklı oranlardaki paladyum alaşımı katalizörlerinin voltajı arasındaki ilişki

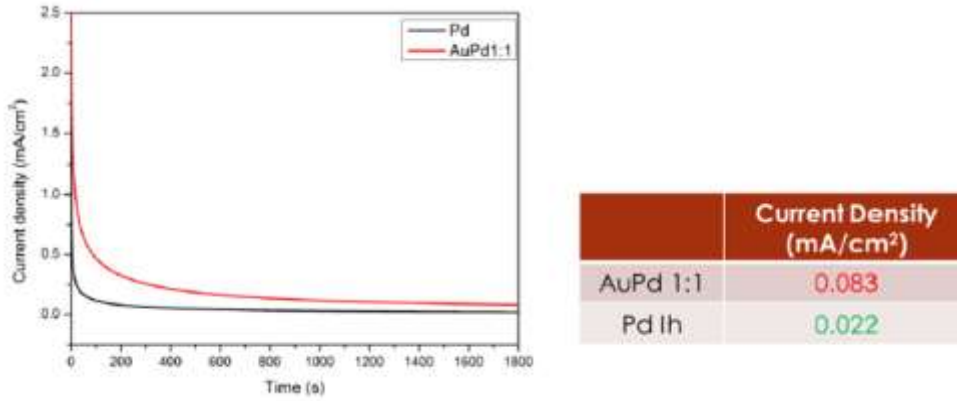
Elektrolit ortamında, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı, adsorpsiyon veya desorpsiyon bölgesini entegre ederek ve daha sonra elektrik miktarını (Q) elde etmek için tarama oranıyla integral tarafından elde edilen değeri bölerek, her birinin Pd birim yüzey alanı başına CO desorpsiyon akımı yaklaşık $420 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ dir. Bu da katalizörün yüzeyindeki Pd alanı üzerinde spekülasyon yapmamıza yardımcı olur ve tablo.4 de gösterildiği gibi elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanını elde etmemize yardımcı olur, Şekil.12 den alaşım veya çekirdek kabuk olup olmadığı görülebilir. Katalizör yaklaşık -0.2V ile -0.1V arasında bir CO desorpsiyonuna sahiptir.

Tablo.4: Yaklaşık 420 $\mu\text{C} / \text{cm}^2$ 'lik Pd yüzey alanından CO'nun dönüşümünden elde edilen aktif yüzey alanı

	CoreShell	
	Yüzey Alanı (cm^2)	Alloy Kırmızı Alan (cm^2)
AuPd 3:1	3	4.2
AuPd 1:1	0.6	1.5
AuPd 1:3	1	0.2

3.5. Kararlılık Testi

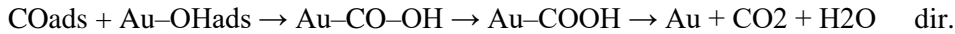
Uzun süreli katalizör testi



Şekil.13: AuPd = 1: 1 çekirdek-kabuk yapısı ve Pd katalizör stabilite testi

Katalizör kullanıldığında, katalizörün modifikasyonundan sonra katalizörün stabilitesini artıracak, katalitik aktivitenin geliştirilmesine ilave olarak bu test, elektrokimyasal olarak aktif çekirdek-kabuk AuPd'yi kullanır. 30 dakikalık stabilite testinden sonra, başlangıçtaki hızlı bozulmanın esas olarak, elektrotta katalitik aktivitenin zamanla stabilize olacağı gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Au'nun eklenmesi, saf Pd'ye kıyasla Pd stabilitesine toleransta 3.8 kat artışa sahiptir.

CO için iyi bir oksidasyon katalizörü olduğu ve alkali durumdaki reaksiyon formülü:



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Farklı oranlarda CTAB ve CTAC sürfaktanlarının kullanılmasıyla birlikte, metal iyonu indirgeme potansiyeli değişecektir ve metaller arasındaki elektron transfer oranındaki fark, farklı Pd / Au alaşımı veya çekirdek-kabuk yapılarına neden olabilir. CTAC = 9: 1 esas olarak alaşım yapısından oluşur, CTAC oranının artmasıyla, yapı kademeli olarak çekirdek-kabuk yapısına eğilimlidir ve CTAB: CTAC = 1: 3 tarafından üretilen çekirdek-kabuk yapısı nispeten tamdır.

Çekirdek-kabuk yapısındaki Pd oranı arttıkça, çevresel Pd kabuk kalınlaşmaya devam edecek ve alaşım yapısı oran değişikliği ile sabit tip bir yapıyı koruyacaktır.

Alaşımın ve çekirdek kabuğun yapısı HAADF-STEM-EDS'nin tespiti ile doğrulanabilir.

CV testinden, nanogold eklenmesiyle yapılan yapının, Pd aktivitesini uygun bir kombinasyonda iyileştirme etkisine sahip olduğu bulunmuştur. Bunlar arasında AuPd = 1: 1 ile çekirdek-kabuk yapısı en yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Alaşım veya çekirdek-kabuk yapısındaki AuPd = 1: 3 durumunda, Pd'nin büyük bir özgül ağırlığa sahip olduğu ve aynı zamanda önemli bir aktif metali oynadığı, Au'nun aktivasyonu teşvik edici bir etkiye sahip olduğu, fakat dağılmış alaşım yapısının dış kabuk üzerinde yoğunlaştığı gösterilebilir. Pd çekirdek-kabuk yapısı daha yüksek bir akım yoğunluğuna sahiptir.

CO desorpsiyonu, katalizör yüzeyinin Pd yüzeyinin büyüklüğü hakkında spekülasyon yapmamıza yardımcı olabilir.

Aktif yüzey alanının yaklaşık $-0.2V \sim -0.1 V$ olduğu ve aktif yüzey alanının yaklaşık $0.02 \sim 0.42 \text{ cm}^2$ olduğu tahmin edilmektedir.

Uzun süreli kararlılık testi, Au'nun AuPd = 1: 1 çekirdek-kabuk yapısını ekleyerek, elektrotun katalitik aktivitesini yaklaşık 3.8 kat artırır.

5. ÖNERİLER

Geleneksel sentetik nanopartiküller organik fazda ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu çalışma, sulu fazda ve nispeten düşük sıcaklıklarda düzgün nanopartiküller sentezlemiştir. Deneyde kullandığımız tek-pot sentez yöntemi, geleneksel sentetik çekirdek-kabuk yapısında kullanılan tohum büyüme yönteminden farklıdır, bu sadece uygun ve yeni değil, aynı zamanda daha etkilidir. Nanoparçacık ayrıca, katalizör performansını kontrol bileşeni oranı altında düzenleyebilen ve uzun vadeli istikrarlı bir talep sağlayabilen bir yakıt hücresi olma potansiyeline de sahiptir.

Ayrıca, çevre dostu yeşil enerjiye ışık tutabilen, fotokataliz ve fotodegradasyon potansiyeline de yansımaktadır. Buna ek olarak, halojen iyonlarının konsantrasyonunun etkisi altında, nanopartiküllerin yapısını kolaylıkla değiştirebiliriz. Bu araştırmanın önemi, geleceğin öncüleri olarak diğer sentetik yöntemlere uygulanabilir.

KAYNAKÇA

- Çakmak, R., Topal, G., & Çakmak, M. (2012). Kimya Öğretiminde Yeni Bir Kavram: Yeşil Kimya. *The Journal Of Academic Social Science Studies*, 5(8), 359-371.
- Erol, G. H. & Gezer, K. (2006). Sınıf Öğretmenliği Öğretmen Adaylarına Çevreye ve Çevre Sorunlarına Yönelik Tutumları, *International Journal Of Environmental And Science Education*, 1 (1), 65 – 77.
- Soran, H., Morgil, F. İ., Yücel, S., Atav, E., & Işık, S. (2000). Biyoloji öğrencilerinin çevre konularına olan ilgilerinin araştırılması ve kimya öğrencileri ile karşılaştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dergisi*, 18(18),128-139.
- Türküm, A. S. (1998). Çağdaş toplumda çevre sorunları ve çevre bilinci. *Çağdaş Yaşam Çağdaş İnsan. Anadolu Üniversitesi Açık Öğretim Fakültesi İlköğretim Öğretmenliği Lisans Tamamlama Programı, Eskişehir*, 165, 181.
- Yücel, A. S. (2008). A new motto in environmental protection: Green chemistry. *Eurasian Journal of Educational Research*