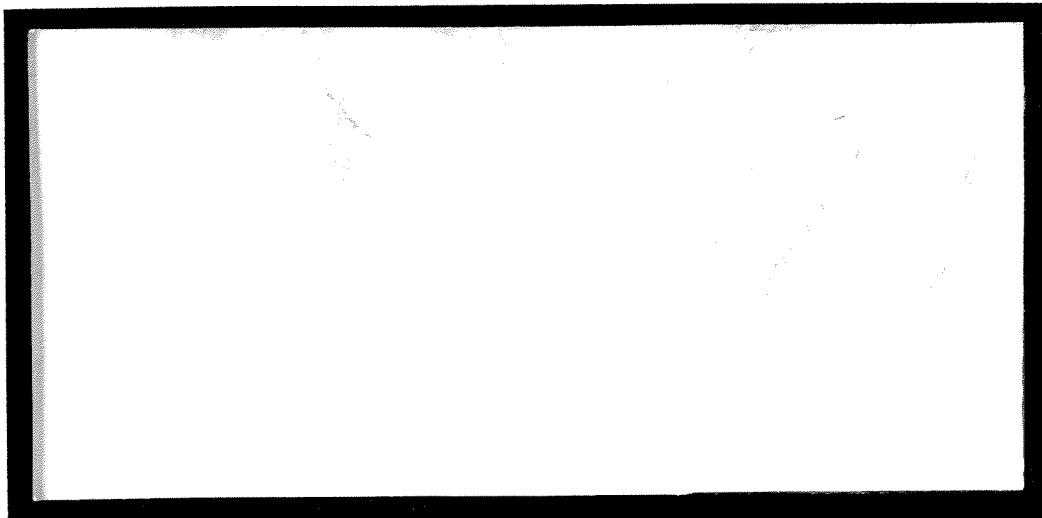


2000-91



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Temel Bilimler Araştırma Grubu  
Basic Sciences Research Grant Committee

**METANOL YÜKSELTGENME TEPKİMESİ İÇİN  
KARBON DESTEKLİ Pt+W VE Pt+Mo  
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI,  
NAFIÖN KULLANILARAK ELEKTROT HALİNE GETİRİLMESİ  
VE BUNLARIN YÜZYEY KİMYASININ ARAŞTIRILMASI**

**PROJE NO: TBAG-1565**

*Proje Yürüttücsü: Y. Doç. Dr. GÜLSÜN GÖKAĞAÇ  
Yardımcı Araştırmalar: Prof. Dr. Saim Özkar  
Prof. Dr. Hüseyin İşçi  
Seniz Özalp*

**AĞUSTOS 1999**

## **ÖNSÖZ**

Bu proje metanol yükseltgenme tepkimesi için karbon destekli Pt, Pt+Mo ve Pt+W katalizörlerinin hazırlanması, nafion kullanılarak elektrot haline getirilmesi ve bunların yüzeylerinin elektrokimyasal yöntemle incelenmesini içermektedir. Bu proje TÜBİTAK'ın Temel Bilimler Araştırma Grubu tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışmaya sağladığı destek nedeniyle öncelikle TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim. Bunun yanında Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümüne vermiş oldukları altyapı destekleri nedeniyle çok teşekkür ediyorum.

## ***İÇİNDEKİLER***

	sayfa
ÖZ	1
ABSTRACT	2
I. GİRİŞ	3
II. DENEY KISMI	5
II.a. Katalizörlerin hazırlanması	5
II.b. Elektroolların hazırlanması	5
II.c. Deneylerde kullanılan maddeler	5
II.d. Elektrokimyasal düzenek	5
III. TARTIŞMA	7
III.a. Isıtılmayan Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C	7
III.a.i. TEM ve XRD	7
III.a.ii. Dönüşümlü voltametre	12
III.a.iii. Kızılıtesi spektrumlar	15
III.a.iv. SONUÇ	23
III.b. Yüksek sıcaklıkta hidrojen ile indirgenen Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C	23
IV. KAYNAKLAR	26

## ***ŞEKİL LİSTESİ***

	sayfa
Şekil 1. Metanol yükseltgenme tepkimesinin platin katalözörünün yüzeyinde oluşumu	4
Şekil 2. Elektrokimyasal hücre	6
Şekil 3. İndirgeme sistemi	6
Şekil 4. Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddelerinin XRD sonuçları	7
Şekil 5. Pt/C'nun transmisyon elektron mikroskobisi	8
Şekil 6.a. Pt+W/C'nun transmisyon elektron mikroskobisi	10
Şekil 6.b. Pt+W/C için Şekil 6.a'da verilen A bölgesinin EDAX analiz sonucu	11
Şekil 6.c. Pt+W/C için Şekil 6.a'da verilen B bölgesinin EDAX analiz sonucu	11
Şekil 7. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (*)'nun oda sıcaklığında 0.15 M HClO <sub>4</sub> çözeltisi içinde dönüştümlü voltamogramları. Tarama hızı 5 mV/s.	12
Şekil 8.a. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (*)'nun oda sıcaklığında 0.15 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde dönüştümlü voltamogramları. Tarama hızı 5 mV/s.	13
Şekil 8.b. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (*)'nun oda sıcaklığında 0.15 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde dönüştümlü voltamogramları. Tarama hızı 5 mV/s.	13
Şekil 9. Pt/C (■), Pt+W/C (▲) and Pt+Mo/C (◆) için polarizasyon eğrileri.	14
Şekil10. Pt/C'nun 0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları	16
Şekil11. Pt+W/C'nun 0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları	17
Şekil12. Pt+Mo/C'nun 0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M CH <sub>3</sub> OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları	18

Şekil 13. Pt/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.45 V-0.75 V]

19

Şekil 14. Pt+W/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.55 V-0.85 V]

20

Şekil 15. Pt+Mo/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.45 V-0.75 V]; f) [0.55 V-0.85 V]

21

Şekil 16. Pt/C, Pt+W/C ve Pt+Mo/C maddelerinin yüzeylerine lineer bağlı CO piklerinin değerleri

22

Şekil 17. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında 0.15 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 5 mV/s

24

Şekil 18. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde polarizasyon eğrileri

24

## ***TABLO LİSTESİ***

	sayfa
Tablo 1. (a) X-ışını difraksiyon analizleri ve (b) transmisyon elektron mikroskop ile bulunan ortalama kristal parçacıklarının büyüklükleri	9
Tablo 2. Pt/C, Pt+W/C and Pt+Mo/C maddeleri için değişik voltajlarda akım yoğunlukları	14
Table 3. SPAIRS and SNIFTIRS spektrumlarındaki önemli pikler	22
Tablo 4. Polarizasyon sonuçları	25

## ÖZ

Karbon destekli Pt (Pt/C), Pt+W (Pt+W/C) ve Pt+Mo (Pt+Mo/C) maddeleri hazırlanarak, karakterize edilip metanol yükseltgenme tepkimesine karşı test edilmiştir. Tepkime dönüştümlü voltametre ve polarizasyon ölçümleriyle takip edilip, ürünler ve yüzeye tutunan maddeler eş zamanlı FTIR, in-situ FTIR, spektroskopisi ile tanımlanmıştır. Düşük voltaj değerlerinde Pt+Mo/C'nun hazırlanan maddeler içinde en aktif madde olduğu ancak yüksek voltajlarda ise metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktif olmayan tungsten oksit veya molibdenum oksitin Pt+Mo/C ve Pt+W/C elektrotların yüzeyini kaplayıp tepkimenin hızının düşüğü gözlenmiştir. Metal parçacıklarının ortalama büyülüklüğü ve bunların karbon üzerine dağılımını bulmak için transmisyon elektron mikroskopu, TEM, ve bu metal parçacıklarının nelerden oluştuğunu tanımlamak için enerji dağılımlı X-ışını analizleri, EDAX, kullanılmıştır. Metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında yüzeyi kullanılmaz hale getiren, yüzeyde tutulu olarak bulunan CO, adsorbed CO, ve tepkimenin ana ürünü CO<sub>2</sub> oluşumu eş zamanlı FTIR yansımıma spektroskopisi ile gözlenmiştir.

Bunlara ek olarak Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddeleri H<sub>2</sub> gazi altında 900°C'de 6 saat indirgenmiş ve bunlar dönüştümlü voltametre ve polarizasyon ölçümleriyle metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktiviteleri test edilmiştir. Isıtılan ve ısıtılmayan maddelerin aktivitelerinin değişik olduğu ve ısıtılanlar içinde bütün potansiyellerde en aktif maddenin Pt+Mo/C olduğu bulunmuştur. Metanol tepkimesi sırasında ısıtılan maddelerin yüzeyine tutunan maddelerin ve tepkime ürünlerinin tayini için yine eş zamanlı FTIR spektroskopi teknigi Eylül 1999'da Universite de Poitiers'de kullanılacaktır. Yine aynı üniversitede XRD, TEM ve EDAX çalışmaları da yapılacaktır.

**Anahtar Sözcükler:** Karbon destekli Pt katalizörleri, metanol yükseltgenme tepkimesi, eş zamanlı kızılıtesi yansımıma spektroskopisi, Pt+Mo/C ve Pt+W/C katalizörleri.

## ABSTRACT

Carbon powder supported Pt (Pt/C), Pt+W (Pt+W/C) and Pt+Mo (Pt+Mo/C) samples were prepared, characterised and tested for the electrooxidation of methanol. The reaction was followed by voltammetry and steady state measurements, and adsorbed species and products were identified by *in situ* FTIR spectroscopy. Pt+Mo/C appears as the most active one at low potentials. It is believed that the unreactive tungsten-oxide or molybdenum-oxide towards methanol electrooxidation covers the surface of electrode at higher potentials and cause to decrease the rate of reaction for Pt+Mo/C and Pt+W/C. Transmission electron microscopy, TEM, was used to estimate average particle size and the size distribution of metal particles on carbon and energy dispersive X-ray analysis, EDAX, was used to determine the composition of those particles. The poisoning phenomena adsorbed CO and the formation of carbon dioxide as the main reaction products were observed by *in situ* FTIR reflectance spectroscopy.

In addition to these, Pt/C, Pt+Mo/C and Pt+W/C samples were reduced under H<sub>2</sub> gas at 900°C for 6 hours. These catalysts were also tested for methanol oxidation reaction by voltammetry and steady state measurements. It is found that activity changes with heating and heated Pt+Mo/C appears as the most active one at all potentials among the heated samples. In order to define adsorbed species and products on heated samples during methanol oxidation reaction, *in-situ* FTIR spectroscopy techniques which is present at Universite de Poitiers, France, will be used in september 1999. X-ray diffraction, XRD, TEM and EDAX studies will also be performed at the same university.

*Keywords:* Carbon supported platinum-based catalysts, methanol electrooxidation, *in-situ* infrared reflectance spectroscopy, Pt+Mo/C and Pt+W/C catalysts.

## **I. GİRİŞ**

Kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlere yakıt pilleri (fuel cells) denir. Fosforik asit, hidrojen-oksijen, amonyak, hidrazin gibi çok sayıda yakıt pilleri vardır. Bunların bazlarının çeşitli alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Doğrudan metanol yakıt pilleri az miktarlarda, <15 kW, elektrik üretimi için en iyi seçenek olarak görülmektedir. Bu elektrik üretimi ulaşım ve taşınabilir jenaretörlerde kullanılabilir. Doğrudan yakıt pillerinin anot kısmında metanol karbondioksite yükseltgenirken, katot kısmında oksijen suya indirgenir.

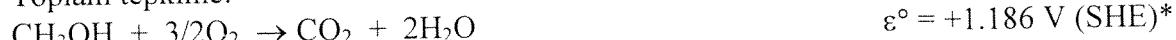
Anot tepkimesi:



Katot tepkimesi:



Toplam tepkime:



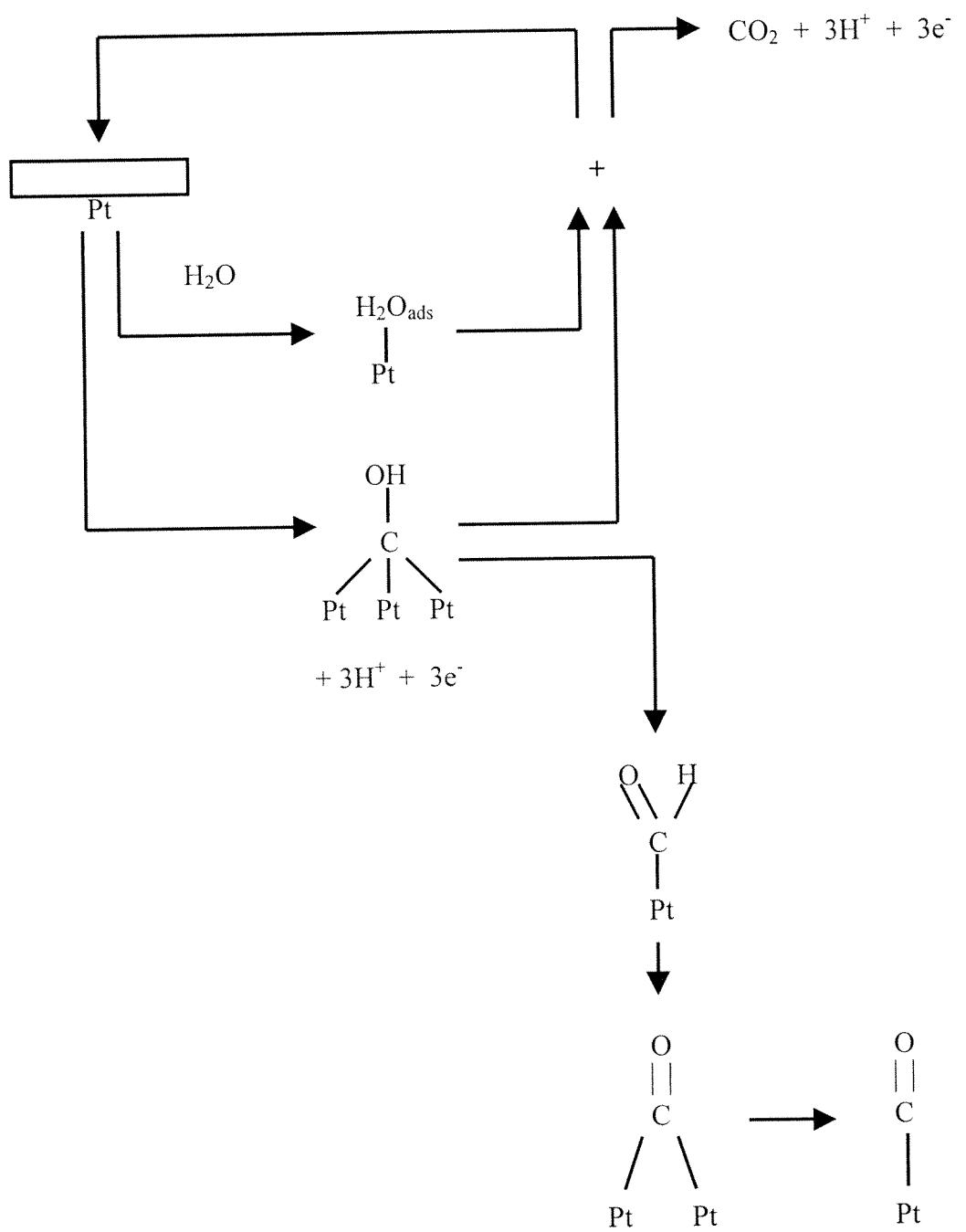
SHE\* = Standart hidrojen elektroduna göre indirgeme potansiyeli.

Metanol yükselgenmesi yukarıda yazıldığı gibi basit değil, hayli karmaşıktır. Öncelikle metanol elektrokimyasal olarak aktif değildir. Bu nedenle tepkimenin olabilmesi için katalizöre ihtiyaç vardır. Katalizör yüzeyinde oluşan tepkime Şekil 1'de gösterildiği gibi oksijen içeren bir madde,  $\text{H}_2\text{O}$ , ile metanolün çözeltiye hidrojen vererek, methanol dehydrogenation, katalizör yüzeyine tutunması, adsorption, ve daha sonra yüzeye tutunan bu maddelerin birleşerek karbondioksite ve hidrojen katyonuna yükselgenmesini içerir. Bu arada yüzeye tutunan bazı maddeler, Pt-CO,  $\text{Pt}_2\text{CO}$ , tepkimenin ana ürünü olan  $\text{CO}_2$ 'de doğru gitmesinden çok, tepkimenin oluşmasını zararlı yan ürünler oluşturmamasına sebep olabilirler (Kunimatsu, 1987). Bunun başlıca nedeni  $\text{Pt}_3\text{COH}$ 'ın ve oksijen içeren maddenin,  $\text{H}_2\text{O}$ , değişik potansiyel değerlerinde yüzeye tutunmasından kaynaklanmaktadır (Gökağaç, 1994).

Bugüne kadar metanol yükselgenme tepkimesinin verimliliğini artırmak için çeşitli katalizörler hazırlanmıştır. Bunlar başlıca üç grupta toplanabilir.

- I. Platinin ikinci bir metalle (örneğin Ru (Binder, 1965; McNicol, 1977), Rh (Binder, 1965; Binder 1972), Pd (Binder, 1965; Kadırgan, 1981) veya Os (Binder, 1972)) alışım oluşturulması,
- II. Platinin yüzeyine başka bir metalin (örneğin Ru (Beden, 1981), Sn (Beden, 1981; Koch, 1976), Re (Koch, 1976) veya Bi (Adzic, 1979)) depozit edilmesi ve
- III. Pt+ikinci bir metalin (örneğin Ru (Hamnett, 1988; Goodenough, 1988) veya Sn (Gökağaç, 1994) iletken bir madde (karbon veya polimer üzerine dağıtılarak yerleştirilmesi.

Bu projede verimliliği diğerlerine göre daha çok olan ve üzerinde fazla araştırma yapılmayan III. grup katalizör çeşitleri üzerinde durulmuştur. Bu amaçla ısıtılan ve ısıtılmayan karbon destekli Pt+Mo ve Pt+W katalizörleri hazırlanmış, bunların metanol yükselgenme tepkisindeki verimliliği bulunmuş ve ısıtılmayan maddelerin XRD, TEM ve EDAX sonuçları kullanılarak J. Electroanal. Chem.'ye bir makale gönderilmiştir. Bu da ekte verilmiştir.



Şekil 1. Metanol yükseltgenme tepkimesinin platin katalözörünün yüzeyinde oluşumu

## ***II. DENEY KISMI***

### ***II.a. Katalizörlerin hazırlanması***

#### ***Pt+W/Karbon, Pt+W/C***

1.0g karbon, Vulcan XC-72, 400 mL H<sub>2</sub>O içinde 30 dakika ultrasonik banyo içinde dağıtıldı. Bu karışım 80°ye kadar ısıtıldı ve daha önce 75 mL su içinde çözünen 0.195 g PtCl<sub>4</sub> ve 10 mL su içinde çözünen 0.116 g Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O eklendi. 2.5 saat ısıtıldıktan sonra 10 mL HCHO eklenerek metaller indirgendi. Bu karışım 2 saat daha ısıtılmaya devam edildi. Madde filtre edildikten sonra, ortamdaki klorları uzaklaştırmak için madde 1.5 lt su ile yıkandı, 100°C'de bir gece kurutuldu.

#### ***Pt+Mo/Karbon, Pt+Mo/C***

Pt+Mo/C katalizörü için başlangıç maddesi olarak PtCl<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O kullanıldı ve Pt+W/C maddesinin hazırlanış yöntemi takip edildi.

#### ***Pt/Karbon, Pt/C, Mo/Karbon, Mo/C, W/Karbon, W/C***

Pt/C, Mo/C ve W/C maddeleri yukarıdaki yöntem kullanılarak Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddeleriyle karşılaşırılmak amacıyla hazırlanmıştır.

#### ***Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C'nun indirgenmesi***

Yukarıda hazırlanan Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddeleri 6 saat hidrojen gazı altında 900°C indirgenmiştir.

Bu projede hazırlanan bütün maddelerden, elektrokimyasal hücrede katalizör olarak kullanılabilmesi için, elektrotlar hazırlanmıştır.

### ***II.b. Elektrotların hazırlanması***

25 mg katalizör, 0.150 mL dimetilformamid, 0.5 mL nafion ve 2.5 mL su, 1 saat ultrasonik banyo içinde karıştırıldı. Bu karışımından 20 μL 0.7 cm çaplı camsı karbon üzerine damlatıldı, önce 40°C'de kurutulup ve daha sonra 1 saat 100°C'de sinterlenerek elektrodun hazırlığı tamamlandı.

#### ***II.c Deneyde kullanılan maddeler***

Endüstride iyi bilinen Cabot Vulcan XC-72 karbon Pt+Mo ve Pt+W için destek maddesi olarak kullanılmıştır. Belirteç kalitede PtCl<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve HCHO maddeleri alındıkları gibi kullanılmışlardır.

#### ***II.d. Elektrokimyasal düzenek***

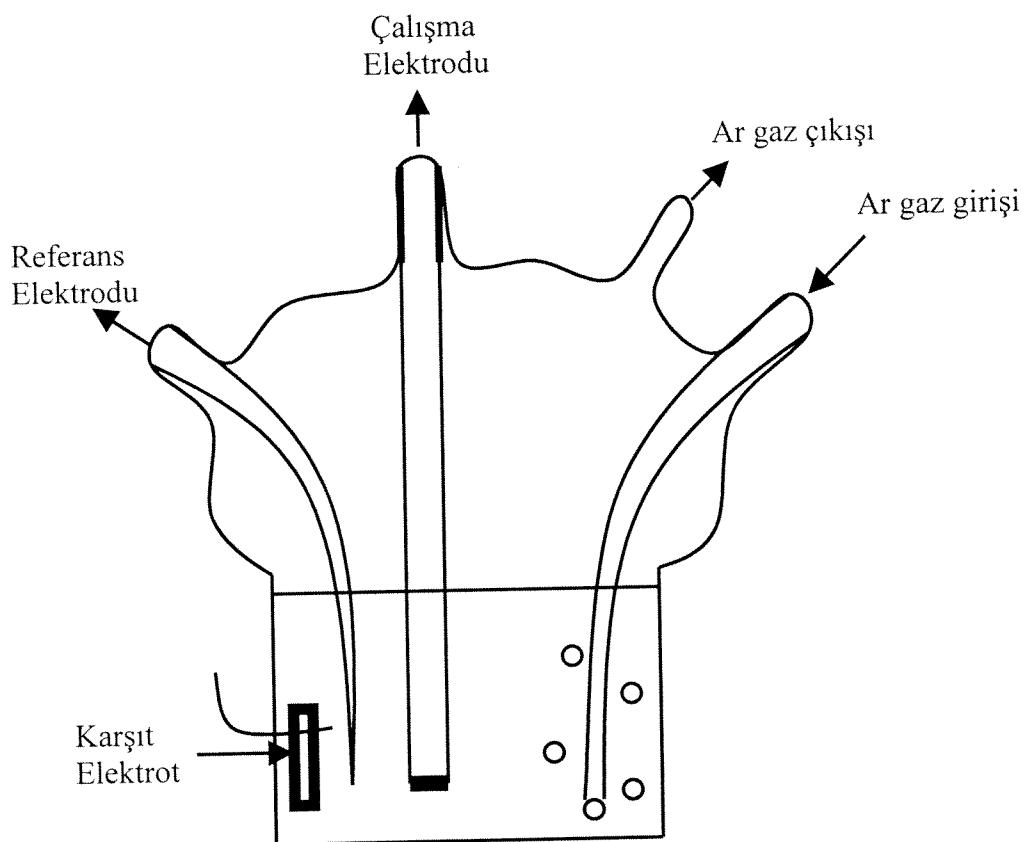
Dönüşümlü voltametre ölçümleri için bilgisayara bağlı Bank, Potentio-Galvanoscan Wenking PGS95 kullanılmıştır.

#### ***Referans ve karşıt elektrotlar***

Bu çalışmada referans elektrot olarak Pd/H<sub>2</sub> ve karşıt elektrot olarak camsı karbon kullanılmıştır.

### **Elektrokimyasal hücre düzeneği**

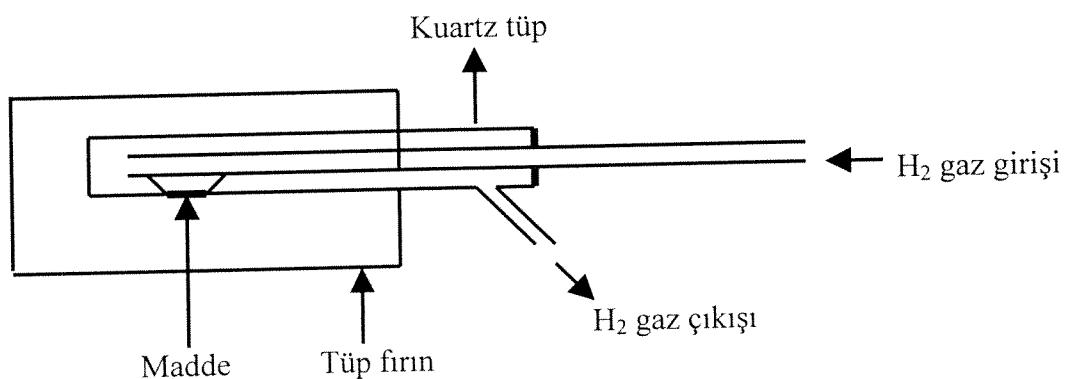
Elektrokimyasal ölçümelerde kullanılan hücre Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Elektrokimyasal hücre

### **İndirgeme yöntemi**

Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C katalizörleri aşağıda Şekil 3'de verildiği gibi tüp fırın kullanılarak 6 saat, 900°C'de sistemden hidrojen gazi geçirilerek indirgenmiştir.



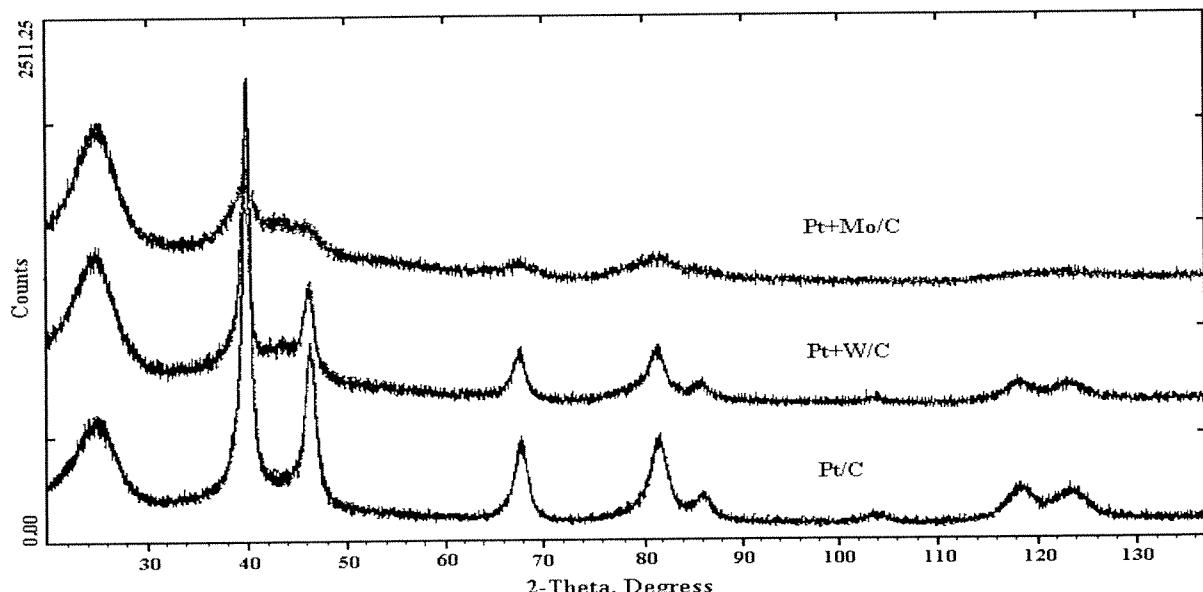
Şekil 3. İndirgeme sistemi

### **III. TARTIŞMA**

#### **III.a. Isıtılmayan Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C**

##### **III.a.i. TEM ve XRD**

Isıtılmayan Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddeleri X-ışını difraksiyon, XRD, teknigi ile karakterize edildi. Şekil 4'e görüldüğü gibi latis parametreleri Pt'nin f.c.c. (face centered cubic) yapısını göstermektedir. Bütün maddelerde pik konumları değişmediği halde, sadece Pt+Mo/C maddesinde iklerin genişlediği görülmektedir. Bu da TEM ve XRD hesaplamalarında görüldüğü gibi metal parçacıklarının küçük olmasından kaynaklanabilir. Bu analizler, metal oksitlerin veya Pt+metal alışimlarının oluşmadığını göstermektedir. Fakat, amorf yapıya sahip olan  $\text{WO}_3$  ve  $\text{MoO}_3$  maddelerinin XRD ile gözlenemeyeceğide unutulmamalıdır (Shen, 1994; Guerfi, 1995).



Şekil 4. Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddelerinin XRD sonuçları

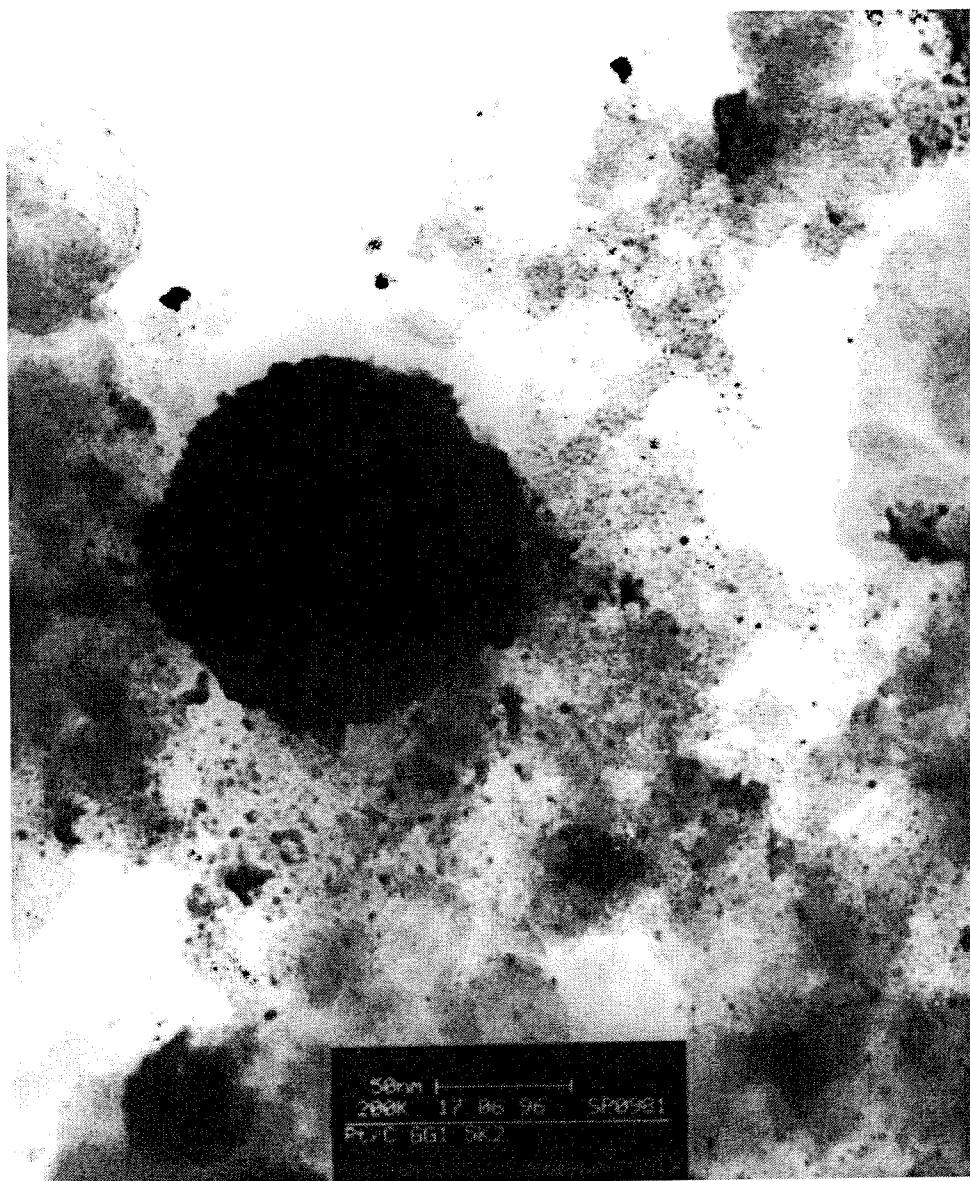
Ortalama Pt, Pt+W ve Pt+Mo parçacıklarının büyüklükleri XRD ve TEM teknikleri kullanılarak bulunmuştur. XRD'da gözlenen pik genişlikleri Scherrer formülünde kullanılarak metalin ortalama parçacık büyülüklükleri bulunmuştur. Scherrer formülü aşağıda verilmiştir.

$$p_m = k\lambda / (\beta_{1/2} \cdot \cos\theta)$$

$p_m$  = metal kristallerinin ortalama büyülüğu,  $k = 1.0$  olarak alınmıştır,  $\lambda$  = gelen x-ışınının dalga boyu, örneğin Cu-K $\alpha 1$  için  $1.54056 \text{ \AA}^\circ$ ,  $\beta_{1/2}$  = difraksiyon pikinin orta yerindeki genişlik ve  $\theta$  = radyan cinsinden pik konumunun açısıdır.

Eğer parçacık büyüklükleri birbirine yakın ise, bu formül ortalama parçacık büyülüğü değerinde iyi sonuç vermektedir. Fakat parçacık büyüklükleri çok farklı ise sonuçlara dikkat etmek gereklidir.

Transmisyon elektron mikroskop direk olarak tek tek kristallerin gözleminde, bu parçacıkların büyülüğünün tayininde ve dağılımında kullanılabilir. Şekil 5'de görüldüğü gibi Pt/Cörneğinde parçacık büyüklükleri arasında oldukça büyük farklılıklar vardır. Parçacıkların çoğunuğu 0.4 ile 6 nm arasında değişmekte ve bunun yanında ~20 ile ~350 nm arasında parçacıklarda görülmektedir. Bu büyük parçacıklar büyük bir ihtimalle küçük parçacıkların birleşmesinden oluşmaktadır. Pt+W/C maddeside az miktarda büyük parçacık, ~10, ~250 nm, içermekte fakat parçacıkların çoğunuğu Pt/C'daki gibi ~0.4 ile ~6 nm arasında değişmektedir. Pt+Mo/C maddesinde metal parçacıklarının büyük çoğunuğu ~0.9 ile ~5 nm arasında değişirken çok az miktarda büyük parçacıklar, ~25, ~50 nm, gözlenmektedir. Tablo 1. Metal parçacıkları için TEM ve XRD sonuçları birbirile uyusmakta bu da büyük parçaların küçük parçacıkların birleşmesinden olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 5. Pt/C'nun transmisyon elektron mikroskobisi

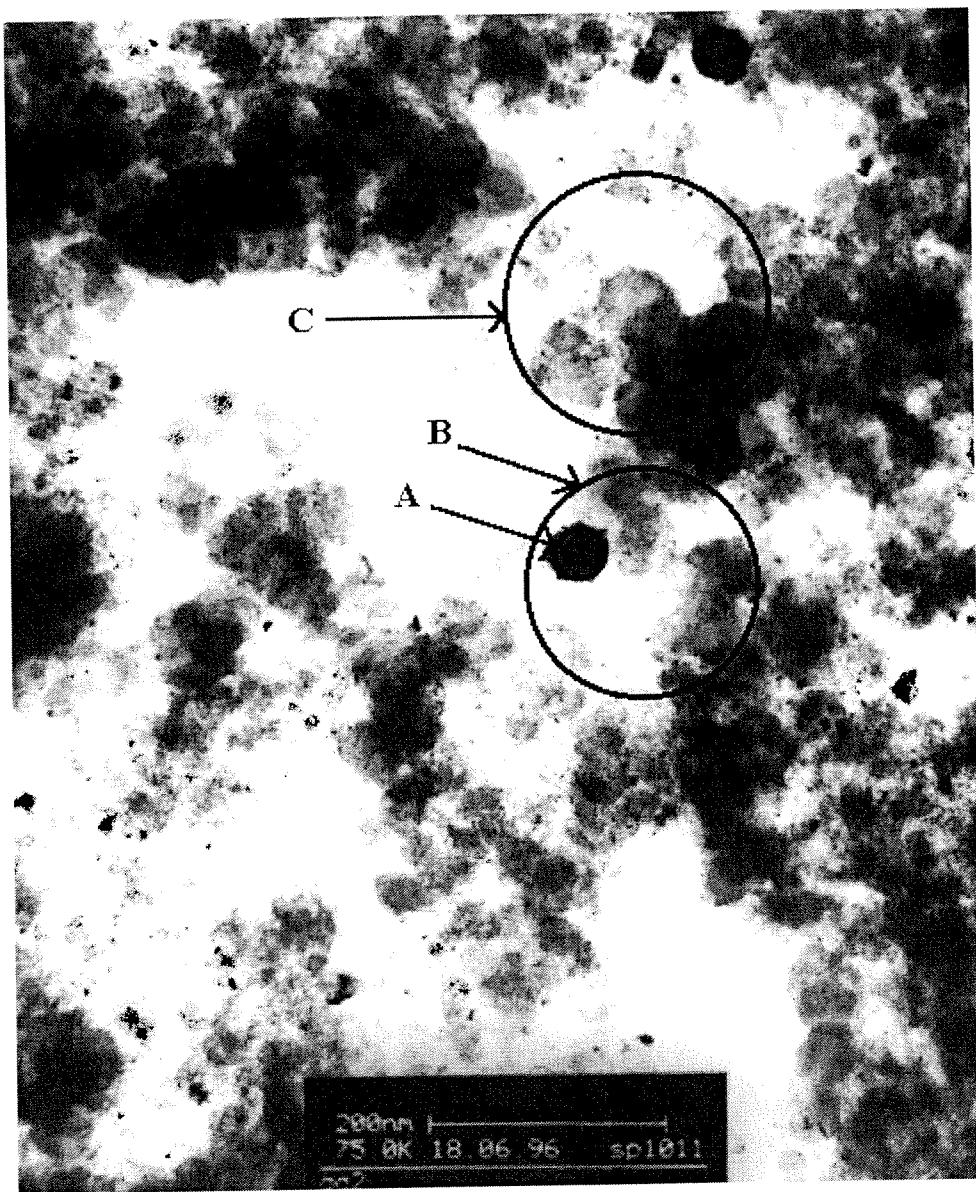
Table 1.(a) X-ışını difraksiyon analizleri ve (b) transmisyon elektron mikroskop ile bulunan ortalama kristal parçacıklarının büyüklükleri

Maddeler	A	b
Pt/C	4.4 nm	~20 nm to ~350 nm (büyük parçacıklar) ~0.4 nm to ~6 nm (küçük parçacıklar)
Pt+W/C	4.0 nm	~10 nm to ~250 nm (büyük parçacıklar) ~0.4 nm to ~6 nm (küçük parçacıklar)
Pt+Mo/C	1.4 nm	~25 nm to ~50 nm (büyük parçacıklar) ~0.9 nm to ~5 nm (küçük parçacıklar)

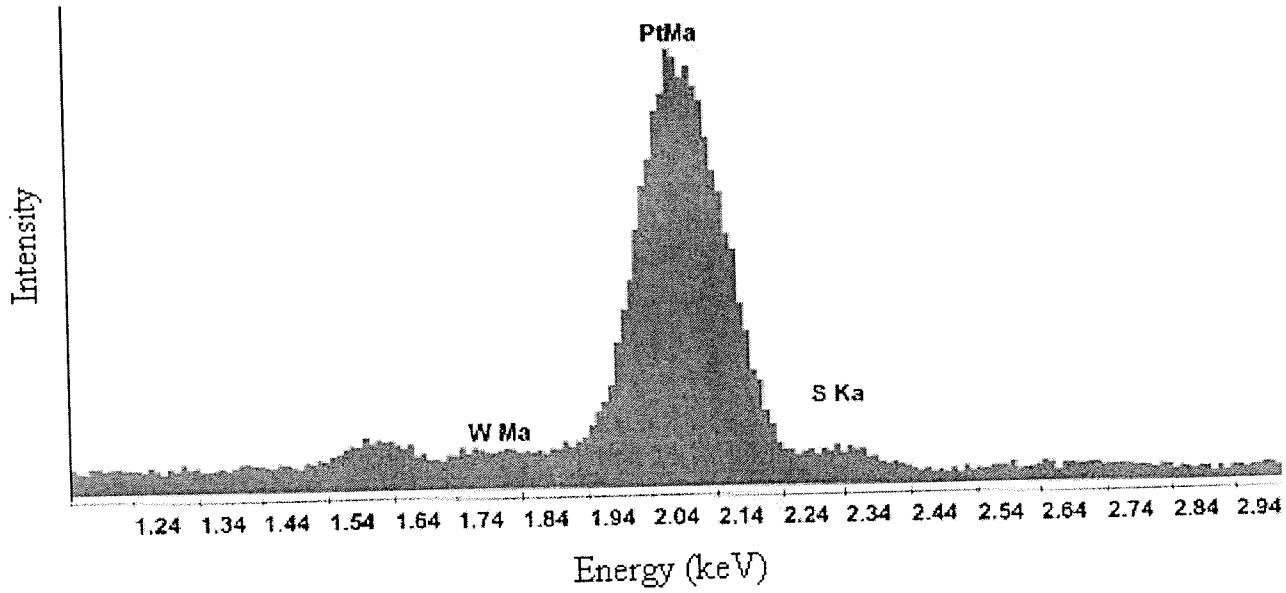
W/C ve Mo/C maddeleri de TEM ile analiz edilmiştir. Bu parçacıkların destek karbon üzerine uniform olarak dağıldığı ve büyük parçacıkların olmadığı gözlenmiştir. Parçacık büyüklükleri W/C için ~0.5 ile ~1.0 nm ve Mo/C için ~0.4 ile ~2.0 nm arasında değişmektedir.

TEM analizleri sadece parçacık büyüklükleri ve dağılımları hakkında bilgi vermez, EDAX kullanılarak parçacıkların kompozisyonları hakkında da bilgi verir. XRD ve EDAX ölçümleri Pt+W/C maddesinde W ve Pt'nin alışım oluşturmadığını gösterdiği daha önce belirtildi. EDAX kullanılarak büyük parçacıklar incelemişinde, Şekil 6.a'da görüldüğü gibi, A bölgesi incelemişinde sadece Pt kristallerinin olduğu gözlenmiştir, Şekil 6.b. Fakat analiz bölgesi büyültüldüğünde, Şekil 6.a, B bölgesi, W ve Pt metalleri açıkça gözlenmektedir, Şekil 6.c. Pt/W oranı Clift-Lorimer metodu kullanılarak tahmin edilmiştir. Bu oran analiz edilen alana göre değişmekte, örneğin B alanı için bu oran 75:25, Pt:W, C alanı için ise 67:33, Pt:W, Figure 6.a. Bu sonuçlar, W'nın Pt parçacıklarına yakın yerlerde bulunduğu fakat Pt ile alışım oluşturmadığını göstermektedir. Bu analizleri kullanarak W'nın oksidasyon durumu hakkında bir şey söylemek mümkün değildir. X-ışını fotoelektron spekroskopisi, XPS, bunun için en iyi yöntemdir, fakat bu projede böyle bir çalışma yapılmamıştır. Pt+W/C'da değişik tungsten oksitlerin,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_2\text{O}_5$  veya  $\text{WO}_2$ , olma olasılığını tahmin etmek zor değildir.

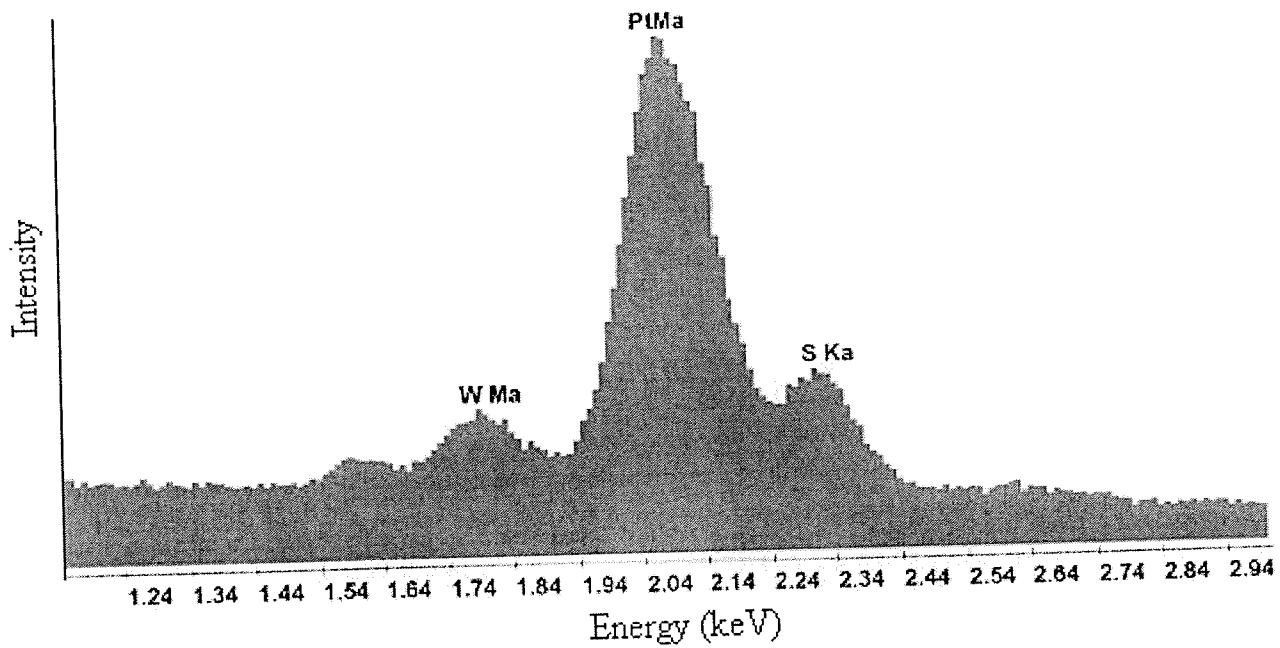
Pt+Mo/C maddesinde bulunan büyük parçacıkların EDAX analiz sonuçları değişik yüzdelerde Pt, %90 – 95, ve Mo, %10-5, olduğunu göstermektedir. Büyük parçacıklar içermeyen alanlar veya büyük parçacıkları içeren büyük alanlar incelemişinde Mo'mun yüzdesi 20 veya 30'a kadar yükselmektedir. Bu sonuçlar, Pt+W/C maddesinde olduğu gibi Mo veya molibdenoksitlerin destek karbon üzerinde Pt parçacıklarının etrafına gelişigüzel dağıldığını göstermektedir.



Şekil 6.a. Pt+W/C'nun transmisyon elektron mikroskobisi



Şekil 6.b. Pt+W/C için Şekil 6.a'da verilen A bölgesinin EDAX analiz sonucu



Şekil 6.c. Pt+W/C için Şekil 6.a'da verilen B bölgesinin EDAX analiz sonucu

### III. a.ii. Dönüşümlü voltametre

Oda sıcaklığında 0.15 M HClO<sub>4</sub> içinde 0.0 V ile 1.0 V arasında Pt/C, Pt+W/C ve Pt+Mo/C'nun dönüşümlü voltametresi Şekil 7'de verilmiştir. Pt/C elektrodunun voltamogramı düşük voltajlarda tipik hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon bölgesini gösterirken, bunu takip eden bölgede karbonun çift tabaka, double layer, bölgesinden dolayı oldukça yüksek akım gözlenmektedir. Pt+W/C'un voltamogramı Pt/C'inden çok fazla farklılık göstermemektedir. Pt+Mo/C'nun dönüşümlü voltammetresi anodik bölgede ~0.27 V ve ~0.74V'da, katodik bölgede ~0.18 V ve ~0.47 V'da ek akım üreterek oldukça değişik voltamogram sergilemiştir. Bu voltamogramı kullanarak pikler hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek olanaksızdır. Fakat bunların değişik oksidasyon durumunu içeren molibden veya molibdenoksit yüzeylerden kaynaklandığı söylenebilir. Bu gözlemler Pt'nin oksijen içeren molibdenlerle kaplandığı şeklinde yorumlanabilir.

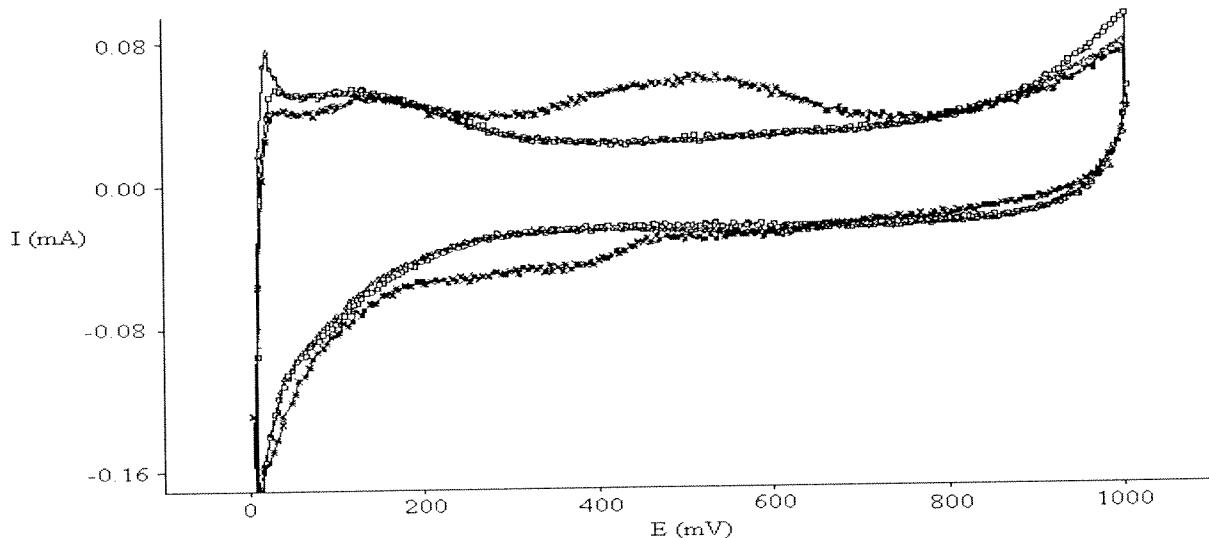


Figure 7. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nın oda sıcaklığında 0.15 M HClO<sub>4</sub> çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı 5 mV/s.

Elektrolit çözeltiye metanol eklendiğinde, metanol yükseltgenme tepkimesi Pt+Mo/C için en erken voltajlarda, yaklaşık 0.3 V, başladığı gözlenmiştir, Şekil 8.a. Bu potansiyel değeri Pt+Sn ve Pt+Ru katalizörleriyle karşılaşırabilecek bir değerdir (Wasmus, 1993; Beden, 1981). Mo'un bu positif etkisi Kita ve çalışma arkadaşları tarafından da gözlenmiştir (Kita, 1988; Nakajima, 1990). Onlar bu etkinin Mo<sup>+3</sup>/Mo<sup>+4</sup> redox çiftinin etkisinden dolayı olduğu şeklinde yorumlamışlardır. Bu belkide Mo'un ~0.3 V gibi düşük voltajlarda yükseltgenmesiyle, Mo'un Pt+Mo/C maddesi üzerindeki katalitik etkisinin arttığı şeklinde yorumlanabilir. Fakat Şekil 7'de görüldüğü gibi bu anodik bölgede geniş molibden veya molibdenoksit redox piklerinin varlığı unutulmamalıdır. Bu nedenle sadece voltamogram sonuçları kullanarak Mo'un Pt+Mo/C katalizörü üzerindeki etkisinden söz etmek doğru olmayabilir. Pt+Mo/C için en yüksek aktivite ~0.89 V'da 54 mA/mgPt ile gözlenmiştir. Pt+W/C ve Pt/C maddeleri için metanol yükseltgenme tepkimesi ~0.45 - ~0.5 V gibi daha pozitif potansiyellerde başladığı görülmüştür. Pt+W/C'daki en yüksek akım yoğunluğu 0.87 V'da 80 mA/mg Pt ile Pt/C'da ise 0.92 V'da 92 mA/mg Pt ile gözlenmiştir, Şekil 8.b. Bu

arada W/C ve Mo/C maddelerinin metanol yükseltgenme tepkimesine karşı hiç bir aktivite göstermediklerini vurgulamak gerekiyor.

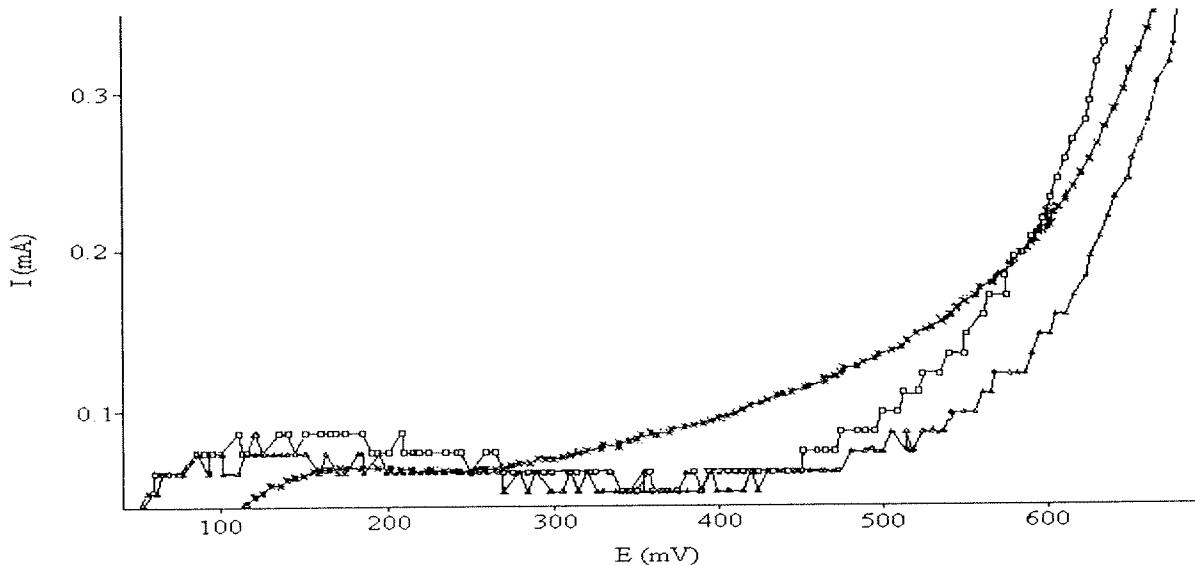


Figure 8.a. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında  $0.15 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$  çözeltisi içinde dönüştülü voltamogramları. Tarama hızı  $5 \text{ mV/s}$ .

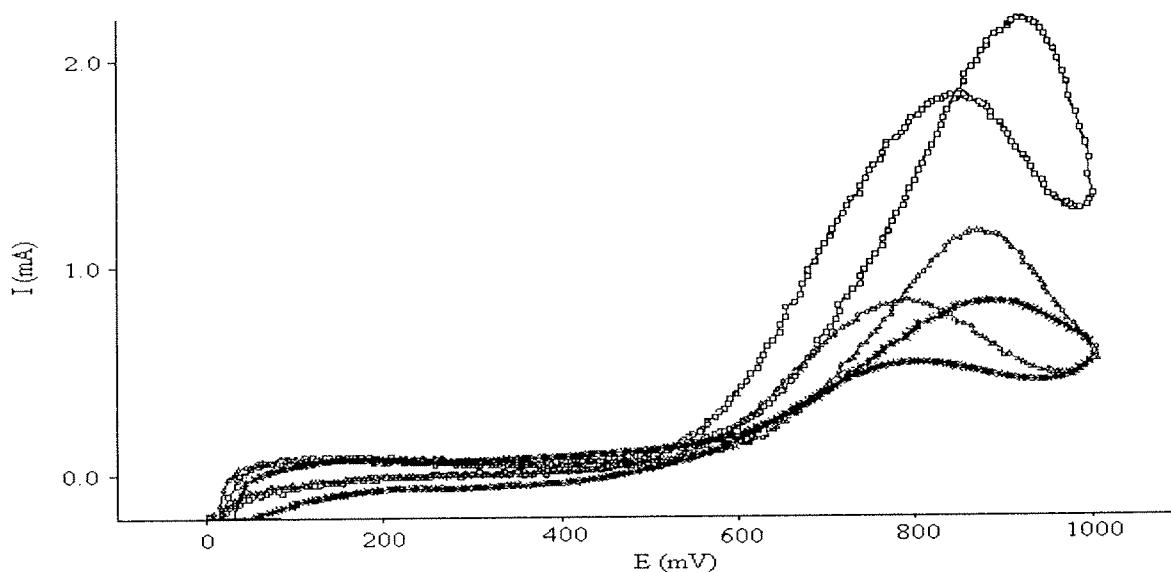
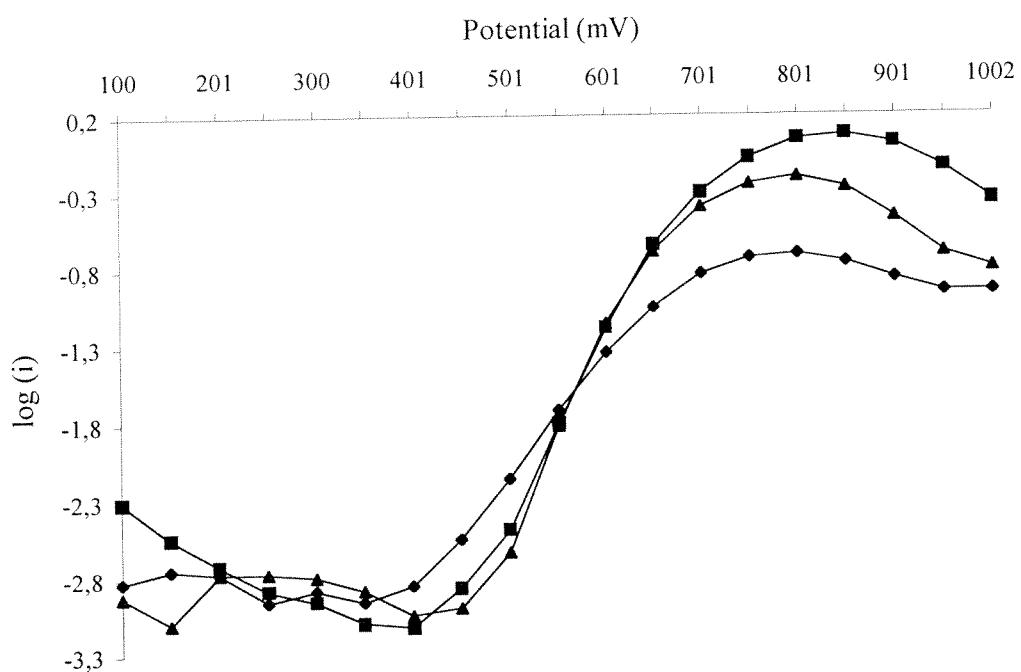


Figure 8.b. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında  $0.15 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$  çözeltisi içinde dönüştülü voltamogramları. Tarama hızı  $5 \text{ mV/s}$ .

Hazırlanan maddelerin değişik voltajlardaki akım yoğunluğu dönüşümlü voltamogramlarından okunarak bulunmuş ve sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Bunun yanında maddelerin aktivitelerini daha kesin tayin etmek için polarizasyon ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçüm 0 ile 1000 mV arasında her 50 mV'da 15 dakika durularak yapılmış ve buradan elde edilen değerler grafik şeklinde log<sub>i</sub>'ye karşılık potansiyel değeri çizilerek Şekil 9'da verilmiştir. Burada da görüldüğü gibi Pt/C yüksek potansiyellerde metanol yakıltıgenmesine karşı en aktif katalizörken, bu tepkime ilk önce Pt+Mo/C maddesinde gözlenmiştir.

Tablo 2. Pt/C, Pt+W/C and Pt+Mo/C maddeleri için değişik voltajlarda akım yoğunlukları

	Pt/C (mA/mg Pt)	Pt+W/C (mA/mg Pt)	Pt+Mo/C (mA/mg Pt)
300 mV	2.6	3.2	4.6
400 mV	2.6	3.2	6.3
500 mV	4.1	4.8	8.8
600 mV	9.7	9.6	14.2
700 mV	28.2	25.3	25.2
800 mV	59	60.2	44.9
E max	91.8 (920 mV)	80 (870 mV)	54 (885 mV)



Şekil 9. Pt/C (■), Pt+W/C (▲) and Pt+Mo/C (◆) için polarizasyon eğrileri.

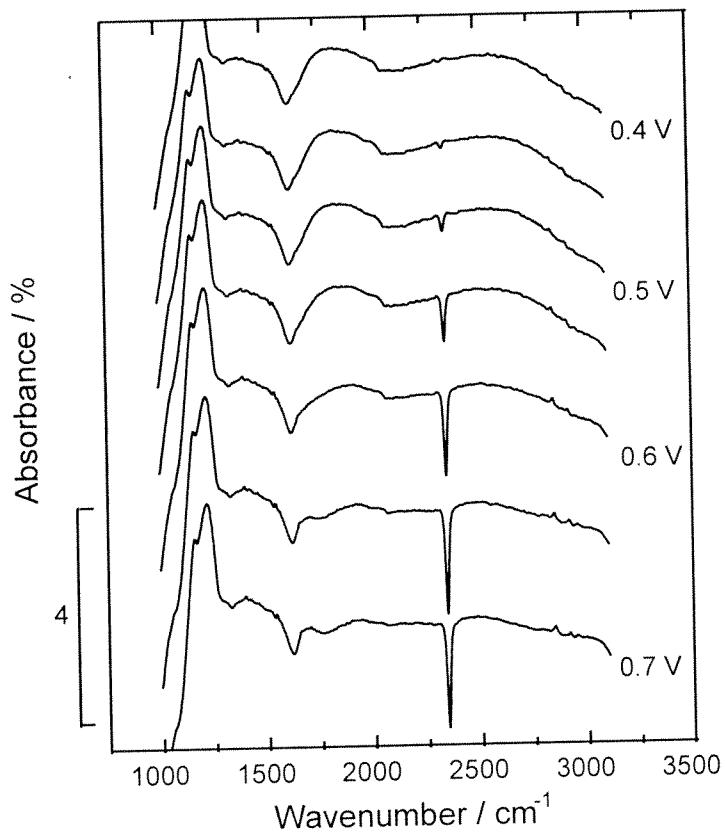
### **III.a.iii. Kızılıötesi spektrumlar**

Saf platin metali üzerinde metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında metanolun çözülerek yüzeye tutunduğu bilinmektedir. Bu aynı zamanda elektrot yüzeyinde tepkimeyi önleyeceğin maddelerinde oluşmasına sebep olmaktadır. Eş zamanlı FTIR tekniği yüzeyde tepkimenin önlenmesine sebep olan bu maddelerin neler olduğunun bulunmasında büyük kolaylıklar sağlamaktadır. SNIFTIRS, Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Reflectance Spectroscopy, ve SPAIRS, Single Potential Alteration Infrared Spectroscopy, ölçümleri metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında elektrot yüzeyine tutunan ara maddelerin ve tepkime sonucunda oluşan ürünlerin tanımlanması için değişik elektrot potansiyellerinde 1000 ile 3100 cm<sup>-1</sup> arasında yapılmıştır. Bu deneylerin yapılabilmesi için deney kısmında belirtildiği gibi özel elektrot hazırlama yöntemi kullanılmıştır. Elektrottaki iletken destek altın veya camsı karbon olabilir, burada altın kullanılmıştır. Bu projede hazırlanan bütün maddeler siyah ve yansımaları oldukça zayıftır. Fakat teknığın duyarlılığı ve çok sayıda verinin ortalamasının alınması nedeniyle, bütün spektrumlarda kabul edilebilir sinyal/gürültü oranı elde edilmiştir.

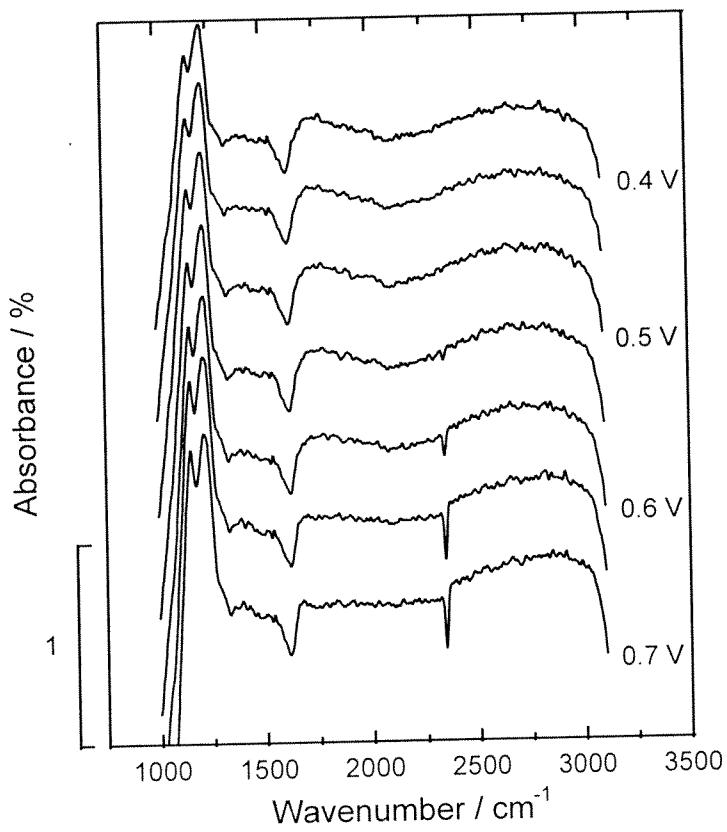
Pt/C, Pt+W/C ve Pt+Mo/C elektrotları için SPAIRS sonuçları Şekil 10, 11, 12'de SNIFTIRS sonuçları ise Şekil 13, 14 ve 15'de verilmiştir. SPAIRS deneylerinde pozitif tarama sırasında Pt/C'da 0.40 V – 0.45 V'dan, Pt+Mo/C'da 0.45 V'dan ve Pt+W/C'da 0.5 V'dan yüksek potansiyellerde 2345 cm<sup>-1</sup>'de bir pik gözlenmiştir. Bu pik, yüzeye yakın yerlerde, metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında oluşan CO<sub>2</sub>'in antisimetrik gerilimine karşılık gelmektedir. SNIFTIRS sonuçları, Şekil 13, 14, 15, yüzeye tutunan maddelerin bulunmasında oldukça önemlidir, örneğin Pt/C maddesinde 2040 cm<sup>-1</sup>'de yüzeye lineer olarak tutulan CO, CO<sub>L</sub>, gözlenmiştir (Beden, 1988). Bu pik Pt+W/C ve Pt+Mo/C elektrotları için de gözlenmiştir, ancak Pt+Mo/C maddesinde bu oldukça zayıftır. Bu katalizörde Mo'un bulunması nedeniyle metanol tepkisini önleyen maddelerin daha az olduğunu ve maddenin katalitik aktivitesini yükselttığını göstermektedir. Bütün spektrumlarda, desteksiz platin metalinde görüldüğü gibi köprü veya çok bağlı CO'de rastlanmamıştır. Bu da siyah karbon yüzeyinin zayıf yansımadan dolayı olabilir. Yüzeye lineer olarak tutunan CO, Pt/C için 2044 cm<sup>-1</sup>'de gözlenirken, Pt+W/C için 2038 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bu pik Pt+Mo/C için yaklaşık 2025 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir, fakat oldukça zayıftır. Bu da yine yüzeyin oldukça temiz olduğunu göstermiştir. Bu projede hazırlanan maddeler için CO pikinin karşılaştırılması Şekil 16'da verilmiştir. Lineer CO bandı Pt/C için en büyük, Pt+W/C için onun yarısı kadar ve Pt+Mo/C için ise Pt/C'nun üçte biri kadardır. Bu sonuçlar, Pt+Mo/C ve Pt+W/C'nun Pt/C'na göre daha temiz ve metanol tepkimesi için daha uygun olduğunu göstermektedir.

SNIFTIR spektrumlarda, CO<sub>2</sub>'in antisimetrik gerilim vibrasyonuna karşılık gelen pik 2350 cm<sup>-1</sup>'de her üç madde içinde gözlenmiştir. Bu pik Pt+Mo/C için en küçük, Pt/C için ise en büyüktür. Bu pik bütün maddelerde aşağıya doğrudur ve bu da karbondioksitin yüksek potansiyel değerlerinde olduğunu göstermektedir.

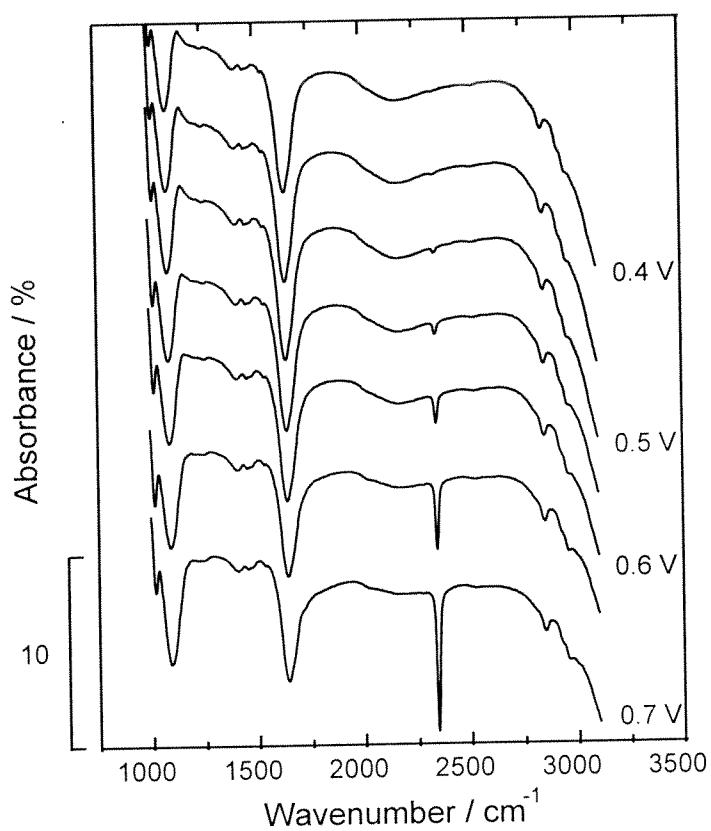
Yüzeye tutunan diğer maddelere atfedilen pikler spektrumlarda görülmektedir. Bunlar metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında oluşan yan ürünler veya perklorat anyonlarına karşılık gelebilir. Bütün FTIR spektrumlarda görülen 1630-1640 cm<sup>-1</sup>'deki geniş pik suya δ(HOH) veya belkide karbon yüzeyinde oluşan kuinon maddesine ait olabilir. Özellikle Pt/C için 0.6 V'dan sonra 1760 cm<sup>-1</sup>'de görülen, Şekil 10, geniş ve zayıf pik aldehit veya asit grubunun karbonil gerilim vibrasyonundan dolayı olabilir (Lopes, 1993; Lopes, 1991; Beden, 1991; Yang, 1995; de Tacconi, 1994). Son olarak 1100-1150 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik perklorat anyonundan dolayı olabilir. Bu bandın saf platin metali üzerindeki yeri 1111 cm<sup>-1</sup>'dir. Spektrumdaki önemli pikler Tablo 3'de verilmiştir.



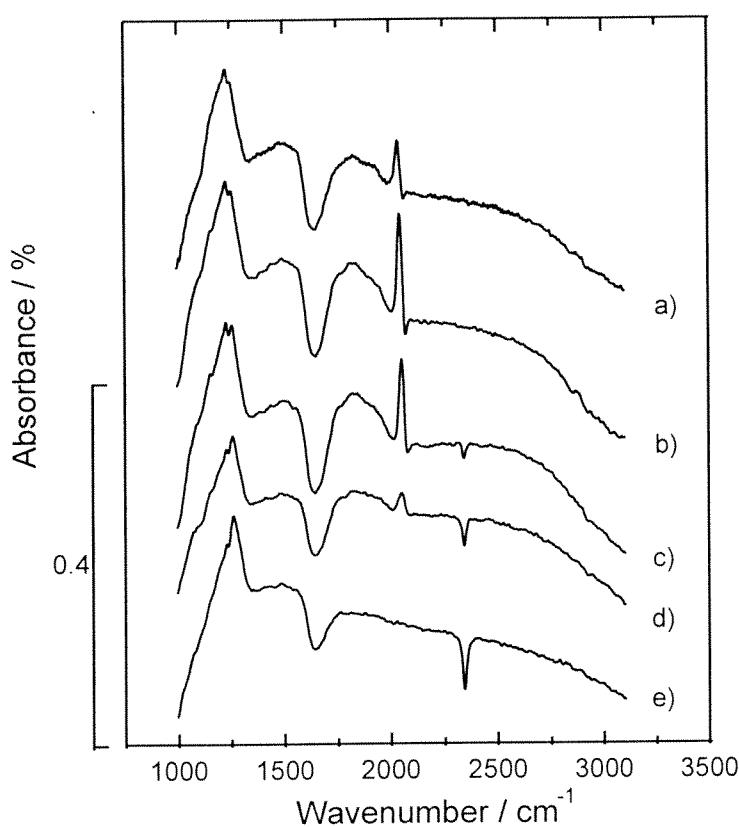
Şekil 10. Pt/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları



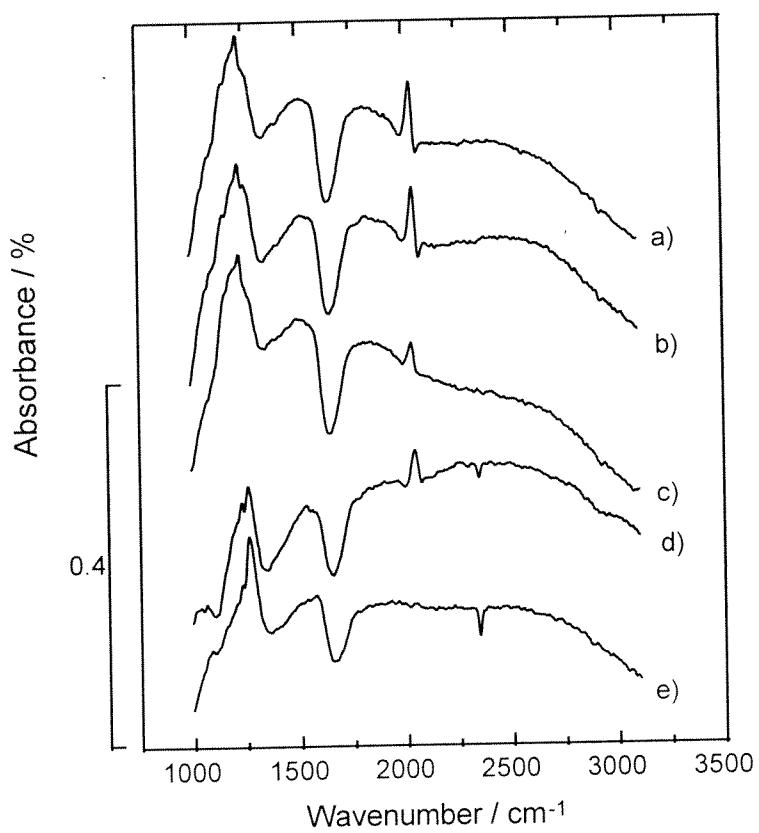
Şekil 11. Pt+W/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları



Şekil 12. Pt+Mo/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre, 0.40 V ile 0.7 V arasında her 50 mV için, SPAIR spektrumları

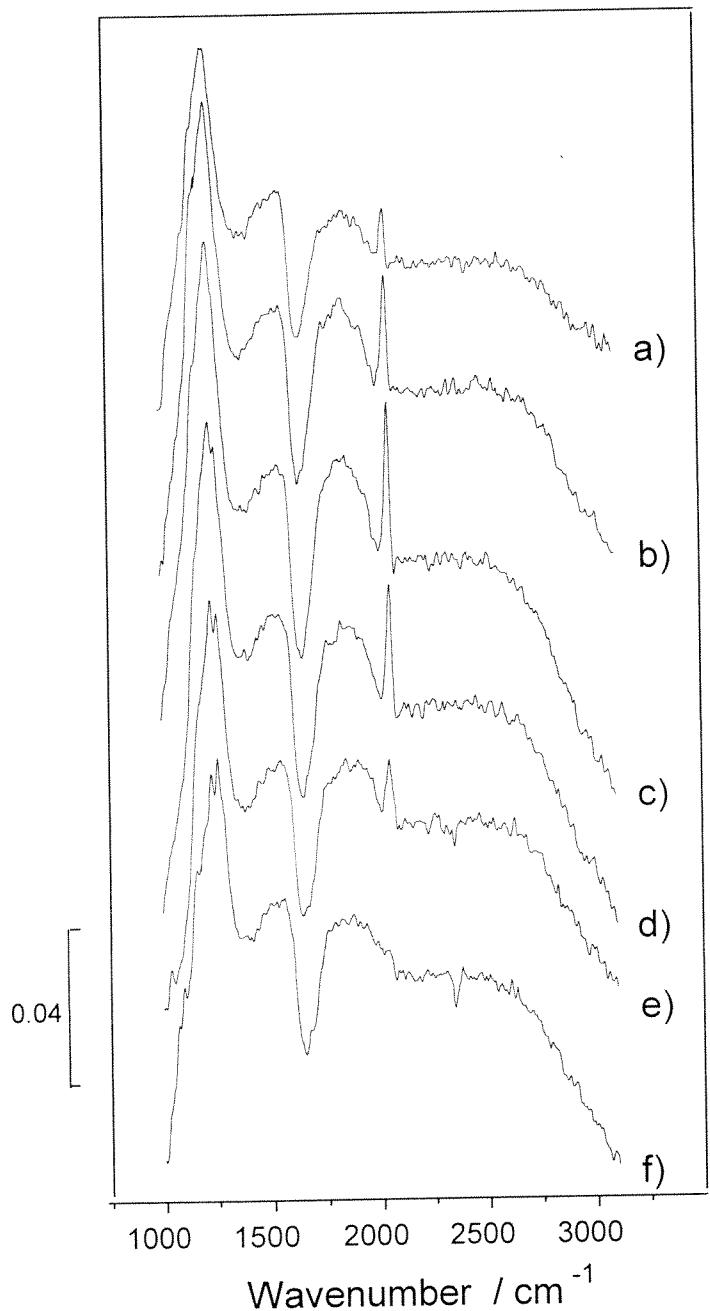


Şekil 13. Pt/C'nun 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.45 V-0.75 V]

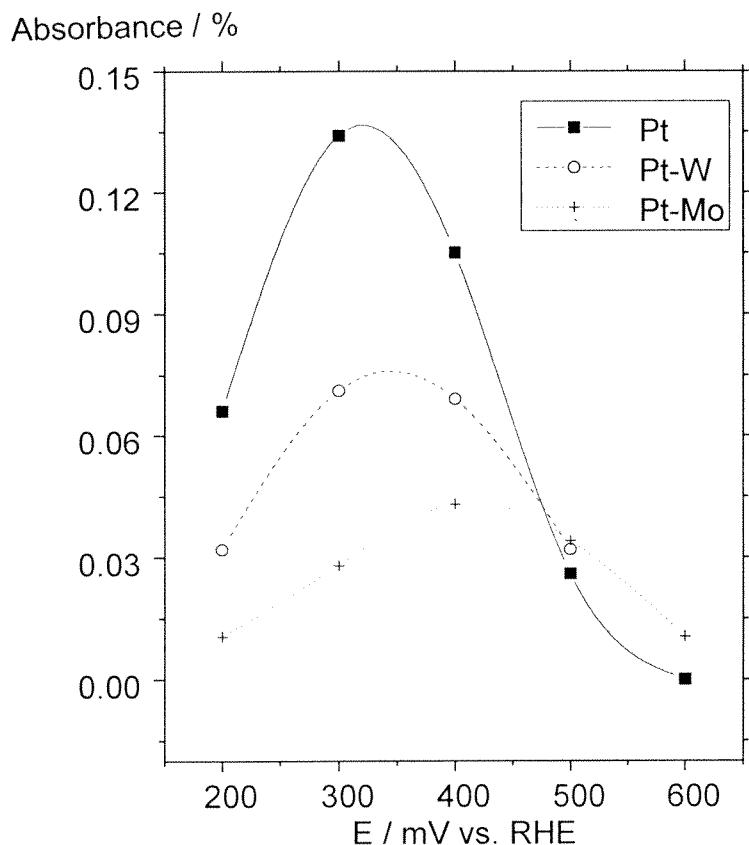


Şekil 14. Pt+W/C'nun 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.55 V-0.85 V]

Absorbance / %



Şekil 15. Pt+Mo/C'nun 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH çözeltisi içinde elektrot potansiyeline göre SNIFTIR spektrumları: a) [0.05 V-0.35 V]; b) [0.15 V-0.45 V]; c) [0.25 V-0.55 V]; d) [0.35 V-0.65 V]; e) [0.45 V-0.75 V]; f) [0.55 V-0.85 V]



Sekil 16. Pt/C, Pt+W/C ve Pt+Mo/C maddelerinin yüzeylerine lineer bağlı CO piklerinin değerleri.

Table 3. SPAIRS and SNIFTIRS spektrumlarındaki önemli pikler

Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Olası kimyasal maddeler
2350	$\text{CO}_2$ 'in $\nu_a(\text{OCO})$
2040 - 2050	Lineer CO
$\sim 1760$	Aldehidin veya asit grubunun $\nu(\text{CO})$
1630 - 1640	Suyun $\delta(\text{HOH})$
1110	$\text{ClO}_4^-$
1040	Metanolün $\nu(\text{CO})$

### ***III.a.iv. SONUÇ***

Projenin bu kısmında ısıtılmayan karbon destekli Pt, Pt+W ve Pt+Mo elektrokatalizörleri kimyasal olarak hazırlanıp, karakterize edildi. XRD ve TEM sonuçları maddelerin, özellikle Pt/C ve Pt+W/C maddelerinde çok az miktarda büyük parçacıklar gözlenirken, çoğunluğun oldukça küçük metal parçacıklarından oluştuğunu göstermiştir. Pt'nin etrafı W veya Mo ile kısmen çevrildiği halde alışım olduğu gözlenmemiştir.

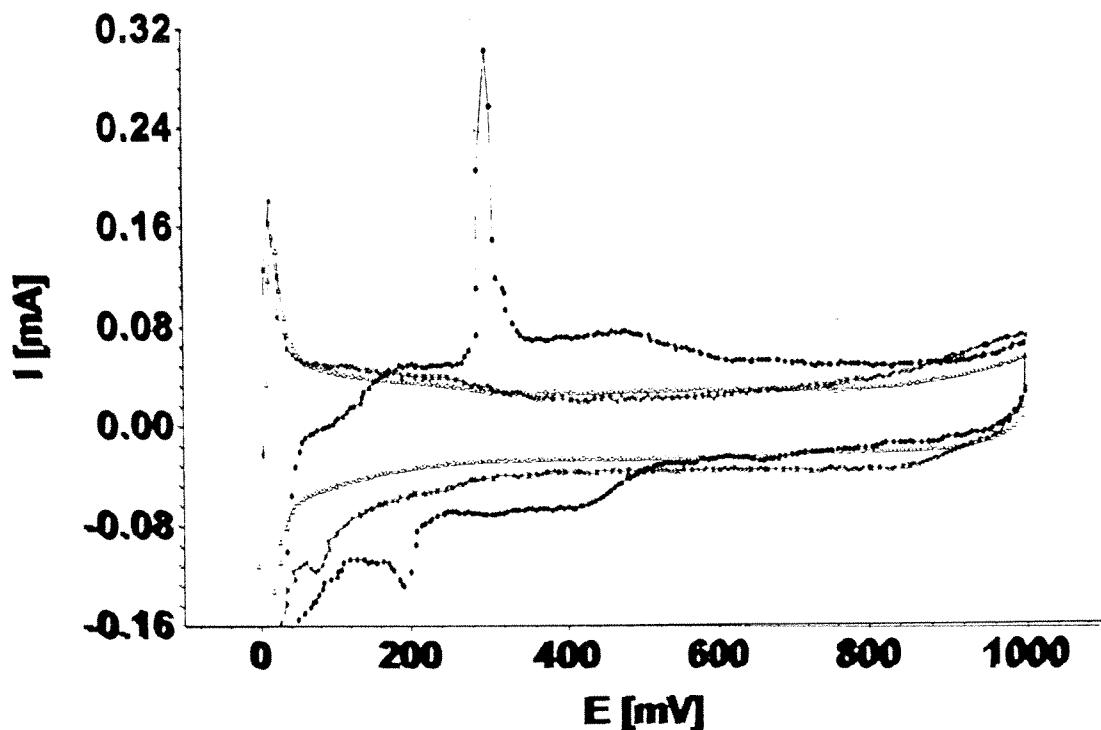
Metanol yükseltgenme tepkimesi en erken Pt+Mo/C için başlamakta ve Pt+W/C ile Pt/C maddeleri düşük voltajlarda benzer aktivite gösterirken, yüksek voltaj değerlerinde Pt+W/C, Pt/C'na göre daha az aktivite göstermektedir. SPAIRS ve SNIFTIRS deneylerinde Pt+Mo/C üzerinde en az adsorb CO ile kaplandığını gösteren sonuç, diğer deney sonuçlarını kuvvetlendirmektedir.

Daha önceki çalışmalar, Mo veya W'in platin metali yüzeyine elektrokimyasal olarak depozit edilmesinin maddelerin katalitik aktivitelerini artırdığını göstermiştir (Shen, 1994; Shukla, 1995; Kita, 1988; Nakajima, 1990). Fakat benzer sonuçlar Pt+Mo/C dışında gözlenmemiştir. TEM, eş zamanlı FTIR ve elektrokimyasal sonuçlar açıkça göstermiştir ki maddelerin aktivite özelliklerinde yüzey kompozisyonları oldukça önemli bir parametredir. Örneğin, platinin yüzeyine aktif olmayan tungsten oksit veya molibden oksit ile kaplandığında metanol yükseltgenme tepkimesi, 0.5 V'dan sonra olduğu gibi önlenmekte fakat düşük voltajlarda Pt+Mo/C maddesinde görüldüğü gibi tepkimede artış görülmektedir.

Çalışmanın buraya kadar olan kısmı ile ilgili olarak makale yazılmış J. Electroanal. Chem.'ye gönderilmiş, rapora eklenen makale kopyasında görüldüğü gibi bu çalışmanın TÜBİTAK tarafından desteklendiği teşekkür kısmında vurgulanmıştır.

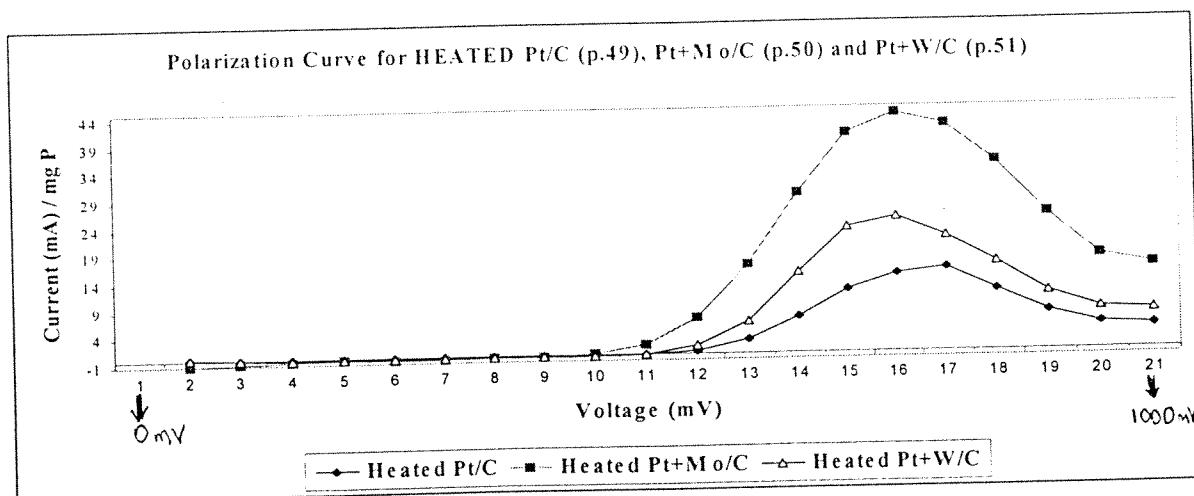
### ***III.b. Yüksek sıcaklıkta hidrojen ile indirgenen Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C***

6 saat 900°C'de hidrojen gazı altında indirgenen Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddelerinin elektrokimyasal çalışmalarında tamamlanmıştır. Bu maddelerin dönüşümlü voltametreleri oda sıcaklığında 0.1 M HClO<sub>4</sub> içinde Şekil 17'de verilmiştir. Isıtılan ve ısıtılmayan Pt/C ve Pt+W/C maddelerinin dönüşümlü voltametreleri birbirine çok benzerken, ısıtılan Pt+Mo/C'un ilk voltamogramı ısıtılmayanından oldukça farklıdır. Anodik taramada ~300 mV civarında ve katodik taramada ~200 mV civarında anı akım artışları gözlenmektedir. Bu pikler daha sonra kaybolmakta ve sonuçta ısıtılmayan Pt+Mo/C'un voltamogramına dönüşmektedir. İlk aşamada bu anı akım artışının madde içinde bulunan molibden oksitten kaynaklandığı düşünülebilir. Kesin sonuç çıkarılabilmesi için XRD ve TEM sonuçlarına bakmak yararlı olacaktır. Bu çalışmalarla Eylül 1999'da "TÜBİTAK-CNRS Bilimsel ve Teknik İşbirliği Anlaşması" çerçevesinde alınan proje nedeniyle Fransa'da Université de Poitiers'de yapılacaktır.



Şekil 17. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında  $0.1 \text{ M HClO}_4$  çözeltisi içinde dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı  $5 \text{ mV/s}$

Elektrolit çözeltisiye metanol eklendiğinde,  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ , ısıtılan bütün maddelerde ısıtılmayanlarda olduğu gibi metanol yükseltgenme tepkimesi olmaktadır. Bu katalizörlerin metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktivitelerini bulmak için, 0 ile  $1000 \text{ mV}$  arasında her  $50 \text{ mV}$ ' 15 dakika beklenerek polarizasyon eğrileri çizilmiştir, Şekil 18. Metanol yükseltgenme tepkimesinin başlangıç ve en yüksek değerleri Tablo 4'de verilmiştir.



Şekil 18. Pt/C (□), Pt+W/C (Δ) and Pt+Mo/C (\*)'nun oda sıcaklığında  $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$  çözeltisi içinde polarizasyon eğrileri

Tablo 4. Polarizasyon sonuçları

Maddeler	Metanol yükseltgenme tepkimesinin başlangıcı	Metanol yükseltgenme tepkimesinin en yüksek noktası
Isıtılmayan Pt/C	450 mV	800 mV (~80mA/mg Pt)
Isıtalımayan Pt+Mo/C	400 - 450 mV	750 mV (~38mA/mg Pt)
Isıtılmayan Pt+W/C	450 mV	750 mV (~45mA/mg Pt)
Isıtılan Pt/C	500 mV	800 mV (~15mA/mg Pt)
Isıtılan Pt+Mo/C	450 mV	750 mV (~44mA/mg Pt)
Isıtılan Pt+W/C	500 mV	750 mV (~25mA/mg Pt)

Tablo 4'de görültüğü gibi metanol yükseltgenme tepkimesi en erken ısıtılan ve ısıtılmayan Pt+Mo/C'da başlamaktadır. Pt/C ve Pt+W/C maddeleri yüksek sıcaklıkta ısıtıldıkça aktiviteleri düşerken, Pt/C için ~5.3 defa; Pt+W/C için ~1.8 defa, Pt+Mo/C'da ise aktivitetenin azda olsa arttığı görülmektedir. Bu sonuçların destek çalışmaları SNIFTIRS ve SPAIRS ölçümleriyle daha önce belirtildiği gibi Eylül 1999'da "TÜBİTAK-CNRS Bilimsel ve Teknik İşbirliği Anlaşması" çerçevesinde alınan proje nedeniyle Fransa'da Universite de Poitiers'de yapılacaktır.

Isıtılan ve ısıtılmayan maddeler arasındaki aktivite farklılıklarını metal parçacıklarının büyüğüğe, karbon üzerindeki dağılımına ve metallerin oksidasyon durumlarına göre değiştirebilir. Örneğin yüksek sıcaklıkta indirgenen maddelerde metallerin sinterleşmesi sonucunda büyük metal parçaları oluşabilir ve bu da metanol yükseltgenmesi için gerekli olan aktif yüzey alanının düşmesine sebep olabilir. Metallerin oksidasyon durumlarının tayini için XRD çalışmaları yapılması gerekmektedir. Bu çalışmalarada ilerki günlerde yapılması planlanmıştır.

#### **IV. KAYNAKLAR**

Adzic R. R., Electrocatalysis On Surfaces Modified By Foreign Metal Adatoms, *Isr. J. Chem.*, 18, 166-81, (1979).

Beden B., Kadırgan., Lamy C. and Leger J. M., Electrocatalytic Oxidation Of Methanol On Platinum Based Binary Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 127, 75-85, (1981).

Beden B. and Lamy C., *Spectroelectrochemistry Theory And Practice*, ed. R. J. Gale, Plenum Press, New York, (1988), Ch. 5.

Beden B., Hahn F., Leger J. M., Lamy C., Perdriel C. L., De Tacconi N. R., Lezna R. O. and Arvia A. J., Electromodulated Infrared Spectroscopy Of Methanol Electrooxidation On Electrodispersed Platinum Electrodes. Enhancement Of Reactive Intermediates, *J. Electroanal. Chem.*, 301, 129-138, (1991).

Binder H., Kohling A. and Sandstede G., *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, ed. B. S. Baker, Academic Press, New York, (1965), p:91.

Binder H., Kohling A. and Sandstede G., *From Electrolysis To Fuel Cells*, ed. G. Sandstede, University of Washington Press, Seattle, (1972), p:43.

De Tacconi N. R., Lezna R. O., Beden B., Hahn F., and Lamy C., In-situ FTIR Study Of The Electrocatalytic Oxidation Of Ethanol At Iridium And Rhodium Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 379, 329-337, (1994).

Goodenough. B., Hamnett A., Kennedy B. J., Manoharan R. and Weeks S. A., Methanol Oxidation On Unsupported And Carbon supported Pt+Ru Anodes, *J. Electroanal. Chem.*, 240, 133-45, (1988).

Gökağaç G., *Metal Oxides As Promoters For Methanol Oxidation*, (Ph. D Thesis), The University of Sydney, Australia, (1994), kaynaklar içinde.

Guerfi A., Paynter R. W. and Dao L. H., Characterization And Stability Of Electrochromic  $\text{MoO}_3$  Thin Films Prepared By Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3457-3464, (1995)

Hamnett A. and Kennedy B. J., Bimetallic Carbon Supported Anodes For The Direct Methanol-Air Fuel Cell, *Electrochimica Acta*, 33, 1613-18, (1988).

Kadırgan F., Beden B., Leger J. M. and Lamy C., Synergistic Effect In The Electrocatalytic Oxidation Of Methanol On Platinum+Palladium Alloy Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 125, 89-103, (1981).

Kita H., Nakajima H. and Shimazu K., Catalysis Of The Electrochemical Oxidation Of CH<sub>3</sub>OH By Molybdenum-Modified Platinum, *J. Electroanal. Chem.*, 248, 181-191, (1988).

Koch D. F. A., Rand D. A. J. and Woods D., Binary Electrocatalysts For Organic Oxidations, *J. Electroanal. Chem.*, 70, 73-86, (1976).

Kunimatsu K. and Kita H., Infrared Spectroscopic Study Of Methanol And Formic Acid Adsorbates on a Pt Electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 155, 218-220, (1987).

Lopes M. I., Fonseca I., Olivi P., Beden B., Hahn F., Leger J. M. and Lamy C., Integrated Electromodulated IR Reflectance Spectroscopy Bands, *J. Electroanal. Chem.*, 346, 415-432, (1993).

Lopes M. I. S., Beden B., Hahn F., Leger J. M. and Lamy C., On The Nature Of The Adsorbates Resulting From The Chemisorption Of Methanol At A Platinum Electrode In Acid Medium. An EMIRS Study, *J. Electroanal. Chem.*, 313, 323-339, (1991).

McNicol B. D. and Short R. T., The Influence Of Activation Conditions On The Performance Of Platinum/Ruthenium Methanol Electro-oxidation Catalysts. Surface Enrichment Phenomena, *J. Electroanal. Chem.*, 81, 249-60, (1977).

Nakajima H. and Kita H., The Role Of Surface Molybdenum Species In Methanol Oxidation On The Platinum Electrode, *Electrochim. Acta.*, 35, 849-853, (1990).

Shen P. K. and Tseung A. C. C., Anodic Oxidation Of Methanol On Pt/WO<sub>3</sub> In Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3082-3090, (1994).

Shukla A. K., Ravikumar M. K., Arico A. S., Candiano G., Antonucci V., Giordano N. and Hamnett A., Methanol Oxidation On Carbon-Supported Pt-WO<sub>3-x</sub> Electrodes In Sulphuric Acid Electrolyte, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 528-532, (1995).

Wasmus S. and Vielstich W., Methanol Oxidation At Carbon Supported Pt and Pt+Ru Electrodes: An Online MS Study Using Technical Electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 23, 120-124, (1993).

Yang Y. and Lin Z. G., In Situ FTIR Characterization Of The Electrooxidation Of Glassy Carbon Electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 259-266, (1995).

## ***PROJE SONUÇ RAPORUNUN EKİ***

Projenin sonuç bölümünde de belirtildiği gibi bu konu üzerinde çalışmalar devam etmektedir ve şu ana kadar yapılan çalışmalarla ilgili olarak bir makale yazılmıştır. Bu nedenle bu çalışma hakkında hiç bir kuruluşa veya kişiye bilgi verilmemesi rica olunur.

1. Proje No: TBAG-1565  
2. İlgili Araştırma Grubu: Temel Bilimler Araştırma Grubu  
3. Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Ağustos 1997 – 31 Temmuz 1999  
4. Projenin Adı: Metanol yükseltgenme tepkimesi için karbon destekli Pt+W ve Pt+Mo katalizörlerinin hazırlanması, nafion kullanılarak elektrot haline getirilmesi ve bunların yüzey kimyasının araştırılması

5. Proje Yürüttücsü ve Yardımcı Araştırmacılar:  
Proje Yürüttücsü: Y. Doç.Dr. Gülsün Gökağaç  
Yardımcı Araştırmacılar: Prof. Dr. Saim Özkar  
Prof. Dr. Hüseyin İşçi  
Şeniz Özalp

6. Projenin Yürüttüldüğü Kuruluş ve Adresi:  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ANKARA

7. Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK

8. Öz:

Karbon destekli Pt (Pt/C), Pt+W (Pt+W/C) ve Pt+Mo (Pt+Mo/C) maddeleri hazırlanarak, karakterize edilip metanol yükseltgenme tepkimesine karşı test edilmiştir. Tepkime dönüşümlü voltametre ve polarizasyon ölçümleriyle takip edilip, ürünler ve yüzeye tutunan maddeler eş zamanlı FTIR, in-situ FTIR, spektroskopisi ile tanımlanmıştır. Düşük voltaj değerlerinde Pt+Mo/C'nun hazırlanan maddeler içinde en aktif madde olduğu ancak yüksek voltajlarda ise metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktif olmayan tungsten oksit veya molibdenum oksitin Pt+Mo/C ve Pt+W/C elektrotların yüzeyini kaplayıp tepkimenin hızının düşüğü gözlenmiştir. Metal parçacıklarının ortalama büyülüğu ve bunların karbon üzerine dağılımını bulmak için transmisyon elektron mikroskopu, TEM, ve bu metal parçacıklarının nelerden olduğunu tanımlamak için enerji dağılımlı X-ışını analizleri, EDAX, kullanılmıştır. Metanol yükseltgenme tepkimesi sırasında yüzeyi kullanılmaz hale getiren, yüzeyde tutulu olarak bulunan CO, adsorbed CO, ve tepkimenin ana ürünü CO<sub>2</sub> oluşumu eş zamanlı FTIR yansıtma spektroskopisi ile gözlenmiştir.

Bunlara ek olarak Pt/C, Pt+Mo/C ve Pt+W/C maddeleri H<sub>2</sub> gazı altında 900°C'de 6 saat indirgenmiş ve bunlar dönüşümlü voltametre ve polarizasyon ölçümleriyle metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktiviteleri test edilmiştir. Isıtılan ve ısıtılmayan maddelerin aktivitelerinin değişik olduğu ve ısıtılanlar içinde bütün potansiyellerde en aktif maddenin Pt+Mo/C olduğu bulunmuştur. Metanol tepkimesi sırasında ısıtılan maddelerin yüzeyine tutunan maddelerin ve tepkime ürünlerinin tayini için yine eş zamanlı FTIR spektroskopı teknigi Eylül 1999'da Universite de Poitiers'de kullanılacaktır. Yine aynı üniversitede XRD, TEM ve EDAX çalışmaları da yapılacaktır.

Abstract:

Carbon powder supported Pt (Pt/C), Pt+W (Pt+W/C) and Pt+Mo (Pt+Mo/C) samples were prepared, characterised and tested for the electrooxidation of methanol. The reaction was followed by voltammetry and steady state measurements, and adsorbed species and products

were identified by *in situ* FTIR spectroscopy. Pt+Mo/C appears as the most active one at low potentials. It is believed that the unreactive tungsten-oxide or molybdenum-oxide towards methanol electrooxidation covers the surface of electrode at higher potentials and cause to decrease the rate of reaction for Pt+Mo/C and Pt+W/C. Transmission electron microscopy, TEM, was used to estimate average particle size and the size distribution of metal particles on carbon and energy dispersive X-ray analysis, EDAX, was used to determine the composition of those particles. The poisoning phenomena adsorbed CO and the formation of carbon dioxide as the main reaction products were observed by *in situ* FTIR reflectance spectroscopy.

In addition to these, Pt/C, Pt+Mo/C and Pt+W/C samples were reduced under H<sub>2</sub> gas at 900°C for 6 hours. These catalysts were also tested for methanol oxidation reaction by voltammetry and steady state measuremets. It is found that activity changes with heating and heated Pt+Mo/C appears as the most active one at all potentials among the heated samples. In order to define adsorbed species and products on heated samples during methanol oxidation reaction, in-situ FTIR spectroscopy techniques which is present at Universite de Poitiers, France, will be used in september 1999. X-ray diffraction, XRD, TEM and EDAX studies will also be performed at the same university.

9. Anahtar Sözcükler: Karbon destekli Pt katalizörleri, metanol yükseltgenme tepkimesi, eş zamanlı kızılötesi yansım spektroskopisi, Pt+Mo/C ve Pt+W/C katalizörleri.

10. Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle İlgili Bilgiler:  
Şu ana kadar yapılan çalışmalarla ilgili bir makale yazılmış ve J. of Electroanal. Chem.'ye gönderilmiştir.

11. Proje Sonuçlarının Gizlilik Durumu:

Gizli

Gizli Değil