



## PALADYUM TEMELLİ HİDROJEN PEROKSİT YAKIT HÜCRELERİ

<sup>1</sup>Burak YAPICI , <sup>2</sup>Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN 

Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya, TÜRKİYE

<sup>1</sup>burakyapici91@hotmail.com, <sup>2</sup>osahin@ktun.edu.tr

(Geliş/Received: 05.08.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 31.10.2021)

**ÖZ:** Bu çalışmada hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere paladyum (Pd) temelli, karbon nanotüp (CNT) destekli bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) bimetalik katalizörler sodyum borhidür (NaBH<sub>4</sub>) indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu XRD, XPS ve TEM teknikleriyle yapılmıştır. Katalizörlerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemleri ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu hücre sisteminde sodyum hidroksit (NaOH) elektrolit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. CoPd/CNT katalizörü H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hidrojen peroksit, Paladyum, Yakıt hücresi

### Palladium Based Hydrogen Peroxide Fuel Cells

**ABSTRACT:** In this study, carbon nanotube (CNT) supported palladium (Pd) based alloy catalysts were synthesized to be used as cathode catalyst in hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fuel cells. MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) bimetallic catalysts were prepared by the sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) reduction method. The physical characterization of the prepared catalysts was performed by XRD, XPS and TEM techniques. Electrochemical characterization of catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction reaction was investigated by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Electrochemical measurements were carried out in sodium hydroxide (NaOH) electrolyte solution in a three-electrode cell system. CoPd/CNT catalysts showed higher activity for the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> electroreduction reaction.

**Keywords:** Hydrogen peroxide, Palladium, Fuel cell

### GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geleneksel enerji kaynaklarına ait rezervlerin gün geçtikçe azalması, küresel enerji ihtiyacı talebinin ise sürekli olarak artması yeni enerji kaynakları ve yakıt teknolojilerinin araştırılması ve geliştirilmesini gerektirmektedir. Mevcut yanmaya dayalı enerji üretim teknolojileri çevreye çok zararlıdır ve ağırlıklı olarak iklim değişikliği, ozon tabakasının incilmesi, asidik yağmurlar ve bitki örtüsündeki azalma gibi birçok küresel sorunun olumsuz etkisini artırır (Nazir ve ark., 2019). Karbon temelli yakıt kullanımının insan sağlığı, çevre ve iklim üzerindeki olumsuz etkileri düşünüldüğünde temiz yakıt ve yeni enerji teknolojileri üzerine araştırmalar zorunlu hale gelmektedir (De Souza ve ark., 2018).

Yakıt hücresi, bir yakıtın bünyesinde barındırdığı kimyasal enerjiyi kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal cihazdır. Yakıt hücreleri aralarındaki elektrolit ile birbirinden ayrılan anot

ve katot olmak üzere iki ayrı yarı hücreden oluşur. Anot yarı hücresinde yükseltgenme katot yarı hücresinde ise indirgenme reaksiyonu meydana gelir. Anot yarı hücresinde elektrot yüzeyinde gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonu sonucu oluşan elektronlar harici bir devreden geçerek kullanılabilir bir elektrik akımı oluşturur (Zakaria ve ark., 2020).

Yakıt hücresinde termodinamik verimlilik yaklaşık %60'a ulaşırken bu oran geleneksel içten yanmalı motorlarda %30-40 civarındadır (Mahreni ve ark., 2011). Ulaşım endüstrisi, temiz enerji teknolojilerinin gelişimindeki temel alanlardan biridir. Her yıl küresel gaz emisyonlarının %20'ye yakın kısmı taşıtlar tarafından salınmaktadır, bu nedenle yakıt hücrelerinin; otomobil, otobüs, motosiklet vb. taşıtlarda içten yanmalı motorlar yerine kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır (Staffell ve ark., 2019).

Petrol temelli yakıt (dizel, benzin, LPG) kullanılan taşıtlarda atık gaz olarak yalnızca CO<sub>2</sub> değil; aynı zamanda azot oksitler (NO<sub>x</sub>), kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>) ve partikül madde gibi zararlı kimyasallar da salınır (Lombardi ve ark., 2017). Çevreye olan zararı minimum düzeye indirmek için son yıllarda yakıt olarak hidrojen kullanım çalışmaları temiz yakıt araştırmalarına bir örnektir (Yamada ve ark., 2010). Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynağı olarak, önemli ve gelecek vadeden bir yakıttır. Uzun vadede sera gazlarını ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltabilecek temiz bir enerji kaynağıdır. Yandığında yalnızca su oluşması hidrojenin önemli avantajlarından biridir. Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve taşınması aşamalarındaki zorluklar hidrojenin direkt yakıt olarak kullanımını kısıtlamaktadır. Hidrojen doğada serbest halde bulunmadığı için farklı kaynaklardan gazlaştırma, elektroliz, piroliz gibi yöntemlerle elde edilmesi ve saflaştırılması gerekmektedir. Bu üretim aşaması için de bir enerji girdisi gereklidir ve bazı üretim yöntemlerinde atık gazlar açığa çıkar.

Ayrıca hidrojen gazı çok hafif ve düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olduğundan depolanması oldukça zordur. (Modisha ve ark., 2019). Depolama için sıkıştırılmış gaz hidrojen, sıvı hidrojen tank sistemleri veya metal hidrürler kullanılmaktadır (Pan, 2019; Von Colbe ve ark., 2019). Yüksek basınçlı donanımlar ve kriyojenik uygulamalardaki yüksek enerji gereksinimi bu sistemlerin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu sebeple hidrojenin depolama ve taşıma süreçleri çevresel anlamda yetersiz görülmektedir (Sharma ve Ghoshal, 2015). Belirtilen sorunların üstesinden gelebilmek için; hidrojeni yüksek hacimsel yoğunlukta depolayabilen ve taşınabilir uygulamalarda salınımını yapabilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iyi bir alternatif olarak görülmektedir (Yamada ve ark., 2015).

Doğrudan sıvı yakıt hücreleri yakıt saflaştırması gerektirmemesi ve depolamanın daha kolay olması nedeniyle avantajlı cihazlardır (Ong ve ark., 2017). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek enerji yoğunluğu ve teorik potansiyeli, düşük aktivasyon enerjisi ve taşınma kolaylıkları nedeniyle oksidant olarak gaz halindeki oksijene alternatif olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır (Sun ve ark., 2021). Diğer bir avantajı ise güneş enerjisinin H<sub>2</sub>O'dan asidik koşullar altında fotokatalitik olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretmek için kullanılabilmesidir. Üretilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> daha sonra bir yakıt hücresinde elektrik üretimi için kullanılmak üzere depolanabilir (Nguyen ve ark., 2020). Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir, ucuzdur, temizdir, güvenlidir ve yandığında yan ürün olarak su üretir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidant olmanın dışında yakıt pili uygulamalarında yakıt olarak da değerlendirilmektedir.

Yakıt hücrelerinde reaksiyonlar elektrot katalizörlerinin yüzeylerinde gerçekleşir. Katalizör olarak platin (Pt) yaygın olarak kullanılmaktadır fakat pahalı olması, düşük mekanik dayanımı ve korozyon direnci gibi olumsuz yönleri sebebiyle alternatif soy metaller üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Pt kullanımındaki dezavantajları gidermek için katalizörlerin bimetalik olarak destek malzemeleri üzerine dağıtılarak kullanılması araştırılmaktadır (Adams ve ark., 2011; Xu ve ark., 2021). Yüksek aktivitesi ve mekanik özellikleri sebebiyle Pd sıklıkla tercih edilen soy metallerden biridir (Jiang ve ark., 2019). Pd temelli katalizörler, asidik veya bazik ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenmesi ve elektroyükseltgenmesi için üstün aktivite ve seçicilik göstermektedir (Sun ve ark., 2018; Sun ve ark., 2020). Asidik ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyon (1)'e göre indirgenmektedir (Das, 2020; Fukuzumi ve ark., 2021):



Bazik ortamda ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaksiyon (2)'e göre HO<sub>2</sub><sup>-</sup>'ye dönüşür, oluşan HO<sub>2</sub><sup>-</sup> de reaksiyon (3)'e göre OH<sup>-</sup>'ye indirgenir (Poux ve ark., 2014; Sun ve ark., 2021):



Soy metal seçimi için nispeten daha ucuz olan Pd, Pt'in iyi bir alternatifi olarak önerilmektedir. Çünkü Pt temelli katalizörlerin maliyeti, yakıt hücresi yığın maliyetinin yaklaşık % 54'ünü oluşturur (Chowdhury ve ark., 2016). Ayrıca ideal bir yakıt hücresi elektrotu olarak katalizörün yüksek aktivitesinin yanı sıra kararlılık ve yüksek elektronik iletkenlik de gereklidir. Katalizörlerin hazırlanmasında destek malzemeleri de kullanılabilir. Katalizörlerin destek malzemeleri üzerine dağıtılması ile hem kullanılan katalizör miktarı azaltılır hem de katalizör yüzey alanı artırılmış olur (Lam ve Luong, 2014). Destek malzemesi kullanımı elektrokatalizörün maliyetini düşürür, katalizör ve reaktanların etkileşimini artırır ve ayrıca metal nanoparçacıkları oksitlenmeye ve sinterleşmeye karşı korur (Hosseini ve Mahmoodi, 2017). Metal köpükler (nikel köpük, titanyum köpük), karbon malzemeler (karbon kumaş, karbon kâğıdı, grafen ve CNT) gibi desteklerin yüzeyine dağıtılarak elde edilen soy metal katalizörleri yalnızca elektrotun yüzey alanını ve elektronik iletkenliğini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda yakıt hücresi yapım ve test sürecini basitleştirir (Zhang ve ark., 2016; Tsang ve ark., 2019). Yakıt hücrelerinde katalizörler için yaygın olarak kullanılan destek malzemeleri ile karşılaştırıldığında CNT daha iyi korozyon direnci, daha yüksek elektronik iletkenlik ve daha yüksek spesifik yüzey alanı gibi özellikler sunar (Bharti ve ark., 2017; Fard ve ark., 2020). Katalitik yüzey reaksiyonlarında dönüşümü artırmanın ve monometalik katalizör kullanımının yarattığı olumsuz yönlere gidermenin diğer bir yolu da bimetalik katalizörlerin kullanılmasıdır (Tiwari ve ark., 2017). Ayrıca bimetalik katalizörler sinerjistik etkiyle monometalik hallerine göre daha yüksek seçicilik, aktivite ve kararlılık gösterir (Liao ve ark., 2015).

Bu çalışmada Pd temelli bimetalik katalizörler sentezlenerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. CNT destekli bimetalik katalizörler NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları XRD, XPS ve TEM yöntemleriyle yapılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlar ise CV, CA ve EIS yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

### Kimyasallar ve Cihazlar (Chemicals and Equipments)

Deneyisel çalışmalarda NaOH ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Çalışma elektrotlarının temizlenmesi için alümina tozu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama aşamasında paladyum (II) klorür (PdCl<sub>2</sub>), kobalt (II) klorür (CoCl<sub>2</sub>), manganez (II) klorür (MnCl<sub>2</sub>), çinko (II) klorür (ZnCl<sub>2</sub>), vanadyum (V) oksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), nikel (II) sülfat (NiSO<sub>4</sub>), gümüş klorür (AgCl), sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>), Nafion® 117 çözeltisi ve destek malzemesi olarak da CNT kullanılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümler CHI660E potansiyostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Katalizör mürekkebi hazırlama işlemi Branson 1510-MTH ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir.

### Katalizörlerin Hazırlanması (Preparation of Catalysts)

Bimetalik MPd (M: Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) katalizörler NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bimetalik katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesi olan CNT miktarının kütlece %10'u kadar Pd içeren PdCl<sub>2</sub> tuzundan alınarak 10 mL su içerisinde çözülmüştür. Pd ve metal (Ni, Ag, Co, Mn, V, Zn) tuzları ayrı ayrı çözülerek iki çözelti karıştırılmış ve bu işlem sonrasında karışıma destek malzemesi olarak 0,1 g CNT eklenmiştir. Sonra sulu olarak hazırlanan NaBH<sub>4</sub> çözeltisi bu çözeltiye damlalar halinde eklenerek çözelti bu sırada 20-25 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen bu çözelti 4 saat karıştırılarak metallerin indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlama işleminin son adımı olarak karışım filtre edilip, yıkanmış, süzölmüş ve 100°C vakumlu etüvde kurutulmuştur.

### Elektrotların Hazırlanması (Preparation of Electrodes)

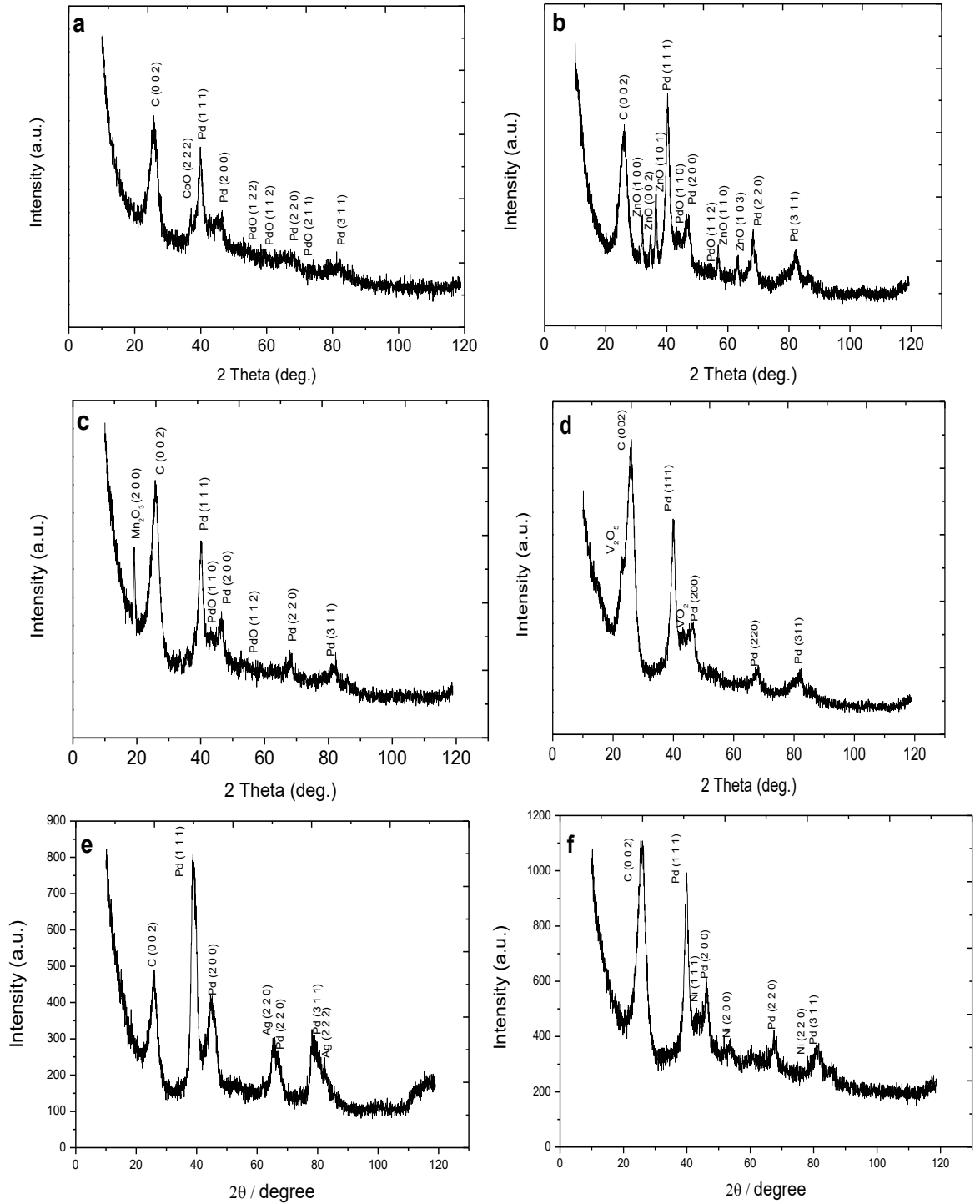
Sentezlenen katalizörlerden 1,5 mg tartılarak 0,5 mL nafyon çözeltisi içinde dağıtılmış; 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak katalizör mürekkepleri elde edilmiştir. Bu mürekkeplerden mikro pipet yardımıyla 3 µL alınarak camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyine damlatılmış ve oda sıcaklığında kuruması beklenmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu hücre sisteminde potansiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır.

### BULGULAR (RESULTS)

#### Fiziksel Karakterizasyon (Physical Characterisation)

CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT ve NiPd/CNT katalizörlerinin XRD deseni Şekil 1'de gösterilmektedir. Bu katalizörlerin yaklaşık  $25,6^\circ$  'deki kırınım piki, karbonun altıgen yapısının (0 0 2) düzlemiyle ilişkilidir. CoPd/CNT katalizörünün  $37,1^\circ$ ;  $39,9^\circ$ ;  $46,5^\circ$ ;  $66,7^\circ$  ve  $81,3^\circ$   $2\theta$  değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla CoO (2 2 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) kırılma noktalarına karşılık gelir (Şekil 1a). Ayrıca, düşük yoğunlukta tespit edilen PdO pikleri de CoPd/CNT katalizörünün XPS sonuçlarını doğrulamaktadır. ZnPd/CNT bimetalik katalizörü, ZnO (1 0 0), ZnO (0 0 2), ZnO (1 0 1), ZnO (1 1 0) ve ZnO (1 0 3) düzlemine bağlı kırınım piklerini göstermektedir (Şekil 1b). MnPd/CNT katalizörü için,  $19,1^\circ$ ;  $40,1^\circ$ ;  $46,5^\circ$ ;  $67,9^\circ$  ve  $81,6^\circ$  'deki kırınım pikleri sırasıyla Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 0 0), Pd (1 1 1), PdO (1 1 0), Pd (2 0 0), PdO (1 1 2), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) atfedilebilir (Şekil 1c). VPd/CNT'nin XRD paterninden (Şekil 1d), Pd ve PdO pikleri hariç VO<sub>2</sub> ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pikleri görülmektedir. AgPd/CNT katalizörünün  $38,6^\circ$ ;  $44,6^\circ$ ;  $65,7^\circ$ ;  $67,0^\circ$ ;  $78,7^\circ$  ve  $82,7^\circ$   $2\theta$  değerindeki difraksiyon pikleri sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0), Pd (3 1 1) ve Ag (2 2 2) kırılma noktalarına karşılık gelmektedir (Şekil 1e). NiPd/CNT katalizörünün XRD paterninden (Şekil 1f), Pd pikleri hariç Ni (1 1 1) ( $43,5^\circ$ ), Ni (2 0 0) ( $52,9^\circ$ ) ve Ni (2 2 0) ( $78,7^\circ$ ) pikleri görülmektedir. CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT ve NiPd/CNT katalizörlerinin kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak sırasıyla 6,87; 7,19; 6,55; 18,7; 4,51 ve 6,06 nm olarak hesaplandı.

CoPd/CNT katalizörünün XPS analizi Pd ve Co kimyasal durumunu belirlemek için kullanılmıştır. XPS spektrumunun kimyasal kaymaları, C1'in (284,6 eV) bağlanma enerjisi kullanılarak düzenlenmiştir. Şekil 2 ve Çizelge 1'de gösterilen XPS sonuçları, sentezlenen CoPd/CNT katalizörünün yüzeyindeki Pd'nin, sentez işleminde kullanılan az miktarda PdO ve Pd prekürsör mevcut olmasına rağmen, çoğunlukla temel formları olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 2, CoPd/CNT katalizörünün genel ve iç seviye spektrumlarını göstermektedir. CoPd/CNT katalizörünün genel spektrumunda Pd 3d, Co2p, C1s ve O1s pikleri tespit edildi. Katalizör sisteminde Co'nun baskın olarak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> şeklinde olduğu bulundu. Ayrıca, Pd ve Co'nun bağlanma enerjisi için pozitif kayma gözlenmesi, bu metaller arasında alaşımlamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir (Çağlar ve ark., 2019).

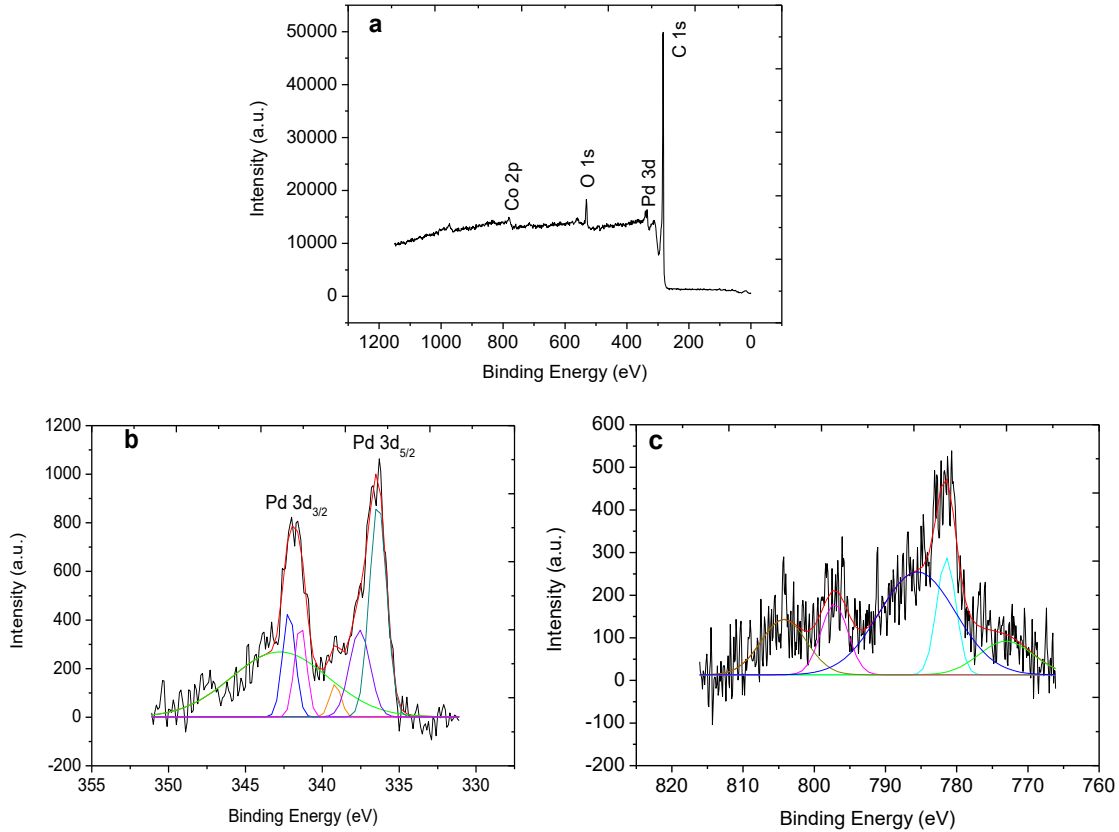


Şekil 1. (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT katalizörlerinin XRD sonuçları.

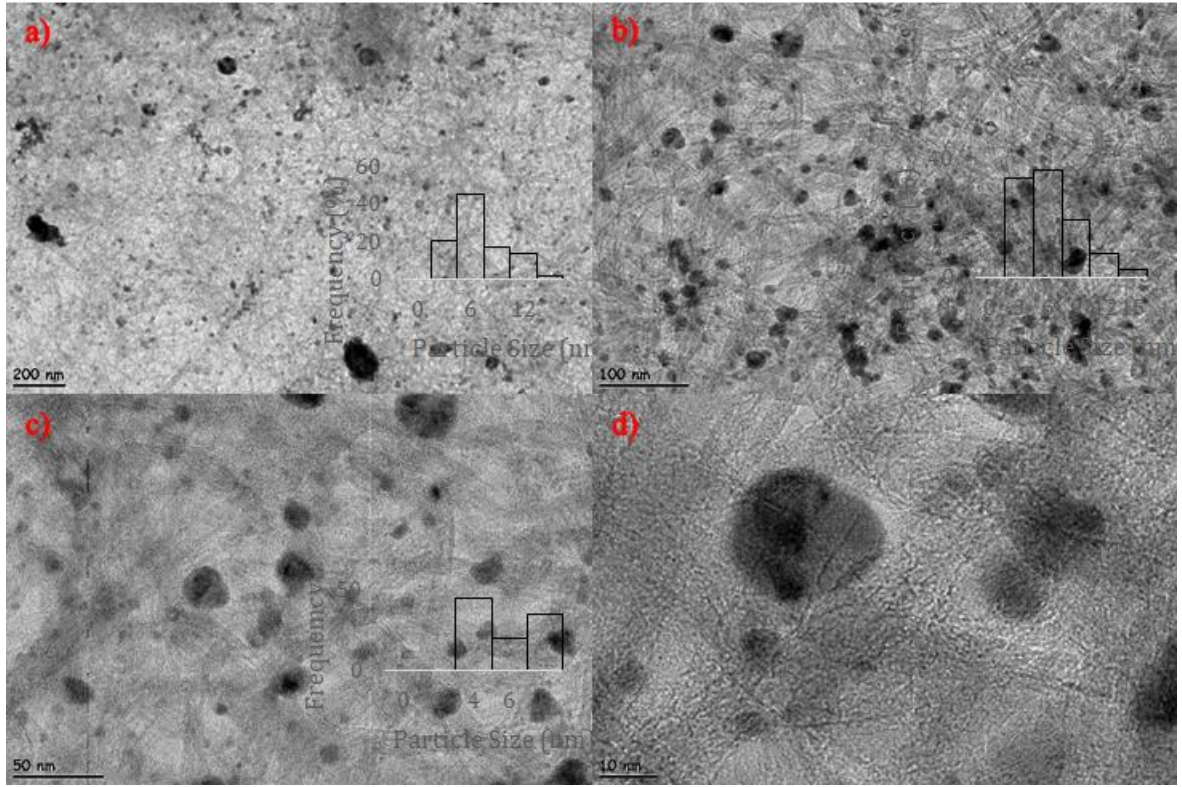
Figure 1. XRD results of (a) CoPd/CNT, (b) ZnPd/CNT, (c) MnPd/CNT, (d) VPd/CNT, (e) AgPd/CNT ve (f) NiPd/CNT.

**Çizelge 1.** CoPd/CNT katalizörlerinin olası kimyasal durumu.*Table 1. Possible chemical state of CoPd/CNT catalysts.*

Katalizör	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Olası Kimyasal Durumu	Bağlı Yoğunluk (%)
	Co 2p	772,9	Co	9,6
		781,4	Co(OH) <sub>2</sub>	30,1
		785,6	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,7
		797,5	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18,7
		804,2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,0
CoPd/CNT	Pd 3d	341,7	PdO <sub>x</sub> /Pd	11,2
		341,3	Pd <sup>0</sup>	17,6
		340,3	PdO <sub>x</sub> /Pd	14,9
		338,2	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	5,6
		336,5	PdO	14,9
		335,5	Pd <sup>0</sup>	35,7

**Şekil 2.** CoPd/CNT katalizörünün a) Genel, b) Pd 3d ve c) Co 2p spektrumu.*Figure 2. a) General, b) Pd 3d and c) Co 2p spectrum of CoPd/CNT catalyst.*

CoPd/CNT katalizörünün TEM görüntüleri ve parçacık boyut dağılımı Şekil 3'te verilmiştir. Nanoparçacıkların CNT içerisinde homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Ayrıca, nanopartiküller CNT dış duvarına iyi şekilde tutturulmuştur. CoPd/CNT katalizörünün ortalama partikül boyutu 5,3 nm bulunmuştur. Bu sonuç Scherrer denkleminde elde edilen kristal boyutu ile örtüşmektedir.



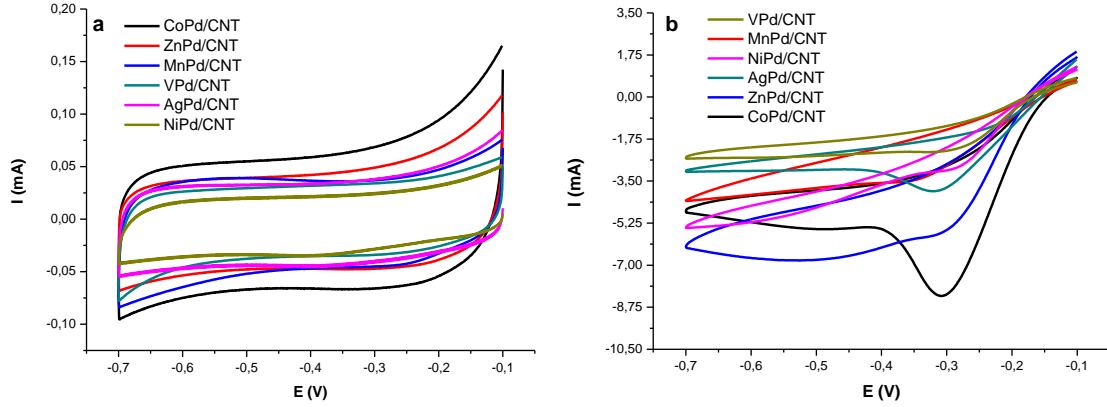
Şekil 3. CoPd/CNT katalizörünün (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm ve (d) 10 nm'de TEM görüntüleri.

Figure 3. TEM images of CoPd/CNT catalyst at (a) 200 nm, (b) 100 nm, (c) 50 nm and (d) 10 nm.

### Elektrokimyasal Ölçümler (Electrochemical Measurements)

MPd/CNT modifiye GCE'lerin 1,0 M NaOH çözeltisinde -0,1 V ve -0,7 V potansiyel aralığında, 20 mV s<sup>-1</sup> potansiyel tarama hızında voltamogramları kaydedildi (Şekil 4a).

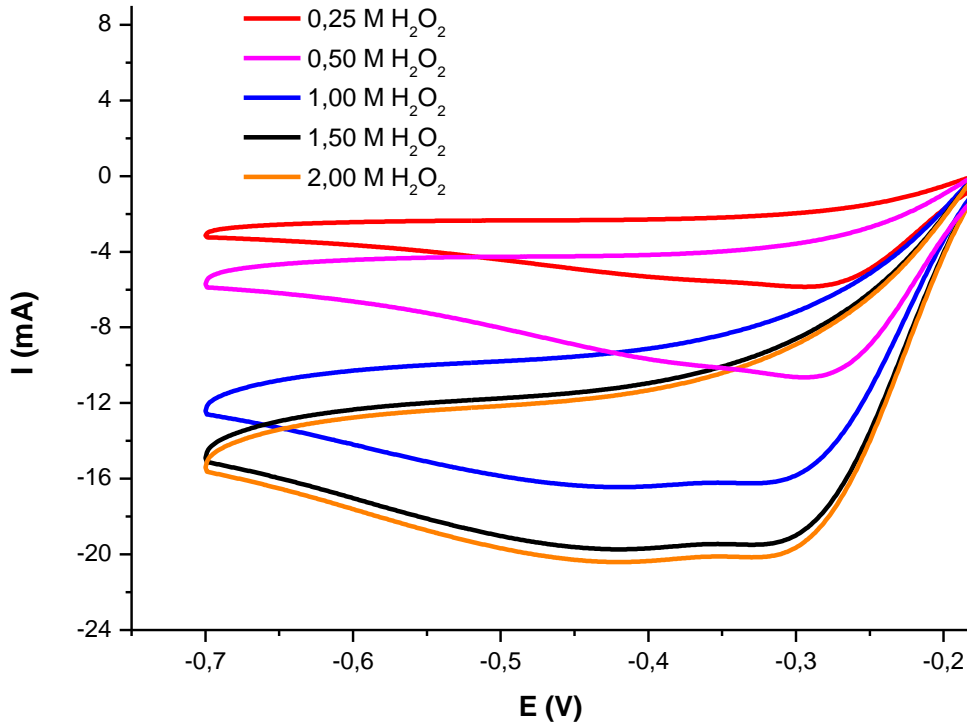
Daha sonra MPd/CNT bimetalik katalizörler ile modifiye edilen GCE'lerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitelerini incelemek amacıyla 1,0 M NaOH + 0,25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde voltamogramlar kaydedildi (Şekil 4b). Çözelti ortamına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ile elde edilen voltamogramlarda görülen pik akımlarındaki değişimler, hazırlanan katalizörlerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunu katalizleyebildiğini göstermektedir. Bu voltamogramlar incelendiğinde CoPd/CNT bimetalik katalizörünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgenme reaksiyonu için cevap akımının sentezlenen diğer bimetalik katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. MPd/CNT modifiye GCE'lerin a)1,0 M NaOH ve b)1,0 M NaOH + 0,25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilerinde dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Figure 4. Voltammograms of MPd/CNT modified GCE's in a) 1.0 M NaOH and b) 1.0 M NaOH+0.25 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions, scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>

Elektroindirgenme reaksiyonu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisini belirlemek amacıyla CoPd/CNT modifiye GCE ile farklı derişimlerde (0,25-2,0 M) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 3,0 M NaOH içeren çözeltilerde dönüşümlü voltamogramlar kaydedildi. Şekil 5'te görüldüğü üzere 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine kadar katodik pik akımının arttığı fakat daha yüksek derişimlerde akımdaki artışın azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hidrolizi sonucu oluşan gaz kabarcıklarının elektrot yüzeyindeki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> difüzyonunu engellemesi olduğu düşünülmektedir (Martins ve ark., 2020).

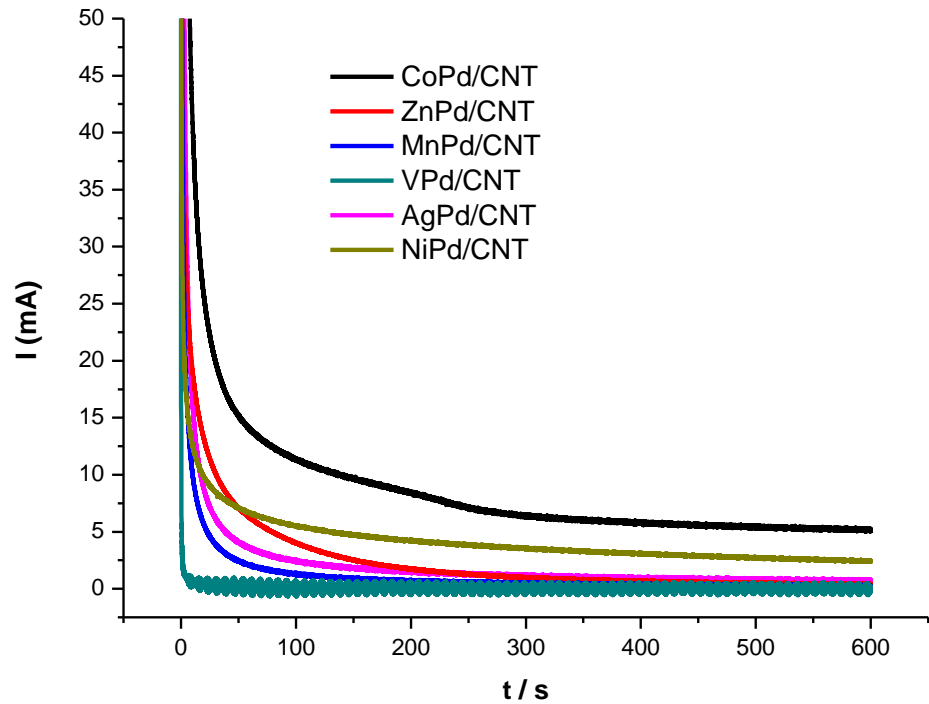


Şekil 5. CoPd/CNT modifiye GCE'lerin 0,25-2,00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 3,0 M NaOH çözeltilisinde kaydedilen voltamogramları, tarama hızı: 20 mV s<sup>-1</sup>

Figure 5. Voltammograms of CoPd/CNT modified GCE's recorded at 0.25-2.00 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 3.0 M NaOH solution, scan rate: 20 mV s<sup>-1</sup>



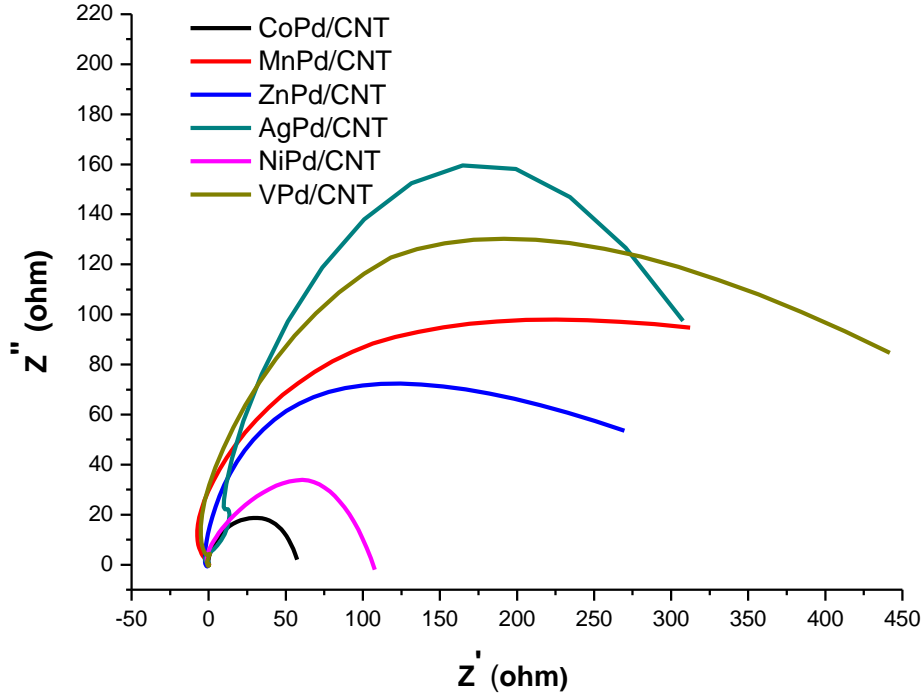
Paladyum temelli bimetalik katalizörlerin -0,2 V potansiyelde 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi içinde kronoamperomogramları kaydedildi (Şekil 6). Katalizör yüzeyinde ara türlerin birikmesi nedeniyle, akım başlangıçta hızla düşmekte ve zamanla sabit bir değere ulaşmaktadır. CoPd/CNT katalizörü ile modifiye edilen GCE ile kaydedilen kronoamperomogramda başlangıç akımındaki düşüşün daha az olduğu, daha uzun sürede sabit akım değerine ulaştığı ve bu akım değerinin sentezlenen diğer bimetalik katalizörlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için CoPd/CNT katalizörünün kararlılığının daha yüksek olduğu göstermektedir.



Şekil 6. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde, -0,2 V potansiyelde kaydedilen kronoamperometrik eğrileri

Figure 6. Chronoamperometric curves of MPd/CNT modified GCE's recorded at -0.2 V in 3.0 M NaOH + 1.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution

EIS yöntemi, çeşitli katalizör özelliklerini araştırmak için en iyi yöntemlerden biridir. EIS tekniği çoğunlukla elektrotlarda redoks reaksiyonunu, homojen reaksiyonların kinetiğini ve kütle transfer mekanizmasını incelemek için kullanılır (Lasia, 2002). Şekil 7'deki bimetalik katalizörler için -0,2 V potansiyelde kaydedilen Nyquist diyagramlarına bakıldığında en küçük yarım daire çapına sahip modifiye elektrodun CoPd/CNT modifiye GCE olduğu görülmektedir. Bu da CoPd/CNT modifiye GCE yüzeyinde yük transfer direncinin ( $R_{ct}$ ) daha düşük olduğunu dolayısıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 7. MPd/CNT modifiye GCE'lerin 3,0 M NaOH + 1,5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinde -0,2 V'ta kaydedilen Nyquist diyagramları.

Figure 7. Nyquist diagrams of MPd/CNT modified GCE's recorded at -0.2 V in 3.0 M NaOH + 1.5 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan bu çalışmada NaBH<sub>4</sub> indirgeme yöntemiyle hazırlanan Pd temelli CNT destekli bimetalik katalizörler (CoPd/CNT, ZnPd/CNT, MnPd/CNT, VPd/CNT, AgPd/CNT, NiPd/CNT) ile modifiye edilen GCE yüzeyinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu incelendi. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonları XRD, TEM ve XPS yöntemleriyle ayrıntılı olarak incelendi. Daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için bimetalik katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri CV, CA ve EIS yöntemleri ile incelendi. İlk olarak CV ile yapılan çalışmalarda sentezlenen paladyum temelli bimetalik katalizörler arasında CoPd/CNT katalizörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bulundu. Daha sonra yapılan kronoamperometrik ölçümler sonucunda CoPd/CNT modifiye GCE kararlılığının oldukça iyi olduğu gözlemlendi. Son olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun kinetiğinin incelenmesi amacıyla yapılan EIS çalışmaları sonucu elde edilen Nyquist eğrileri incelendiğinde direnç değerinin CoPd/CNT modifiye GCE için en düşük olduğu bulundu. Bu sonuç, CoPd/CNT modifiye GCE üzerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonunun daha hızlı ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> elektroindirgenme reaksiyonu için CoPd/CNT modifiye GCE'nin yüksek katalitik aktivite ve kararlılığa sahip olduğu gözlemlendiğinden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

## TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmayı destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 18201153) teşekkür ederiz. Ayrıca 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Adams, B. D., Ostrom, C. K. ve Chen, A., 2011, Highly active PdPt catalysts for the electrochemical reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (4), B434.
- Bharti, A., Cheruvally, G. ve Muliankeezhu, S., 2017, Microwave assisted, facile synthesis of Pt/CNT catalyst for proton exchange membrane fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (16), 11622-11631.
- Caglar, A., Ulas, B., Cogenli, M. S., Yurtcan, A. B. ve Kivrak, H. J. J. o. E. C., 2019, Synthesis and characterization of Co, Zn, Mn, V modified Pd formic acid fuel cell anode catalysts, 850, 113402.
- Chowdhury, S. R., Mukherjee, P. ve kumar Bhattacharya, S., 2016, Palladium and palladium-copper alloy nano particles as superior catalyst for electrochemical oxidation of methanol for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (38), 17072-17083.
- Das, R., 2020, Artificial Photosynthesis, *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, 1-19.
- De Souza, L. L. P., Lora, E. E. S., Palacio, J. C. E., Rocha, M. H., Renó, M. L. G. ve Venturini, O. J., 2018, Comparative environmental life cycle assessment of conventional vehicles with different fuel options, plug-in hybrid and electric vehicles for a sustainable transportation system in Brazil, *Journal of cleaner production*, 203, 444-468.
- Fard, H. F., Khodaverdi, M., Pourfayaz, F. ve Ahmadi, M. H., 2020, Application of N-doped carbon nanotube-supported Pt-Ru as electrocatalyst layer in passive direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (46), 25307-25316.
- Fukuzumi, S., Lee, Y.-M. ve Nam, W., 2021, Recent progress in production and usage of hydrogen peroxide, *Chinese Journal of Catalysis*, 42 (8), 1241-1252.
- Hosseini, M. ve Mahmoodi, R., 2017, Improvement of energy conversion efficiency and power generation in direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: The effect of Ni-M core-shell nanoparticles (M= Pt, Pd, Ru)/Multiwalled Carbon Nanotubes on the cell performance, *Journal of Power Sources*, 370, 87-97.
- Jiang, X., Xiong, Y., Wang, Y., Wang, J., Li, N., Zhou, J., Fu, G., Sun, D. ve Tang, Y., 2019, Treelike two-level Pd x Ag y nanocrystals tailored for bifunctional fuel cell electrocatalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (10), 5248-5257.
- Lam, E. ve Luong, J. H., 2014, Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals, *ACS catalysis*, 4 (10), 3393-3410.
- Lasia, A., 2002, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, In: *Modern aspects of electrochemistry*, Eds: Springer, p. 143-248.
- Liao, F., Lo, T. W. B. ve Tsang, S. C. E., 2015, Recent Developments in Palladium-Based Bimetallic Catalysts, *ChemCatChem*, 7 (14), 1998-2014.
- Lombardi, L., Tribioli, L., Cozzolino, R. ve Bella, G., 2017, Comparative environmental assessment of conventional, electric, hybrid, and fuel cell powertrains based on LCA, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 22 (12), 1989-2006.
- Mahreni, A., Khadum, A. ve Daud, W., 2011, Nanocomposite electrolyte for PEMFC Application, *Advances in Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 263.
- Martins, R., Martins, D., Costa, L., Matencio, T., Paniago, R. ve Montoro, L., 2020, Copper hexacyanoferrate as cathode material for hydrogen peroxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (47), 25708-25718.
- Modisha, P. M., Ouma, C. N., Garidzirai, R., Wasserscheid, P. ve Bessarabov, D., 2019, The prospect of hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers, *Energy & Fuels*, 33 (4), 2778-2796.
- Nazir, M. S., Mahdi, A. J., Bilal, M., Sohail, H. M., Ali, N. ve Iqbal, H. M., 2019, Environmental impact and pollution-related challenges of renewable wind energy paradigm—a review, *Science of the Total Environment*, 683, 436-444.

- Nguyen, B., Kuperman, N., Goncher, G. ve Solanki, R., 2020, Membraneless H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fuel Cells Driven by Metallophthalocyanine Electrocatalysts, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 9 (6), 061009.
- Ong, B., Kamarudin, S. ve Basri, S., 2017, Direct liquid fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (15), 10142-10157.
- Pan, Y., 2019, Theoretical discovery of high capacity hydrogen storage metal tetrahydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (33), 18153-18158.
- Poux, T., Bonnefont, A., Ryabova, A., Kéranguéven, G., Tsirlina, G. ve Savinova, E., 2014, Electrocatalysis of hydrogen peroxide reactions on perovskite oxides: experiment versus kinetic modeling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (27), 13595-13600.
- Sharma, S. ve Ghoshal, S. K., 2015, Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1151-1158.
- Staffell, I., Scamman, D., Abad, A. V., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N. ve Ward, K. R., 2019, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy & Environmental Science*, 12 (2), 463-491.
- Sun, L., He, W., Li, S., Shi, L., Zhang, Y. ve Liu, J., 2018, The high performance mushroom-like Pd@SnO<sub>2</sub>/Ni foam electrode for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduction in alkaline media, *Journal of Power Sources*, 395, 386-394.
- Sun, L., Wen, F., Shi, L. ve Li, S., 2020, Pd and CoOx decorated reduced graphene oxide self-assembled on Ni foam as Al-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semi-fuel cells cathodes, *Journal of alloys and compounds*, 815, 152361.
- Sun, L., Wen, F., Li, S. ve Zhang, Z., 2021, High efficient rGO-modified Ni foam supported Pd nanoparticles (PRNF) composite synthesized using spontaneous reduction for hydrogen peroxide electroreduction and electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 481, 228878.
- Tiwari, B., Noori, M. T. ve Ghangrekar, M., 2017, Carbon supported nickel-phthalocyanine/MnOx as novel cathode catalyst for microbial fuel cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (36), 23085-23094.
- Tsang, C. H. A., Hui, K. N. ve Hui, K., 2019, Influence of Pd<sub>1</sub>Pt<sub>x</sub> alloy NPs on graphene aerogel/nickel foam as binder-free anodic electrode for electrocatalytic ethanol oxidation reaction, *Journal of Power Sources*, 413, 98-106.
- Von Colbe, J. B., Ares, J.-R., Barale, J., Baricco, M., Buckley, C., Capurso, G., Gallandat, N., Grant, D. M., Guzik, M. N. ve Jacob, I., 2019, Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (15), 7780-7808.
- Xu, H., Shang, H., Wang, C. ve Du, Y., 2021, Recent Progress of Ultrathin 2D Pd-Based Nanomaterials for Fuel Cell Electrocatalysis, *Small*, 17 (5), 2005092.
- Yamada, Y., Fukunishi, Y., Yamazaki, S.-i. ve Fukuzumi, S., 2010, Hydrogen peroxide as sustainable fuel: electrocatalysts for production with a solar cell and decomposition with a fuel cell, *Chemical Communications*, 46 (39), 7334-7336.
- Yamada, Y., Yoneda, M. ve Fukuzumi, S., 2015, High and robust performance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cells in the presence of scandium ion, *Energy & Environmental Science*, 8 (6), 1698-1701.
- Zakaria, Z., Awang Mat, Z., Abu Hassan, S. H. ve Boon Kar, Y., 2020, A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature, *International Journal of Energy Research*, 44 (2), 594-611.
- Zhang, D., Wang, G., Yuan, Y., Li, Y., Jiang, S., Wang, Y., Ye, K., Cao, D., Yan, P. ve Cheng, K., 2016, Three-dimensional functionalized graphene networks modified Ni foam based gold electrode for sodium borohydride electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (27), 11593-11598.