

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBON DESTEKLİ METAL NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ,
TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN (HCOOH) DEHİDROJENLENME
TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet YURDERİ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

VAN-2016

i

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBON DESTEKLİ METAL NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ,
TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN (HCOOH) DEHİDROJENLENME
TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Mehmet YURDERİ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2015-FBE-YL011** No'lu proje olarak desteklenmiştir

VAN-2016

ii

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN danışmanlığında, Mehmet YURDERİ tarafından sunulan "**Karbon Destekli Metal Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Formik Asitin (HCOOH) Dehidrojenlenme Tepkimesindeki Katalitik Performanslarının İncelenmesi**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 27/09/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Akın BAYSAL

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP


İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 30.09.2016 tarih ve 2016/45-XI sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza: 
Enstitü Müdürü
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜDÜRLÜĞÜ

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Mehmet YURDERİ

ÖZET

KARBON DESTEKLİ METAL NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN (HCOOH) DEHİDROJENLENME TEPKİMESİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

YURDERİ, Mehmet
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN
Eylül 2016, 49 sayfa

Bu çalışmada, aktive edilmiş karbon üzerine desteklenen üç metalli PdNiAg nanokümelere bir kararlaştırıcı kullanılmadan basit bir emdirme yöntemi ile sulu çözeltide oda sıcaklığında tekrarlanabilir bir şekilde hazırlandı. Elde edilen sonuçlar bize C (karbon) yüzeyinin üzerinde iyi bir şekilde dağılmış alaşım formunda ortalama parçacık büyüklükleri 5.6 ± 2.2 nm olan PdNiAg nanokümelere olduğunu göstermiştir. Bu karbon destekli PdNiAg nanokümelere ılımlı koşullar altında yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen taşıyıcısı olarak büyük bir potansiyele sahip olan formik asitin katalitik dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. PdNiAg/C katalizörünün 50 °C'de yüksek seçicilik (\sim % 100) ve yüksek etkinlikte ($\text{TOF} = 85 \text{ sa}^{-1}$) formik asitin katalitik dehidrojenlenmesini katalizleyebildiği bulunmuştur. Daha da önemlisi PdNiAg/C katalizörünün topaklaşmaya, sızmaya ve CO zehirlenmesine karşı sıradışı kararlılığı bu katalizörün formik asit dehidrojenlenmesinde tekrar kullanılabilir bir katalizör yapmaktadır. PdNiAg/C katalizörü 5'inci tekrar kullanımda bile yüksek seçicilik (\sim % 100) ve neredeyse başlangıç etkinliğinde ($>$ % 94) formik asit dehidrojenlenmesini tam olarak katalizleyebilmektedir. Bu çalışmada ayrıca PdNiAg/C tarafından katalizlenen formik asit dehidrojenlenmesinin kinetik verileri için [katalizör], [substrat], [HCOONa] derişimlerine ve sıcaklığa bağlı olarak hız denkleminin ve aktivasyon parametrelerinin (E_a , ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger) türetilmesi için çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Alaşım, Dehidrojenlenme, Formik asit, Gümüş, Karbon, Nanokümelere, Paladyum.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON SUPPORTED METAL NANOCLUSTERS AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC PERFORMANCE IN THE DEHYDROGENATION OF FORMIC ACID (HCOOH)

YURDERİ, Mehmet

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

September 2016, 49 pages

In this study, trimetallic PdNiAg nanoparticles supported on activated carbon were simply and reproducibly prepared by wet-impregnation followed by simultaneous reduction method without using any stabilizer at room temperature. The characterization of the resulting material was done by the combination of complimentary techniques and the sum of their results shows that the formation of well-dispersed 5.6 ± 2.2 nm PdNiAg nanoparticles in alloy form on the surface of activated carbon. These carbon supported PdNiAg nanoparticles were employed as heterogeneous catalyst in the catalytic decomposition of formic acid, which has great potential as a safe and convenient hydrogen carrier for fuel cells, under mild conditions. It was found that PdNiAg/C can catalyze the dehydrogenation of formic acid with high selectivity (~ 100 %) and activity ($\text{TOF} = 85 \text{ h}^{-1}$) at 50°C . More importantly, the exceptional stability of PdNiAg nanoparticles against to agglomeration, leaching and CO poisoning make PdNiAg/C reusable catalyst in the formic acid dehydrogenation. PdNiAg/C catalyst retains almost its inherent activity (> 94 %) even at 5th reuse in the dehydrogenation of formic acid with high selectivity (~ 100 %) at complete conversion. The work reported here also includes the compilation of kinetic data for PdNiAg/C catalyzed dehydrogenation of formic acid depending on catalyst [PdNiAg], substrate [HCOOH], promoter [HCOONa] concentrations and temperature to determine the rate expression and the activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger , and ΔS^\ddagger) of the catalytic reaction.

Keywords: Alloy, Carbon, Dehydrogenation, Formic acid, Nanoparticles, Palladium, Silver.

ÖN SÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyuncaengin bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN' a;

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi, fikir ve yardımları ile desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Mehmet GÜLCAN, Doç. Dr. Murat RAKAP ve Yrd. Doç. Dr. Metin ÇELEBİ' ye;

Lisans eğitimim boyunca birlikte çalıştığım, yüksek lisans öğrenimim süresince de her zaman yanımda olan arkadaşlarım Ahmet BULUT ve Yaşar KARATAŞ' a;

Ayrıca danışman hocam Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN tarafından yönetilen NanoMatCat Araştırma Grubu'ndaki çalışma arkadaşlarıma;

Son olarak tüm hayatım boyunca yanımda olan, beni destekleyen, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem, babam ve kardeşlerime teşekkürü borç bilirim.

2016

Mehmet YURDERİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Ekonomisi.....	1
1.2. Sıvı Hidrojen Depolayıcı Malzeme Olarak Formik Asit (HCOOH).....	2
1.3. Formik Asit Dehidrojenlenmesi İçin Homojen ve Heterojen Katalizörler	4
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	9
2.1. Materyaller.....	9
2.1.1. Kimyasallar	9
2.1.2. Cihazlar.....	9
2.1.3. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi Sonucu Açığa Çıkan Gaz Miktarının Ölçülmesi	10
2.2. Yöntem.....	11
2.2.1. Karbon Destekli Paladyum (Pd/C), Nikel (Ni/C) ve Gümüş (Ag/C) Nanokümlerinin Hazırlanması.....	11
2.2.2. Karbon Destekli İki Metalli (PdAg/C, PdNi/C ve NiAg/C) Nanokümlerinin Hazırlanması.....	11
2.2.3. Karbon Destekli Üç Metalli (PdNiAg/C) Katalizörünün Hazırlanması.....	12
2.2.4. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi	12
2.2.5. NaOH Kapan Deneyi.....	12
2.2.6. Tekrar Kullanılabilirlik Performansı	13
3. BULGULAR	15

Sayfa

3.1. Karbon Destekli Üç Metalli (PdNiAg/C) Katalizörünün Hazırlanması ve Tanımlanması	15
3.2. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi	25
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	41
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	49

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak test edilmiş metal nanokümleri ve performansları.....	6
Çizelge 1.1. Formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak test edilmiş metal nanokümleri ve performansları (devam).....	7

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle hidrojen depolanmasında hidrojen depolama kapasitelerinin malzeme ve metotlara göre değişimini gösteren grafik	3
Şekil 1.2. Katalitik tepkime sırasında oluşan CO katalizör yüzeyini etkilemektedir	4
Şekil 1.3. Tepkime ara basamağında oluşabilen doğrusal ve çoklu-doğrusal metal format oluşumları konjugasyondan kaynaklanan metal- δ -CO etkileşimine neden olur ve buda metal yüzeyinde CO zehirlenme etkisi gösterir	8
Şekil 2.1. Formik asitin bozunma tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespit edilmesinde kullanılan düzenek	10
Şekil 3.1. PdNiAg/C, Pd/C, Ag/C ve Ni/C katalizörlerine ait P-XRD desenleri	16
Şekil 3.2. PdNiAg/C malzemesine ait Ar süpürmesi öncesi (a-c) ve sonrası (d-f) Pd 3d, Ni 2p ve Ag 3d bölgelerinden alınmış yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları	20
Şekil 3.3. PdNiAg/C katalitik malzemesine ait (a, b) TEM görüntüleri, (c) parçacık boyut histogramı, (d) STEM-EDX spektrumu ve (e) HRTEM görüntüsü	23
Şekil 3.4. PdNiAg/C katalitik malzemesinin seçili bölgelerde alınmış (a) HAADF-STEM görüntüsü ve bu görüntü dahilinde (b) Pd, (c) Ag, (d) Ni metallere bağlı haritalandırılması, (e) HAADF-STEM çizgi analizi sonucu	25
Şekil 3.5. Kapan deneyi ve GC/TCD analizi	27
Şekil 3.6. (a) Pd _{0.91} /C, (b) Ni _{0.88} /C ve (c) Ag _{0.90} /C nun TEM görüntüleri	28
Şekil 3.7. (a) Pd _{0.55} Ni _{0.45} /C, (b) Pd _{0.52} Ag _{0.48} /C ve (c) Ni _{0.58} Ag _{0.42} /C'nun TEM görüntüleri	29
Şekil 3.8. (a) tek metalli (Pd _{0.91} /C, Ag _{0.90} /C, Ni _{0.88} /C)- Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C, (b) iki metalli (Pd _{0.55} Ni _{0.45} /C, Pd _{0.52} Ag _{0.48} /C, Ni _{0.58} Ag _{0.42} /C)-Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C, (c) üç metalli (Pd _{0.74} Ni _{0.12} Ag _{0.14} /C, Pd _{0.42} Ni _{0.36} Ag _{0.22} /C, Pd _{0.40} Ni _{0.16} Ag _{0.44} /C, Pd _{0.18} Ni _{0.38} Ag _{0.44} /C, Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C) sistemlerle gerçekleştirilen formik asit dehidrojenlenmesine ait açığa çıkan toplam	

Şekil	Sayfa
gaz hacminin zamana karşı grafikleri	31
Şekil 3.9. Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) mol H ₂ /mol FA'a karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği (doğru denklemi, $y = 0.10 - 0.94x$)	33
Şekil 3.10. Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) mol H ₂ /mol DMAB'a karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius grafiği ($y = 7.706 - 2466x$), (c) Eyring grafiği ($y = 0.925 - 2143x$)	35
Şekil 3.11. Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) mol H ₂ /mol FA'a karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının FA derişimine karşı logaritmik grafiği	36
Şekil 3.12. Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) Farklı [SF]/[FA]karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius grafiği ($y = 2.14 - 0.49x$)	38
Şekil 3.13. (a) Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörünün FA dehidrojenlenmesindeki tekrar kullanılabilirlik performansının % kalan etkinlik ve sağladığı dönüşüme karşı katalitik çevrim sayısı grafiği	39
Şekil 3.13. b) 5. katalitik çevrim sonucu izole edilen Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C katalizörünün TEM görüntüsü	40
Şekil 3.13. (c) 5. katalitik çevrim sonundaki parçacık boyut histogramı	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

$\Delta H^\#$	Aktivasyon Entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon Entropisi
E_a	Aktivasyon Enerjisi
k	Hız Sabiti
C	Aktif Karbon
NaBH₄	Sodyum Borhidrür
HCOONa	Sodyum Format
°C	Santigrat Derece
Å	Ångström
Rpm	Rate per minute

Kısaltmalar

Açıklama

g	Gram
mg	Miligram
mmol	Milimol
mL	Mililitre
nm	Nanometre
eV	Elektronvolt
kV	Kilovolt
FA	Formik Asit
SF	Sodyum Format
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
TON	Turnover Number (Çevrim Sayısı)

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma/Optik Emisyon Spektroskopisi)
P-XRD	Powder X-Ray Diffraction (Toz X-Işınları Kırınımı)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopisi)
HAADF-STEM	High-Angle Annular Dark-field İmaging (Yüksek Açılı Karanlık Alan Taramalı Geçirim Elektron Mikroskopisi)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope (Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopisi)
SEM-EDX	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi)
GC	Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
TCD	Thermal Conductivity Dedector (Termal İletkenlik Dedektörü)

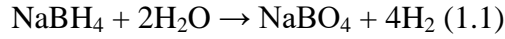
1. GİRİŞ

Günümüz Dünyası artan enerji gereksinimi ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan karşılamaya devam etmektedir (Anonim, 2005). Ancak gerek fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve gerekse de yanmalarıyla oluşan gazların neden olduğu küresel ısınmadan dolayı, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına karşı ilgiyi artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin halen yüksek olan maliyetine ek olarak devamlılık sorunu vardır: güneş ve rüzgâr enerjisi gibi. Enerji kaynağının devamlılık gösterememesine karşı geliştirilebilecek en iyi çözüm enerjinin depolanmasıdır. Bu bağlamda hidrojen temiz bir enerji taşıyıcı olarak ortaya çıkmaktadır (Anonim, 2003). Hidrojenden enerji üretilmesinin en etkin yolu yakıt pillerinde kullanımıyla elektrik enerjisinin elde edilmesidir (Haile, 2003). Hidrojen Ekonomisi (Barreto ve ark., 2003) başlığı altında incelenen hidrojene dayalı enerji sistemlerinde en temel araştırma alanı hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojenin depolanması aynı başlık altında hidrojenin üretilmesi, depolanması ve verimli kullanımı ile ilgili araştırmaları kapsamaktadır.

1.1. Hidrojen Ekonomisi

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir şekilde sağlayabilmek için en etkin yöntemin ‘Hidrojen Ekonomisi’ başlığı altında özetlenen ileri teknoloji sistemi olduğu bugün bütün bilim otoritelerince kabul edilmektedir (Muradova ve Veziroglu, 2005). Hidrojene dayalı bir enerji sisteminin geliştirilebilmesinin en önemli ayağı ise hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılacağı sistemlerde güvenli bir şekilde depolanabilmesi ve istenildiği anda kullanımı için tekrar salıverilmesidir. Bu bağlamda, hidrojenin uygun taşıyıcı malzemelerde kimyasal olarak depolanması, mekaniksel olarak yüksek basınçlı silindirler içerisinde saklanmasına göre daha güvenli bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Turner, 1999). Hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda çok farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar zeolitler (Weitkamp ve ark., 1995), karbon nanotüpler (Cheng ve ark., 2001), TiO₂ nanotüpler (Lim ve ark., 2005) ve metal organik kafes yapıları (Rosi ve ark., 2003) gibi gözenekli katı malzemelerde hidrojenin fiziksel tutunma ile depolanmasına yöneliktir. Fakat bu malzemeler, hidrojenin

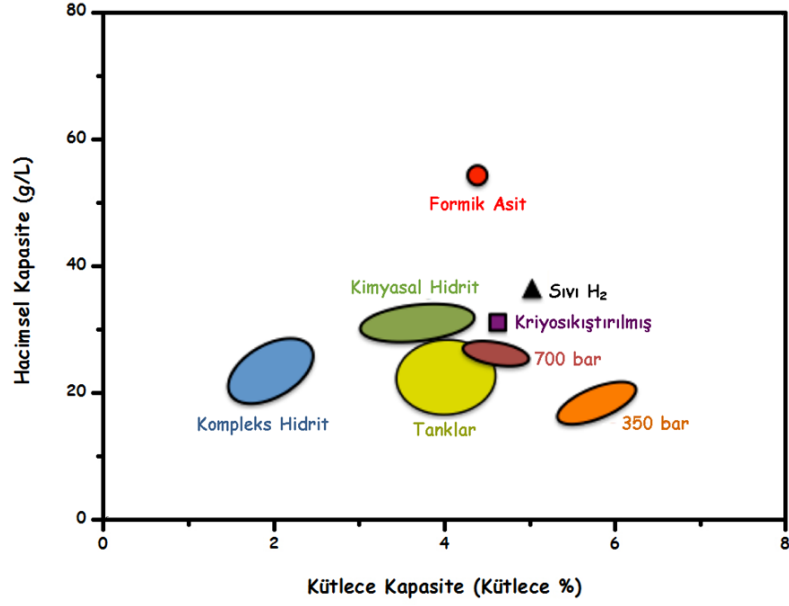
depolanması/salınması işlemlerinde yüksek sıcaklık ve basınca ihtiyaç duymalarından dolayı, hidrojenin depolanmasında yaygın bir kullanım ve uygulama alanı bulamamıştır (Zuttel, 2003). Daha sonraki yıllarda, özellikle 2000'li yılların başından itibaren bor (B) esaslı (NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, NH_3BH_3 vb.) metal hidrürler ve kompleksler hidrojenin depolanmasında yoğun bir şekilde incelenmiştir (Ozkar ve Zahmakiran, 2006; Durap ve ark., 2009). Bu malzemelerde karşılaşılan en önemli sorun ise katalitik hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen gazı ile birlikte açığa çıkan borat anyonlarının (1.1) başlangıç metal hidrürüne dönüştürülmesinin mevcut teknolojik koşullarda hem pahalı, hem de uygulanabilirliği zor bir süreçte sahip olmasıdır (Umegaki ve ark., 2009). Bu nedenle son yıllarda hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalar üretimi daha kolay olan kimyasal bileşiklerin kullanılmasına kaymıştır. Bu tür malzemeler arasında en fazla ümit verenlerden bir tanesi de formik asittir (HCOOH).



1.2. Sıvı Hidrojen Depolayıcı Malzeme Olarak Formik Asit (HCOOH)

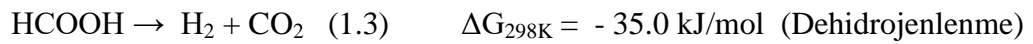
Formik asitin hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanımının başlıca avantajlarını sıralamak istersek; (a) oda sıcaklığında sıvı halde bulunması, (b) yanıcı olmaması, (c) patlayıcı olmaması, (d) biyokütle dönüşümlerinde yüksek miktarda atık madde olarak oluşması (glikoz oksidasyonu) (1.2) , (e) düşük molekül ağırlığına sahip olması (46 g/mol), (f) kütlece % 4.4'lük hidrojen içermesidir ki bu da enerji yoğunluğu (142 MJ/kg) olarak doğalgazın (55 MJ/kg) yaklaşık 3 katına denk gelmektedir (Umegaki ve ark., 2009). Formik asitin sahip olduğu kütlece % 4.4'lük hidrojen kapasitesi, ABD Enerji Bakanlığı'nın 2010 hedeflerinden (kütlece % 5.5) düşük olmasına rağmen hacimsel hidrojen kapasitesi bugün kullanılmakta olan diğer bir çok hidrojen depolama malzemesinden daha yüksektir (Şekil 1.1) (Grasemann ve Laurenczy, 2012).



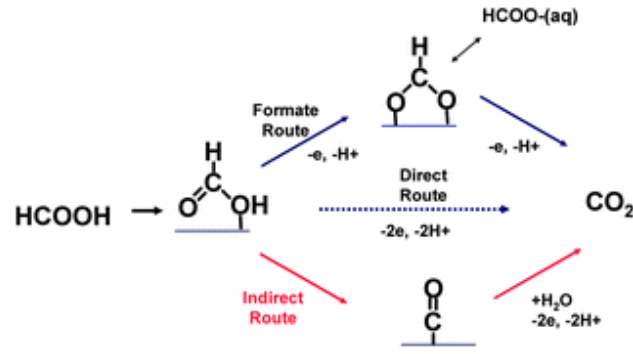


Şekil 1.1. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle hidrojen depolanmasında hidrojen depolama kapasitelerinin malzeme ve metotlara göre değişimini gösteren grafik.

Formik asitten hidrojen salınımı formik asitin dehidrojenlenme yoluyla gerçekleşen ayrışma tepkimesi sonucu sağlanabilir (Enthaler ve ark., 2010). Formik asitin iki tür ayrışma tepkimesi vardır, bunlar dehidrojenlenme (veya dekarboksilasyon) tepkimesi (1.3) ve dekarbonilasyon tepkimesidir (1.4).



Buradaki amaç hidrojen üretimi olduğu için, formik asit bozunumunun uygun katalizörler eşliğinde dehidrojenlenme tepkimesi yoluyla gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bununla yüksek seçicilik gösteren katalizörler eşliğinde yapılması gerekmektedir, çünkü bozunma sırasında gerçekleşebilecek dekarbonilasyon tepkimesi platin esaslı (Şekil 1.2) yakıt hücre katalizörleri için zehir etkisi gösteren karbon monoksit (CO) gazı salmaktadır (Karl ve Simader, 1995).



Şekil 1.2. Katalitik tepkime sırasında oluşan CO katalizör yüzeyini etkilemektedir.

1.3. Formik Asit Dehidrojenlenmesi İçin Homojen ve Heterojen Katalizörler

Bugüne kadar bu tepkime için kullanılan katalizörler incelendiğinde yüksek etkinliklerin Ru₃(CO)₁₂ (Laine ve ark., 1977), [PtH(HCO₂)(2-Pr₃P)₂] (Yoshida ve ark., 1978), [Rh(HCO₂)(PPh₃)₃] (Strauss ve ark., 1979), [Ru₂(μ-CO)(CO)₄(μ-dppm)₂] (Gao ve ark., 2000) ve [Rh(Cp*)(bipy)(H₂O)](SO₄) (Fukuzumi ve ark., 2008) gibi homojen katalizörler ile elde edildiği görülmektedir. Yalnız bu katalizörlerin sentezlerinde karşılaşılan zorluklarının (düşük verim, uzun ve zorlu sentez basamakları vb. gibi) yanı sıra tepkime sonu yalıtımlarındaki problemler ve buna bağlı düşük tekrar kullanılabilirlik performansları, formik asitin dehidrojenlenme tepkimesi için yalıtımı kolay, tekrar kullanılabilir, etkin ve seçici heterojen katalizörlerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tepkime için şimdiye kadar kullanılan heterojen katalizörlere göz önüne alındığında büyük birçoğunun “klasik heterojen katalizörler” olarak adlandırılan metal boyutunun ve dağılımının kontrol altına alınmadığı katı yüzeyine tutturulmuş metallere (Pd/C (Williams ve ark., 1978), Pd-Au/C (Zhou ve ark., 2008)) veya hiç bir kararlaştırıcı ligant kullanılmadan doğrudan metal tuzunun (RhCl₃·3H₂O (King ve Bhattacharyya, 1995), IrCl₃ (King ve Bhattacharyya, 1995), RuCl₃ (King ve Bhattacharyya, 1995), PdCl₂ (King ve Bhattacharyya, 1995)) kullanıldığı katalizörler olduğu görülmektedir. Heterojen katalizörlerin sınırlı yüzey alanına sahip olmaları katalitik etkinliklerini kısıtlamaktadır. Yüzey alanını artırmanın bir yolu da bu metallerin nanokümlerinin kullanılmasıdır bu sayede yüzeydeki atomların oranının fazla olması nedeniyle metal nanokümleri külçe metalden çok daha fazla etkin ve seçici katalizörlerdir. Geçiş metal nanokümleri birçok organik ve anorganik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır (Zahmakiran ve Ozkar, 2011). Bu bağlamda formik

asitin dehidrojenlenmesinde uygun metal nanokümelerinin etkin katalizör olarak kullanılması büyük önem arz etmektedir. Şimdiye kadar bu önemli tepkime için katalizör olarak test edilmiş metal nanokümeleri ve bunların performansları  izelge 1.1 içerisinde özetlenmektedir (Yanxiu, 2014).

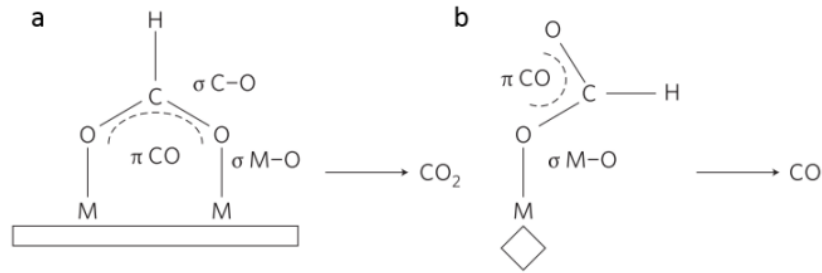
Çizelge 1.1. Formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak test edilmiş metal nanokümeleri ve performansları

Katalizör	Formik Asit/Metal Oranı	Etkinlik	Kaynakça
Pd/C (Sitrik Asit)	200	25 °C, % 85 dönüşüm, TOF = 64 sa ⁻¹	(Wang ve ark., 2012)
PdAu/C-CeO ₂ (kütlece % 50 CeO ₂)	586	92 °C, 2 sa, % 40 dönüşüm, TOF = 227 sa ⁻¹	(Zhou ve ark., 2008)
PdAu@Au/C	293	92 °C, 6 sa, % 44 dönüşüm, TOF = 21 sa ⁻¹	(Huang ve ark., 2010)
PdAu/ED-MIL-101	154	90 °C, 1 sa, % 74 dönüşüm, TOF = 125 sa ⁻¹	(Gu ve ark., 2011)
Pd-NH ₂ -MIL-125	7500	32 °C, 3 sa, % 0.3 dönüşüm, TOF = 214 sa ⁻¹	(Martis ve ark., 2013)
PdAu/C	85	50 °C, 2 sa, % 37 dönüşüm, TOF = 80 sa ⁻¹	(Metin ve ark., 2013)

Çizelge 1.1. Formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinde katalizör olarak test edilmiş metal nanoküpleri ve performansları (devam)

Katalizör	Formik Asit/Metal Oranı	Etkinlik	Kaynakça
Ag@Pd/C	50	25 °C, 2 sa, % 41 dönüşüm, TOF = 196 sa ⁻¹	(Tedsree ve ark., 2011)
Pd ₄₂ Ag ₃₉ /C	333	50 °C, 1 sa, % 71 dönüşüm, TOF = 382 sa ⁻¹	(Zhang ve ark., 2013)
PdAg/Resin (IRA96SB)	1475	75 °C, % 73 dönüşüm, TOF = 1900 sa ⁻¹	(Mori ve ark., 2013)
PdNi@Pd/GNs-CB	50	25 °C, 0.2 sa, % 100 dönüşüm, TOF = 577 sa ⁻¹	(Qin ve ark., 2013)
PtRuBiO _x /C	390	80 °C, 7 sa, % 12 dönüşüm, TOF = 312 sa ⁻¹	(Ting ve ark., 2009)
Co _{0.30} Au _{0.35} Pd _{0.35} /C	50	25 °C, 10 sa, % 91 dönüşüm, TOF = 80 sa ⁻¹	(Wang ve ark., 2013)
Pd-B/C	404	30 °C, 1.5 sa, % 59 dönüşüm, TOF = 1184 sa ⁻¹	(Jiang ve ark., 2014)

Bu çalışmalardan en etkin metalin paladyum olduğu görülmektedir, paladyum metalini etkinlik sırasına göre altın ve platin izlemektedir ($Pd > Au \sim Pt$). Paladyumun yalın, tek metal olarak kullanıldığı katalitik sistemlerdeki en temel problem ise dehidrojenlenme tepkimesinin ara basamağında oluşabilen karbon monoksit gazının etkin Pd yüzeylerini zehirlenmesidir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Tepkime ara basamağında oluşabilen doğrusal ve çoklu-doğrusal metal format oluşumları konjugasyondan kaynaklanan metal- δ -CO etkileşimine neden olur ve buda metal yüzeyinde CO zehirlenme etkisi gösterir (Tedsree ve ark., 2011).

Bunu engellemek amacıyla son yıllarda yapılan çalışmalar paladyumun CO zehirlenmesine karşı direncini arttırmak amacıyla ikincil/üçüncül metallerin kullanıldığı alaşım ve çekirdek@kabuk nanokatalizörlerinin geliştirilip test edilmesine yoğunlaşmıştır. Bu tez çalışması; formik asitin dehidrojenlenme tepkimesi için katalitikçe etkin, seçici ve tekrar kullanılabilir, katı destekli metal nanokatalizörlerin geliştirilmesi, tanımlanması ve katalitik performanslarının tespit edilmesi üzerinedir. Bu bağlamda, aktif karbona (C) desteklenmiş PdNiAg alaşım nanokümleri (PdNiAg/C) formik asitin bozunma tepkimesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar bize PdNiAg/C alaşım katalizörünün formik asitin bozunma tepkimesini seçici olarak dehidrojenlenmeye (1.3) yönlendirdiğini ve formik asitin dehidrojenlenme tepkimesi için bilinen en etkin katalizörlerden biri olduğunu göstermektedir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyaller

2.1.1. Kimyasallar

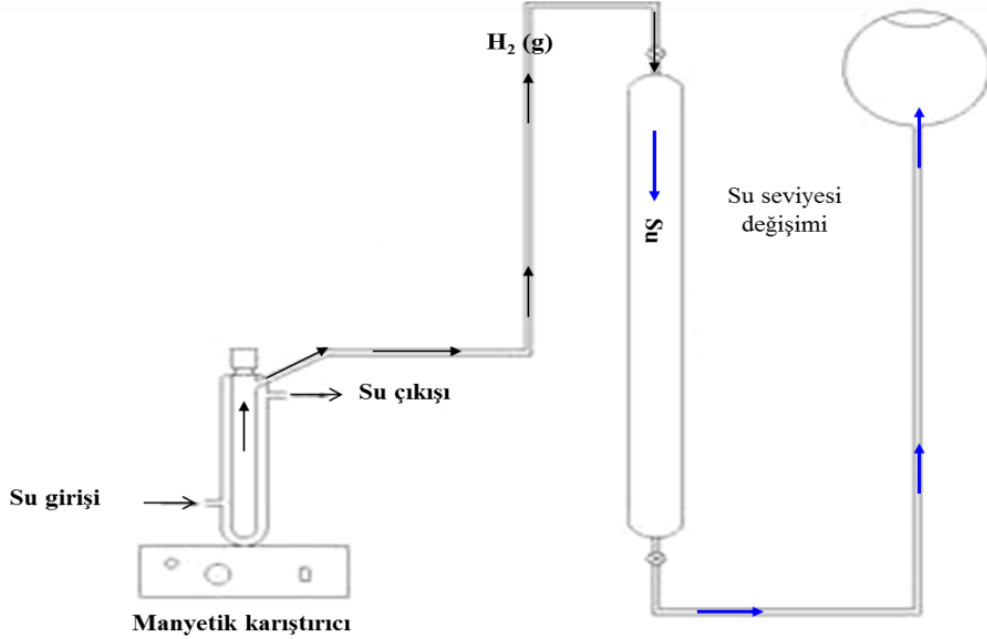
Paladyum(II) nitrat dihidrat, $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (~ % 40 Pd), nikel(II) klorür heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sodyum borhidrür (NaBH_4), sodyum format (CHO_2Na ; SF ~ % 98), gümüş nitrat (AgNO_3 ; ~ % 99) ve aktive edilmiş karbon (C) Sigma-Aldrich®'den, Formik asit (CH_2O_2 ; FA) ise Merck®'den alındı. Deiyonize su, su Milli-Q su saflaştırma sisteminden alındı. Tüm cam malzemeler ve manyetik karıştırma balıkları her kullanım öncesi aseton ile yıkanıp etüvde içerisinde 150°C 'de kurutulduktan sonra kullanıldı.

2.1.2. Cihazlar

Katı destekleyici malzeme yüzeyine tutturulan metal miktarının tespiti için ICP-OES analizleri ULTIMA 2-HORIBA Jobin-Yvon cihazında gerçekleştirilmiştir. Metal nanokümelere kristalliğinin tespiti ve özellikle alaşım / bimetalik, çekirdek@kabuk nanoküme oluşumlarının ayrıştırılması amacıyla gerçekleştirilen Toz X-ışınları kırınımı (P-XRD) analizleri Rigaku X-ray Diffractometer (Model, Miniflex) Cu-K α (30 kV, 15 mA, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) cihazında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katı destekli metal nanokümelere metallerin kararlı oldukları yükseltgenme basamaklarının belirlenmesi amacıyla X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri Kratos AXIS XPS spektrometresinde Al K α kaynağı kullanılarak (1486.6 eV, X-ray kaynağı: 350 W ve geçiş enerjisi 23.5 keV) yapılmıştır. Metal nanokümelere parçacık boyutlarının ve morfolojilerinin incelenmesi geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (HRTEM), taramalı elektron mikroskopisi (STEM), yüksek açılı karanlık alan taramalı geçirim elektron mikroskopisi (HAADF-STEM) yoluyla JEOL JEM-200CX (120 kV) ve JEOL JEM-2010F (200 kV) elektron mikroskopları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Taranan bölgeler dâhilinde enerji dağılımlı spektrumlar ise (STEM-EDX) bu cihazlara bağlı Oxford EDXS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Katalitik tepkime sırasında açığa çıkan gazların analizi ise açığa çıkan gazın GC balonuna doldurulması ve daha sonra bu gazın Shimadzu-GC-2014 cihazında gerçekleştirilen gaz kromatografi analizi ile gerçekleştirilmiştir.

2.1.3. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi Sonucu Açığa Çıkan Gaz Miktarının Ölçülmesi

Katalitik tepkimeler için Şekil 2.1 de verilen düzenek kullanıldı. Bu düzenekte yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki 50.0 mL'lik Schlenk tarzı tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için sirkülasyonlu su banyosuna (Lab Companion RW-0525) bağlanmıştır. Daha sonra içerisi su ile doldurulan 100 cm yükseklikte 5.0 cm çapındaki ölçülü gaz büreti tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Bu sayede tepkime esnasında açığa çıkan gazın hacmi su seviyesindeki azalmaya bağlı olarak laboratuvar içerisindeki açık hava basıncı dikkate alınarak ölçülmüştür.



Şekil 2.1. Formik asitin bozunma tepkimesi sonucu açığa çıkan gaz miktarının tespit edilmesinde kullanılan düzenek.

2.2. Yöntem

2.2.1. Karbon Destekli Paladyum (Pd/C), Nikel (Ni/C) ve Gümüş (Ag/C) Nanokümlerinin Hazırlanması

Üç ayrı deneyde, 5.0 mL de 65.2 μmol sulu metal çözeltisi ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3) 2 saat boyunca 400 rpm de aktive edilmiş karbon (140 mg) ile karıştırıldı. Daha sonra bu karışım üzerine 1.0 mL NaBH_4 (45.4 mg, 1.1 mmol) çözeltisi eklenerek indirgenme sağlandı. İndirgenme gerçekleştikten sonra, karışım içerisinde katı kısım yüksek hızda santrifüj (6000 rpm, 5 dakika) yardımıyla izole edildi ve bol su ile (3×20 mL) yıkanıp vakum etüv’de (100°C , 0.1 bar) kurutularak kullanıma hazır hale getirildi.

2.2.2. Karbon Destekli İki Metalli (PdAg/C, PdNi/C ve NiAg/C) Nanokümlerinin Hazırlanması

- (a) PdAg/C: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg, 39.4 μmol Pd), AgNO_3 (4.5 mg, 26.1 μmol Ag) ve aktive edilmiş karbon (140 mg) içeren 5.0 mL sulu çözelti 2 saat boyunca 400 rpm’de karıştırıldı.
- (b) PdNi/C: $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg, 39.4 μmol Pd), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6.0 mg, 25.4 μmol Ni) ve aktive edilmiş karbon (140 mg) içeren 5.0 mL sulu çözelti 2 saat boyunca 400 rpm’de karıştırıldı.
- (c) AgNi/C: AgNO_3 (5.6 mg, 32.5 μmol Ag), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.5 mg, 31.9 μmol Ni) ve aktive edilmiş karbon (140 mg) içeren 5.0 mL sulu çözelti 2 saat boyunca 400 rpm’de karıştırıldı.

Daha sonra bu karışımların üzerine ayrı ayrı 1.0 mL NaBH_4 (45.4 mg, 1.1 mmol) çözeltisi eklenerek indirgenme sağlandı. İndirgenme gerçekleştikten sonra, karışımların içerisinde katı kısımlar yüksek hızda santrifüj (6000 rpm, 5 dakika) yardımıyla izole edildi ve bol su ile (3×20 mL) yıkanıp vakum etüv’de (100°C , 0.1 bar) kurutularak kullanıma hazır hale getirildiler.

2.2.3. Karbon Destekli Üç Metalli (PdNiAg/C) Katalizörünün Hazırlanması

Pd(NO₃)·2H₂O (10.5 mg, 39.4 µmol Pd), NiCl₂·6H₂O (3.0 mg, 12.7 µmol Ni), AgNO₃ (2.3 mg, 13.1 µmol Ag) ve aktive edilmiş karbon (140 mg) içeren 5.0 mL sulu çözelti 2 saat boyunca 400 rpm'de karıştırıldı. Daha sonra bu karışımın üzerine 1.0 mL sulu NaBH₄ (45.4 mg, 1.1 mmol) çözeltisi eklenerek indirgenme gerçekleştirildi. Katı kısım yüksek hızda santrifüj (6000 rpm, 5 dakika) yardımıyla izole edildi ve bol su ile (3 × 20 mL) yıkanıp vakum etüv'de (100 °C, 0.1 bar) kurutularak kullanıma hazır hale getirildiler.

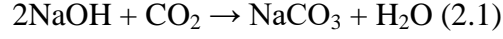
2.2.4. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi

Formik asitin katalitik bozunma tepkimesi için hazırlanan katalizörlerin katalitik etkinliği bölüm (2.1.3) içerisinde açıklanan düzenek kullanılarak zamana karşı açığa çıkan gaz miktarının tespiti ile sağlandı. Katalitik tepkimeye başlamadan önce, Schlenk türü ceketli tepkime kabı (50.0 mL) sıcaklık banyosu (Lab Companion RW-0525) kullanılarak 50 °C sabit sıcaklığa getirildi ve manyetik karıştırıcı (Heidolph MR-3004) üzerine alındı. Katı halde tartılan katalizör tepkime kabına transfer edildi ve üzerine 9.0 mL H₂O ilave edilerek 15 dakika beklenip termal denge sağlandı. Bundan sonra 1.0 mL'lik formik asit veya formik asit + sodyum format çözeltisi (0.175 M FA + 0.175 M SF) 1.0 mL'lik gaz yalıtımlı bir şırınga kullanılarak tepkime kabı içerisine eklendi. Karıştırıcı (> 700 rpm) çalıştırılarak katalitik tepkime başlatıldı (t = 0 dakika). Tepkime zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not edilerek izlendi ve bu veriler daha sonra hacimsel gaz miktarına karşı zaman grafiklerine Origin 8.0 programı kullanılarak aktarıldı. Katalitik etkinlik çevrim frekansı (TOF) cinsinden mol ürün (H₂) / mol toplam metal x zaman şeklinde hesaplanmıştır.

2.2.5. NaOH Kapan Deneyi

Formik asitin katalitik bozunma tepkimesinde kullanılan katalizörün tepkimeyi dehidrojenlenme veya dehidrasyon üzerinden yürüttüğünü yani seçiciliğini tespit etmek üzere kaynakçada belirtilen (Gu ve ark., 2011; Martis ve ark., 2013; Yadav ve ark., 2012; Bulushev ve ark., 2012; Metin ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2013) NaOH kapan

deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deney bir önceki bölümde (2.2.4) açıklanan koşullarda gerçekleştirilmiştir tek farklılık açığa çıkan gazın gaz bretinden önce doygun NaOH (10.0 M) zltisinden geçirilmesidir. Tepkimenin yüksek seçicilikle gerçekleştiği durumda, H₂ gazı ile birlikte oluşan CO₂ gazının tamamı, kapan içerisinde NaOH ile tepkimeye gireceğinden (2.1) llecek gaz hacminin yarıya düşmesi gerekmektedir.



2.2.6. Tekrar Kullanılabilirlik Performansı

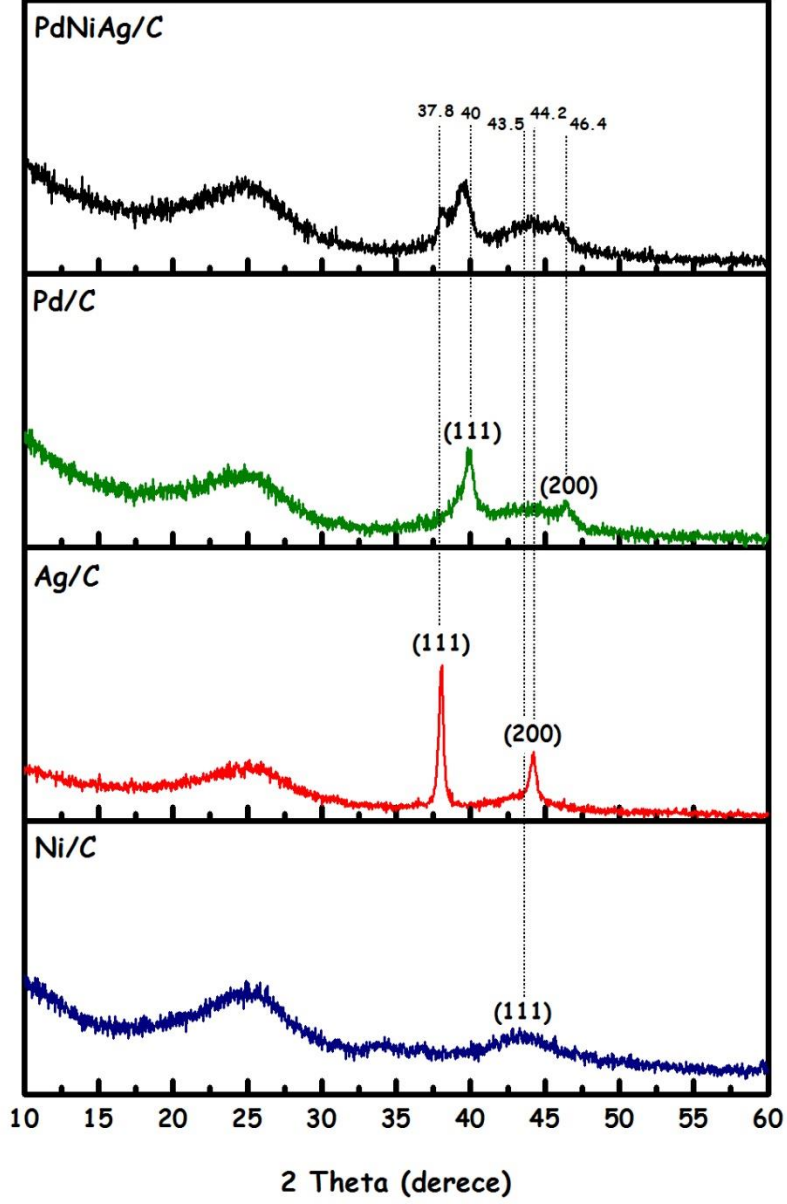
Tekrar kullanılabilirlik performansının saptanması için katalitik tepkime beşinci katalitik çevrime kadar bir önceki çevrimden elde edilen katalizörün izole edilip, kurutulup, tartılıp tekrar kullanılması sonucu bir sonraki çevrim için sağlayacağı çevrim frekansı (TOF) göz önüne alınarak belirlenmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Karbon Destekli Üç Metalli (PdNiAg/C) Katalizörünün Hazırlanması ve Tanımlanması

Aktif karbon yüzeyine üç metalli PdNiAg alaşım nanokümleri emdirme-indirgeme yöntemiyle (White ve ark., 2009) hazırlandı. Bu amaçla miktarları belirlenen Pd, Ni ve Ag başlangıç tuzları ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve AgNO_3) katı destekleyici aktif karbon yüzeyine çözelti fazında 2 saat boyunca karıştırılarak emdirildi. Sodyum borhidrür (NaBH_4 ; $[\text{NaBH}_4]/[\text{Toplam metal}] \sim 15$) ile oda sıcaklığında su içerisinde indirgendi ve yüksek hızda santrifüj (6000 rpm, 5 dakika) yardımıyla izole edilip bol su ile yıkanıp safsızlıkları uzaklaştırılan katalitik malzeme daha sonra vakum etüv’de (100°C , 0.1 bar) kurutuldu ve kullanıma hazır hale getirildi. Bu işlemler sonunda koyu kahverengi renge toz katalitik malzeme elde edilmiş oldu. Hazırlanan PdNiAg/C katalizörünün tanımlanmasında ilk olarak katalitik malzemede bulunan metal miktarlarının tespiti için ICP-OES analizi gerçekleştirildi; yapılan analizler sonucunda katalitik malzemede kütlece % 1.62 Pd, 0.29 Ni ve 0.71 Ag tespit edildi buda bize katalizörün molar bileşim olarak $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}$ olduğunu göstermektedir.

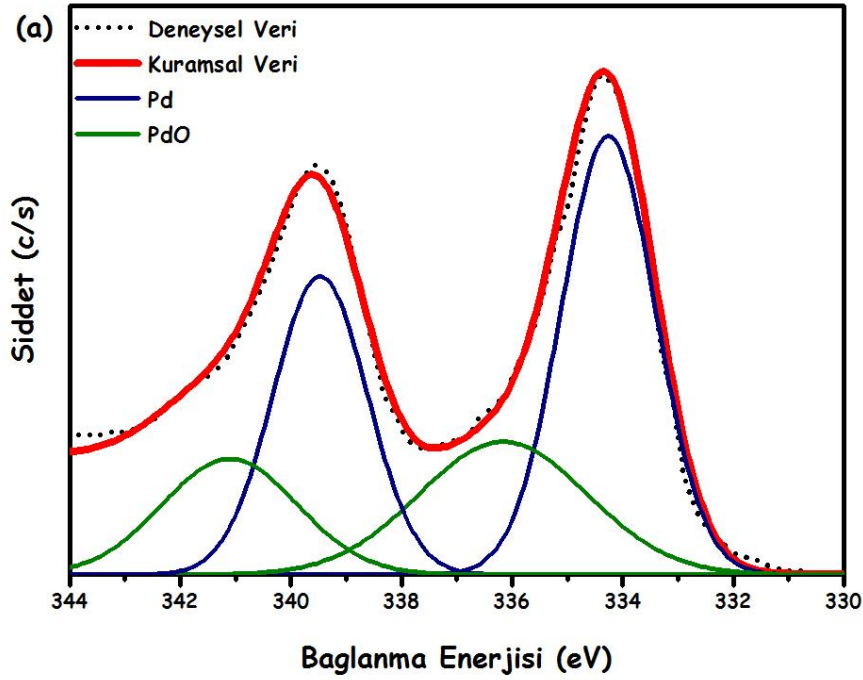
Daha sonra aynı malzemenin (PdNiAg/C) P-XRD analizleri tek metalleri formları ile (Pd/C, Ni/C, Ag/C) karşılaştırmalı olarak gerçekleştirildi. Şekil 3.1’de $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ ile Pd/C (kütlece % 2.4 Pd), Ni/C (kütlece % 1.96 Ni) ve Ag/C (kütlece % 2.05 Ag) katalitik malzemelerinin P-XRD desenleri verilmektedir. Tek metalli Pd için [111] yüzeyi için 40° , [200] için 46.4° (Metin ve ark., 2013), Ag için [111] yüzeyi için 37.8° , [200] için 44.2° (Kalimuthu ve ark., 2008) ve Nikel için ise [111] yüzeyi için 46.4° (Wu ve Chen., 2003) derecede gözlenen belirgin Bragg pikleri PdNiAg/C katalizöründe belirlenen derecelerde belirgin sapmalar göstermektedir. Bu sonuç bize hazırlanan PdNiAg/C katalizöründe Pd, Ni ve Ag nanokümlerinin alaşım yapısında oluştuklarını işaret etmektedir (Ferrando ve ark., 2008).

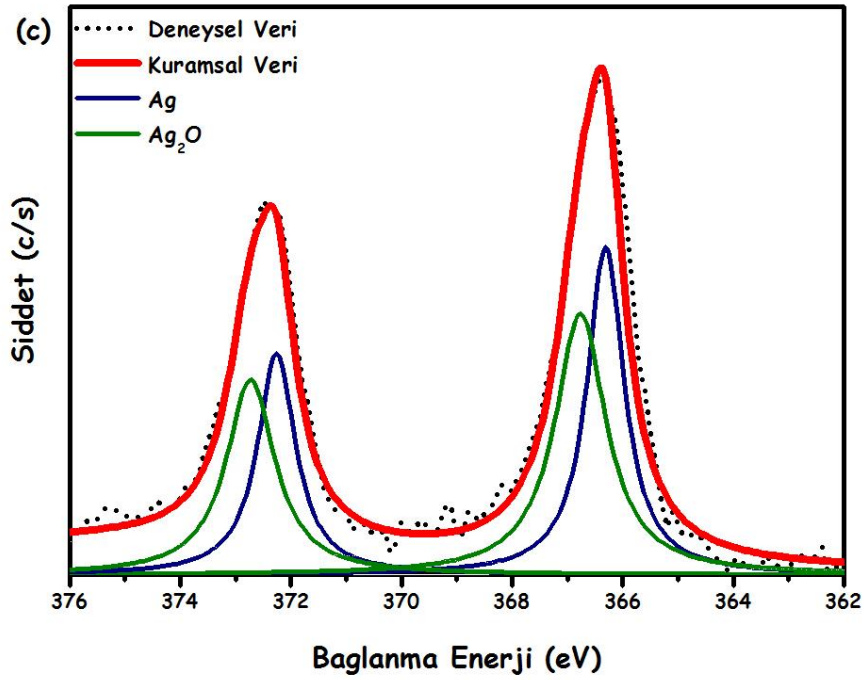
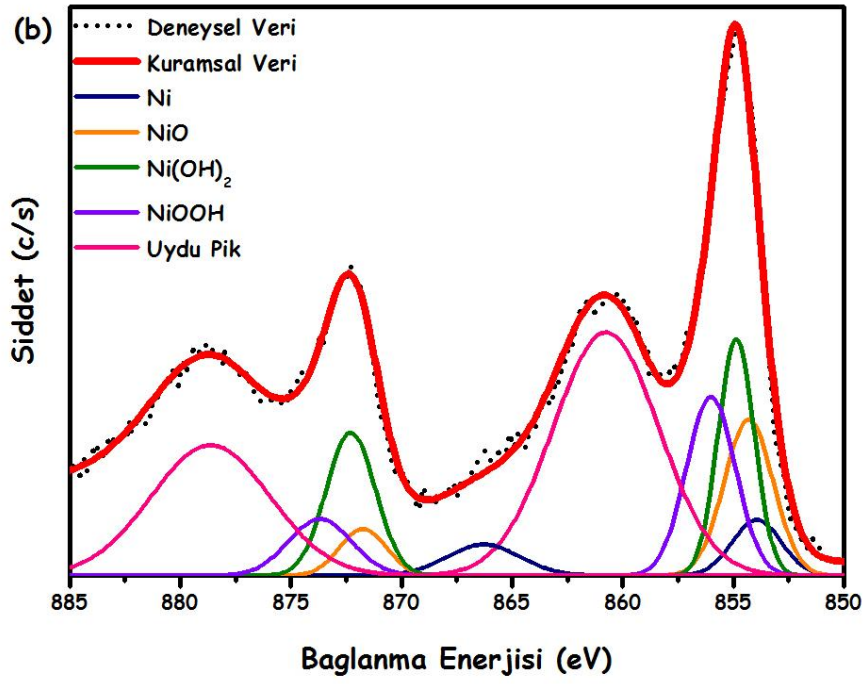


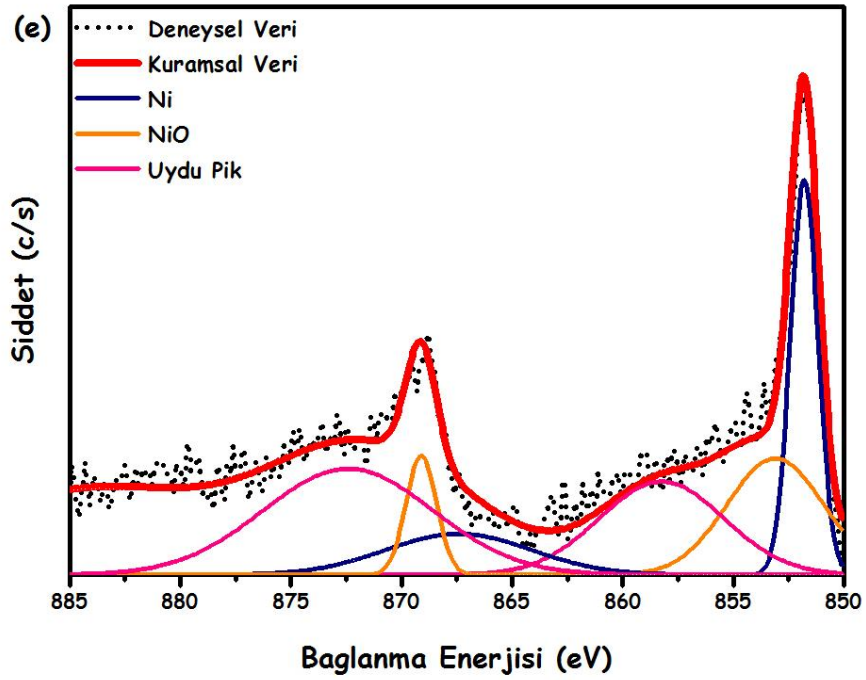
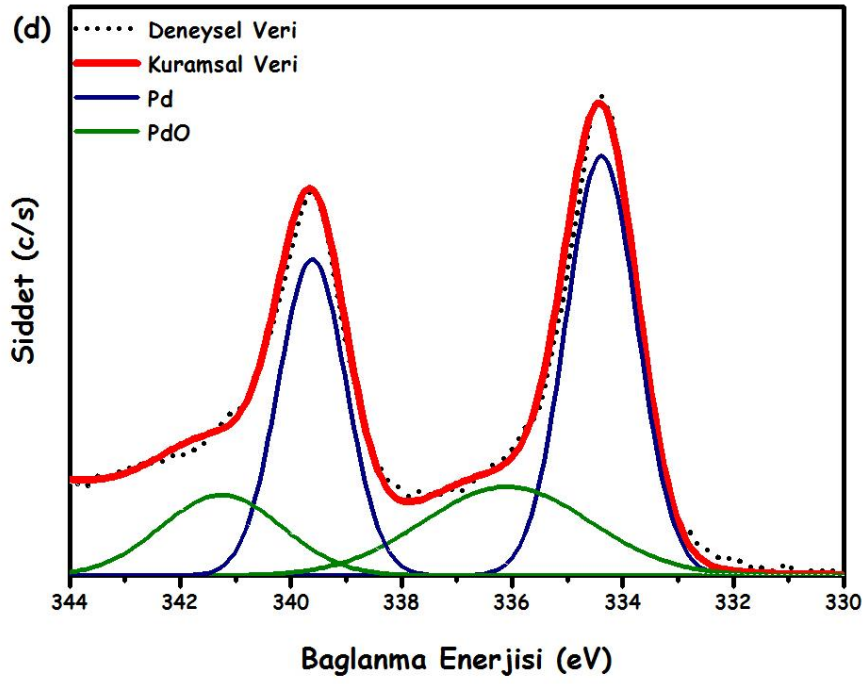
Şekil 3.1. PdNiAg/C, Pd/C, Ag/C ve Ni/C katalizörlerine ait P-XRD desenleri.

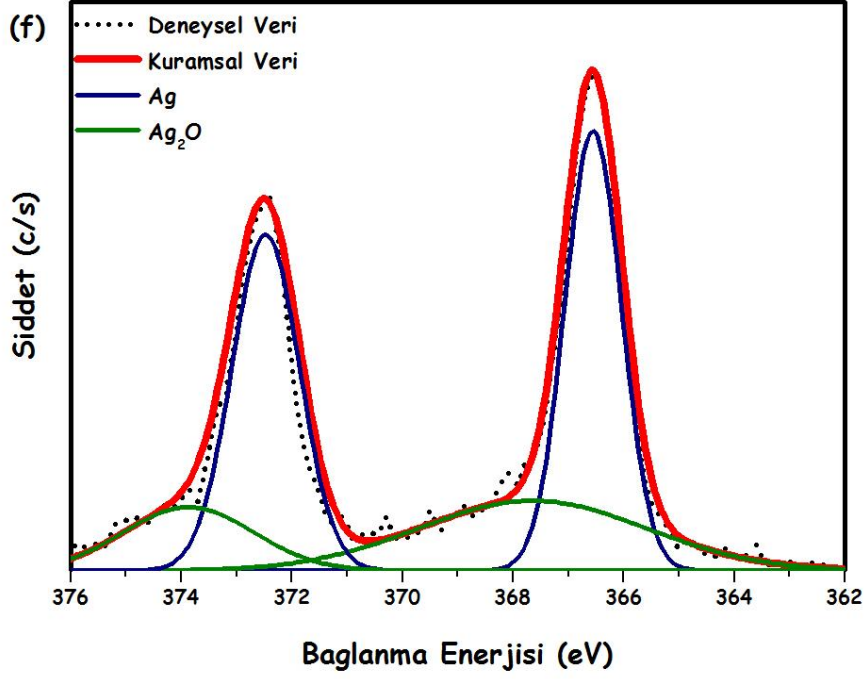
Hazırlanan PdNiAg/C katalitik malzemesinde bulunan Pd, Ni ve Ag metallerinin yükseltgenme basamaklarını belirlemek amacıyla Pd için 3d, Ni için 2p ve Ag için 3d enerji seviyelerine bağlı XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2 (a-c) incelendiğinde (Pd 3d_{5/2} 334.2 eV; Pd 3d_{3/2} 339.5 eV), PdO (Pd 3d_{5/2} 336.2 eV; Pd 3d_{3/2}

341.1 eV) (Zhang, 2013), Ni (Ni 2p_{3/2} 853.9 eV; Ni 2p_{1/2} 866.4 eV), NiO (Ni 2p_{3/2} 854.2 eV; Ni 2p_{1/2} 871.7 eV), Ni(OH)₂ (Ni 2p_{3/2} 854.2 eV; Ni 2p_{1/2} 871.7 eV) NiOOH (Ni 2p_{3/2} 856 eV; Ni 2p_{1/2} 873.7 eV) (Park ve ark., 2002) ve Ag için (Ag 3d_{5/2} 366.3 eV; Ag 3d_{3/2} 372.2 eV), Ag₂O (Ag 3d_{5/2} 366.8 eV; Ag 3d_{3/2} 372.7 eV) (Prieto ve ark., 2012) sinyalleri gözlenmiştir. Pd, Ni ve Ag için alınan yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarında bu metallere ait metalik formların (Pd(0), Ni(0) ve Ag(0)) dışında oksit formlarının (PdO, NiO, Ni(OH)₂, NiOOH, Ag₂O) gözlenmesi numune hazırlama aşamasında meydana gelen oksitlenmeden kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 1999). Aynı numunelerin Argon (Ar) süpürülmesi sonucunda aynı bölgelerden alındı ve Şekil 3.2 (d-f)'de verilen XPS spektrumlarında oksit sinyallerinin azalması bunu kanıtlamaktadır.





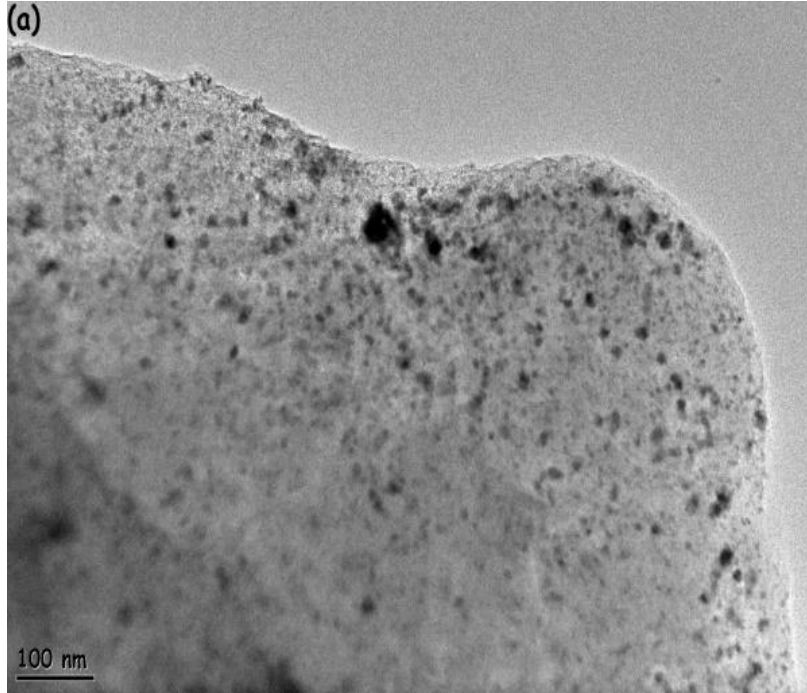


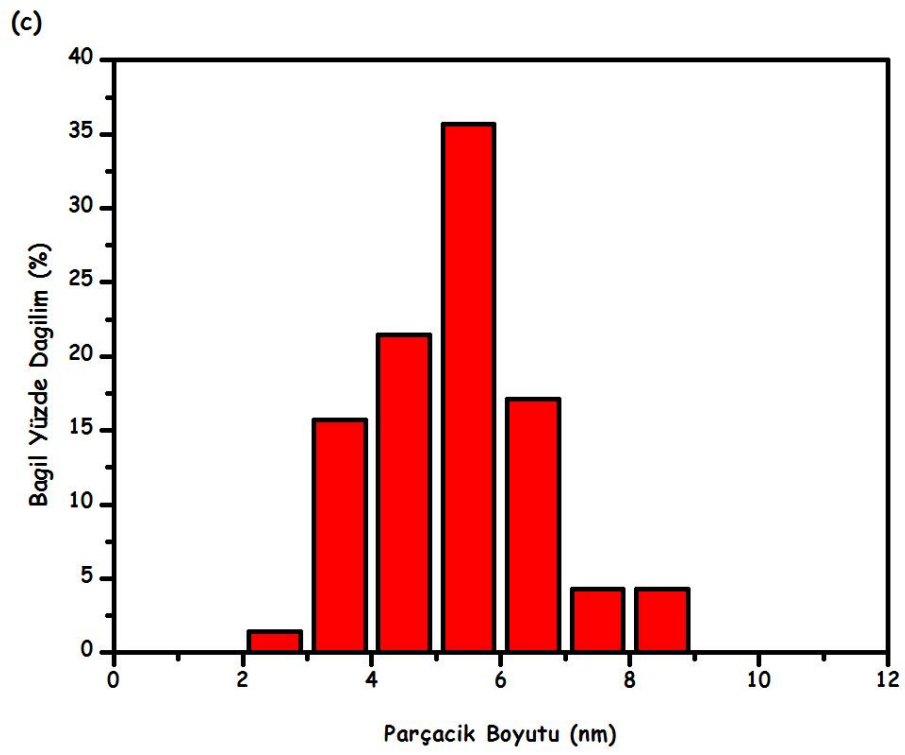
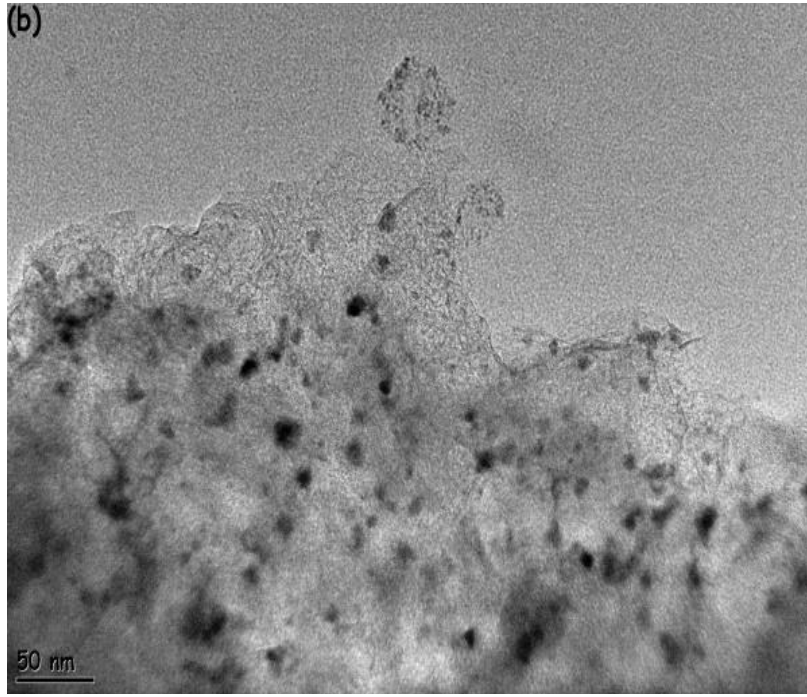


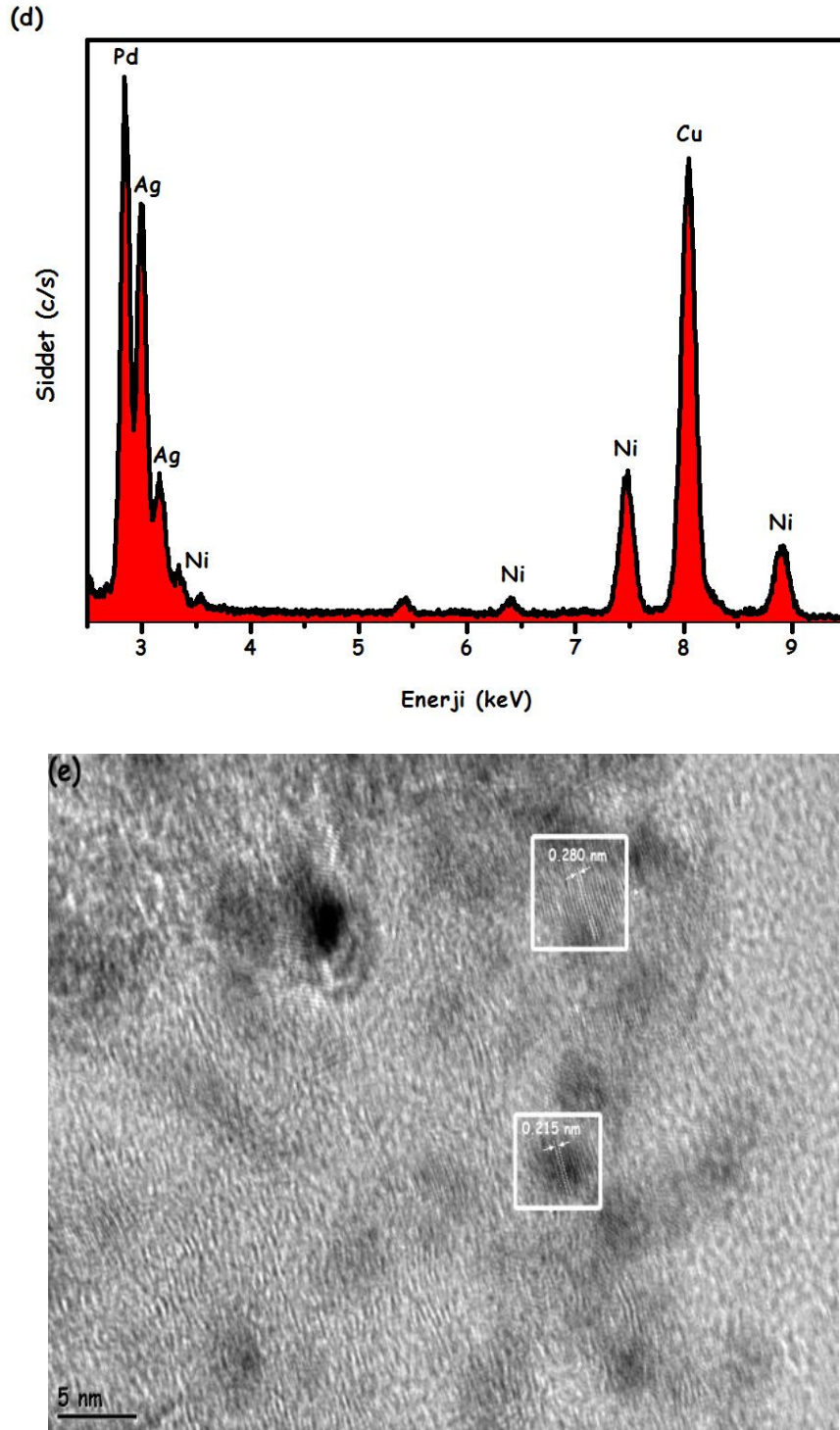
Şekil 3.2. PdNiAg/C malzemesine ait Ar süpürmesi öncesi (a-c) ve sonrası (d-f) Pd 3d, Ni 2p ve Ag 3d bölgelerinden alınmış yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

Karbon destekli PdNiAg nanokümlerinin ortalama parçacık boyutunun, morfolojilerinin ve kristal yapılarının tayini için TEM ve HRTEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3 (a-b)'de PdNiAg/C malzemesine ait TEM görüntüleri Şekil 3.3 (c)'de ise bu görüntüler kullanılarak çıkarılan nanokümlerin ortalama parçacık büyüklüklerini gösteren histogram verilmektedir. Bu veriler ışığında üç metalli PdNiAg alaşım nanokümlerinin karbon destekleyicisi yüzeyinde fazla topaklaşmaya maruz kalmadan dağıldığı ve ortalama parçacık büyüklüklerinin de 5.6 ± 2.2 nm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.3 (d)'de aynı bölgelerden görüntü alınırken gerçekleştirilen STEM-EDX analizi sonucu alınan STEM-EDX spektrumu verilmektedir, bu spektrum bize analiz yapılan bölgelerde Pd, Ni ve Ag metallerinin bulunduğunu göstermektedir. Şekil 3.3 (e) içerisinde aynı numuneden alınan HRTEM görüntüsü verilmektedir, bu görüntüden oluşan PdNiAg alaşım nanokümlerinin yüksek kristallikte oluştuğu anlaşılmaktadır. Ölçülen saçak aralıkları 0.215 ve 0.280 nm olarak bulunmuştur ve bu değer 0.223 nm olan Pd (111) (Metin ve ark., 2013), 0.203 nm olan Ni (111) (Metin ve

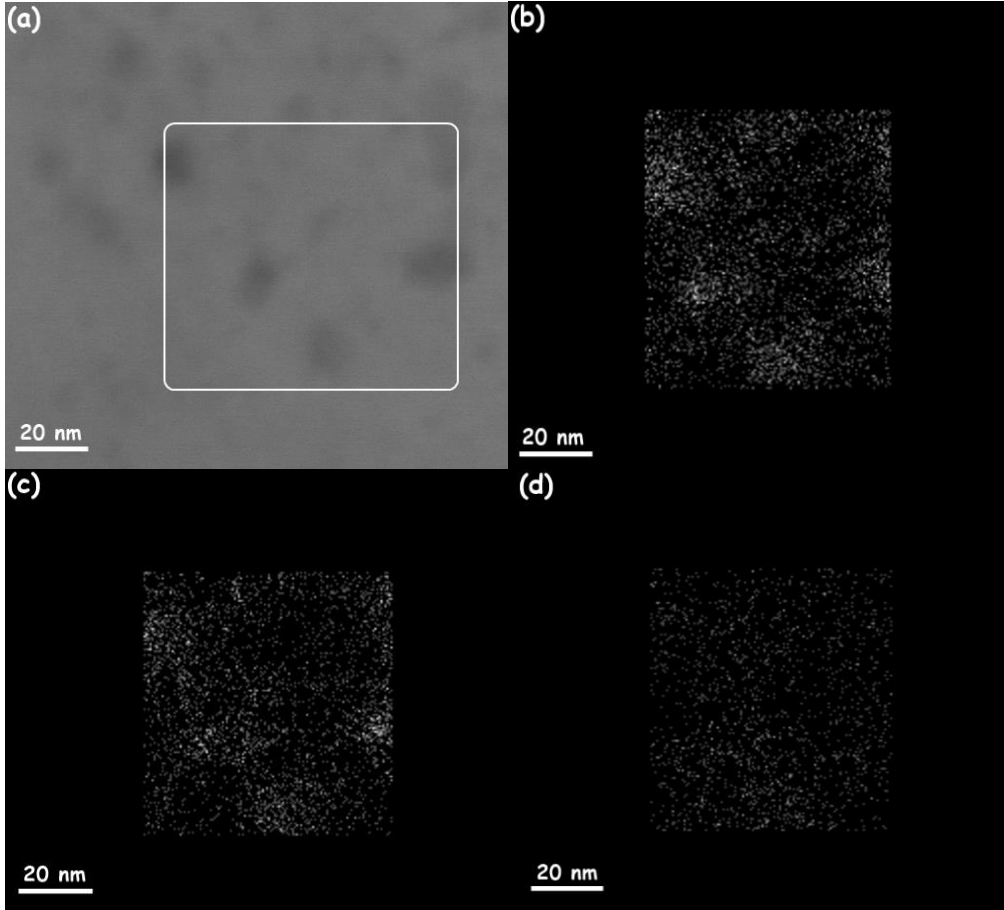
ark., 2010) ve 0.235 nm olan Ag (200) (Qi ve ark., 1999) yüzeylerine verilen yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsünden oluşan parçacıklarının oldukça iyi bir kristal yapıya sahip olduğu ve kristal saçakları arasındaki yarılmının yaklaşık 0.215 nm ve 0.280 nm olduğu bunun da (111) yüzeyinde ne 0.223 nm Pd, 0.203 nm Ni ve 0.235 nm Ag yüzeylerine ait olmadığı görülmektedir. Bu sonuç bize P-XRD analizi sonucu elde ettiğimiz bilgiyi doğrulayıcı niteliktedir ve PdNiAg nanokümelere ait olduğu göstermektedir.

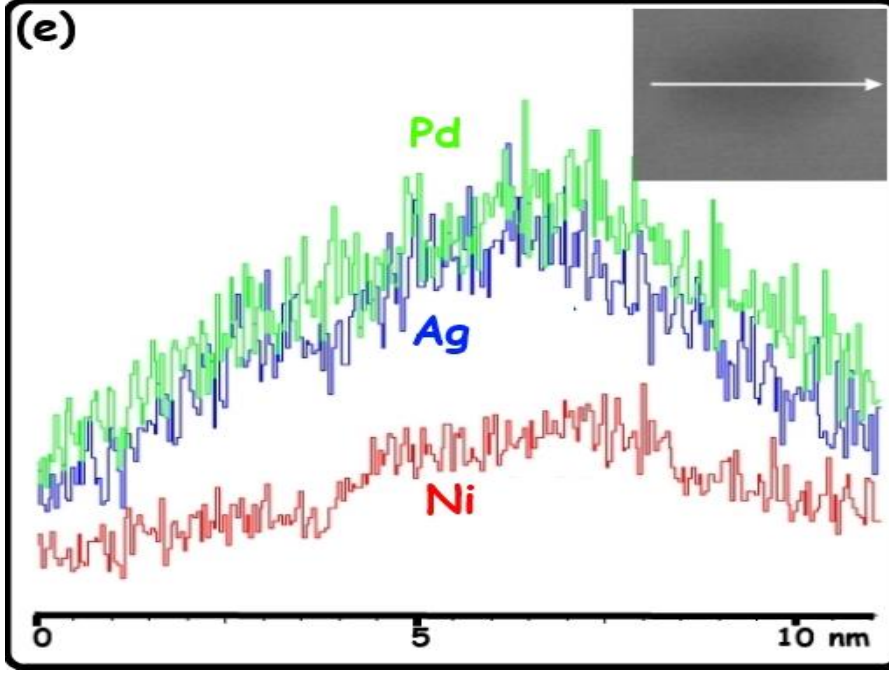






PdNiAg/C katalitik malzemesinde elemental dağılımın yapıda incelenmesi amacıyla HAADF-STEM haritalandırma ve HAADF-STEM çizgi analizleri de gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4 (a-d) içerisinde seçilen bölgede içerisinde Pd, Ni ve Ag için gerçekleştirilmiş HAADF-STEM haritalandırma sonuçları görülmektedir elde edilen görüntülerden metallerin bağıl miktarlarına göre bu bölgelerde eş dağıldığı görülmektedir. Şekil 3.4 (e)'de ise HAADF-STEM çizgi analiz sonucu verilmektedir. Burada seçili parçacık üzerinde belirtilen çizgi doğrultusunda Pd, Ni ve Ag metallerinden gelen sinyallerin şiddetleri incelendiğinde sinyal şiddetlerinin çizgi üzerinde aynı bölgelerde artışı görülmektedir ki buda bize yapının alaşım yapısında olduğunu gösteren en önemli sonuçtur.

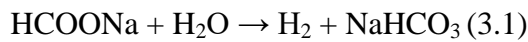




Şekil 3.4. PdNiAg/C katalitik malzemesinin seçili bölgede alınmış (a) HAADF-STEM görüntüsü ve bu görüntü dâhilinde (b) Pd, (c) Ag, (d) Ni metallere bağlı haritalandırması, (e) HAADF-STEM çizgi analizi sonucu.

3.2. Formik Asitin Katalitik Bozunma Tepkimesi

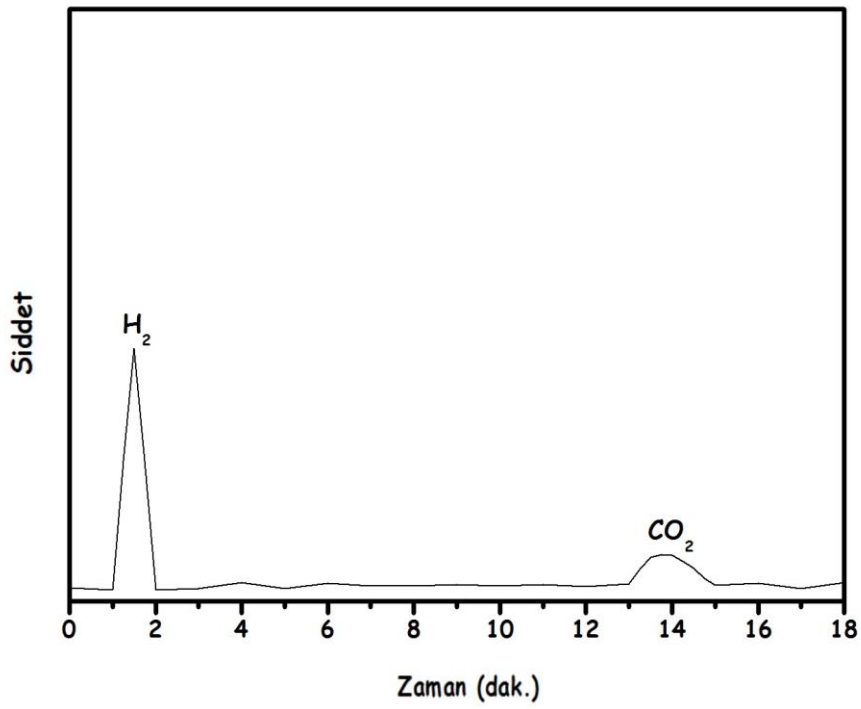
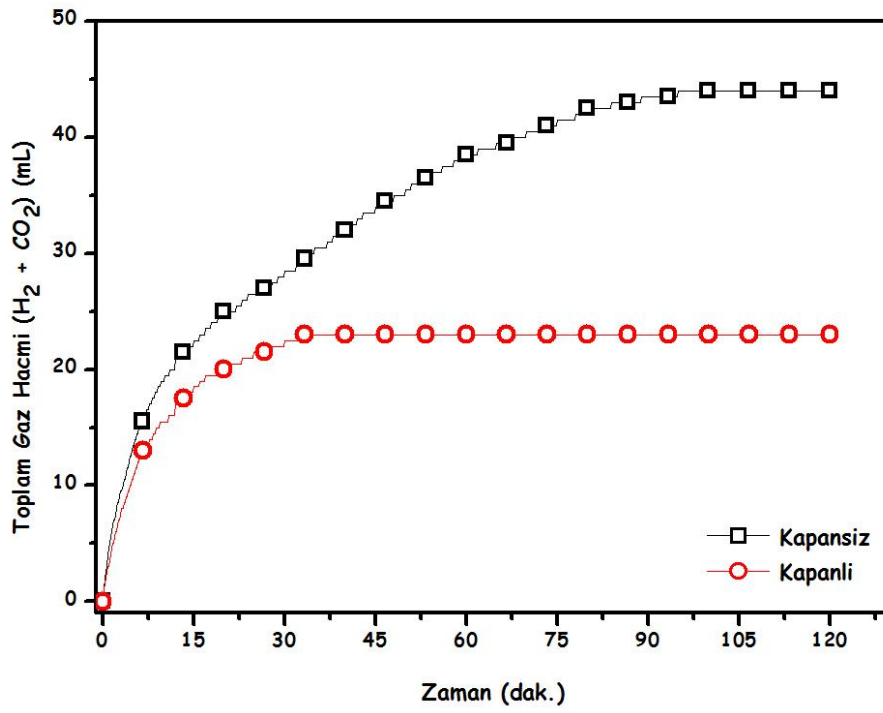
Kaynakça içerisinde rapor edilmiş olan formik asitin bozunma tepkimesine ait çalışmalar incelendiğinde katalitik bozunma tepkimesinin dehidrojenlenme üzerinden yürütülmesi amacıyla tetikleyici olarak sodyum format (SF, HCOONa) kullanıldığı görülmüştür (Gu ve ark., 2011; Martis ve ark., 2013; Yadav ve ark., 2012a; Zhou ve ark., 2008; Huang ve ark., 2010; Yadav ve ark., 2012b; Qin ve ark., 2013). Bu amaçla deneysel çalışmalarımızda bizimde kullandığımız sodyum format ile ilgili dikkat edilmesi gereken bir husus ise son zamanlarda bazı homojen (Boddien ve ark., 2011) ve heterojen (Zhang, 2013) katalizörlerin sodyum formatın hidroliz tepkimesini (3.1) katalizleyerek hidrojen salıverebilmeleridir. Böyle bir durumda hedef katalitik tepkime olan formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinden açığa çıkacak hidrojen miktarını arttıracak için kontrol deneyi yoluyla doğrulaması yapılmalıdır.



Bu nedenle ilk olarak hazırlanan PdNiAg/C katalizörünün sodyum format hidrolizindeki katalitik etkinliğini kontrol etmek amacıyla kontrol deneyi yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda da tekrarlanan deneyler sonucunda PdNiAg/C katalizörünün sadece 70 °C de 150 dakika sonunda 3.5 mL hidrojen gazı açığa çıkarabildiği tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra yapılan deneylerde bu değer göz önüne alınarak doğrulama yapılmıştır.

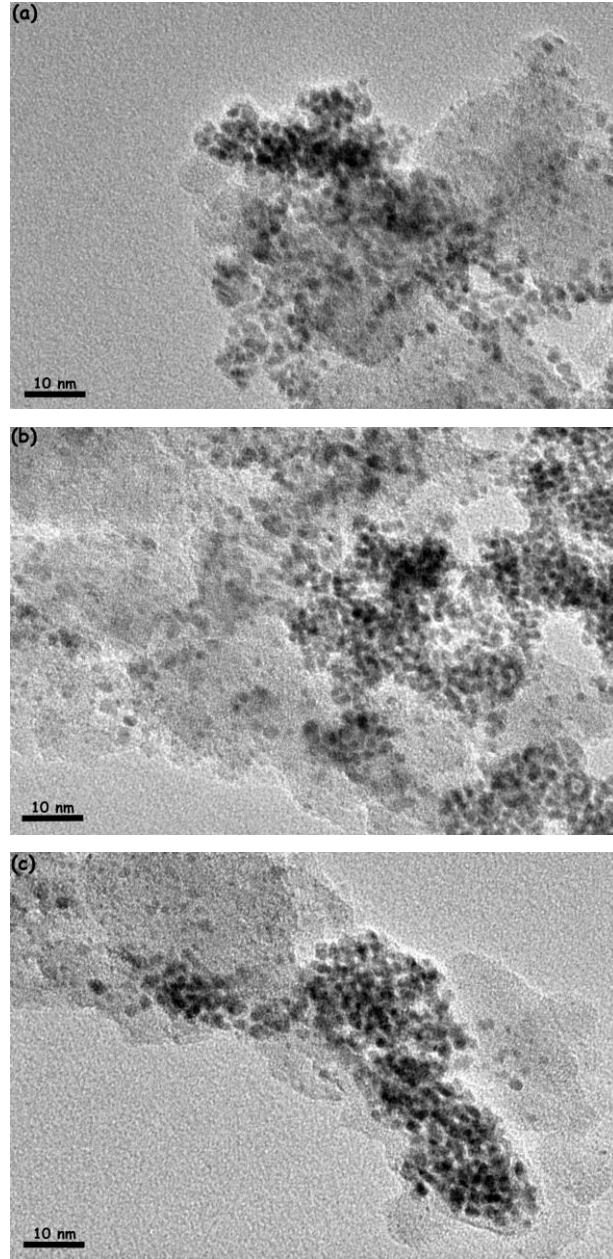
PdNiAg/C katalizörünün formik asitin katalitik bozunma tepkimesindeki katalitik etkinliği üç metalli alaşım kompozisyonunun etkisinin anlaşılması amacıyla tek metalli ($\text{Pd}_{0.91}/\text{C}$, $\text{Ag}_{0.90}/\text{C}$, $\text{Ni}_{0.88}/\text{C}$), iki metalli ($\text{Pd}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0.52}\text{Ag}_{0.48}/\text{C}$, $\text{Ni}_{0.58}\text{Ag}_{0.42}/\text{C}$) ve üç metalli ($\text{Pd}_{0.74}\text{Ni}_{0.12}\text{Ag}_{0.14}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0.42}\text{Ni}_{0.36}\text{Ag}_{0.22}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0.40}\text{Ni}_{0.16}\text{Ag}_{0.44}/\text{C}$, $\text{Pd}_{0.18}\text{Ni}_{0.38}\text{Ag}_{0.44}/\text{C}$) katalizörler ile birlikte test edilmiştir. Şekil 3.8 (a-c) içerisinde bu testler sonucunda elde edilen sonuçlar açığa çıkan toplam gaz hacminin zamana karşı grafiği şeklinde verilmektedir. Bu grafiklerden anlaşıldığı üzere (i) Pd metali tüm kompozisyonlarda en etkin metal rolünü üstlenmektedir, Ag ve Ni yalın halde kayda değer bir etkinlik göstermektedir, (ii) iki metalli alaşım formları yalın Ni ve Ag bulunan katalizörlere göre daha etkindir, (iii) en etkin olan katalitik kompozisyon üç metalli alaşım yapılarında sağlanmıştır ve bunların arasında en yüksek etkinliği $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ sağlamıştır.

PdNiAg/C katalizörünün formik asitin katalitik bozunma tepkimesindeki seçiciliğinin anlaşılması için Kapan deneyi ve GC/TCD analizi yapılmıştır (Şekil 3.5).

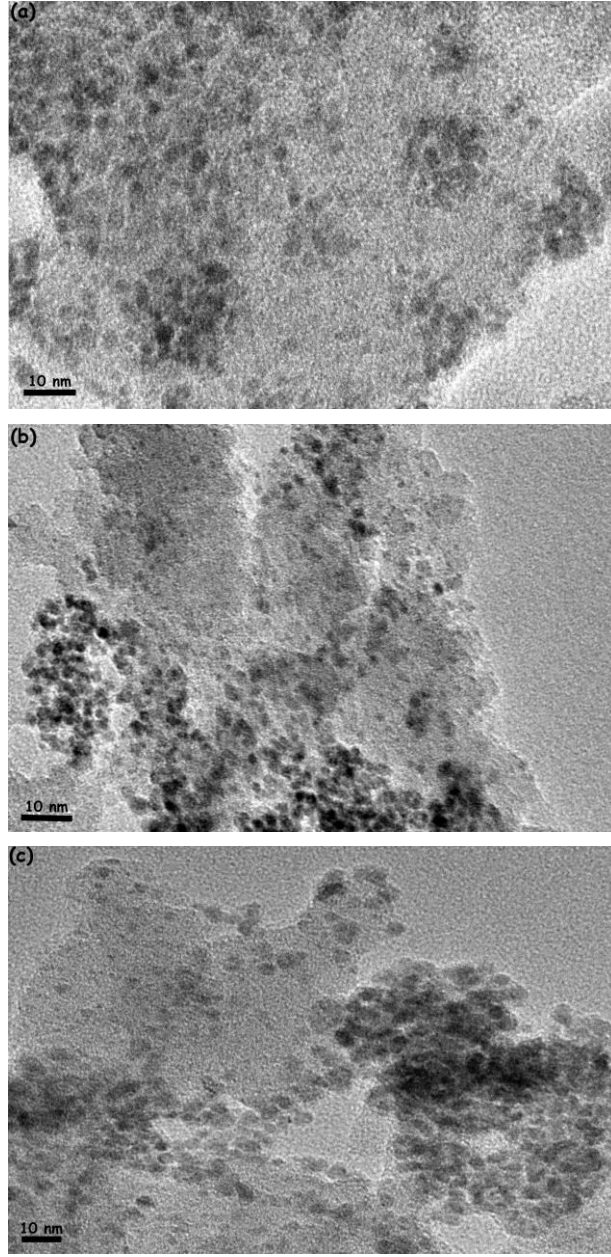


Şekil 3.5. Kapan deneyi ve GC/TCD analizi.

Pd, Ni ve Ag esaslı tek (Şekil 3.6) ve iki metalli (Şekil 3.7) karbon destekli nanokümeler için gerçekleştirilen TEM analizleri ışığında bu nanokümelerin üç metalli formlarına göre daha küçük oldukları gözlenmiştir.

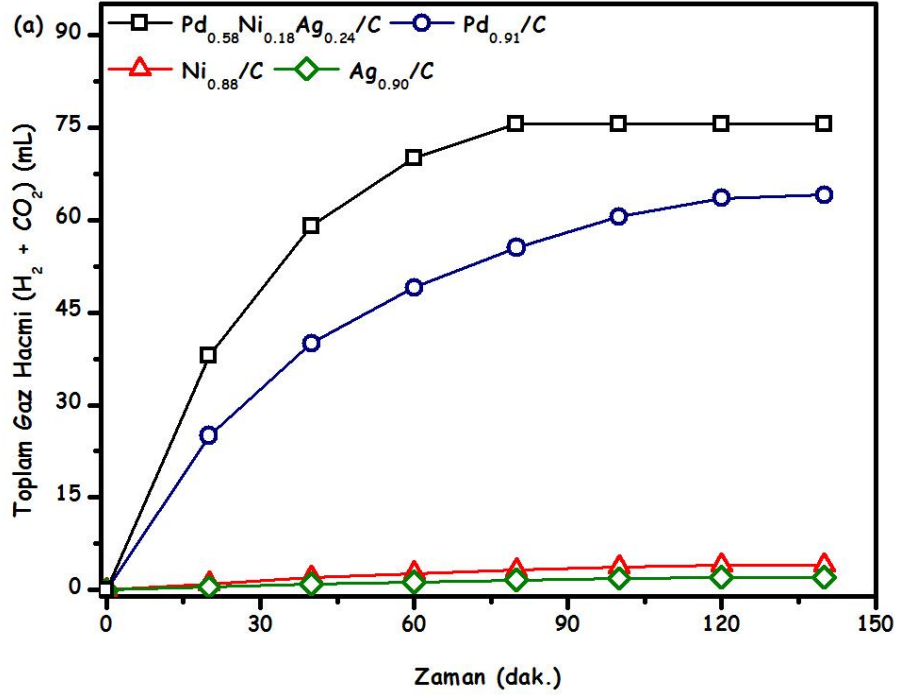


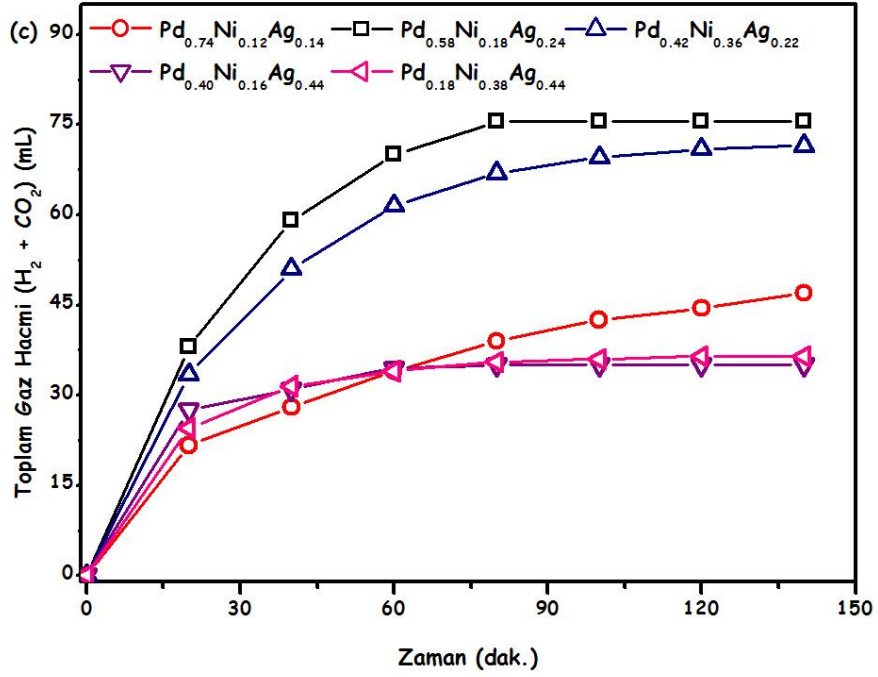
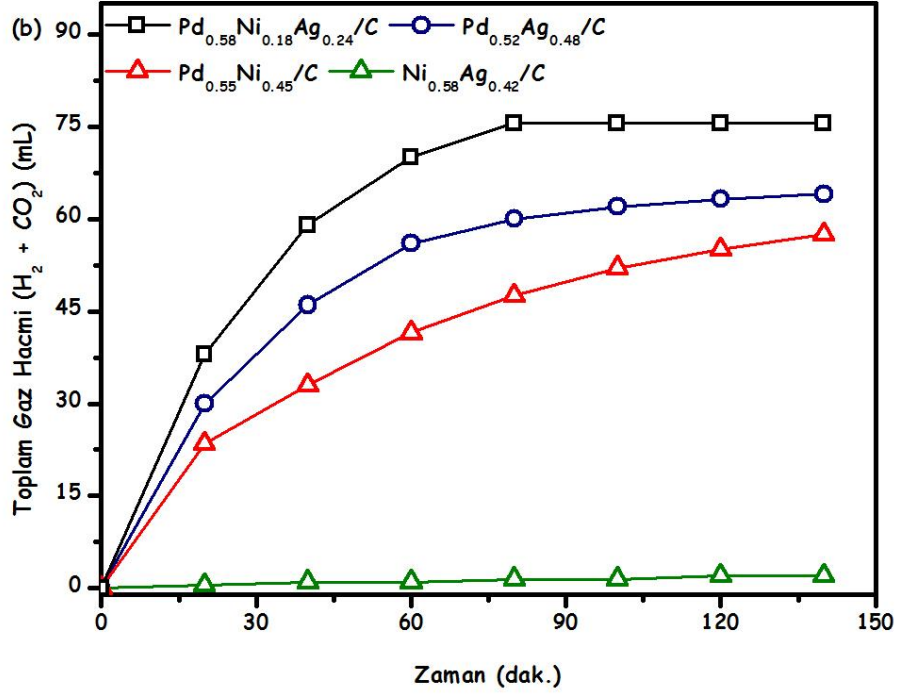
Şekil 3.6. (a) Pd_{0.91}/C, (b) Ni_{0.88}/C ve (c) Ag_{0.90}/C 'nun TEM görüntüleri.



Şekil 3.7. (a) Pd_{0.55}Ni_{0.45}/C, (b) Pd_{0.52}Ag_{0.48}/C ve (c) Ni_{0.58}Ag_{0.42}/C 'nun TEM görüntüleri.

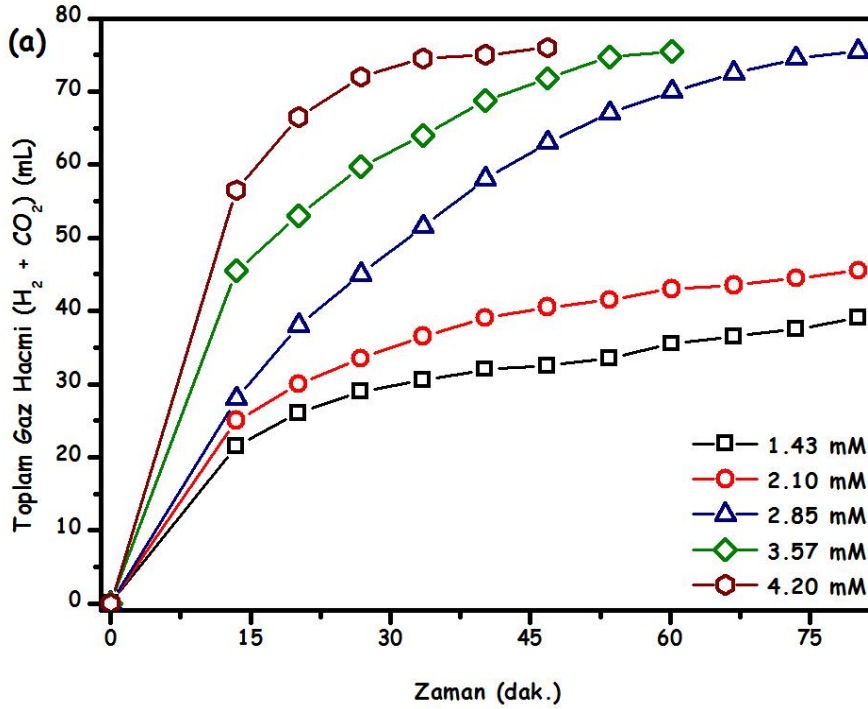
Bu noktada, üç metalli alaşım nanokümlerinde gözlenen yüksek etkinlik özel elektronik yapı değişimi ile açıklanabilir. Kaynakçadaki çalışmalar incelendiğinde yalnız Pd metalinin formik asit dehidrojenlenmesindeki etkinliğinin ikincil metal olarak yapıya Ag ve Ni sokulmasıyla arttığı AgPd (Zhang ve ark., 2013), Ag@Pd (Tedsree ve ark., 2011), ve PdNi@Pd (Zhu ve ark., 2014) nanokatalizörlerinde rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda katalitik etkinlikte gözlenen artışın sebebi olarak ta elektron yoğunluğunda meydana gelen değişme (sinerjik etki) olduğu açıklanmıştır. Benzer etkide bizim hazırlamış olduğumuz üç metalli alaşım PdNiAg nanokümlerinde de geçerlidir ve sinerjik etkiyi en iyi sağlayan kompozisyonda $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ olarak saptanmıştır.

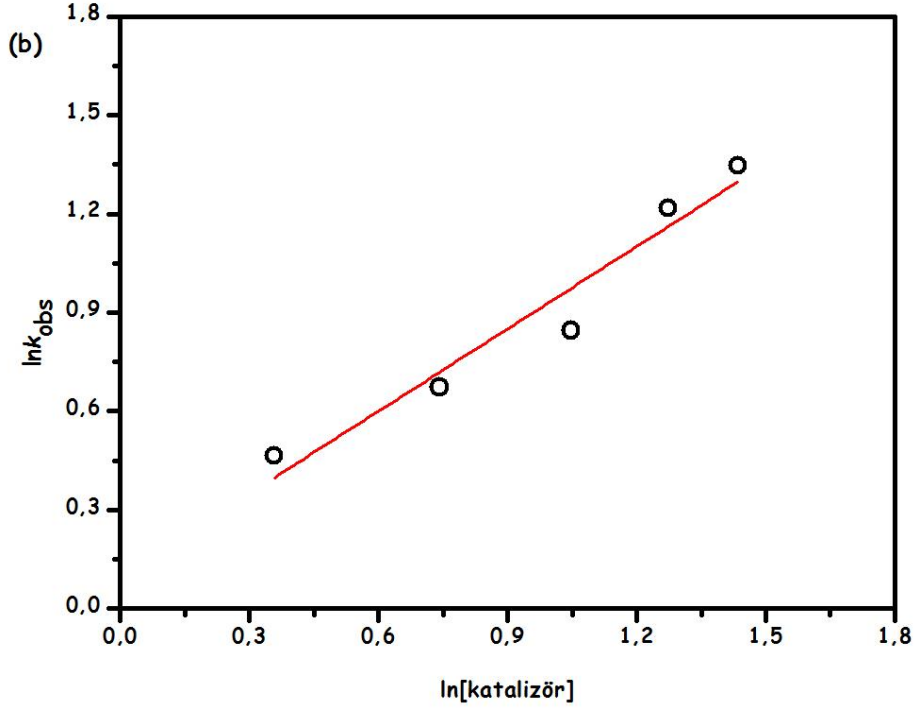




Şekil 3.8. (a) tek metalli ($Pd_{0.91}/C$, $Ag_{0.90}/C$, $Ni_{0.88}/C$)- $Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C$, (b) iki metalli ($Pd_{0.55}Ni_{0.45}/C$, $Pd_{0.52}Ag_{0.48}/C$, $Ni_{0.58}Ag_{0.42}/C$)- $Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C$, (c) üç metalli ($Pd_{0.74}Ni_{0.12}Ag_{0.14}/C$, $Pd_{0.42}Ni_{0.36}Ag_{0.22}/C$, $Pd_{0.40}Ni_{0.16}Ag_{0.44}/C$, $Pd_{0.18}Ni_{0.38}Ag_{0.44}/C$, $Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C$) sistemlerle gerçekleştirilen formik asit dehidrojenlenmesine ait açığa çıkan toplam gaz hacminin zamana karşı grafikleri.

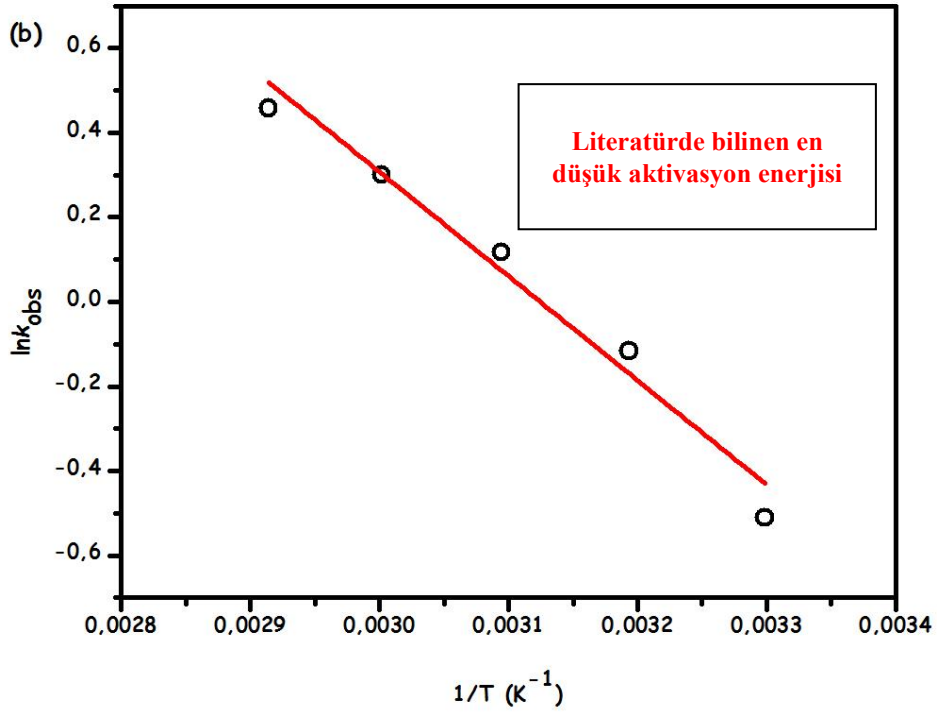
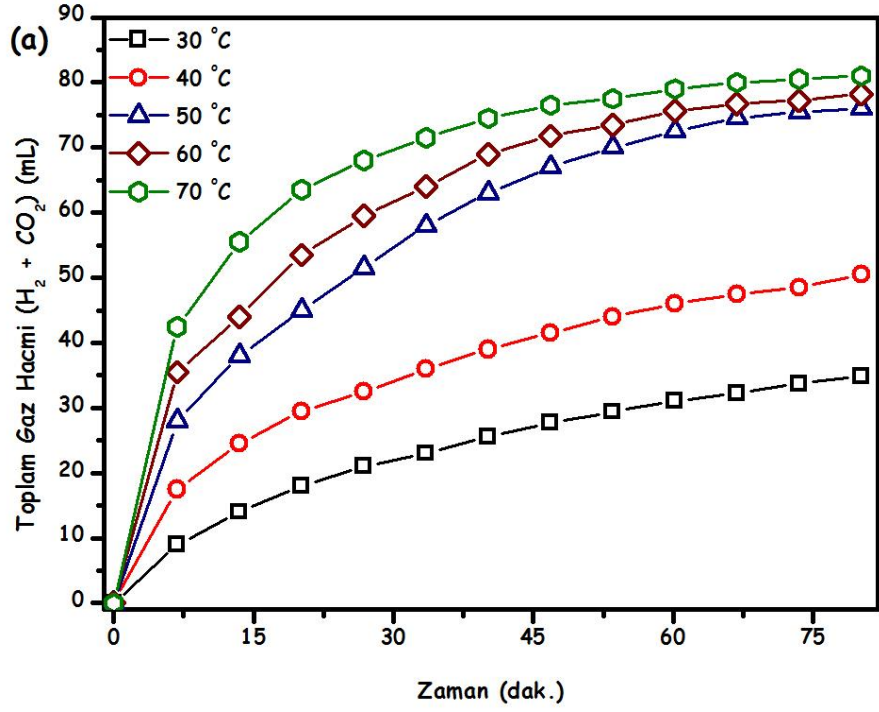
Katalitik tepkimeye ilk olarak farklı katalizör derişimlerinin tepkime hızına etkisini inceleyen başlanmıştır. $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörünün katalitik performansı formik asitin (FA) 50°C 'de gerçekleştirilen farklı katalizör miktarlarında (1.43, 2.10, 2.85, 3.57, 4.20 mM) katalitik dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir, Şekil 3.9 (a)'da farklı katalizör derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının FA miktarına oranının zamana karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği üzere katalizör derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırmaktadır. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızları katalizör miktarı derişimine karşı logaritmik olarak grafiğe aktarıldığında Şekil 3.9 (b)'de verildiği üzere denklemi $y = 0.10 - 0.94 x$ olan bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi bize katalitik tepkimenin katalizör derişimine göre birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

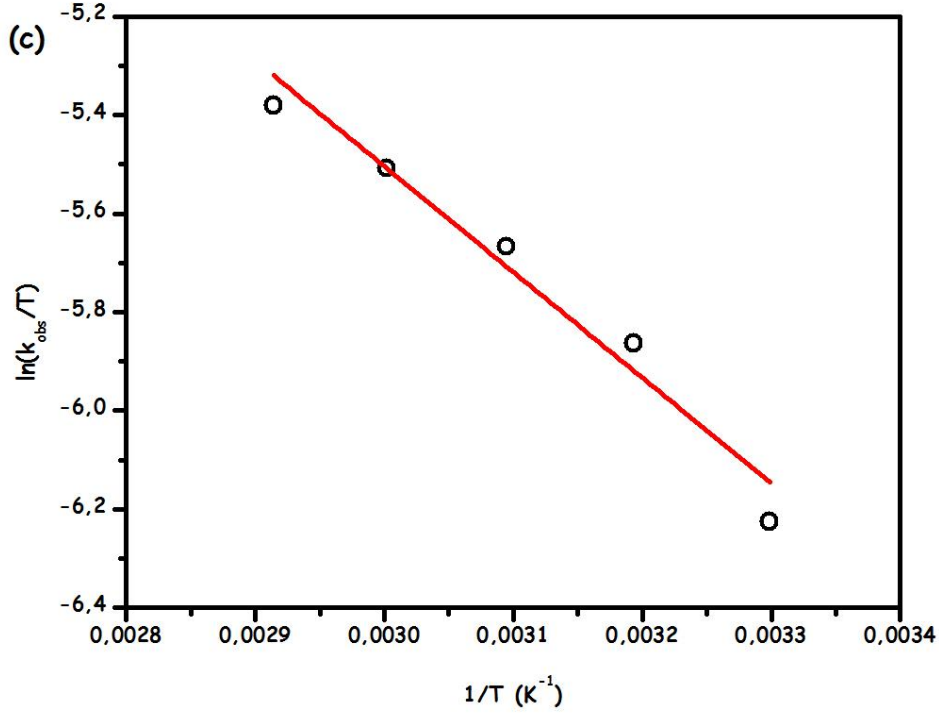




Şekil 3.9. Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenleme tepkimesine ait (a) mol H₂/mol FA'a karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği (doğru denklemi, $y = 0.10 - 0.94x$).

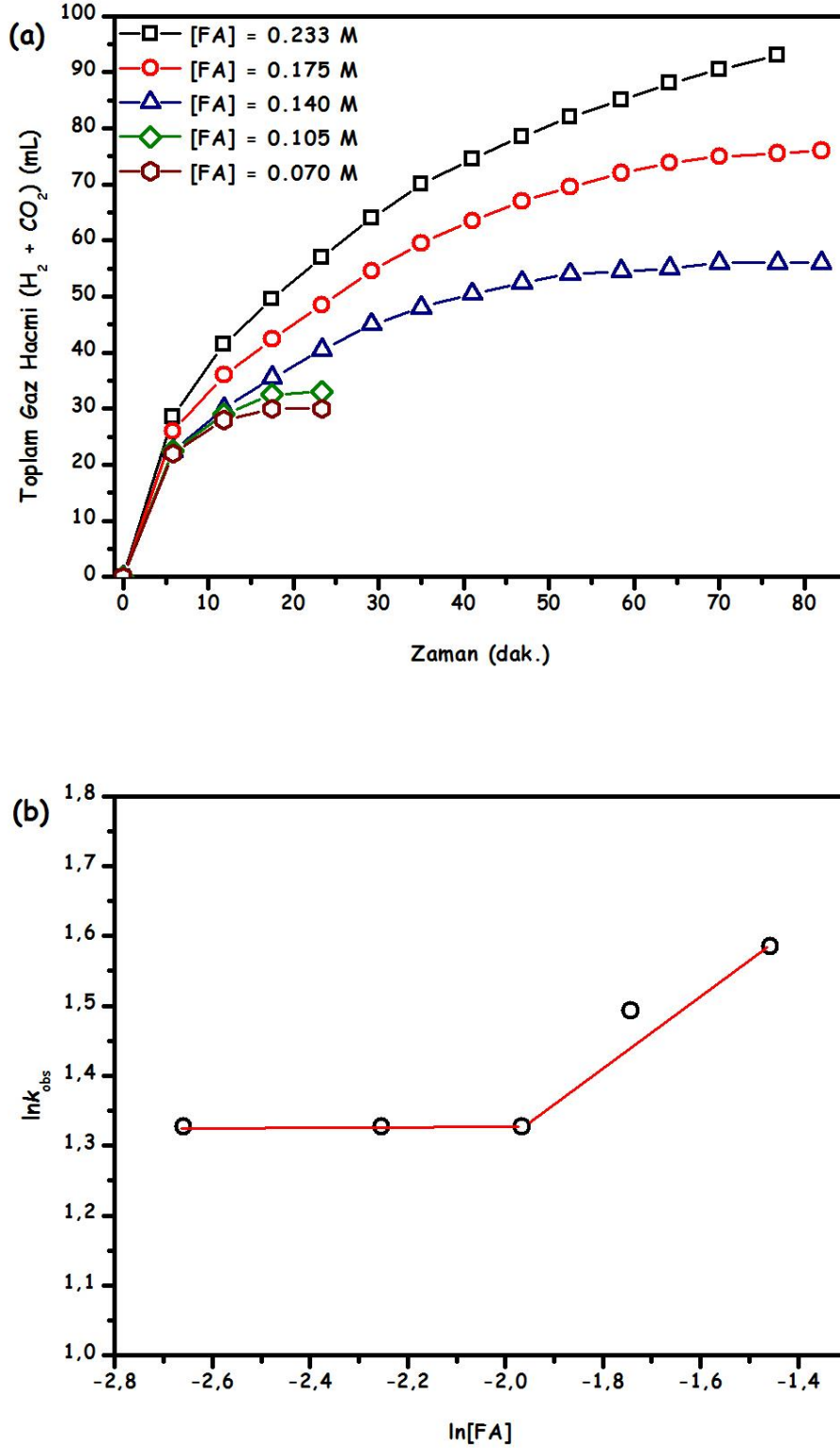
Farklı katalizör derişimlerinin tepkime hızına etkisinden sonra sıcaklığında hidrojen çıkış hızına etkisi PdNiAg/C katalizörü ile katalizlenen FA dehidrojenlenmesinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi yoluyla incelendi. Şekil 3.10 (a)'da bu katalitik tepkimelere ait sıcaklığa göre açığa çıkan hidrojen gazı miktarının zamana karşı grafiği verilmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla başlangıç hidrojen çıkış hızları artmaktadır. Yine her sıcaklık için hesaplanan başlangıç hızları Şekil 3.10 (b)'de verilen Arrhenius grafiğine aktarıldığında grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 20.05 kJ/mol, Şekil 3.10 (c)'de Eyring grafiğine aktarıldığında ise grafiğin eğiminden katalitik tepkimenin hem tepkime entalpisi $\Delta H^\ddagger = 17.8$ kJ/mol hem de tepkime entropisi $\Delta S^\ddagger = -190$ J/mol.K olarak bulunmuştur. Düşük tepkime entalpisi ve negatif tepkime entropisi, PdNiAg/C katalizörü tarafından katalizlenen formik asitin katalitik dehidrojenleme tepkimesinin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir.





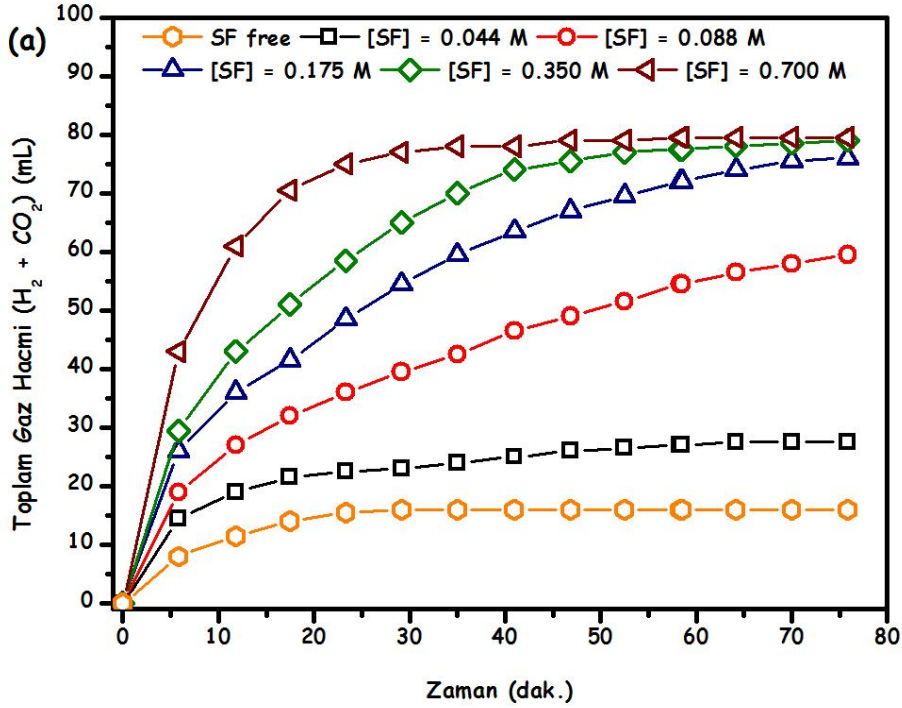
Şekil 3.10. Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) mol H₂/mol DMAB'a karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius grafiği ($y = 7.706 - 2466x$), (c) Eyring grafiği ($y = 0.925 - 2143x$).

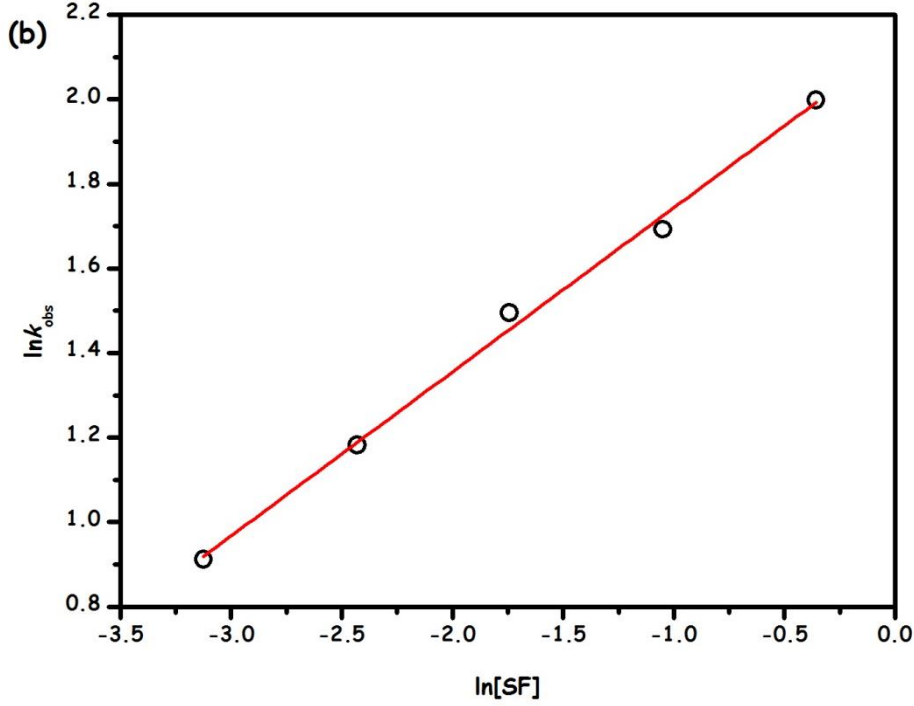
Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün katalitik performansı ilk olarak formik asitin (FA) 50 °C'de farklı derişimlerde gerçekleştirilen (0.070, 0.105, 0.140, 0.175, 0.233 M) katalitik dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir. Şekil 3.11 (a)'da farklı FA derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının FA miktarına oranının zamana karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği üzere formik asit derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırmaktadır. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızları formik asit derişimine karşı logaritmik olarak grafiğe aktarıldığında Şekil 3.11 (b)'de verildiği üzere bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi bize katalitik tepkimenin formik asit derişimine göre ½'nci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 3.11. $Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C$ katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenleme tepkimesine ait (a) mol H_2 /mol FA'a karşı zaman grafiği, (b) başlanıç hızlarının FA derişimine karşı logaritmik grafiği.

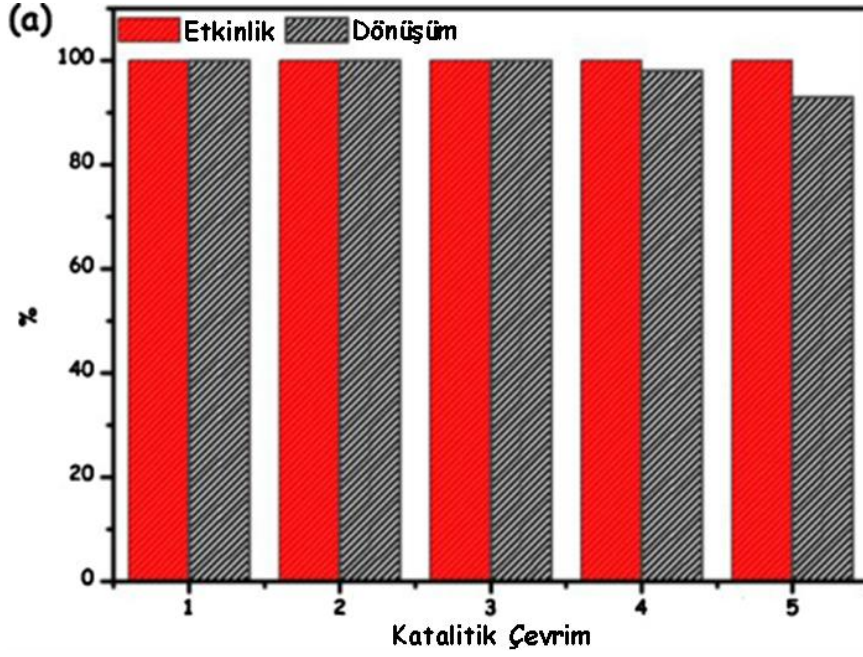
$\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörünün katalitik performansı farklı $[\text{SF}]/[\text{FA}]$ oranlarında formik asitin (FA) $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir, Şekil 3.12 (a)'da farklı $[\text{SF}]/[\text{FA}]$ oranlarında gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının FA miktarına oranının zamana karşı grafiği verilmektedir. Beklenildiği gibi SF derişimi (veya $[\text{SF}]/[\text{FA}]$ oranı) artmasıyla formik asit dehidrojenlenmesindeki hidrojen çıkış hızını da arttırmaktadır. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızlarının formik asit derişimine karşı logaritmik değerleri Şekil 3.12 (b)'de verildiği gibi grafiğe aktarıldığında gerçekleştirilen katalitik tepkimenin sodyum format derişimine göre 0.48'nci dereceden yürüdüğü görülmektedir.





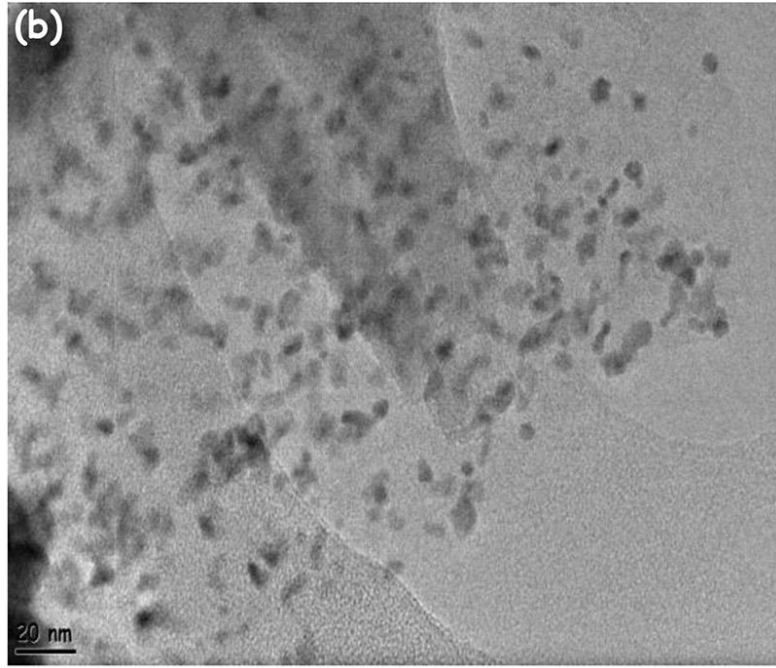
Şekil 3.12. Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü ile gerçekleştirilen FA dehidrojenleme tepkimesine ait (a) Farklı [SF]/[FA] karşı zaman grafiği, (b) Arrhenius grafiği ($y = 2.14 - 0.49x$).

Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün formik asitin dehidrojenlenmesindeki katalitik performansının incelenmesine yönelik son çalışma olarak Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla 1. katalitik çevrim sonucu tepkime ortamından izole edilen Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü safsızlaştırılıp vakum altında kurutulup tartıldıktan 2. katalitik çevrim için tekrar kullanılmıştır. Bu katalitik çevrimler 5. katalitik dönüşüme kadar devam ettirilip çevrim frekansları her bir katalitik çevrim için ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar % kalan etkinlik ve dönüşüme karşı katalitik çevrim sayısı şeklinde Şekil 3.13 (a)'da verilen grafiğe aktarılmıştır.

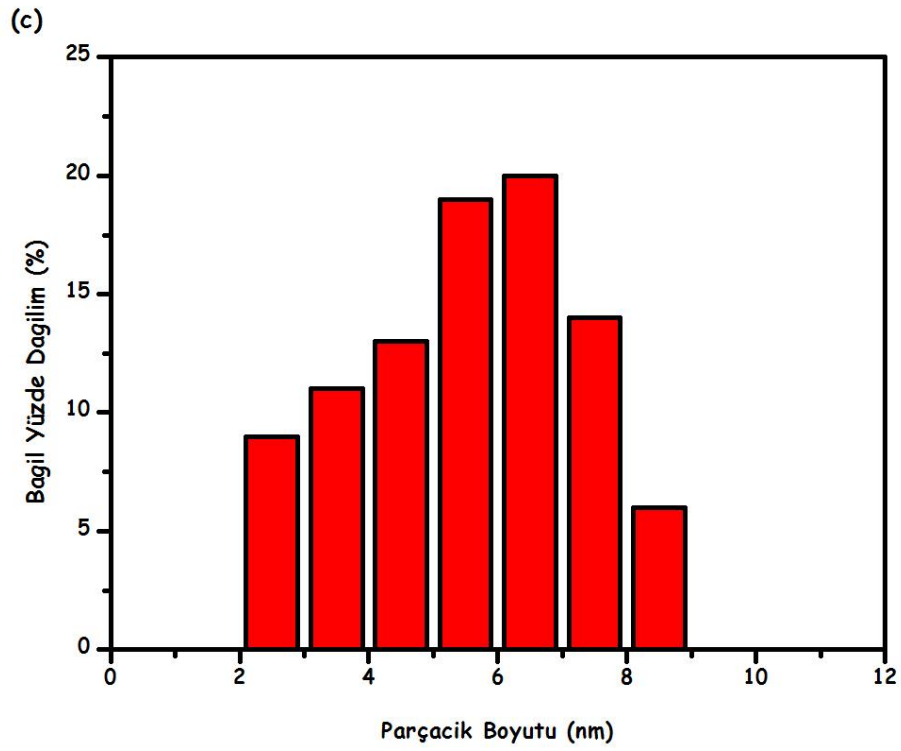


Şekil 3.13. (a) $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörünün FA dehidrojenlenmesindeki tekrar kullanılabilirlik performansının % kalan etkinlik ve sağladığı dönüşüme karşı katalitik çevrim sayısı grafiği.

Şekil 3.13 (a) 'da verilen grafikten de görüleceği gibi 5'inci katalitik çevrimde bile $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörü tam dönüşümü sağlamış ve etkinliğinin % 94'lük kısmını muhafaza etmiştir. Katalitik etkinlikte görülen düşük azalma (% 5) TEM analizi (Şekil 3.13 (b)) sonucu görüntülenen parçacık büyüklüğündeki 5.6 ± 2.2 nm'den 5.9 ± 2.7 nm'ye (Şekil 3.13 (c)) olan artışından kaynaklanmaktadır. Ayrıca son katalitik çevrim sonunda alınan tepkime çözeltisinde ICP-OES analizleri sonucunda çözelti içerisinde hiçbir metale rastlanmamıştır. Bu da bize $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörümüzün sızmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.13. (b) 5. katalitik çevrim sonucu izole edilen Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün TEM görüntüsü.



Şekil 3.13. (c) 5. katalitik çevrim sonundaki parçacık boyut histogramı.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Özet olarak mevcut çalışmada karbon yüzeyine desteklenmiş üçlü Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24} alaşım nanoküpleri hazırlandı, karakterize edildi ve formik asitin dehidrojenlenme tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmanın önemli bulgularından bazıları aşağıdaki gibi şöyle özetlenebilir:

- (a) Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü ilk kez basit ve yeniden üretilenilir bir prosedür kullanılarak hazırlanmıştır. PdNiAg/C katalizörünün karakterizasyonu ICP-OES, P-XRD, XPS, TEM, HRTEM, STEM, STEM-EDX ve HAADF-STEM ileri analitiksel yöntemler ile yapıldı. Bu analizler sonucu aktive edilmiş karbon yüzeyine çok iyi dağılmış (5.6 ± 2.2 nm) ve bu da karbon yüzeyine desteklenmiş üçlü Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24} alaşım nanoküplerinin oluştuğunu göstermektedir.
- (b) Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün katalitik çalışması formik asitin dehidrojenlenmesinde kullanılmıştır. Etkili bir kimyasal hidrojen depolama oluşturmak için umut vadeden malzemelerden biridir. PdNiAg/C katalizörü 50 °C'de formik asitin dehidrojenasyonunda yüksek etkinlik ($\text{TOF}=85 \text{ sa}^{-1}$) ve seçicilik (% 100) sağlamaktadır. Daha da önemlisi Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörünün izole edilebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Buna göre Pd_{0.58}Ni_{0.18}Ag_{0.24}/C katalizörü dördüncü çalıştırılmasında hala etkinliğini sürdürürken, 5. katalitik çevrim sonunda tam dönüşüm etkinliğinin > % 94'ünü koruyarak sağlamıştır. Örneklerin ICP-OES ve TEM analizleri beşinci kere katalizörün çalıştırılmasında bile PdNiAg alaşımli nanoküpler formik asitin katalitik dehidrojenlenmesinde topaklanma ve sızmaya karşı olağan üstü bir kararlılık göstermiştir.
- (c) Katalizör [PdNiAg], substrat [FA] ve tetikleyici (promoter, [SF]) derişimine bağlı olarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar, formik asitin dehidrojenlenmesi tepkimesinin katalizör derişimine göre birinci dereceden, tetikleyici (promoter) derişimine göre ise ½'nci dereceden ilerlediğini göstermektedir. Substrat derişimine bağlılık ise farklı bir durum göstermektedir: 0.140 M'in altındaki

derişimlerde tepkime substrat derişiminden bağımsız ilerlerken daha yüksek derişimlerde ise 1/2'nci dereceden ilerlemektedir.

- (d) Formik asitin $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizli dehidrojenlenmesinde farklı sıcaklıklarda bu katalitik tepkime için aktivasyon parametreleri (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) de değerlendirmek için araştırıldı. Heterojen katalizörler arasında PdNiAg/C katalizörünün aynı tepkimedede en düşük aktivasyon enerjisini ($E_a = 20.5 \text{ kJ/mol}$) sağladığını test ettik. Eyring denkleminde hesaplanan aktivasyon entalpi ($\Delta H^\ddagger = 17.8 \text{ kJ/mol}$) ve aktivasyon entropi ($\Delta S^\ddagger = -190 \text{ J/mol.K}$) değerleri $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizli formik asitin katalitik bozunması tepkimesi için birleşmeli mekanizma olduğunu göstermektedir.
- (e) Yakıt hücresi uygulamaları için CO içermeyen hidrojen üretim sistemi olarak formik asitin pratik uygulamalarında basit ama etkili katalizör olan $\text{Pd}_{0.58}\text{Ni}_{0.18}\text{Ag}_{0.24}/\text{C}$ katalizörünün güçlü bir şekilde teşvik edeceğine inanmaktayız.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2003. *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*. Report of the basic energy sciences workshop on hydrogen production, storage and use. Office of Science, U. S. Department of Energy, www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf.
- Anonim, 2005. *Annual Energy Outlook 2005 with Projections to 2025*. Energy information administration, [www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2005\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2005).pdf).
- Boddien, A., Gürtner, F., Federsel, C., Sponholz, P., Mellmann, D., Jackstell, R., Junge, H., Beller, M., 2011. CO₂-“Neutral” hydrogen storage based on bicarbonates and formates. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**: 6411–6414.
- Bulushev, D. A., Jia, L., Beloshapkin, S., Ross, J. R. H. 2012. Improved hydrogen production from formic acid on a Pd/C catalyst doped by potassium. *Chemical Communications*, **48**: 4184-4186
- Cheng, H. M., Yang, Q. H., Liu, C., 2001. Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, **39**: 1447-1454.
- Durap, F., Zahmakiran, M., Ozkar, S., 2009. Water soluble laurate-stabilized ruthenium(0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrosolysis of ammonia-borane: High activity and long lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 7223-7230.
- Enthaler, S., Langermann, J. V., Schmidt T., 2010. Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogenstorage? *Energy Environ. Sci.*, **3**: 1207-1217.
- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., 2008. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, **108**: 845-910.
- Fukuzumi, S., Kobayashi, T., Suenobu, T., 2008. Efficient catalytic decomposition of formic acid for the selective generation of H₂ and H/D exchange with a water-soluble rhodium complex in aqueous solution. *ChemSusChem.*, **1**: 827 – 834.
- Gao, Y., Kuncheria, J. K., Jenkins, H. A., Puddephatt, R. J., Yap G. P. A, 2000. The interconversion of formic acid and hydrogen/carbon dioxide using a binuclear ruthenium complex catalyst. *Journal of The Chemical Society - Dalton Transactions*, 3212 – 3217.

- Grasemann M., Laurency, G., 2012. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy & Environmental Science*, **5**: 8171-8181.
- Gu, X., Lu, Z. H., Jiang H. L., Akita, T., Xu, Q., 2011. Synergistic catalysis of metal-organic framework-immobilized Au-Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, **133**; 11822-11825.
- Haile, S. M., 2003. Fuel cell materials and components. *Acta Materialia*, **51**: 5981–6000.
- Huang, Y., Zhou, X., Yin, M., Liu, C., Xing, W., 2010. Novel PdAu@Au/C core-shell catalyst: Superior activity and selectivity in formic acid decomposition for hydrogen generation. *Chemistry of Materials*, **22**: 5122-5128.
- Kalimuthu, R., Babu, R. S., Venkataraman, D., Bilal, M., Gurunathan, S., 2008. Biosynthesis of silver nanocrystals by *Bacillus licheniformis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **65**: 150-153.
- Jiang, K., Xu, K., Zou, S., Cai, W. B., 2014. B-doped Pd catalyst: Boosting room-temperature hydrogen production from formic acid-formate solutions. *Journal of the American Chemical Society*, **136**: 4861-4864.
- Karl, V. K., Simader, G. R., 1995. Environmental impact of fuel cell technology. *Chemical Reviews*, **95**: 191-207.
- King, R. B., Bhattacharyya, N. K., 1995. Catalytic reactions of formate 4. A nitrite-promoted rhodium(III) catalyst for hydrogen generation from formic acid in aqueous-solution. *Inorganica Chimica Acta*, **237**: 65-69.
- Laine R. M., Rinker R. G., Ford P. C., 1977. Homogeneous catalysis by ruthenium carbonyl in alkaline solution: the water gas shift reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **99**: 252-253.
- Lim, S. H., Luo, J., Zhong, Z., Ji, W., Lin, J., 2005. Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes. *Inorganic Chemistry*, **44**: 4124-4126.
- Liu, H.L., Yoon, S., Cooper, S. L., Cao, G., Crow, J. E., 1999. Raman-scattering study of the charge and spin dynamics of the layered ruthenium oxide Ca₃Ru₂O₇. *Physical Review B*, **60**: R6980-R6983.

- Martis, M., Mori, K., Fujiwara, K., Ahn, W. S., Yamashita, H., 2013. Amine-functionalized MIL-125 with imbedded palladium nanoparticles as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at ambient temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**: 22805-22810.
- Metin, Ö., Mazumder, V., Ozkar, S., Sun, S., 2010. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of the American Chemical Society*, **132**: 1468-1469.
- Metin, Ö., Sun, X., Sun, S., 2013. Monodisperse gold–palladium alloy nanoparticles and their composition-controlled catalysis in formic acid dehydrogenation under mild conditions. *Nanoscale*, **5**: 910-912.
- Mori, K., Dojo, M., Yamashita, H., 2013. Pd and Pd–Ag nanoparticles within a macroreticular basic resin: An efficient catalyst for hydrogen production from formic acid decomposition. *ACS Catalysis*, **3**: 1114-1119.
- Muradova, T., Veziroğlu, N., 2005. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**: 225-237.
- Park, K. W., Choi, J. H., Kwon, B. K., Lee, S. A., Sung, Y. E., Ha, H. Y., Hong, S. A., Kim, H., Wieckowski, A., 2002. Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106**: 1869-1877.
- Prieto, P., Nistor, V., Nouneh, K., Oyama, M., Lefdil, M. A., Diaz, R., 2012. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver–nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Applied Surface Science*, **258**: 8807-8813.
- Qi, L., Gao, Y., Ma, J., 1999. Synthesis of ribbons of silver nanoparticles in lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**: 285-294.
- Qin, Y. L., Wang, J., Meng, F. Z., Wang, L. M., Zhang, X. B., 2013. Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature. *Chemical Communications*, **49**: 1028-1030.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2003. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, **300**: 1127-1129.

- Strauss, S. H., Whitmire, K. H., Shriver, D. F., 1979. Rhodium(I) catalyzed decomposition of formic acid. *Journal of Organometallic Chemistry*, **174**: C59-C62.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W. A., Yu, K. M. K., Bagot, P. A. J., Marquis, E. A., Smith, G. D. W., Tsang, S. C. E., 2011. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology*, **6**: 302-307.
- Ting, S. W., Cheng, S., Tsang, K. Y., van der Laak, N., Chan, K. Y., 2009. Low activation energy dehydrogenation of aqueous formic acid on platinum-ruthenium-bismuth oxide at near ambient temperature and pressure. *Chemical Communications*, 7333-7335.
- Turner, J. A., 1999. A realizable renewable energy future. *Science*, **285**: 687-689.
- Umegaki, T., Yan J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Boron - and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. **34**: 2303-2311.
- Wang, Z. L., Yan, J. M., Ping, Y., Wang, H. L., Zheng, W. T., Jiang, Q., 2013. An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**: 4406-4409.
- Wang, Z. L., Yan, J. M., Wang, H. L., Ping, Y., Jiang, Y., 2012. Pd/C synthesized with citric acid: An efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Scientific Reports*, **2**: 598-604.
- Weitkamp, J., Fritz, M., Ernst, S., 1995. Zeolites as media for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**: 967-970.
- White, R. J., Luque, R., Budarin, V. L., Clark, J. H., Macquarrie, D. J., 2009. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, **38**: 481-494.
- Williams, R., Crandall, R. S., Bloom, A., 1978. Use of carbon dioxide in energy storage. *Applied Physics Letters*, **33**: 381-383.
- Wu, S. H., Chen, D. H., 2003. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*, **259**: 282-286.

- Yadav, M., Singh, A. K., Tsumori, N., Xu, Q., 2012a. Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 19146-19150.
- Yadav, M., Akita, T., Tsumori, N., Xu, Q., 2012b. Strong metal–molecular support interaction (SMMSI): Amine-functionalized gold nanoparticles encapsulated in silica nanospheres highly active for catalytic decomposition of formic acid. *Journal of Materials Chemistry*, **22**: 12582-12586.
- Yanxiu, G., 2014. *Use of Formic Acid/Formates as Hydrogen Source for Reactions* (Ph. D. Thesis unpublished). National University of Singapore.
- Yoshida, T., Ueda, Y., Otsuka, S., 1978. Activation of water molecule. 1. Intermediates bearing on the water gas shift reaction catalyzed by platinum(0) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, **100**: 3941-3942.
- Zahmakiran, M., Ozkar, S., 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, **3**: 3462-3481.
- Zahmakiran, M., Ozkar, S., 2006. Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **258**: 95-103.
- Zhang, S., Metin, Ö., Su, D., Sun, S., 2013. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles and their superior catalysis for the dehydrogenation of formic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**: 3681–3684.
- Zhang, Y., 2013. Discovery and Determination of Ascorbic Acid, Chap. 1. *Ascorbic Acid in Plants Biosynthesis, Regulation and Enhancement* (ISBN: 978-1-4614-4126-7, DOI 10.1007/978-1-4614-4127-4) Springer, New York. 1-6.
- Zhou, X., Huang, Y., Xing, W., Liu, C., Liao, J., Lu, T., 2008. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C. *Chemical Communications*, 3540–3542.
- Zhu, Q. L., Tsumori, N., Xu, Q., 2014. Sodium hydroxide-assisted growth of uniform Pd nanoparticles on nanoporous carbon MSC-30 for efficient and complete dehydrogenation of formic acid under ambient conditions. *Chemical Science*, **5**: 195-199.
- Zuttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**: 24–33.

ÖZ GEÇMİŞ

Mehmet Yurderi, 17 Nisan 1990'da Batman'da doğdu. Lisans eğitimini Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde tamamladı. 2013 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Anorganik Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı üniversite ve aynı bilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir. Uluslararası Atıf Endeksleri kapsamında basılmış 12 adet makalesi bulunmaktadır. Ulusal/uluslararası konferanslarda ise sunulmuş 19 adet bildirisi vardır. Yüzüncü Yıl üniversitesi BAP Koordinasyonu Birimince desteklenen görev aldığı proje sayısı 3'tür. Ayrıca TÜBİTAK 114Z663 No'lu projede bursiyer olarak görev almaktadır.

YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 27/09/2016

Tez Başlığı / Konusu:

Karbon Destekli Metal Nanokümlerinin Sentezi, Tanımlanması ve Formik Asitin (HCOOH) Dehidrojenlenme Tepkimesindeki Katalitik Performanslarının İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 42 sayfalık kısmına ilişkin, 05/09/2016 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından unpkag.com intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 0 (sıfır) dır.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

04.10.2016
Tarih: 04.10.2016
Mehmet Zahmakıran

Adı Soyadı: Mehmet YURDERİ

Öğrenci No: 139102024

Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı:

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. GENSOY
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)