



T.C.  
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

FORMİK ASİT DEHİDROJENASYONU İÇİN AMİNLE  
MODİFİYE EDİLMİŞ Ni/Al TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT  
ÜZERİNDE DESTEKLENEN PALADYUM  
NANOKATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurcan KIZILBULUT

DANIŞMAN  
Prof. Dr. Talat BARAN

AKSARAY, 2024

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 222305401 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi Nurcan KIZILBULUT tarafından hazırlanan “**FORMİK ASİTDEHİDROJENASYONU İÇİN AMİNLE MODİFİYE EDİLMİŞ Ni/Al TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT ÜZERİNDE DESTEKLENEN PALADYUM NANOKATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman: Prof. Dr. Talat BARAN**

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

**Üye: Prof. Dr. Didem BALUN KAYAN**

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

**Üye: Doç. Dr. İdris SARGIN**

Selçuk Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 21/08/2024

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

**Nurcan KIZILBULUT**

## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitimimde kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana destek olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Talat BARAN'a aynı zamanda laboratuvar çalışmalarında bana gösterdikleri nezaket ve yardımları için Doç. Dr. Nuray BARAN, Melike ÇALIŐKAN, Dr. Anıl YAKAR ve Dr. Melek HINIS'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nurcan KIZILBULUT

AKSARAY, 2024



## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enerji.....	1
1.2 Hidrojen.....	4
1.3 Hidrojen Enerjisi.....	5
1.4 Hidrojen Üretimi.....	6
1.5 Hidrojen Depolama.....	9
1.6 Formik Asit.....	10
1.6.1 Genel özellikleri.....	10
1.6.2 Hidrojen taşıyıcı olarak formik asit.....	11
1.6.3 Formik asitten hidrojen eldesi.....	12
1.7 FA'nın Dehidrojenasyonundaki Formatların Yapısı ve Metal Yüzeylerin Adsorpsiyon Özellikleri.....	13
1.8 Aktif Sahalarda CO Zehirlenmesi.....	15
1.9 Katalizörler.....	16
1.9.1 Homojen katalizörler.....	19
1.9.2 Heterojen katalizörler.....	19
1.9.3 Tabakalı çift hidroksitler.....	20
<b>2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....</b>	<b>22</b>
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>27</b>
3.1 Kullanılan Malzemeler.....	27
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	27
3.2.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS).....	27
3.2.2 TEM geçirimli elektron mikroskobu.....	27
3.2.3 (XRD X-ışını kırınımı).....	28
3.2.4 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR).....	28
3.3 Yöntem.....	28
3.3.1 NiAl-tabakalı çift hidroksit (TÇH) sentezi.....	28
3.3.2 NiAl/TÇH-epoksi kompozitin hazırlanması (NiAl/TÇH-GPTMS).....	28
3.3.3 Aminle modifiye edilmiş NiAl/TÇH destek maddesinin hazırlanması (NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> ).....	29
3.3.4 Pd-nanopartiküllerin NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> destek maddesi üzerinde biriktirilmesi (Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> ).....	29

3.3.5 Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> katalizörün katalitik performansının FA dehidrojenasyonunda incelenmesi.....	30
3.3.6 FA dehidrojenasyonu üzerine kullanılan Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> miktarı etkisinin incelenmesi.....	31
3.3.7 FA dehidrojenasyonu üzerine sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	31
3.3.8 FA dehidrojenasyonu üzerine FA/SF konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi.....	32
3.3.9 Kapan deneyi.....	32
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>33</b>
4.1 Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> Nanokatalizörün Karakterizasyon Çalışması.....	33
4.1.1 FT-IR analizleri.....	33
4.1.2 FE-SEM ve EDS analizleri.....	34
4.1.3 XRD analizleri.....	38
4.1.4 TEM analizleri.....	38
4.2 Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> Nanokatalizörün Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	40
4.3 Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.....	45
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>50</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>59</b>

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

# FORMİK ASİT DEHİDROJENASYONU İÇİN AMİNLE MODİFİYE EDİLMİŞ NiAl TABAKALI ÇİFT HİDROKSİT ÜZERİNDE DESTEKLENEN PALADYUM NANOKATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nurcan KIZILBULUT

Aksaray Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Talat BARAN

### ÖZET

Enerji, modern yaşamın vazgeçilmez bir unsuru olup, büyük ölçüde fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Ancak fosil yakıtların sınırlı olması ve kullanımının çevre ile insan sağlığına yönelik ciddi tehditler oluşturması, sürdürülebilir enerji çözümlerine olan ihtiyacı artırmaktadır. Bu bağlamda en umut verici çözümlerden biri yenilenebilir hidrojen enerjisidir. Ancak, yenilenebilir kaynaklardan ılıman koşullarda hidrojen üretimi ve güvenli depolanması halen büyük zorluklar içermektedir. Oda sıcaklığında sıvı, patlayıcı olmayan, yüksek hidrojen içeriği ve biyokütleden üretilen formik asit (FA), hidrojen depolama için en güvenli ve umut verici malzemelerden biridir. FA'nın dehidrojenasyon yoluyla seçici katalitik ayrışması, saf hidrojen üretimi için en önemli yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bu amaçla, bu tez çalışmasında, aminle modifiye edilmiş NiAl tabakalı çift hidroksit destek maddesi üzerinde paladyum nanopartiküllerin stabilize edilmesiyle yeni bir heterojen katalizör sistemi ilk kez tasarlanmıştır (Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>). Daha sonra Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> 'in yapısı FT-IR, FE-SEM, EDS, XRD, EDS haritalama ve TEM analizleri ile aydınlatılmıştır. TEM görüntüleri, Pd nanopartiküllerin homojen dağıldığını ve ortalama partikül boyutunun 15 nm olduğunu göstermiştir. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> 'in katalitik performansı, FA dehidrojenasyonunda test edilmiş ve oluşan gaz miktarı büret yardımıyla volumetrik olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda 50 mg Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün 50 °C'ta ilk on dakikada en iyi başlangıç devir frekansı (267 h<sup>-1</sup>) değeri ürettiği belirlenmiştir. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> 'nin aktivasyon enerjisi 46.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörü FA dehidrojenasyonunda, 3 kez geri kazanılıp tekrar kullanılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** tabakalı çift hidroksit, hidrojen üretimi, nano-katalizör

**Ağustos, 2024; 59 sayfa**

## M.Sc. THESIS

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALLADIUM NANOCATALYST SUPPORTED ON AMINE-MODIFIED NIAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDE FOR FORMIC ACID DEHYDROGENATION

Nurcan KIZILBULUT

Aksaray University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Talat BARAN

## ABSTRACT

Energy is an indispensable element of modern life and is largely obtained from fossil fuels. However, the limited availability of fossil fuels and their use posing serious threats to the environment and human health have increased the need for sustainable energy solutions. In this context, one of the most promising solutions is renewable hydrogen energy. However, producing hydrogen from renewable sources under mild conditions and storing it safely still presents significant challenges. Formic acid (FA), which is liquid at room temperature, non-explosive, has a high hydrogen content, and can be produced from biomass, is one of the safest and most promising materials for hydrogen storage. The selective catalytic decomposition of FA through dehydrogenation has become one of the most important methods for producing pure hydrogen. For this purpose, in this thesis, a novel heterogeneous catalyst system Pd@NiAl/LDH-NH<sub>2</sub> has been designed for the first time by stabilizing palladium nanoparticles on an amine-modified NiAl layered double hydroxide support. Subsequently, the structure of Pd@NiAl/LDH-NH<sub>2</sub> was illuminated using FT-IR, FE-SEM, EDS, XRD, EDS mapping, and TEM analyses. TEM images revealed that the Pd nanoparticles are uniformly distributed and have an average particle size of 15 nm. The catalytic performance of Pd@NiAl/LDH-NH<sub>2</sub> was tested in the dehydrogenation of FA, and the amount of gas produced was measured volumetrically using burette. Studies have shown that 50 mg Pd@NiAl/LDH-NH<sub>2</sub> nanocatalyst produces the best initial turnover frequency value of (267 h<sup>-1</sup>) in the first ten minutes at 50°C. The activation energy of Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> was calculated as 46.7 kJ/mol. Pd@NiAl/LDH-NH<sub>2</sub> nanocatalyst was recovered and reused 3 times in the dehydrogenation of FA.

**Keywords:** layered double hydroxide, hydrogen production, nano-catalys

**August, 2024; 59 pages**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Sürdürülebilir kalkınma hedefleri (İşler, 2023).....	3
Şekil 1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları (URL-1).....	3
Şekil 1.3. Hidrojen enerjisi kullanım alanları (Zainal vd., 2024).....	5
Şekil 1.4. Kullanılan kaynaklara göre üretilen hidrojenin renkleri (URL-3).....	7
Şekil 1.5. Hidrojen depolamaya genel bir bakış (Yang vd., 2023).....	9
Şekil 1.6. FA'nın molekül yapısı (URL-5).....	10
Şekil 1.7. FA'nın metal nanoparçacık katalizörleri tarafından dehidrojenasyon dönüşümü için genel bir mekanizma (Al-Nayili vd., 2022).....	13
Şekil 1.8. Önerilen formik asit oksidasyon yolları (Luo vd., 2013).....	14
Şekil 1.9. Çeşitli geometrilere sahip bir metal yüzey üzerine adsorpsiyonun olası yolları (Saxena ve Thirupathi., 2015).....	14
Şekil 1.10. Yüzey yapısının FA'nın katalitik ayrışması ile ilişkisi. (a) Düz metal (M) yüzeyinde bidentat köprüleme adsorpsiyonu. (b) Koordineli olarak doymamış M bölgelerine sahip bir yüzey üzerinde tek lineer adsorpsiyon (Gamba vd., 2015).....	15
Şekil 1.11. CO'nun Pd nanoparçacıkları üzerine adsorpsiyon geometrilerinin basit bir gösterimi (Perşembe, 2017).....	16
Şekil 1.12. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz durumlarında aktivasyon enerji değişimi (URL-7).....	17
Şekil 1.13. Genel katalitik dönüşüm şeması (Amin, 2018).....	18
Şekil 1.14. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagel, 1999).....	19
Şekil 1.15. Tabakalı çift hidroksit (Li vd., 2014).....	20
Şekil 2.1. $[Pt_2H_3(PEt_3)_4][HCO_2]$ kompleksinin olası FA dehidrojenasyon dengeleri (Paonessa ve Trogler, 1982).....	22
Şekil 2.2. Katalitik Reaksiyonlar için Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları a) Pd@SiO <sub>2</sub> -GA ile SF, b) Pd@SiO <sub>2</sub> - GA ile FA (Stathi vd., 2016).....	23
Şekil 2.3. Suda Rodyum Katalizli Formik Asit Dehidrojenasyonu (Fink ve Laurennczy, 2019).....	24
Şekil 2.4. Güçlü metal destek etkileşimli Pd/CeO <sub>2</sub> 'nin, formik asit ayrışmasından hidrojen üretimi (Song vd., 2023).....	24
Şekil 2.5. Formik asit ayrışmasında karbon destekli trimetalik PdNiAg nanopartikülleri ( Yurderi vd., 2014).....	25
Şekil 2.6. Pd-Bx/C katalizörünün sentezi ( Zhou vd., 2024).....	25
Şekil 2.7. Aminlenmiş metal-organik çerçeve içine sabitlenmiş PdAu nanokümelere sentezi (Ding vd., 2023).....	26
Şekil 2.8. Formik asidin dehidrojenasyonunda karbon destekli paladyum nanopartikülleri üzerinde boyuta bağlı katalitik aktivite (Li vd., 2017).....	26
Şekil 3.1. Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörün sentez basamakları.....	29
Şekil 3.2. Sentezlenen NiAl/TÇH→Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne ait görseller.....	30
Şekil 3.3. Formik asitinin dehidrojenasyonunda kullanılan sistem.....	31
Şekil 4.1. NiAl/TÇH (a), NiAl/TÇH-GPTMS (b), NiAl/TÇH- NH <sub>2</sub> (c) ve Pd@NiAl/TÇH- NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne (d) ait FT-IR spektrumlarını.....	34
Şekil 4.2. NiAl/TÇH (a-c), NiAl/TÇH-GPTMS (d-f), NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> (g-1) ve Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne (i-k)	

ait FE-SEM görüntüleri.....	35
<b>Şekil 4.3.</b> Pd@NiAl TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne ait EDS analizleri.....	36
<b>Şekil 4.4.</b> Pd@NiAl TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne ait EDS haritalama görüntüleri....	37
<b>Şekil 4.5.</b> NiAl/TÇH (a), NiAl/TÇH-GPTMS (b), NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> (c) ve Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne (d) ait EDS spektrumları.....	38
<b>Şekil 4.6.</b> Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri.....	39
<b>Şekil 4.7.</b> Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> nanokatalizörün ortalama partikül dağılım grafiği...	39
<b>Şekil 4.8.</b> FA'nın Pd@TÇH-NH <sub>2</sub> üzerinden dehidrojenasyonu için olası reaksiyon yolu.....	40
<b>Şekil 4.9.</b> Farklı sıcaklıklara karşı zamanla çıkan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.....	41
<b>Şekil 4.10.</b> Farklı Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> miktarlarına karşı zamanla oluşan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.....	41
<b>Şekil 4.11.</b> Farklı FA konsantrasyonlarında oluşan gaz hacmi ve TOF değerleri.....	42
<b>Şekil 4.12.</b> Farklı SF konsantrasyonlarında oluşan gaz hacmi ve TOF değerleri.....	42
<b>Şekil 4.13.</b> Kapanlı ve kapansız deneylerde elde edilen gaz miktarları.....	43
<b>Şekil 4.14.</b> Pd@NiAl/TÇH-NH <sub>2</sub> tekrar kullanımında zamanla oluşan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.....	46

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Hidrojen ve diğer alternatif yakıtların spesifik enerji değerlerinin karşılaştırılması .....	6
Çizelge 1.4.1 Hidrojen üretim yöntemleri .....	7
Çizelge 4.2.1 Formik asit dehidrojenlenme tepkimesinde daha önce literatürde bildirilen heterojen katalizörlerin aktiviteleri.....	44



## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O</b>	Alüminyum nitrat nona hidrat
<b>E<sub>a</sub></b>	Aktivasyon enerjisi
<b>BMR</b>	Buhar metan reformasyonu
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, EtOH</b>	Etanol
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, EDA</b>	Etilendiamin
<b>EDS</b>	Enerji Dağılım Spektroskopisi
<b>FA, HCOOH</b>	Formik asit
<b>FT-IR</b>	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>GPTMS</b>	(3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrojen gazı
<b>mg</b>	Miligram
<b>mL</b>	Mililitre
<b>NaOH</b>	Sodyum hidroksit
<b>(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),</b>	Nikel nitrat (II) heksahidrat
<b>PdCl<sub>2</sub></b>	Paladyum klorür
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>SF, HCOONa</b>	Sodyum format
<b>TEM</b>	Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>TON</b>	Çevrim sayısı
<b>TOF</b>	Çevrim frekansı
<b>XRD</b>	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Enerji

Enerji, medeniyetlerin gelişmesi teknolojik ve endüstriyel üretimin vazgeçilmez bir parçasıdır (Liu vd., 2023). Enerji, gelişen dünyada ilerlemeyi sağlamanın en önemli bileşenlerinden biri olduğu gibi, ülke kalkınmasının da en temel ön koşullarından biridir (Saha vd., 2023). Bir ülkenin enerji tüketiminin genellikle o ülkenin ekonomik kalkınması üzerinde önemli bir etkisi vardır. Çünkü gelişen ve gelişmekte olan ülkeler, endüstriyel ve sosyo-ekonomik dönüşümleri için enerjiye ihtiyaç duymaktadır (Agyekum, 2023).

Enerji tüketimi yaşam standartları, yaşam tarzları ve nüfusun yanı sıra kentsel ve kırsal alanlar arasındaki dağılımla da bağlantılıdır (Rosan vd., 2016). Bu nedenle Enthaler (2008) gelecek için en önemli zorluğun, yeterli enerji tedarikinin sağlanması olacağını ifade etmiştir. Dünya nüfusundaki sürekli artış ile gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin yaşam standartlarını iyileştirmek için artan enerji ihtiyaçlarından dolayı enerjiye olan talep artmaya devam etmektedir (Veziroğlu ve Şahin, 2008).

Giderek daha fazla geleneksel fosil yakıt (kömür, petrol, doğal gaz gibi) kullanıldıkça iki önemli problem ortaya çıkmıştır: (1) Fosil yakıtlar öngörülenden daha erken bir gelecekte tükeneyeceği (2) Fosil yakıtların yanma ürünlerinin ciddi çevre sorunlarına neden olmasıdır (Veziroğlu ve Şahin, 2008).

Günümüzde birincil enerji tedariki esas olarak, kirletici gazların atmosfere salındığı ve küresel ısınma olarak bilinen bir olguya katkıda bulunan fosil yakıtların yakılmasıyla sağlanır (Fink ve Laurenczy, 2019). Fosil yakıtlar dünyadaki ana enerji kaynakları ve enerji taşıyıcılarıdır. Ancak fosil yakıtların arzı sınırlıdır ve bunların kullanımı çevresel etkilere neden olmaktadır. Kaynaklar giderek azalmaya başladıkça ve çevresel kaygılar arttıkça, dünya giderek daha fazla alternatif enerji kaynaklarına yönelecektir (Rosan vd., 2016).

Geleneksel fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan kirleticiler sera etkisine, ozon tabakasının incelmeye, asit yağmurlarına, birçok hastalıklara ve iklim değişikliğine yol açmaktadır (Perşembe, 2017).

21. yüzyılın en önemli sorunlarından biri iklim değişikliğidir. Bugün politikacılar, üreticiler, tüketiciler ve genel olarak toplumlar tarafından alınan tedbirler, dünyanın gelecekte yaşanabilirliğini etkileyecektir ( Klee, 2020). Öte yandan, enerji talebindeki artışa bağlı olarak, küresel fosil yakıt tüketim oranının önümüzdeki otuz yılda iki katına çıkması beklenmektedir. Bu da kaçınılmaz tükenmenin daha erken olmasına neden olacaktır (Wang vd., 2018). Her ne kadar Kovid-19 salgını 2020 yılında yıllık küresel fosil emisyonlarında ortalama %7 oranında bir azalmaya neden olarak yavaşlama gösterse de, iklim değişikliği üzerinde kalıcı olumlu etkileri olması beklenmiyor (Hjeij vd., 2022). Dolayısıyla sera gazı emisyonları arasındaki karmaşık etkileşim nedeniyle küresel ısınma, biyolojik çeşitlilik kaybı, insan sağlığı ve refahı tehdit altındadır.

Son yıllarda çevrenin korunması uluslararası anlaşmaların yanı sıra ulusal politikalar ve yasama organlarında da giderek artan bir önem kazanmıştır ( Klee, 2020). İklim değişikliğinin görünürdeki etkilerinin ardından dünya, temiz enerji dönüşümleri ve bunun sonucunda karbon nötr bir ekonomiye ve yaşama geçiş arayışındadır (Hjeij vd., 2022). Bu sebeple, Avrupa Yeşil Anlaşması 2019'da, 2030 yılına kadar %55 oranında karbon emisyonu sağlayarak, 2050 yılında karbon nötrlüğüne gelerek, iklim açısından nötr karbon ve kaynak kullanımından bağımsız ekonomiye geçmek amacıyla, fosil yakıttan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş hedeflenmektedir (Sikora, 2021). Ayrıca 2030 Sürdürülebilir Kalkınma Gündemi 2015 yılında Birleşmiş Milletler tarafından kabul edilmiştir (İşler, 2023). Belirlenen temel hedefler Şekil 1.1'de sunulmuştur. Hedef 7; insan ve çevre dostu, maliyeti az, sürdürülebilir, enerjiyi temin etmeyi amaç edinmektedir. Buna göre, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı sürdürülebilir kalkınma hedefleri 7 için çözüm olarak öngörülmektedir.



Şekil 1.1. Sürdürülebilir kalkınma hedefleri (İşler, 2023).

Küresel ısınmayı ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için yenilenebilir enerjinin benimsenmesi en iyi yaklaşımdır. Fosil yakıtların tükenmesi ve sıfır emisyon zorunluluğunun bir sonucu olarak yenilenebilir enerji en ucuz ve en önemli enerji kaynağı haline gelecektir (Osman vd., 2023). Giderek daha çok belirginleşen küresel enerji krizi ve çevre sorunları, yeşil ve sürdürülebilir enerjinin (güneş, rüzgar, gelgit, biyoenerji vb.) verimli kullanımı ile çözülmelidir (Song vd., 2022).



Şekil 1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları (URL-1).

Enerji geçişi, yalnızca sürdürülebilirlik ihtiyacından değil, aynı zamanda yerel hava kirliliği, iklim değişikliği ve ekonomik dönüşümle ilgili acil endişelerden de hareket eden kapsamlı bir değişimdir. Bu evrimin merkezinde mevcut enerji kullanımımıza bağlı karbon ayak izi yer alıyor (Hassan vd., 2024). Dolayısıyla, fosil yakıt kullanımına bağlı endüstriyel, ekonomik ve çevresel olumsuzlukların üstesinden gelmek için alternatif yakıtlara acilen ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan en umut verici çözümlerden biri, hidrojeni birincil enerji taşıyıcısı olarak kullanan endüstriyel sisteme karşılık gelen ‘Hidrojen Ekonomisine’ geçilmesidir (Perşembe, 2017).

## 1.2 Hidrojen

Hidrojen, normal koşullarda ya da oda şartlarında renksiz, kokusuz, ametal, yanıcı iki atomlu bir gazdır. Periyodik cetvelde ilk ve 1g/mol molekül ağırlıklıdır. Hidrojen dünyada gaz halinde bulunmaz. Hidrojen ametallerle kovalent bağ oluşturur bu nedenle, H<sub>2</sub> doğada serbest halde bulunmaz bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği sudur. Hidrojen hidrokarbonlardan ısı yolu ile ayrıştırılabilir. Hidrojen, enerji amacıyla yakıldığında ortaya çıkan tek ürün su olduğundan, potansiyel bir temiz enerji alternatifidir (URL-2). Evrende en çok bulunan element hidrojendir. Maddenin yaklaşık %75'ini oluşturur. Hidrojen diğer kimyasal elementlerle kolayca birleşir ve her zaman su, hidrokarbon veya alkol gibi başka bir maddenin parçası olarak bulunur. Hidrojen ayrıca bitki ve hayvanları içeren doğal biyokütlede de bulunur. Bu nedenle enerji kaynağı olarak değil, enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir (Kalamaras vd., 2013; Baykara, 2018).

Hidrojen evrende bol miktarda bulunur ve en kolay bulunabilen yenilenebilir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojende temel üç işlev vardır. (1) yakıt, (2) enerji taşıyıcısı ve (3) diğer kimyasallar ve farklı yakıtlar (etanol, metanol, amonyak vb.) için hammadde olarak kullanılabilmesidir ( Dinçer vd., 2021). Hidrojen, hem ham madde hem de bir enerji taşıyıcısı olarak, iklim değişikliğinin azaltılmasına yönelik iki santigrat derecelik senaryoyla başa çıkmak için gereken enerji dönüşümünün ana direklerindedir (El-Emam vd., 2018).

Sürdürülebilir ve çevre dostu temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, küresel olarak enerji talebinin artmasıyla birlikte, çevresel etkileri en aza indirgeyerek enerji

üretimini sağlamak için giderek önem kazanmaktadır. Bu nedenle en temiz enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir.

### 1.3 Hidrojen Enerjisi

Hidrojen enerjisi, yakıt hücresi, metalurji, yakıt gazı ve kimya endüstrisi alanlarında geniş uygulama potansiyeline sahip olan düşük karbon emisyonlu enerjinin önemli bir parçası olarak kabul edilmektedir. Hidrojen kullanımı yakıt hücreleri, ulaşım, metalurji, petrokimya, sağlık hizmetleri, uzay yakıtı vb. alanlarda yaygın olarak kullanılacaktır ve hidrojen talebinin yakın gelecekte artması beklenmektedir. Bu nedenle maliyetli az ve verimi yüksek hidrojenin üretim teknolojisinin geliştirilmesi, hidrojen enerjisi alanında önemli rol oynamaktadır. Hidrojen geleceğe yönelik birçok yakıt seçeneğinden biridir ve verimli bir şekilde depolanıp taşınabilmesi ve temiz bir şekilde yanması nedeniyle özellikle caziptir (LeValley vd., 2014; Liu vd., 2023).



Şekil 1.3. Hidrojen enerjisi kullanım alanları (Zainal vd., 2024).

Hidrojenin, önemli bir enerji taşıyıcısı olmasının nedenleri: (a) doğada çok fazla bulunması; (b) iyi bir enerji dönüşümüne sahip olması (c) sıfır emisyon ile sudan üretilmesi (ç) farklı formlarda depolanabilmesi (gaz, sıvı ya da metal hidritlerle); (d) uzak mesafelere transfer edilebilmesi (e) diğer yakıtlardan daha fazla teknik enerji biçimlerine dönüştürülebilmesi (f) petrol ve türevi yakıtlardan daha yüksek ısı değerlerine sahip olması (g) hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklar aracılığıyla üretilmesi ve (ğ) sürdürülebilir enerjiden ya da sudan üretiliyorsa, elde edilmesi, depolanması, transferi ve kullanımı ile çevreye zarar vermemesidir.

**Çizelge 1.1.** Hidrojen ve diğer alternatif yakıtların spesifik enerji değerlerinin karşılaştırılması (Abe vd., 2019).

YAKIT	ÖZGÜL ENERJİ ( kW/kg)
Sıvı hidrojen	33.3
Hidrojen (200 bar basınçta)	33.3
Sıvı doğal gaz	13.9
Doğal gaz (200 bar basınçta)	13.9
Petrol	12.8
Dizel	12.6
Kömür	8.2
Metanol	5.5
Odun	4.2
Elektrik (Li-ion pil )	0.55
NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub>	6.5

Çizelge 1.1 'de görüldüğü gibi hidrojen, bilinen yakıtlar arasında kütleye dayalı en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasından dolayı yaygın olarak geleceğin temiz yakıtı olarak kabul edilmektedir (LeValley vd., 2014). Hidrojen havada yandığında su buharından başka bir şey üretmez. Bu nedenle mümkün olan en temiz, tamamen kirletici olmayan yakıttır. Bu gerçek, bazı insanların, hidrojenin benzin, petrol, doğal gaz, kömür ve nükleer enerjinin yerini alacağı, tamamen hidrojene dayalı bir enerji ekonomisi önermesine yol açtı (Yadav vd., 2018). İklim değişikliği ve enerji geçişindeki zorlukların üstesinden gelmek için çok yönlü ve temiz bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin tedarik zinciri, üretim, depolama ve uygulamalar dahil olmak üzere çeşitli aşamaları kapsar (Noussan vd., 2020).

#### 1.4 Hidrojen Üretimi

Hidrojen, özellikle sürdürülebilir enerji çözümleri bağlamında, geleneksel fosil yakıtlara ümit verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Hidrojen, fosil yakıtlar ile yenilenebilir enerji kaynakları dahil olmak üzere farklı hammaddeler, yollar ve teknolojiler kullanılarak çok çeşitli kaynaklardan üretilebilir. Hidrojen, çeşitli endüstriyel proseslerde çok yönlü ve temel bir bileşendir ve verimli hidrojen üretimine olan talep giderek artmaktadır (El-Emam vd., 2019; Dawood vd., 2020).

IRENA'ya (Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı) göre hidrojen üretim yöntemleri 4 renk ile sınıflandırılmıştır: Gri, mavi, turkuaz ve yeşil. Hidrojenin elde edilme yöntemlerinin farklı renklere ayrılması üretim yöntemi ve kullandığı kaynaklara göre farklılık göstermektedir (URL-3)

Renk	Gri Hidrojen	Mavi Hidrojen	Turkuaz Hidrojen	Yeşil Hidrojen
Üretim Yöntemi	Buhar metan reformu veya gazifikasyon	Karbon yakalama ile buhar metan reformu veya gazifikasyon (%85-95)	Piroliz	Elektroliz
Kaynak	Metan veya kömür	Metan veya kömür	Metan	Yenilenebilir enerji

Şekil 1.4. Kullanılan kaynaklara göre üretilen hidrojenin renkleri (URL-3).

Gaz veya sıvı yakıtlardan hidrojen üretimi için çok çeşitli prosesler mevcuttur. Kullanılan birincil yakıtın doğasına (amonyak, metanol, etanol, gaz veya sıvı hidrokarbonlar, su) ve ilgili kimyasal reaksiyonlara (ayırışma, buharla reformasyon, kısmi oksidasyon, elektroliz, gazlaştırma) göre farklılık göstermektedir (Kothari vd., 2008).

Çizelge 1.2. Hidrojen üretim yöntemleri (URL-4).

Yöntem	Proses	Kaynak	Enerji
Termal	Buharlı dönüşüm	Doğalgaz	Yüksek sıcaklıkta buhar
	Termokimyasal su ayrışımı	Su	Nükleer reaktörlerden elde edilen yüksek sıcaklık
	Gazifikasyon	Kömür, Biyokütle	Yüksek sıcaklık ve basınçta su buharı ve oksijen
	Piroliz	Biyokütle	Orta sıcaklıkta su buharı
Elektro-kimyasal	Elektroliz	Su	Elektrik (Rüzgar, nükleer, güneş)
	Elektroliz	Su	Elektrik (Kömür, doğalgaz)
	Foto-elektro kimyasal	Su	Güneş ışığı
Biyolojik	Fotobiyolojik	Su ve alg bakterisi	Güneş ışığı
	Oksijensiz sindirim	Biyokütle	Yüksek ısı
	Fermantatif mikroorganizmalar	Biyokütle	Yüksek ısı

Hidrojen üretimi için fosil yakıtlara dayalı olanlara, özellikle de ulaşım sektöründe yakıt olarak kullanımına yönelik alternatif teknolojiler geliştirilmektedir. Bu nedenle, biyokütlenin gazlaştırılması veya pirolizi, suyun elektrolitik, fotolitik ve termal parçalanması gibi alternatif yenilenebilir kaynakların ve ilgili üretim yöntemlerinin kullanılması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak yöntemleri sadece ekolojik açıdan düşünmemek gerekir çünkü örneğin, suyun fotolitik parçalanması çevre dostu olmasına rağmen endüstriyel kullanım açısından verimliliği çok düşüktür. Dolayısıyla dikkate alınacak süreçlerin yalnızca çevresel kaygıları değil aynı zamanda en uygun ekonomik durumu da dikkate alması gerektiği açıktır. Şu anda dünya çapında üretilen hidrojenin yaklaşık %96'sı öncelikle fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Buhar metan reformasyonu (BMR), hidrojen üretmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir ve küresel hidrojen üretiminin %48'ini oluşturur. Ancak BMR karbondioksit üretir ve küresel ısınmaya önemli ölçüde katkıda bulunur. Yenilenebilir enerjiyi depolamanın en uygun yollarından biri, depolanabilir, taşınabilir ve erişilebilir olan hidrojen gibi bir taşıyıcı gaz kullanmaktır. Enerji depolama teknolojisi, bir ortamı depolama sürümlerine ve çeşitli kanallarda kaydetmeye dönüştürür. Depolanan enerji daha sonra ihtiyaç duyulduğunda tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilir (Kalamaras vd., 2013; Arsad vd., 2022).

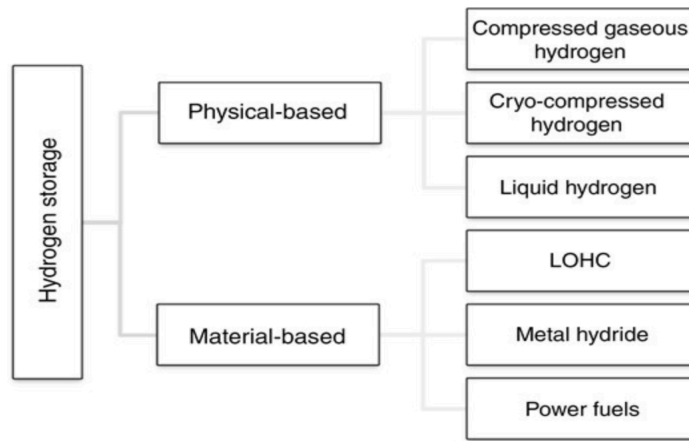
Hidrojeni enerji stratejisine dahil etmenin en önemli faktörlerinden biri, hidrojenin temiz ve güvenilir bir enerji depolama ve taşıma kaynağı sağlayarak enerji sektörünün karbondan arındırılmasına yardımcı olabilmesidir (Zainal vd., 2024). Hidrojen normal sıcaklık ve basınçta düşük yoğunluklu bir gaz olduğu için depolanması zordur ve bu durum, uygulamalardaki en önemli sorunlardan biri olmaya devam etmektedir. Hidrojen enerji sistemlerinin pratik uygulaması, düşük hacimsel depolama yoğunluğu, güvenlik kaygıları ve yüksek maliyetler gibi çeşitli teknik engeller mevcuttur (Révész vd., 2021). Hidrojen, fiziksel olarak sıkıştırılmış, soğuk/kriyo-sıkıştırılmış ve sıvı hidrojen şeklinde depolanır fakat bu depolama güvenlik riski oluşturmaktadır. Kimyasal olarak depolama yöntemleri ise sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), alüminyum hidrit ( $\text{AlH}_3$ ), amonyak boran ( $\text{NH}_3 \text{BH}_3$ ) ve sıvı organik bileşiklerdir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda fiziksel yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için sıvı organik hidrojen taşıyıcıları (SOHT'ler) önerilmektedir. Çok sayıda SOHT arasında, formik asit umut verici bir seçimdir (Zou vd., 2024).

## 1.5 Hidrojen Depolama

Hidrojen renksiz, kokusuz ve havadan hafif olduğundan sızıntıların tespit edilmesi zordur. Güvenli ve verimli hidrojen depolama teknolojilerinin geliştirilmesi önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir. Gaz halindeki hidrojenin yüksek basınçlarda veya kriyojenik sıcaklıklarda depolanması gerekir; bu da güvenlik riskleri oluşturabilir (Zainal vd., 2024). 1940'lardan bu yana da sıvı olarak depolanmasına rağmen, H<sub>2</sub> depolamanın geleneksel mekanik yolları (sıkıştırma ve sıvılaştırma) enerji ve mali açıdan çok pahalıdır. H<sub>2</sub>'yi depolamak için kompakt, emniyetli, güvenilir, ucuz ve enerji açısından verimli bir yöntem ihtiyacı vardı (Durbin ve Malardier-Jugroot, 2013). Genel olarak hidrojen depolama sistemleri iki kategoriye ayrılabilir: fiziksel tabanlı ve malzeme tabanlı depolama.

Fiziksel tabanlı depolama: Sıkıştırılmış, soğuk/kriyo-sıkıştırılmış ve sıvı hidrojeni içerir.

Malzeme tabanlı depolama: Adsorban bazlı (örn., metal organik kafesler(MOF), zeolitler, karbon nanotüpler, vb.), sıvı organik hidrojen taşıyıcı (örn., CH<sub>3</sub>OH, HCOOH), kimyasal hidrit (örn., NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), interstisyel hidrit içerir (örneğin, LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) ve kompleks hidrit (örneğin, NaAlH<sub>4</sub>) (Muthukumar vd., 2023).



**Şekil 1.5.** Hidrojen depolamaya genel bir bakış (Yang vd., 2023).

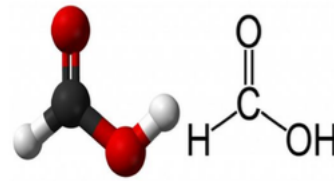
Katı hal hidrojen depolama malzemeleri olarak interstisyel hidritler, metal borohidritler veya metal alüminyum hidritler gibi kompleks metal hidritler, imitler ve amidler üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu bileşiklerin çoğu için, kabul

edilebilir çalışma koşulları altında başarılı tersinir hidrojen depolamasını sınırlayan faktörler, kinetik sorunlar ve dehidrojenasyonun geri döndürülemezliğidir. Katılarda hidrojen depolamak için, metal-organik çerçeveler (MOF'ler) veya karbon malzemeler gibi yüksek yüzey alanlı malzemelerin yüzeyinde hidrojen adsorpsiyonu dikkate alınmıştır. Bununla birlikte, fizisorpsiyon 77 K gibi düşük sıcaklıklarda iyi çalışır, oda sıcaklığında adsorpsiyon ise düşüktür ( Ulucan vd., 2023; Yang vd., 2023). Kompleks hidritleri tamamen dehidrojene etmek için ise çok yüksek sıcaklıklar (NaH için 425°C ve LiH için 680°C) gerekmektedir (Yang vd., 2023). Özellikle, düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip hidrojenin verimli bir şekilde depolanması ve taşınması için hidrojen taşıyıcılarının araştırılması ve geliştirilmesi aktif hale gelmiştir. Bu bağlamda, formik asit (FA, HCOOH) son zamanlarda oldukça ilgi görmektedir (Onişi vd., 2022).

## 1.6 Formik Asit

### 1.6.1 Genel özellikleri

Formik asit (HCOOH,FA) tek karbonlu en basit karboksilik asittir. Yaygın ismi karınca asitidir. Sistematik olarak metanoik asit olarak adlandırılır. Renksiz, keskin kokulu, su ve polar çözücülerle karışabilen, yoğunluğu 1.22 g/cm<sup>3</sup> molekül ağırlığı 46,025g/mol olup dumanlı bir sıvıdır. Aldehit ve karboksilik asit olmak üzere iki fonksiyonel grubun özelliklerini gösterir. Molekül yapısı şekil 1.6 gösterilmiştir.

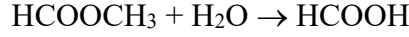
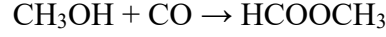


Şekil 1.6. FA'nın molekül yapısı (URL-5).

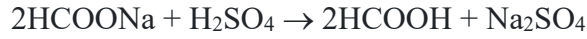
FA endüstride genel olarak koruyucu ve antibakteriel olarak kullanılır. Aynı zamanda bazı gıda maddelerinin raf ömrünü uzatmak için FA tercih edilir. Tekstil, deri ve plastik endüstrisinde kullanım alanı vardır. Ayrıca FA, arıcılık, temizlik ürünleri ve ilaç endüstrisinde de kullanılır (URL-6). Eski zamanlarda karıncalarda bulunan formik asiti elde etmek için damıtma yöntemi kullanılsa da günümüzde çeşitli endüstriyel

uygulamalarla, petrol rafinasyonu ve biyokütle dönüşümlerinden formik asit elde edilmektedir. Bu uygulamalardan bazıları şunlardır:

Metil format hidrolizi; metanolün karbonilasyonu ile metil format elde edilir daha sonra metil format hidrolize edilir.



Bir diğer yolda sodyum formatın sülfürik ya da nitrik asit gibi güçlü asitlerle reaksiyonundan formik asit elde edilmesidir (Hieta vd., 2016).



Formik asit, metanolün karbonilasyonu da dahil olmak üzere birçok yöntemle sentezlenebilir ancak en önemlisi çevreci bir şekilde biyokütleden (glüköz, selüloz, nişasta) yenilenebilir olarak üretilebilmesidir (Yun vd., 2010).



### 1.6.2 Hidrojen taşıyıcı olarak formik asit

Gaz halindeki hidrojen molekülleri, düşük hacimli enerji yoğunluğu (0,003 kWh/L) nedeniyle yeterli enerjinin depolanması ve taşınmasında verimli değildir. Bu nedenle hidrojen gazı taşımak yerine, gerektiğinde H<sub>2</sub> gazı üretecek şekilde ortam koşullarında parçalanabilen, hidrojen içeren kimyasal hidrojen depolama malzemesi kullanmak daha pratiktir. SOHT, yüksek güvenlik seviyeleri ve düşük maliyeti nedeniyle yenilenebilir hidrojenin taşınması ve kullanılabilmesi ve tekrar hidrojenin salınmasında umut verici adaylardır (Singh vd., 2015; Cho vd., 2021). Saf FA'nın, yüksek hacimsel H<sub>2</sub> kapasitesine sahip olması (53 g H<sub>2</sub>/L), onu önemli SOHT'lerden biri yapar. Ayrıca formik asit gibi organik sıvı moleküller, düşük toksisiteleri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle ilgi çekmektedir (Al-Nayili vd., 2022).

FA'nın hidrojen üretimi uygulamalarındaki başlıca üstün yönleri aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- a) Ortam koşulları altında sıvı halde bulunur
- b) Kütlece yüksek hidrojen içeriği (%4,4 (w/w))
- c) Biyolojik olarak parçalanabilir
- d) Biyokütle dönüşümünden, yenilenebilir bir şekilde elde edilebilirliği
- e) Düşük toksisiteli, oldukça kararlıdır ve düşük moleküler ağırlıktadır (46 g/mol).

Diğer bir avantajı ise ucuz ve bol miktarda bulunan karbondioksitin FA üretimi için hammadde olarak kullanılmasıdır. Ayrıca, sulu bir çözeltide karbondioksit ile karşılıklı dönüşüm için gereken serbest enerji -4 kJ/mol'dür. Bu, diğer hidrojen taşıyıcılarınınkinden önemli ölçüde daha küçüktür. Bu nedenle, hidrojenin depolanması ve serbest bırakılmasıyla ilişkili madde dönüşümü için gereken enerji kaybı, FA'nın hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılması durumunda önemli ölçüde azaltılabilir (Onishi vd., 2022).

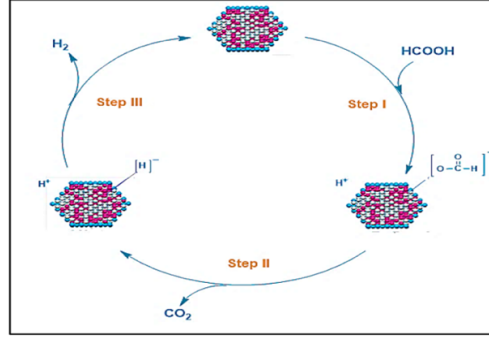
### 1.6.3 Formik asitten hidrojen eldesi

FA'nın bir hidrojen taşıyıcısı olarak düşünülmesi ilk olarak 1960'larda önerilmiştir. Bununla birlikte, birtakım güçlükler hala devam etmektedir (Epinge vd., 2017). FA'nın termal olarak ayrışmasının iki yolu vardır. Bunlar (1) dehidrojenasyon ve (2) dehidrasyon reaksiyonlarıdır.



Bu reaksiyonların her ikisi için de standart Gibbs serbest enerji değerleri negatif olduğundan, FA'nın ayrışması sırasında her iki reaksiyon yolunda rekabet halinde gerçekleşebilir. Fakat yakıt hücreleri için seçici dehidrojenasyon reaksiyonları esastır. Çünkü ortamda oluşacak karbon monoksit gazı yakıt katalizörleri için zehirlenmeye sebep olacaktır (Zell ve Langer, 2018). Bu nedenle FA'nın, oda sıcaklığında dehidrojenasyon yoluyla hidrojen gazı üretimi önemlidir.

Yakıt hücrelerinin çalışması için son derece saf bir hidrojen beslemesi gerekir. Çok küçük miktarlarda bile (>10 ppm) karbon monoksit (CO) değerli metal katalizörlerin aktifliğini azaltır. Bu nedenle, katalizörü zehirleyebilecek ve üretilen hidrojenin saflığını azaltabilecek zararlı miktarlarda CO(g) üretmeden, FA'dan hidrojen üretmek için CO'ya dirençli, yüksek aktiviteli, seçici, ömrü uzun ve yeniden kullanılabilir bir katalizör gereklidir (Perşembe, 2022).

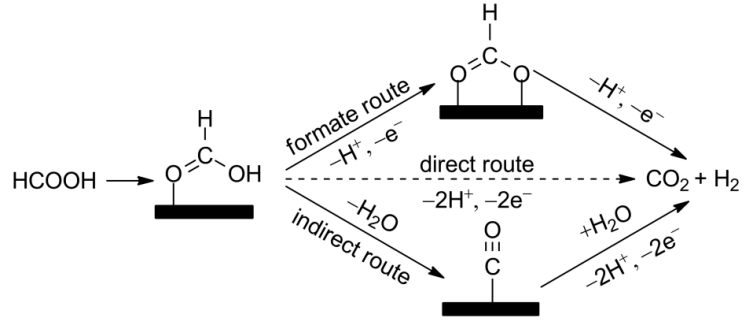


**Şekil 1.7.** FA'nın metal nanoparçacık katalizörleri tarafından dehidrojenasyon dönüşümü için genel bir mekanizma (Al-Nayili vd., 2022).

### 1.7 FA'nın Dehidrojenasyonundaki Formatların Yapısı ve Metal Yüzeylerin Adsorpsiyon Özellikleri

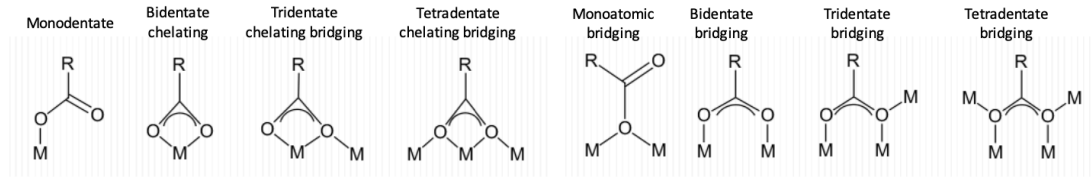
Moleküler formik asit, yüzey kaplamasına bağlı olarak monomerler, dimerler ve polimerler gibi farklı yapılara sahip olabilir ve O-H titreşimleri ile izlenebilir. O-H titreşimleri monomerler arasındaki hidrojen bağı ile ilgilidir ve moleküler FA formunu ortaya çıkarabilir.

Formatlar, FA'daki asidik proton çıkarıldığında ortaya çıkar. Bir metal yüzeyine çoğunlukla monodentat, bidentat şelatlama ve bidentat köprüleme formlarında bağlanır. Bidentat şelatlama, birden fazla FA atomu aynı metal atomuna bağlandığında meydana gelirken, köprüleme, FA'dan birden fazla Lewis asidine aynı anda elektron çiftlerinin verilmesinden kaynaklanır (Perşembe, 2017).



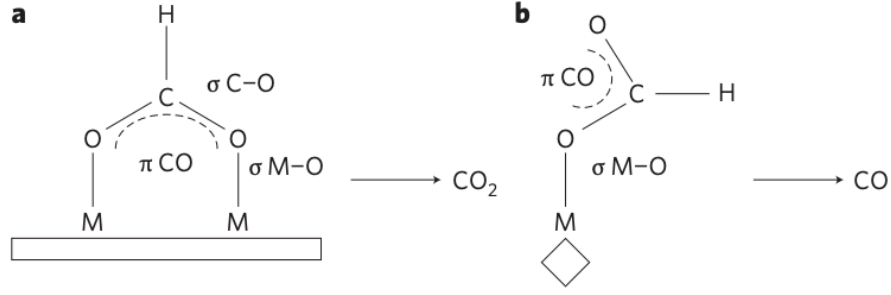
**Şekil 1.8.** Önerilen formik asit oksidasyon yolları (Luo vd., 2013).

Adsorpsiyon için ana itici güç, CO ve format anyonları gibi adsorbat moleküllerini yüzeye bağlayarak minimum yüzey serbest enerjisini elde etmektir. Bir metal-adsorbat çiftinin; mevcut bölgeler, elektronik yapı ve kapsama alanı gibi faktörlere bağlı olarak elde edebileceği birkaç farklı geometrik yapı şekil 1.9 gösterilmiştir.



**Şekil 1.9.** Çeşitli geometrilere sahip bir metal yüzey üzerine adsorpsiyonun olası yolları (Saxena ve Thirupathi., 2015).

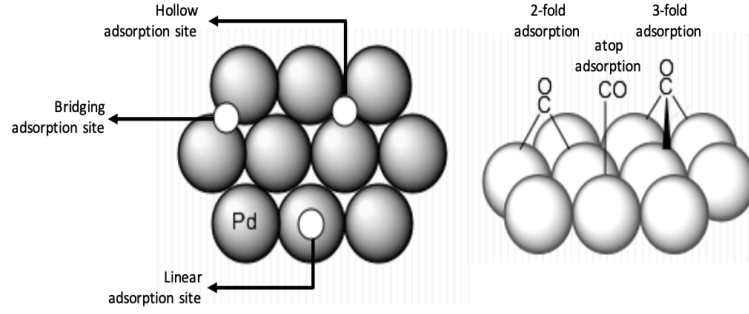
Metal nanopartiküller üzerinde formik asit adsorpsiyonu  $^{13}\text{C}$  NMR ile tanımlanan üç adsorbe formatı verir: Köprüleme (bidentat), lineer (monodentat) ve multiliner (multimonodentat). Köprüleme formatı,  $\text{CO}_2$  oluşumunu desteklerken, küçük parçacıklar üzerindeki yüzey doymamış M (metal) bölgelerindeki (adatömler, köşeler, basamaklar, kıvrımlar) lineer ve multiliner metal format yapıları ise daha güçlü kemisorpsiyon ve CO oluşumu sağlar ve bu da katalizörün zehirlenmesine yol açar (Tedsree vd., 2011).



**Şekil 1.10.** Yüzeysel yapısının FA'nın katalitik ayrışması ile ilişkisi. (a) Düz metal (M) yüzeyinde bidentat köprüleme adsorpsiyonu. (b) Koordineli olarak doymamış M bölgelerine sahip bir yüzey üzerinde tek lineer adsorpsiyon (Gamba vd., 2015).

### 1.8 Aktif Sahalarda CO Zehirlenmesi

FA dehidrojenasyon reaksiyonunun ara basamaklarında üretilen CO, katalizör deaktivasyonunun ana nedenidir. Katalizörü zehirler ve yüzeydeki aktif metallere güçlü bir şekilde bağlanarak aktif metal bölgelerini bloke eder. Geçiş metallerinin reaktivitesinin genel eğilimleri,  $Cu \ll Pt < Au \sim Pd < PdNi \sim PdAu$  sırasını takip eden, ancak spesifik performansın partikül boyutuna, destek kimliğine ve çalışma koşullarına da bağlı olabileceği açıklanmıştır. Son yıllarda, Pd bazlı katalizörler, ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yüksek reaktiviteleri nedeniyle HCOOH dehidrojenasyonu için artan bir ilgi görmüştür. Metal bölgesinin *d*-bant şekli, geçiş metal alaşımlarının yüzey reaktivitesinin eğilimlerini belirlemede önemli bir rol oynar. *D*-band merkezi modeli ile özetlenen yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarına göre geçiş metallerinden bazıları, FA dehidrojenasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri açısından değerlendirilirken, *d*-bandı merkezlerinin konumunun bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. Aralarındaki FA dehidrojenasyon aktivitesindeki sıralama  $Ag < Au < Ru \approx Pt < Rh < Pd$  şeklinde oluşmuştur (Tedsree vd., 2011; Xin vd., 2014; Liu vd., 2018).

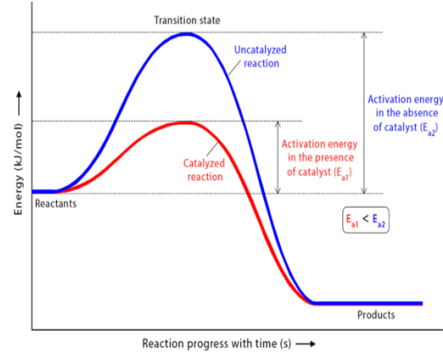


**Şekil 1.11.** CO'nun Pd nanoparçacıkları üzerine adsorpsiyon geometrilerinin basit bir gösterimi (Perşembe, 2017).

Literatürde incelenen metaller arasında, monometalik Pd en yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Böylece, Pd içeren çoklu metalik sistemler kullanılarak, reaktan ve ürün adsorpsiyon özellikleri, komşu Pd partikülleri arasındaki artan mesafe ile birlikte metal yüzeyinin adsorpsiyon enerjisi ayarlanabilir. CO zehirlenmesini engellemek için geçiş metalinin soy metalle birleştirilmesiyle oluşturulan bi/tri-metalik Pd bazlı kompozitler, alaşımlar veya çekirdek-kabuk nanokatalizörler geliştirilmektedir (Mandal vd., 2015). FA dehidrojenasyonu, katalizörlerin türüne, yapısına ve çalışma koşullarına bağlıdır. Desteklenmiş Pd katalizörleri, HCOOH reaksiyonlarında tespit edilebilir düzeyde (<10 ppm) CO vermemiştir, bu da onu ortam sıcaklıklarında HCOOH dehidrojenasyon katalizi için çekici bir katalizör seçeneği haline getirmiştir (Schlüssel ve Kwon 2022; Tedsree vd., 2011).

## 1.9 Katalizörler

Bir kimyasal tepkimenin hızı reaktanların derişimi veya sıcaklıkları arttırılarak arttırılabileceği gibi, tepkime ortamına katalizör ilavesiyle de arttırılabilir. Katalizörler, bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha düşük aktivasyon enerjisine sahip farklı bir mekanizma üzerinden ilerlemesini sağlayarak reaksiyon hızını arttırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısında bir değişiklik olmadan çıkan maddelerdir.



**Şekil 1.12.** Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz durumlarında aktivasyon enerji değişimi (URL-7).

Kataliz, kimyasal bir reaksiyonun hızını katalizör varlığında artırılması sürecidir. Dünyada birçok çeşit katalizör vardır. Katalizörler katı, sıvı veya gaz olabilmektedirler. Metal yüzeylerinde birçok tepkime katalize edilebilir. Biyokimyasal birçok reaksiyonu enzimler katalize eder. Katalizörler reaktanlarla aynı fazda olabileceği gibi farklı bir fazda da bulunabilir. Aynı fazda bulunan katalizörlere homojen katalizör, farklı fazda bulunan katalizörlere ise heterojen katalizör denilmektedir. Endüstride önemli olan pek çok tepkime katı haldeki katalizör yüzeyinde gerçekleşir (Çimen vd., 2011).

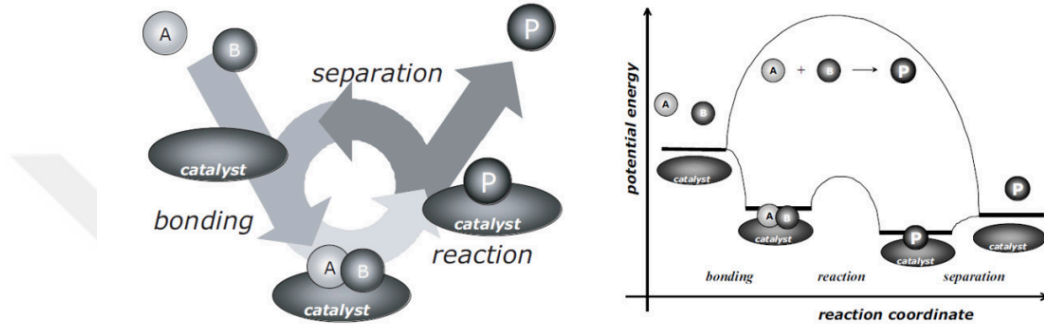
Kataliz, kimyada önemli bir alandır; kimyasal süreçlerin yaklaşık %90'ı, katalizörleri içermektedir. Petrol rafinerilerinde, sentetik kimyasalların üretiminde, polimerizasyon süreçlerinde ve amonyağın sentezlenmesinde katalizörler kullanılmaktadır. Hidrojen yakıt hücrelerinde ve güneş enerjisi dönüşümünde katalizörler, enerjinin depolanması ve kullanılmasına yardımcı olur. İlaç sentezinde, farmasötik endüstride katalitik reaksiyonlar önemli bir rol oynar. Hidrojen üretimi, biyoyakıt üretimi ve fotosentez gibi süreçlerde katalizörler kullanılabilir. Bu nedenle katalizörler modern endüstri ve bilimin önemli bir alanını oluşturur. Katalizörler her reaksiyonu katalizleyemez. Aynı maddelerden yola çıkıldığında, katalizörler, termodinamik olarak yürümesi muhtemel olan iki reaksiyondan sadece birini katalizleyebilirler. İyi bir katalizör yüksek aktiviteli ve uzun ömürlü olmalıdır. Aynı zamanda en önemli özelliği olarak katalizörün seçiciliğidir. Katalizörlerin muhtemel reaksiyonlardan sadece birini katalizlemesi katalizör seçiciliği, bir reaksiyonu hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir.

Katalizörün verimliliğini ifade etmek için genellikle çevrim sayısı (TON) ve çevrim frekansı (TOF) tanımları kullanılır. Çevrim sayısı, bir katalizörün ürün moleküllerine

dönüştürdüğü substrat moleküllerinin toplamıdır, çevrim frekansı ise birim zamandaki çevrim sayısını ifade eder (Van Leeuwen, 2004). Bir katalizörün aktifliğinin derecesi TON ile katalitik etkinliğinin derecesi ise TOF ile ölçülmektedir (Van Leeuwen, 2004).

TON= Oluşan ürünün mol sayısı/ Katalizörün mol sayısı

TOF= TON / Zaman

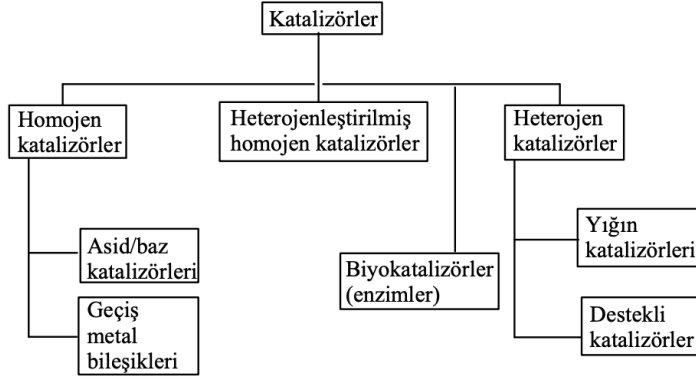


Şekil 1.13. Genel katalitik dönüşüm şeması (Amin, 2018).

Şekil 1.13'de görüldüğü gibi katalizörlü bir reaksiyon aşağıda belirtildiği gibi yürümektedir.

- Girenlerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,
- Katalizör yüzeyine tutunan reaktif moleküllerin arasında reaksiyonun gerçekleşmesi
- Ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması ile reaksiyon tamamlanır.

Katalizörler kullandıkları proseslere göre sınıflandırılmaktadır. Genel olarak şekil 1.14'teki gibi homojen, heterojen ve enzim katalizörleri olmak üzere üç gruba ayrılır.



**Şekil 1.14.** Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagel, 1999).

### 1.9.1 Homojen katalizörler

Homojen katalizörler genellikle iyi tanımlanmış kimyasal bileşikler veya koordinasyon kompleksleridir ve reaktanlarla birlikte reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılmış halde bulunurlar. Homojen katalizör örnekleri mineral asitleri ve geçiş metal bileşiklerini içerir (örneğin, okso sentezinde rodyum karbonil kompleksleri). Homojen katalizörler genellikle çözücü fazında yüksek oranda dağılmış olduklarından, katalizörün ürünlerden ayrılması ve geri kazanılması ilave olarak ek işlemler gerektirir. İlaç veya polimer endüstrisi için ek bir endişe de ürünlerin metal kontaminasyonudur (Zahmakıran ve Özkar, 2011). Homojen katalizörlerin sentezlenme süreçlerinin karışık ve uzun olması, katkı maddelerine ya da ek çözücülere ihtiyaç olması, homojen katalitik FA dehidrojenasyon yaklaşımlarının kritik dezavantajlarından bazılarıdır (Perşembe, 2017).

### 1.9.2 Heterojen katalizörler

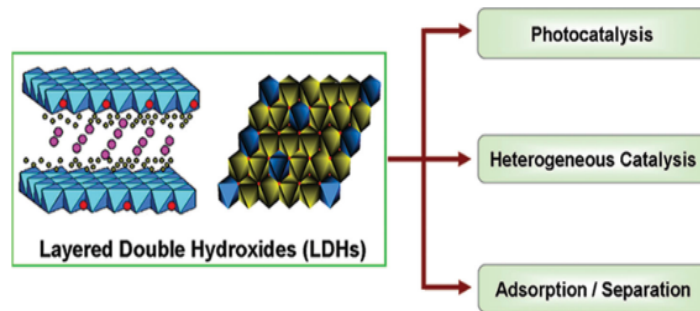
Heterojen kataliz birkaç faz arasında gerçekleşir. Yüzeylerinde katalitik olarak aktif uçları bulunan katı maddelerdir. Heterojen katalizörlere örnek olarak amonyağın azot gazlarına oksidasyonu için kullanılan Pt/Rh ağları (Ostwald prosesi), destekli katalizörler ve petrol fraksiyonlarının parçalanması için amorf veya kristal alüminosilikatlar verilebilir (Hagel, 1999). Heterojen katalizörlerin çoğu destekli katalizörlerdir. Destekli katalizörler metaller gibi katalitik olarak aktif maddelerin, az miktarda destek denen genellikle inert gözenekli katıların yüzeyine uygulandığı heterojen katalizörlerdir. Destek materyalleri gözenekli yapılarıyla katalizörün daha geniş yüzey alana yayılmasını sağlar. Destek malzemeleri titanyum dioksit,

zirkonyum dioksit, silikatlar, zeolitler, aktif karbon ve seramik ürünleri gibi gözenekli katılardır. Destek materyalleri, reaksiyon koşullarında kararlı olmalı, yüzey alanı geniş olmalı, ortalama gözenek boyutlu ve düşük maliyetli olmalıdır.

Nanomalzemeler katalizör desteği olarak kullanılabilen en uygun malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Nano boyutlu malzemelerin keşfinden sonra katalizör sentezi alanında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Yüksek yüzey alanlı malzemelerle desteklenen nanopartiküller, endüstriyel olarak ilgili birçok katalitik reaksiyonda yaygın olarak kullanılır. Katalizde metal nanoparçacıkların kullanılmasının en büyük katkısı heterojen katalize aktivite, seçicilik ve ömür açısından üstün verimlilik kazandırmasıdır (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

### 1.9.3 Tabakalı çift hidroksitler

Hidrotalsit benzeri malzeme olarak bilinen tabakalı çift hidroksitler (TÇH), formülleri  $[M^{+2}_{(1-x)} M^{+3}_x(OH)_2]^{x+n} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$  ile gösterilir ve değiştirilebilir ara katman anyonlarından oluşmaktadır.  $M^{2+}$  ve  $M^{3+}$  iki ve üç yükseltgenme basamağına sahip metalleri,  $A^{n-}$  ise ara katman anyonunu temsil etmektedir. Geniş yüzey alanı, kristal yapısı ve moleküler stabilitesi nedeniyle TÇH, pek çok uygulamalar için umut verici çok fonksiyonlu malzemeler arasında yer almaktadır (Yan vd., 2017; Chen vd., 2020).



Şekil 1.15. Tabakalı çift hidroksit (Li vd., 2014).

TÇH malzemelerinin bileşimi, morfolojisi ve mimarisindeki çok yönlülüğün yanı sıra birleşme, topolojik dönüşüm ve diğer fonksiyonel malzemelerle kendi kendine birleşme sayesinde TÇH'ler, nanomateryallerin tasarımı ve imalatında büyük

potansiyel sergilerler. Fotokatalizde, heterojen katalizde ve adsorpsiyon/ayırma proseslerinde uygulanmaktadırlar (Li vd., 2014). TÇH'ler, katmanlı yapı, değişken bileşimler, ayarlanabilir asitlik ve bazlık ve çeşitli katalizör türlerine dönüşebilme yetenekleri gibi benzersiz karakteristik özelliklerinden dolayı son zamanlarda büyük bir ilgi görmektedir (Kumar vd., 2024).

Formik asitin dehidrojenasyonunda katalizörün yüzey alanını artırarak yüksek oranda dağılmış metal nanoparçacıkların sentezlenmesinde TÇH destek malzemelerinin kullanıldığı pek çok araştırma mevcuttur. Literatürde MgAl-CO<sub>3</sub> TÇHs, CuMAl-TÇHs (M = Mg and Co), MgAl-TÇHs, gibi TÇH destekli katalizörler üzerine çalışmalar bulunmaktadır (Wu vd., 2022; Yang vd., 2021).

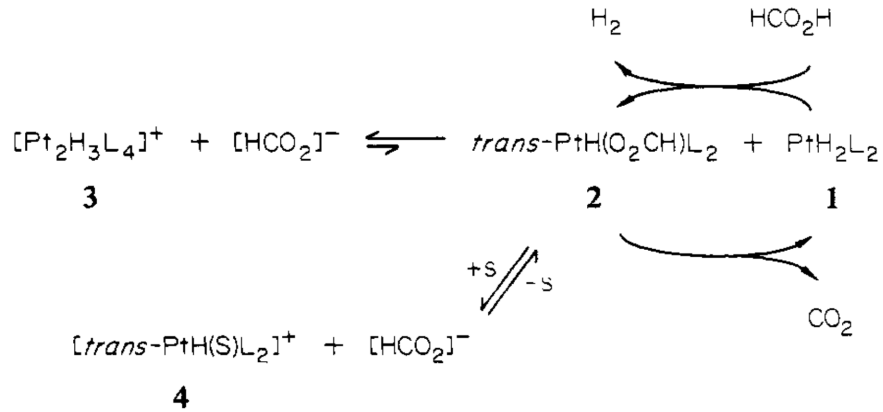


## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Hidrojen, yenilenebilir enerjinin geleceği için düşük karbonlu elektriğin depolanmasını ve kullanılmasını sağlayan temiz bir enerji taşıyıcısıdır. Mevcut teknikler arasında formik asitin, H<sub>2</sub> depolaması için umut verici, etkili bir enerji taşıyıcısı olduğu tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar, seçici FA dehidrojenasyonu için yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip hem soy metal hem de soy metal olmayan geçiş metallerine dayalı çok sayıda katalizörün geliştirilmesine yöneliktir.

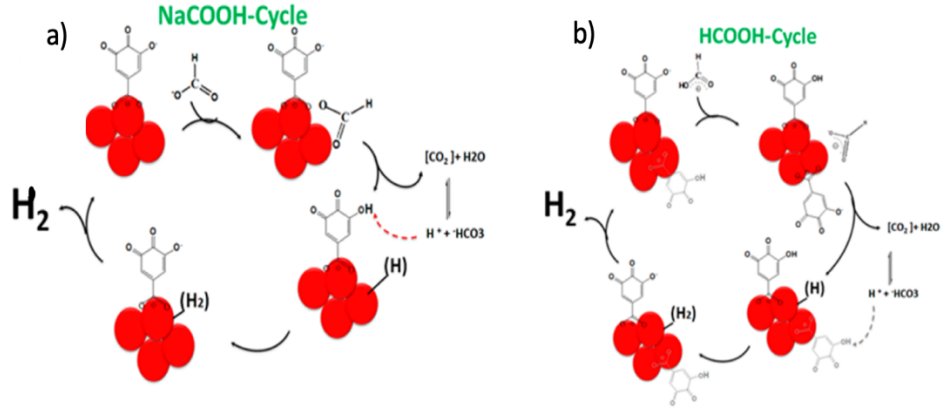
1967’de Coffey, FA dehidrojenasyonu için çeşitli homojen katalizörler kullanarak öncü çalışmalar yapmıştır. Suda çözünür platin, rutenyum ve iridyum fosfin komplekslerini formik asidin dehidrojenasyonunda incelemiş ve en etkili olanın iridyum kompleksi (IrH<sub>2</sub>Cl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) olduğunu bildirmiştir.

Paonessa ve Trogler 1982’de formik asitten hidrojen ve karbon dioksitin geri dönüşümlü oluşumunu katalizleyen [Pt<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][HCO<sub>2</sub>] kompleksinin FA dehidrojenasyonu için aktivasyonunu incelemişlerdir. Reaksiyonda kullanılan sodyum format (HCOONa, SF) ilavesiyle reaksiyonu başlatıldığını rapor etmişlerdir.



**Şekil 2.1.** [Pt<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][HCO<sub>2</sub>] kompleksinin olası FA dehidrojenasyon dengeleri (Paonessa ve Trogler, 1982).

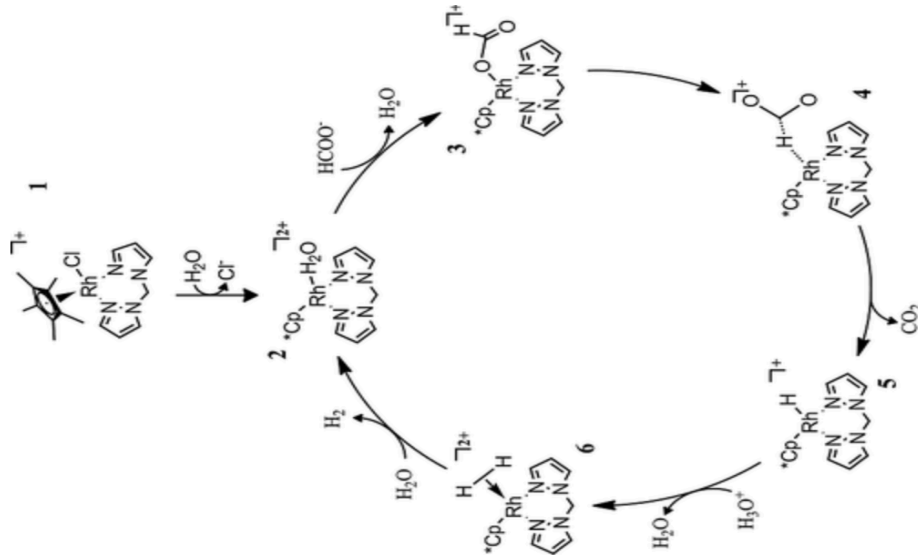
Paonessa ve Trogler, 1982’de, FA’nın dehidrojenasyonu için heterojen katalizörler, birçok durumda katalitik süreci başlatmak için sodyum format (HCOONa), birincil aminler (NH<sub>2</sub>R) ve Lewis asitleri (LiBF<sub>4</sub>) gibi katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır.



**Şekil 2.2.** Katalitik Reaksiyonlar için Önerilen Reaksiyon Mekanizmaları a) Pd@SiO<sub>2</sub>-GA ile SF, b) Pd@SiO<sub>2</sub>-GA ile FA (Stathi vd., 2016).

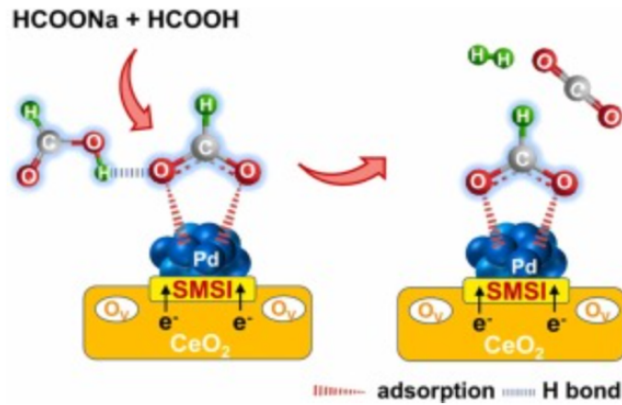
Stathi ve arkadaşlarının 2016'da yaptıkları çalışmada gallik asit ve SiO<sub>2</sub> ile heterojen katalizörler sentezlemişlerdir. FA dehidrojenasyonda test etmişlerdir. FA dehidrojenasyonda SF'ın küçük miktarlarda temel katkı maddesi olarak kullanımının hidrojen üretimini artırıcı etki yaptığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, SF ana substrat olarak kullanıldığında (yüksek konsantrasyonlarda), reaksiyonun, dehidrojenasyon reaksiyonu için zehirli olabilen, katalitik yan ürün olarak bikarbonat anyonları üretebileceğini rapor etmişlerdir.

Fink ve Laurennczy 2019'da yeni bir homojen rodyum katalizörünü [Cp\*Rh(bis(pirazol-1-il)metan)Cl]Cl, sulu çözeltide formik asit dehidrojenasyonuna uygunluğunu değerlendirmek üzere incelemişlerdir. Katalizörün kristal yapısını X-ışını kırınımı yoluyla ve NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize etmişler. Suda yüksek oranda çözünebilen katalizörün, seçici FA dehidrojenasyonu için düşük sıcaklıklarda (55 °C, TOF 15.2 h<sup>-1</sup>) aktif hale geldiğini ve 105 °C'de 1086 saat<sup>-1</sup>'lik bir devir frekansı sergilediğini rapor etmişlerdir. 95 °C'de 460,9 TOF'ta yeniden kullanılabilirliğini dört döngü olarak belirtmişlerdir.



**Şekil 2.3.** Suda Rodyum Katalizli Formik Asit Dehidrojenasyonu (Fink ve Laurennczy, 2019).

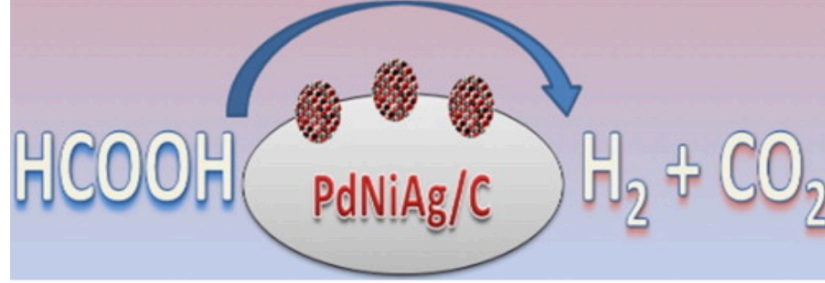
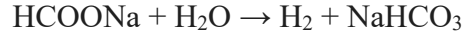
Song ve arkadaşları tarafından 2023 senesinde, güçlü metal-destek etkileşiminin FAD'ın katalitik performansı üzerindeki etkisini araştırmak sıvı faz indirgeme tekniği kullanılarak çeşitli Pd/CeO<sub>2</sub> katalizörleri sentezlemişlerdir. Pd/CeO<sub>2</sub>-tc, Pd/CeO<sub>2</sub>-c'nin 3,41 katı olan 323 K'de 2850 h<sup>-1</sup> başlangıç TOF değeriyle en iyi katalitik performansını gösterdiğini belirtmişlerdir.



**Şekil 2.4.** Güçlü metal destek etkileşimli Pd/CeO<sub>2</sub> 'nin, formik asit ayrışmasından hidrojen üretimi (Song vd., 2023).

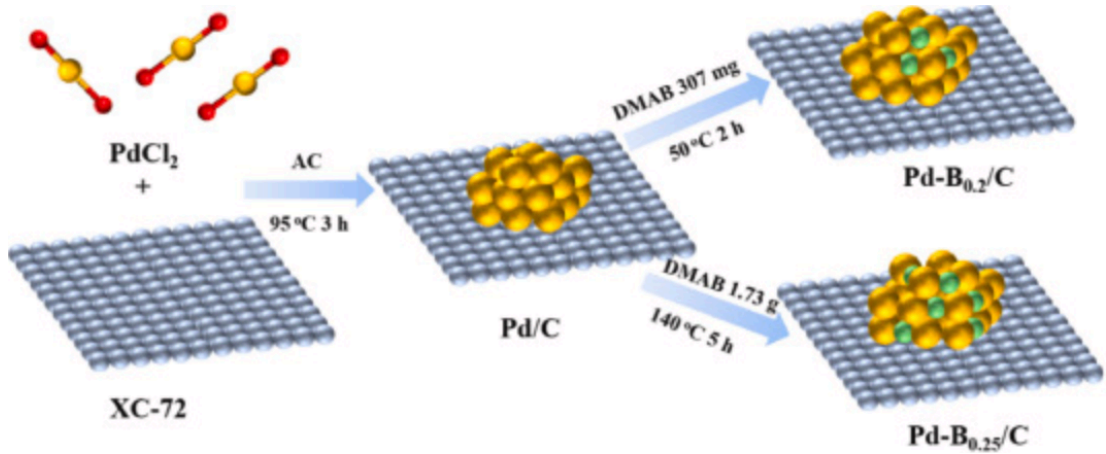
Yurderi ve arkadaşları tarafından 2014'de aktif karbon üzerinde desteklenen trimetalik PdNiAg nanopartikülleri sentezlenmiştir. PdNiAg/C katalizörün yapısı ICP-OES, XRD, XPS, TEM, STEM-EDX ile karakterize etmişler. SF'nin katalitik hidrolizi yoluyla H<sub>2</sub> 'yi serbest bırakabildiği rapor etmişlerdir. PdNiAg/C katalizörü, FA'nın

50 °C'de dehidrojenasyonunda TOF = 85 h<sup>-1</sup> ve seçicilik (~%100) sağladığını, dört defa tekrar kullanımından sonrada aktif olduğunu rapor etmişlerdir.



**Şekil 2.5.** Formik asit ayrışmasında karbon destekli trimetalik PdNiAg nanopartikülleri ( Yurderi vd., 2014).

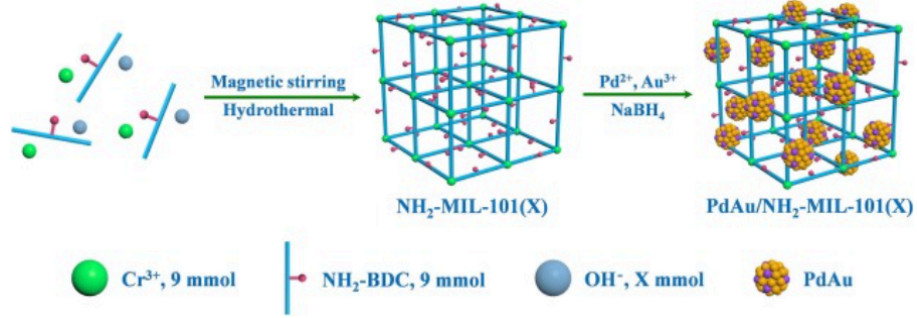
2024 yılında Zhou ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada indirgeme ve solvotermal işlemlerle iki aşamalı bir strateji yoluyla XC-72 karbonu üzerinde çeşitli B katkılarıyla iyi dağılmış Pd nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Katalizörün yapısını (HAADF-STEM), XRD, TEM, ICP-MS ve X-ışını spektroskopisi (EDS) ile aydınlatmışlardır. Optimize edilmiş Pd-B<sub>0.2</sub>/C katalizörde B, FA molekülündeki O-H bağının ayrışmasını teşvik edebileceği ve olası CO adsorpsiyonunu zayıflatmak için Pd bölgelerinin elektron yoğunluğunu azaltabileceği rapor etmişlerdir.



**Şekil 2.6.** Pd-Bx/C katalizörünün sentezi ( Zhou vd., 2024).

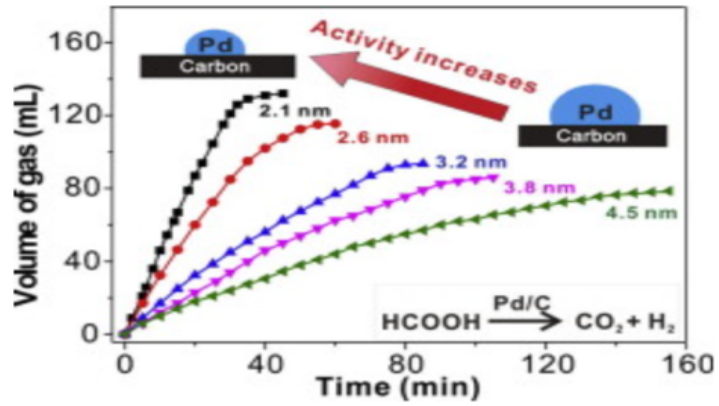
Ding ve arkadaşlarının 2023 senesinde yaptıkları çalışmada amino ile modifiye edilmiş gözenekli bir MOF (NH<sub>2</sub>-MIL-101), ligandını sentezlemişler ve ultra iyi dağılmış PdAu NC'leri hazırlamak ve onları hareketsiz hale getirmek için bu ligandı

kullanmışlardır. Katalizörün yapısını FT-IR, XRD, TEM, XPS ile doğrulamışlardır. 323 K'de 2921,0 h<sup>-1</sup>'lik bir başlangıç TOF'una ulaşan FA dehidrotasyon performansının, Pd ve Au arasındaki güçlü elektronik bağlantıdan ve -NH<sub>2</sub>'nin kolaylaştırıcı etkisinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir.



**Şekil 2.7.** Aminlenmiş metal-organik çerçeve içine sabitlenmiş PdAu nanokümelere sentezi (Ding vd., 2023).

Li ve arkadaşlarının 2017'de yapmış oldukları çalışmada monometalik katalizörün boyut etkisini açıklığa kavuşturmak için 4,5 ± 0,5 ila 2,1 ± 0,3 nm arasında değişen parçacık boyutlarına sahip bir dizi Pd/C katalizörünün sentezlemiştir. 2,1 nm Pd/C katalizörünün, 25 °C'de 835 h<sup>-1</sup> TOF ile FA dehidrojenasyonuna yönelik en yüksek aktiviteyi gösterdiği ve katalitik aktivitenin parçacık boyutunun artmasıyla azaldığını belirtmişlerdir.



**Şekil 2.8.** Formik asidin dehidrojenasyonunda karbon destekli paladyum nanopartikülleri üzerinde boyuta bağlı katalitik aktivite (Li vd., 2017).

### **3. MALZEME VE YÖNTEM**

#### **3.1 Kullanılan Malzemeler**

Alüminyum nitrat nona hidrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ),

Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ),

3-Glisidiloksipropil)trimetoksi silan (GPTMS),

Etilendiamin ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , EDA),

Paladyum klorür ( $\text{PdCl}_2$ ),

Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , EtOH),

Nikel nitrat (II) heksahidrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),

Formik asit (FA,  $\text{HCOOH}$ ),

Sodyum format (SF,  $\text{HCOONa}$ )

Saf su

Toluen

#### **3.2 Kullanılan Cihazlar**

##### **3.2.1 Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi (FE-SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS)**

Tez çalışmasında sentezlenen NiAl/TÇH, NiAl/TÇH-GPTMS, NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ve Pd@NiAl TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün yüzey morfolojileri ve EDS spektrumları QUANTA-FEG 250ESEM/EDAX-Metek marka cihaz kullanılarak araştırılmıştır.

##### **3.2.2 TEM geçirimli elektron mikroskobu**

Dizayn edilen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün parçacık boyutu, şekli ve destek maddesi yüzeyinde dağılımı Zeiss Sigma 300 marka cihaz ile araştırılmıştır.

### 3.2.3 (XRD X-ışını kırınımı)

Sentezlenen NiAl/TÇH ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün XRD spektrumları Rigaku D max 2000 sistem ile kaydedilmiştir.

### 3.2.4 Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FT-IR)

Hazırlanan, NiAl/TÇH, NiAl/TÇH- GPTMS , NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

## 3.3 Yöntem

### 3.3.1 NiAl-tabakalı çift hidroksit (TÇH) sentezi

NiAl/TÇH'lerin sentezi birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiştir (Sahoo vd., 2011; Houssaini vd., 2024). 8,72 g (0,03 mol) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 50 mL saf su içerisinde oda sıcaklığında çözünmesi sağlanmıştır ve A olarak adlandırılmıştır. 3,75 g (0,01 mol) Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O'nda 50 mL saf su içerisinde çözünmesi sağlanmıştır ve B olarak adlandırılmıştır. Daha sonra A ve B çözeltileri 250 mL lik bir balonda içerisinde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından, hazırlanan 6 g (0,15 mol) NaOH 50 mL çözeltisi damla damla balondaki karışıma ilave edildi ve pH'sı 10' a ayarlandı ve geri soğutucu altında 80 °C'de 12 saat karıştırılmıştır. Son olarak, elde edilen NiAl/TÇH'ler filtrasyonla toplanmıştır ve bol su ile yıkanarak 70 °C'de etüvde kurutulmuştur.

### 3.3.2 NiAl/TÇH-epoksi kompozitin hazırlanması (NiAl/TÇH-GPTMS)

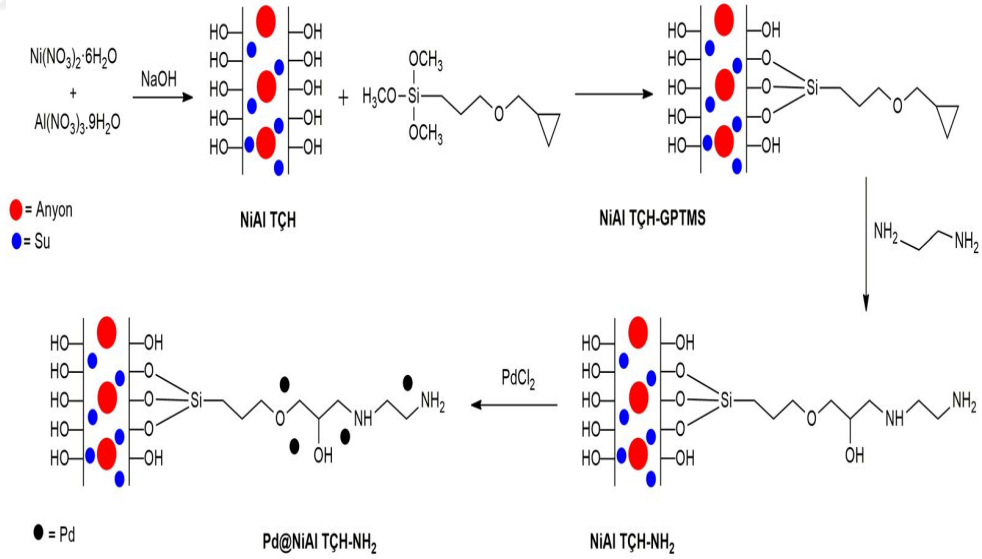
4 g sentezlenen NiAl/TÇH ve 15 mL GPTMS, 45 mL toluen içerisinde aktararak 100 °C'de 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda, NiAl/TÇH-GPTMS filtrasyon ile reaksiyon ortamında toplanmıştır. Daha sonra toluenle yıkanarak bir sonraki basamakta kullanılmak üzere 70 °C'de etüvde kurutulmuştur.

### 3.3.3 Aminle modifiye edilmiş NiAl/TÇH destek maddesinin hazırlanması (NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>)

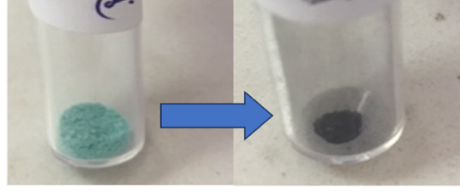
4 g NiAl/TÇH-GPTMS ve 20 mL EDA 60 mL toluen içerisinde aktararak 70 °C'de 24 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda, elde edilen NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> filtrasyon yardımı ile toplanarak toluen ile yıkanmıştır ve 70 °C'de etüvde kurutulmuştur.

### 3.3.4 Pd-nanopartiküllerin NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> destek maddesi üzerinde biriktirilmesi (Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>)

Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün sentezi herhangi bir indirgenme ajanı kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. 0,2 g PdCl<sub>2</sub> ve 1 g NiAl/TÇH/NH<sub>2</sub> 40 mL EtOH çözeltisine aktarılmıştır ve 70 °C'de 4 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi boyunca, karışımın açık kahve renginin, Pd<sup>+2</sup>'nin Pd<sup>0</sup> 'a dönüşümünden kaynaklanan siyah renge dönüştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizör basit filtrasyon ile kolayca toplanmış ve sırası ile etanol ve su ile yıkanarak ve 70 °C'de etüvde kurutulmuştur.



Şekil 3.1. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün sentez basamakları.



**Şekil 3.2.** Sentezlenen  $\text{NiAl/T}\check{\text{C}}\text{H} \rightarrow \text{Pd@NiAl/T}\check{\text{C}}\text{H-NH}_2$  nanokatalizörüne ait görseller

### **3.3.5 $\text{Pd@NiAl/T}\check{\text{C}}\text{H-NH}_2$ katalizörün katalitik performansının FA dehidrojenasyonunda incelenmesi**

$\text{Pd@NiAl/T}\check{\text{C}}\text{H-NH}_2$ 'in katalitik gücü, bir gaz büreti kullanılarak FA dehidrojenasyonundaki aktivitesinin incelenmesi ile test edilmiştir. Reaksiyon sırasında üretilen gaz hacmi, üretilen gazın büretteki su ile yer değiştirmesi ölçülerek hacimsel olarak izlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 3.3'de verilmiştir. Katalitik deneylere geçmeden önce, 100 mg katalizör ve 2 mL saf su reaksiyon kabına aktarılmış ve termal dengeye ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) gelene kadar 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra temiz ve gaz geçirmez bir şırınga yardımı ile 30 mL 1M FA/SF (1:1 FA/SF) karışımı damla damla reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı 700 rpm'de karıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon sırasında oluşan gaz miktarı, büretten takip edilmiş ve açığa çıkan gazın hacmi zamana karşı, gaz çıkışı bitene kadar not edilmiştir. Reaksiyon sonunda,  $\text{Pd@NiAl/T}\check{\text{C}}\text{H-NH}_2$  nanokatalizörü reaksiyon ortamında geri kazanılmış, su ve etanol ile yıkanarak tekrar aktif hale getirilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Formik asitinin dehidrojenasyonunda kullanılan sistem.

### 3.3.6 FA dehidrojenasyonu üzerine kullanılan Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> miktarı etkisinin incelenmesi

Sentezlenen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizörünün farklı miktarlarının (25 mg, 50 mg, 75 mg, 100 mg) FA dehidrojenasyonu üzerine katalitik aktivitesi, bölüm 3.3.5'te anlatıldığı gibi incelenmiştir. Reaksiyonlardan önce, 25 mg katalizör ve 2 mL saf su reaksiyon kabına aktarılmış 50°C'de termal dengeye ulaşana kadar 15 dakika karıştırılmıştır. Ardından, gaz geçirmez bir şırınga ile 30 mL 1M FA/SF (1:1 FA/SF) karışımı damla damla ilave edilerek reaksiyon karışımı 700 rpm'de karıştırılmış ve oluşan gaz miktarı büretten takip edilmiştir. Açığa çıkan gazın hacmi, gaz çıkışı bitene kadar zamana karşı not edilmiştir. Aynı işlem, 50 mg, 75 mg ve 100 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.3.7 FA dehidrojenasyonu üzerine sıcaklık etkisinin incelenmesi

100 mg Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörü ve 2 mL saf su reaksiyon kabına aktarılmış 50 °C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak termal dengeye gelmesi için 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra gaz geçirmez bir şırınga ile 30 mL 1M FA/SF (1:1 FA/SF) damla damla ilave edilerek reaksiyon başlatılmış ve oluşan gaz

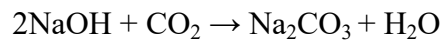
miktarı büretten takip edilmiştir. Aynı işlem, 100 mg Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizör miktarı sabit tutularak, 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C'ler içinde tekrarlanmıştır.

### **3.3.8 FA dehidrojenasyonu üzerine FA/SF konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi**

Sentezlenen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizörün katalitik aktivitesi hem ayrı ayrı FA(1M) ve SF (1M) hem de farklı oranlarda FA/SF (1M/1M), (1M/0,5M), (1M/0,333M), (1M/0,25M), (0,5M/1M), (0,333M/1M), (0,25M/1M) olmak üzere farklı konsantrasyonlarda bölüm 3.3.5'te anlatıldığı gibi, FA'nın dehidrojenasyonunda test edilmiştir. 100 mg katalizör ve 2 mL saf su reaksiyon kabına aktarılmış ve 50 °C' de termal dengeye gelene kadar 15 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra gaz geçirmez bir şırınga ile 30 mL 1M FA/SF (1M/1M) damla damla ilave edilmiş ve karıştırıcının 700 rpm'de çalıştırılması sağlanarak oluşan gaz miktarı büretten takip edilmiştir. Aynı yöntem, 100 mg Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizör miktarı ve sıcaklığın 50 °C 'de sabit tutulması ile tüm FA/SF oranları için ayrı ayrı uygulanmıştır.

### **3.3.9 Kapan deneyi**

Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizli FA dehidrojenasyonunda açığa çıkan gaz karışımındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> molar miktarının tespit etmek için derişik NaOH (10M) kullanılarak kapan deneyi gerçekleştirilmiştir (Wang vd., 2024; Al-Qurahi vd., 2024; Cai vd., 2013). Kısaca, belirlenen optimum reaksiyon şartları altında FA dehidrojenasyonu deney düzeneği reaksiyon kabı ile gaz ölçüm büretinin arasına, içerisinde NaOH çözeltisi olan gaz yıkama şişesi yerleştirilerek deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında, oluşan gazlardan CO<sub>2</sub> kapandan geçerken NaOH ile reaksiyona girer. FA'nın dehidrojenlenmesiyle oluşan gaz miktarı ile tuzak olmayan gaz miktarları karşılaştırılır.

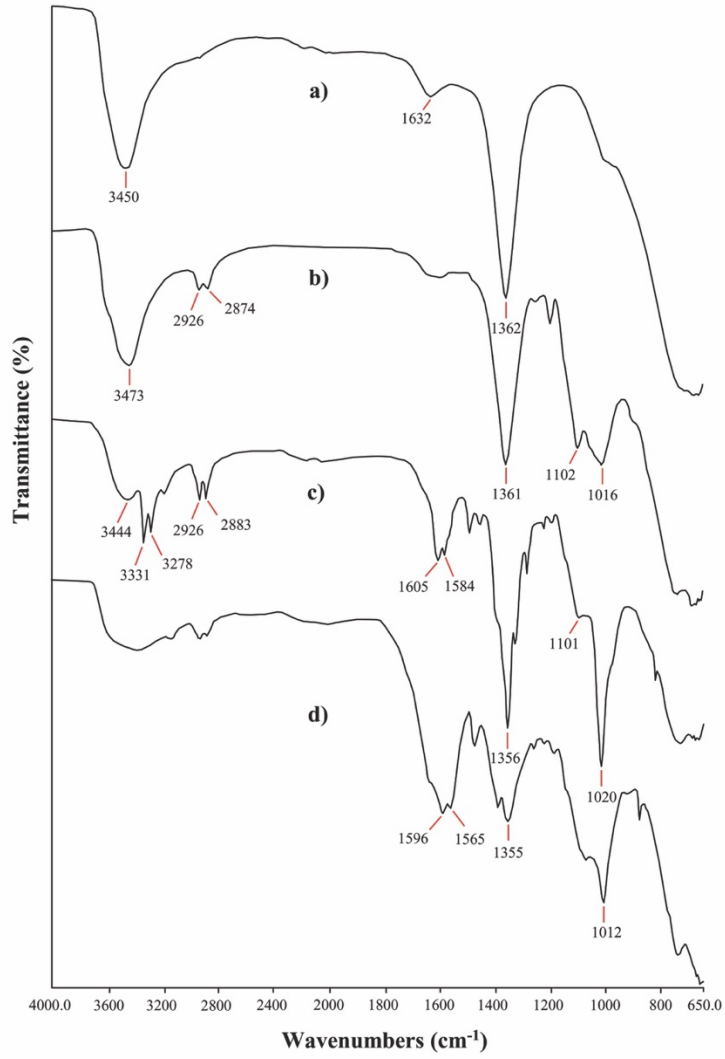


## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> Nanokatalizörün Karakterizasyon Çalışması

#### 4.1.1 FT-IR analizleri

Şekil 4.1’de NiAl/TÇH (a), NiAl/TÇH-GPTMS (b), NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> (c) ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne (d) ait FT-IR spektrumlarını göstermektedir. NiAl/TÇH’in FT-IR spektrum incelendiğinde, 3450 cm<sup>-1</sup> de geniş bir pik gözlenmiş ve tabakalar arası su moleküllerinin O-H gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. 1632 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pik ise tabakalar arası su moleküllerinin bükülme titreşimleri ile açıklana bilinmektedir. Ayrıca, 1362 cm<sup>-1</sup> de gözlenen şiddetli pik, TÇH’lerin ara katmanlarında bulunan NO<sub>3</sub><sup>-1</sup> gruplarının v<sub>3</sub> gerilme titreşimine atfedilmiştir (Noubactep, 2011; Novillo vd., 2014). Sentezlenen NiAl/TÇH’in GPTMS ile reaksiyonundan sonra, 2926 cm<sup>-1</sup>, 2874 cm<sup>-1</sup>, 1102 cm<sup>-1</sup> de olmak üzere yeni pikler ortaya çıkmıştır. 2926 cm<sup>-1</sup> ve 2874 cm<sup>-1</sup> deki pikler -CH gerilme piklerine atfedilirken, 1102 cm<sup>-1</sup>deki pik ise Si-O gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Ayrıca epoksi grubuna ait karakteristik absorpsiyon bantları ise 1016 cm<sup>-1</sup>de gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu yeni pikler, NiAl/TÇH yüzeyinde GPTMS’in tutturulduğunu açıkça ortaya koymaktadır. NiAl/TÇH-GPTMS’in etilen diamin ile modifikasyonunun sonucunda oluşan NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>’in spektrumunda, 3331 cm<sup>-1</sup> ve 3278 cm<sup>-1</sup> de gözlenen iki karakteristik pik, N-H gerilme titreşimlerine, 1605 cm<sup>-1</sup> ve 1584 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bantlar ise N-H bükülme titreşimleri ile açıklanabilmektedir. (Rezayati vd., 2021). Bu piklerin varlığı NiAl/TÇH-GPTMS yüzeyinde serbest -NH<sub>2</sub> gruplarının oluşturulduğunu desteklemektedir. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ‘in spektrumu incelendiğinde ise, desteği olan NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>’ in spektrumu ile büyük oranda benzerlik göstermekle birlikte, bazı piklerin daha düşük dalga sayılarına kaydığı gözlenmiştir. Buda, paladyum iyonların NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>’in ile güçlü etkileşiminden kaynaklanması ile açıklana bilinir.

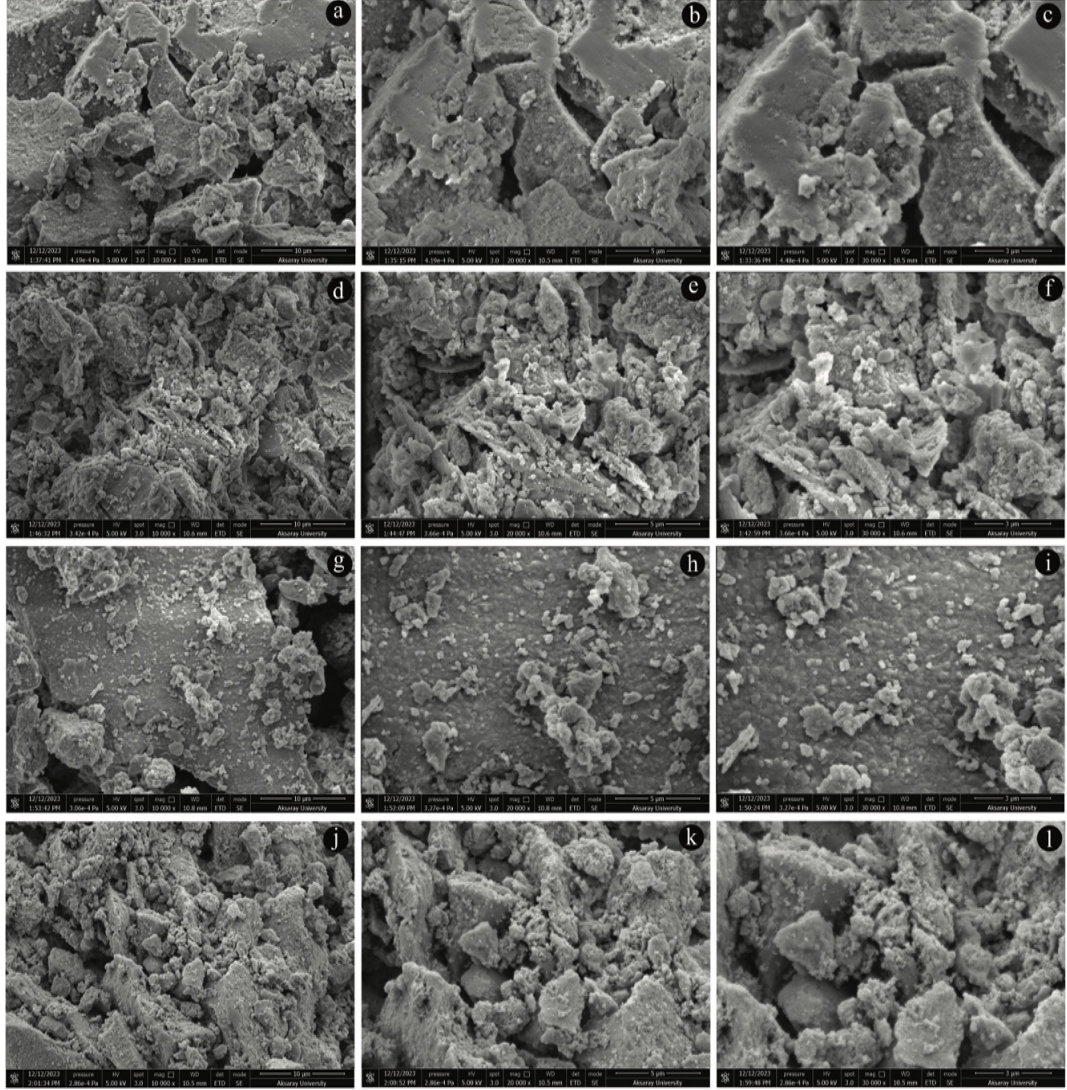


**Şekil 4.1.** NiAl/TÇH (a), NiAl/TÇH-GPTMS (b), NiAl/TÇH- NH<sub>2</sub> (c) ve Pd@NiAl/TÇH- NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne (d) ait FT-IR spektrumlarını.

#### 4.1.2 FE-SEM ve EDS analizleri

Sentezlenen NiAl/TÇH, NiAl/TÇH- GPTMS, NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün yüzey özellikleri FE-SEM analizli kullanılarak araştırılmış ve görüntüler Şekil 4.2.'de verilmiştir. NiAl/TÇH'nin yüzey görüntüleri incelendiğinde, yüzey yapısının neredeyse altıgen benzeri bir morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir. NiAl/TÇH-GPTMS yüzeyin görüntüleri incelendiğinde, altıgen benzeri morfolojilerin neredeyse kaybolduğu ve yüzeyin yığın partiküllerle kaplandığı görülmektedir. NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>'in FE-SEM görüntüleri yüzeyinin nerdeyse düz ve partiküllerle kaplandığını göstermiştir. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün yüzeyinin ise, katalizör destek maddesi olan NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>' e göre tamamen farklılık

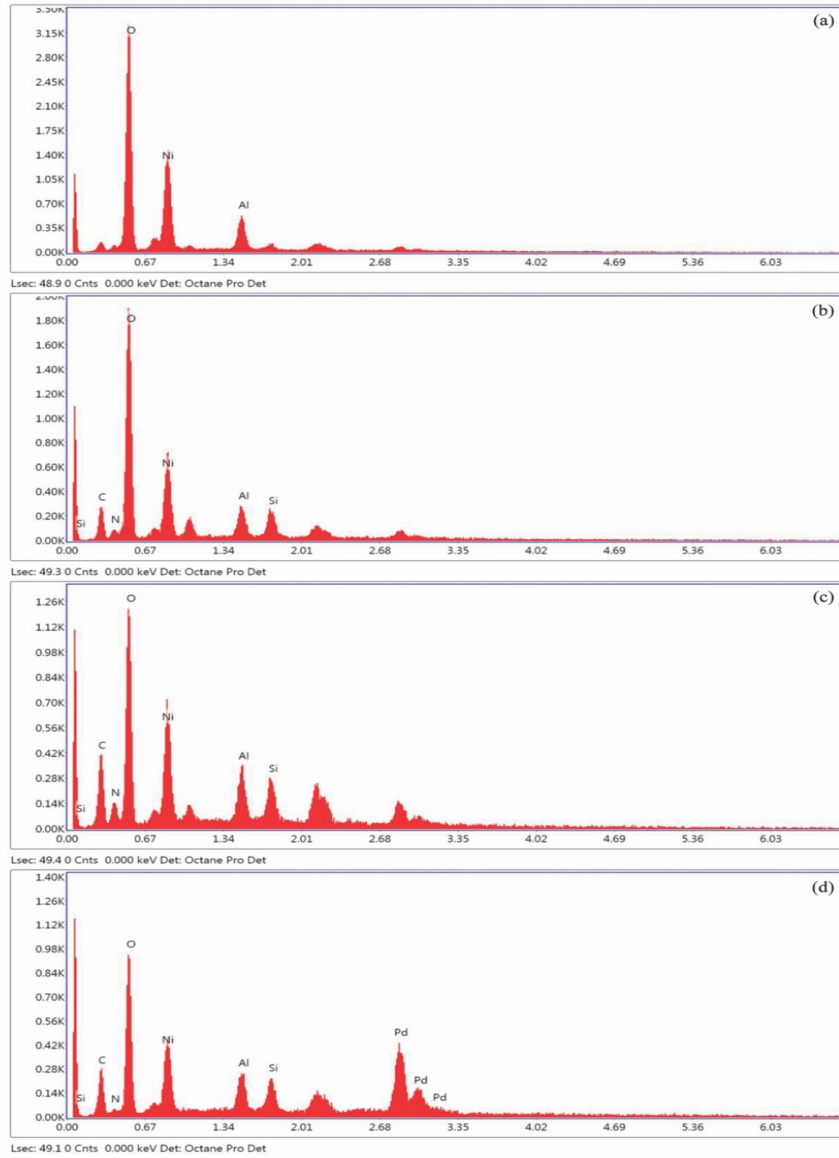
gösterdiği ve yüzeyin homojen bir şekilde küçük partiküllerle kaplandığı görülmüştür. Sentezlenen NiAl/TÇH, NiAl/TÇH- GPTMS, NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> yüzey morfolojilerindeki bu değişiklikler modifikasyonlarının başarıyla gerçekleştiğini doğrulamıştır.



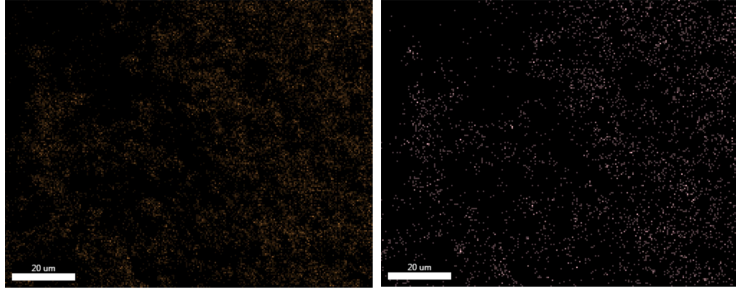
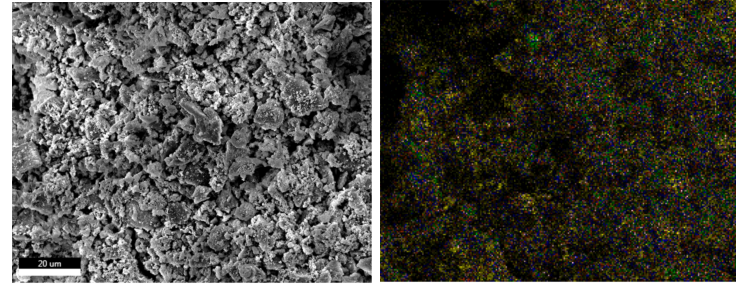
**Şekil 4.2.** NiAl/TÇH (a-c), NiAl/TÇH-GPTMS (d-f), NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> (g-i) ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne (i-k) ait FE-SEM görüntüleri.

Sentezlenen NiAl/TÇH, NiAl/TÇH-GPTMS, NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün element içerikleri EDS analizleri ile incelenmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.3’de verilmiştir. NiAl/TÇH’in EDS spektrumu, ana bileşen olarak Ni, Al ve O’lerden oluştuğunu göstermektedir. NiAl/TÇH’in GPTMS ile modifikasyonunun ardında, NiAl/TÇH-GPTMS spektrumunda, Ni, Al ve O piklerinden başka C, N ve Si piklerinin varlığı, sentezin başarıyla gerçekleştiğini

göstermektedir. NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> spektrumunda ise, NiAl/TÇH-GPTMS'nin spektrumuna göre N miktarındaki artış, NiAl/TÇH'in yüzeyinde serbest-NH<sub>2</sub> gruplarının oluşturulduğunu kanıtlamıştır. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>'in EDS analizli incelendiğinde ise, Ni, Al, O, C, N ve Si piklerinin yanı sıra, paladyum piklerinin varlığı açıkça görülmektedir. Paladyum piklerinin varlığı, NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> yüzeyinde paladyum nanopartiküllerin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir. Ayrıca, Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün EDS haritalama analiz de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Haritalama analizinde de katalizör yüzeyinde Ni, Al, O, C, N, Si ve Pd elementlerinin homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

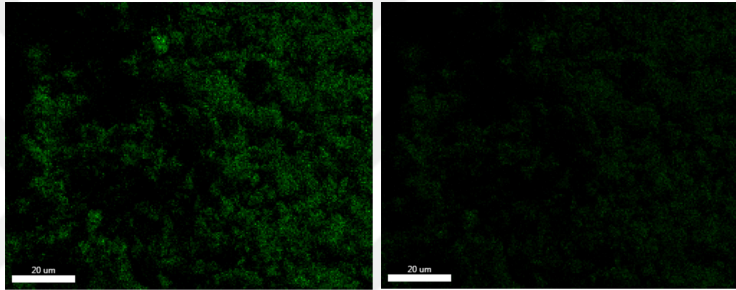


Şekil 4.3. Pd@NiAl TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne ait EDS analizleri.



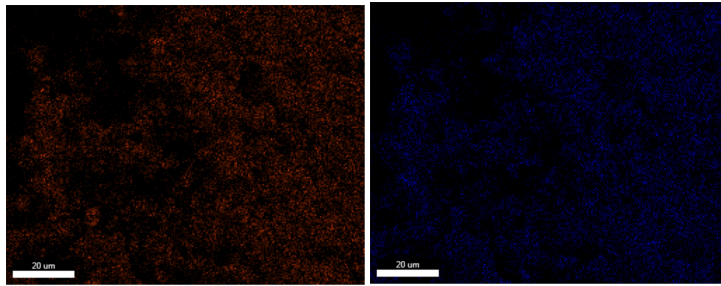
CK\_

NK\_



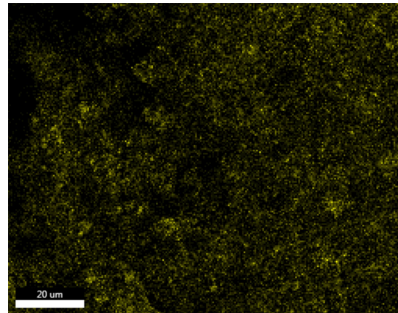
OK\_

NiL\_



AlK\_

SiK\_

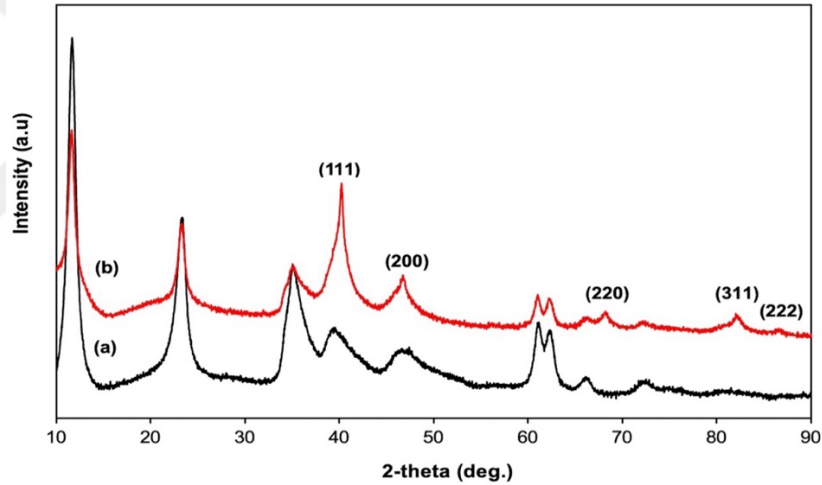


PdL\_

Şekil 4.4. Pd@NiAl TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne ait EDS haritalama görüntüleri.

### 4.1.3 XRD analizleri

Şekil 4.5’de NiAl/TÇH ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne ait XRD diyagramlarını göstermektedir. NiAl/TÇH’ın XRD diyagramı incelendiğinde, 11,69°, 23,40°, 35,22°, 39,61°, 46,67°, 61,22° ve 62,43° de olmak üzere 7 keskin pik gözlenmiştir. Bu pikler, NiAl/TÇH'nin (003), (006), (012), (015), (018), (110) ve (113) düzlemlerine karşılık gelmekte ve sentezinin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir (Li vd., 2017). Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün XRD diyagramı incelendiğinde ise, NiAl TÇH'nin karakteristik piklerinin yanında, 40,24°, 46,88°, 68,13°, 82,15° ve 86,53° de olmak üzere 5 yeni pik gözlenmiştir. Bu kırınım zirveleri sırasıyla Pd (0)'nin (111), (200), (220), (311) ve (222) kristal düzlemlerine karşılık gelir ve Pd nanopartiküllerin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır (Khan vd., 2014).

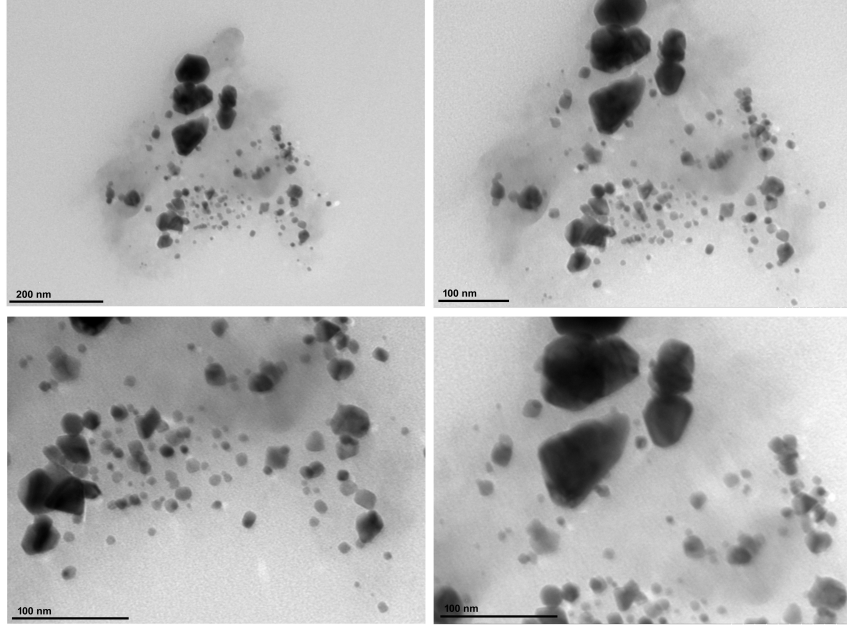


Şekil 4.5. NiAl/TÇH (a), NiAl/TÇH-GPTMS (b), NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> (c) ve Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne (d) ait EDS spektrumları.

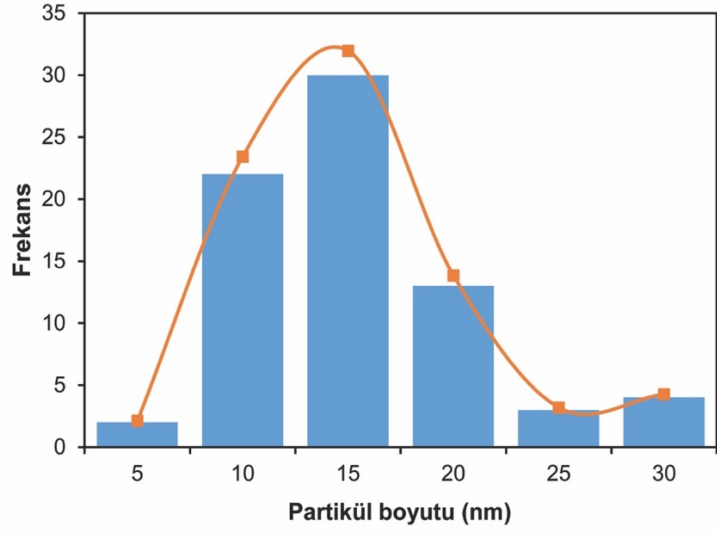
### 4.1.4 TEM analizleri

Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün yüzey morfolojisini daha detaylı incelemek için, TEM analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen TEM görüntüleri Şekil 4.6’da verilmiştir. TEM görüntülerinden hem NiAl/TÇH hem de Pd nanopartiküllerin üretildiği açıkça görülmektedir. Dahası, üretilen Pd nanopartiküllerin neredeyse homojen bir şekilde ve küresel bir formda oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, elde edilen TEM görüntüleri kullanılarak, ortalama partikül dağılım grafiği elde edilmiş ve

sentezlenen Pd nanopartiküllerin ortalama boyutunun yaklaşık 15 nm olduğu, partikül dağılım grafiğinden tespit edilmiştir (Şekil 4.1.4.2).



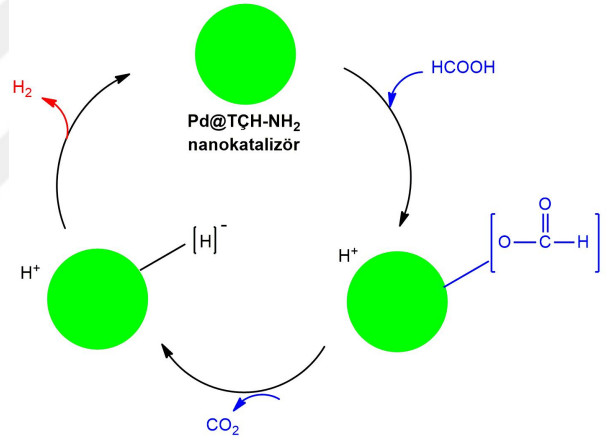
Şekil 4.6. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri.



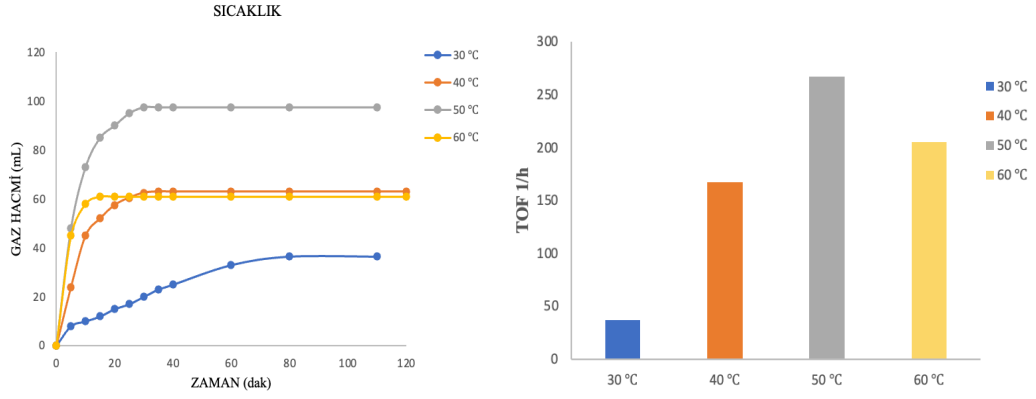
Şekil 4.7. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün ortalama partikül dağılım grafiği.

## 4.2 Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> Nanokatalizörün Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Sentezlenen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün FA dehidrojenasyondaki katalitik gücü test edilmiştir. FA dehidrojenasyonda maksimum dönüşümü elde etmek için katalizör miktarı, FA/SF konsantrasyonu ve sıcaklık gibi reaksiyon parametreleri detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Optimizasyon çalışmalarına, sıcaklığın FA dehidrojenasyonuna etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. 30°C, 40°C, 50°C ve 60°C gibi farklı reaksiyon sıcaklıklarında, bölüm 3.3.5’de analıtan yöntem kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen gaz hacimleri ve TOF değerleri Şekil 4.8’de verilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte, üretilen gaz hacminin arttığı açık bir şekilde görülmektedir. 50°C reaksiyon sıcaklığında, 97,5 mL gaz hacmi elde edilmiştir. Sıcaklığın 60°C’ye çıkarıldığında ise üretilen gaz miktarında düşüş belirlenmiş ve ideal reaksiyon sıcaklığı 50°C olarak belirlenmiştir. Yapılan diğer optimizasyon çalışmalarında sıcaklık 50°C’de sabit tutulmuştur.

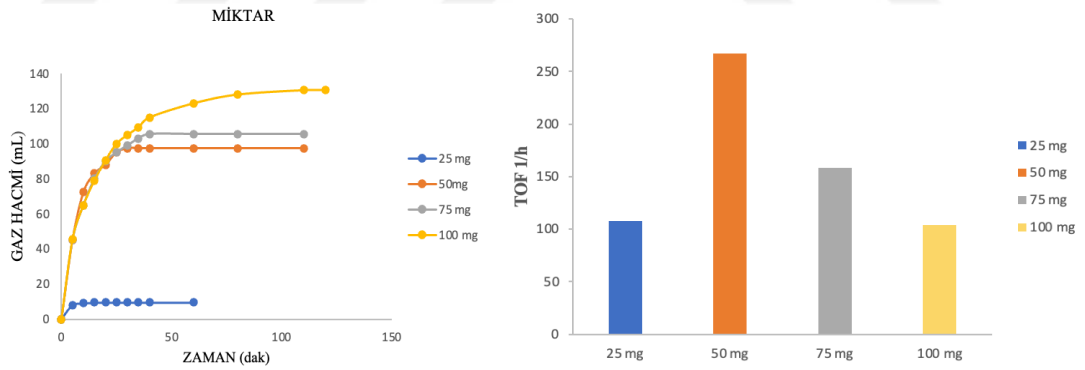


Şekil 4.8. FA'nın Pd@TÇH-NH<sub>2</sub> üzerinden dehidrojenasyonu için olası reaksiyon yolu.



**Şekil 4.9.** Farklı sıcaklıklara karşı zamanla çıkan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.

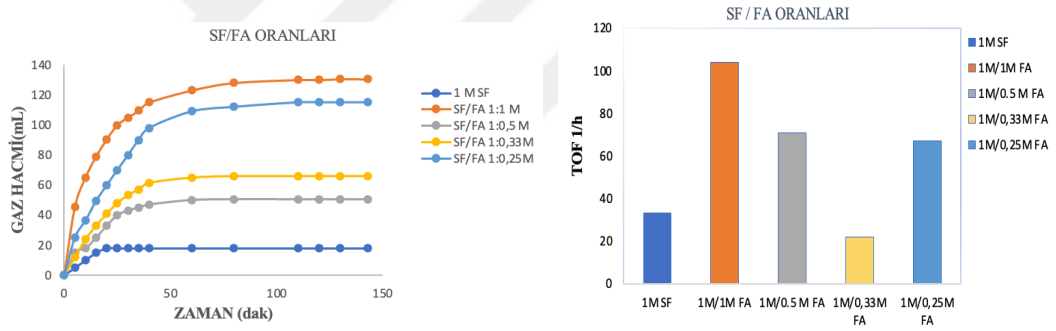
Daha sonra, Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizör miktarının FA dehidrojenasyonu üzerindeki etkisinin incelenmesine geçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 50°C'de sabit tutulup, farklı katalizör miktarları kullanılarak (25 mg, 50 mg, 75 mg ve 100 mg) testler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonunda, açığa çıkan gaz miktarının zamana karşı grafiği şekil 4.9'da verilmiştir, görüldüğü gibi 100 mg katalizör kullanılarak en yüksek gaz miktarına (130,5 mL) ulaşılmıştır ve optimum katalizör miktarı olarak belirlenmiştir.



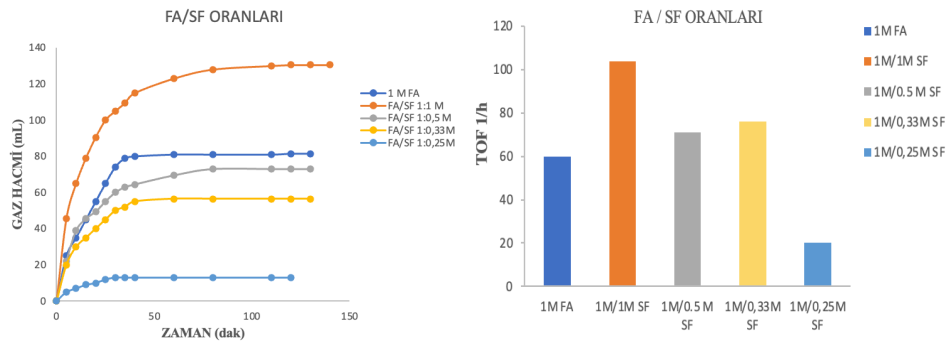
**Şekil 4.10.** Farklı Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> miktarlarına karşı zamanla oluşan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.

Ardından, kullanılan FA/SF'ın farklı konsantrasyonlarının FA dehidrojenasyonu üzerine etkisinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik gücünü artırmak için, formik asidin sodyum tuzu olan sodyum formatın (SF), FA dehidrojenasyon reaksiyonuna eklendiği bilinmektedir (Zhou vd., 2008). Bu nedenle, Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>' nin SF' ın hidrolizini katalize edip etmediğini test etmek için bir kontrol deneyi yürütülmüştür. Test sonucunda, 50°C'de 18 mL H<sub>2</sub> gazı elde edilmiştir.

Ek olarak, FA kullanılarak (SF olmadan) bir deney yürütülmüş ve aynı koşullar altında Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub>'nin varlığında 81,5 mL gazı üretilmiştir. FA/SF (1 M/1 M) birlikte yapılan deneyde en fazla 130,5 mL gaz üretimi gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, FA'nın dehidrojenasyonunda SF kullanmaya karar verilmiştir. Gerçekleştirilen konsantrasyon çalışmalarında, FA konsantrasyonu 1 M olarak sabitken SF için 1 M, 0,5 M, 0,333 M, 0,25 M konsantrasyonları incelenmiştir. Aynı yöntemle bu defa SF'nin konsantrasyonu 1 M olarak sabit tutulup FA için 1 M, 0,5 M, 0,333 M, 0,25 M konsantrasyonları incelenmiştir. Şekil 4.11'de farklı FA konsantrasyonlarına karşılık, oluşan gaz hacmi verilmiştir. Şekil 4.12 'de de görüldüğü gibi farklı SF oranlarına karşı, oluşan gaz miktarı verilmiştir. Yapılan çalışmalarda FA'nın tek başına dehidratasyonunda SF ile birlikte olduğundan daha az gaz üretimi olmuştur. FA/SF oranının artmasıyla FA dehidrojenasyonunda oluşan gaz miktarında artmakta olduğu görülmüştür. Bu bağlamda SF'nin FA dehidrojenasyonunda hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

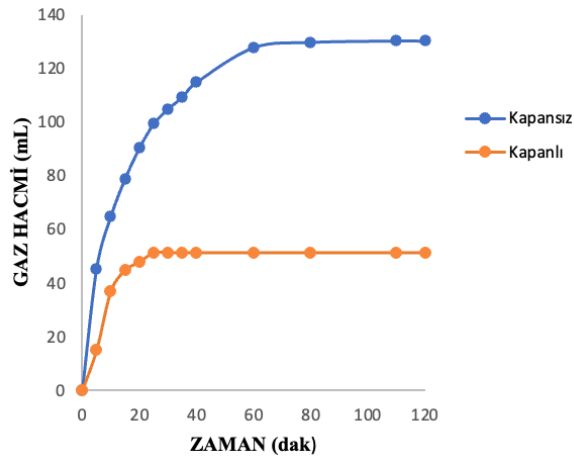


Şekil 4.11. Farklı FA konsantrasyonlarında oluşan gaz hacmi ve TOF değerleri.



Şekil 4.12. Farklı SF konsantrasyonlarında oluşan gaz hacmi ve TOF değerleri.

Diğer yandan, belirlenen optimum reaksiyon şartları kullanılarak (100 mg Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün, 50°C ve 1 M FA/SF (1:1 FA/SF) FA'nın katalitik bozunmasında açığa çıkan gaz karışımındaki H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> molar miktarını tespit etmek için kapalı deneyi gerçekleştirilmiştir (Wang vd., 2024; Al-Qurahi vd., 2024; Cai vd., 2013). Reaksiyon sonunda ortaya çıkan CO<sub>2</sub> reaksiyon kabı ile gaz büreti arasına konulan derişik NaOH tuzağı tarafından tutulmuş ve saf H<sub>2</sub> miktarı belirlenmiştir (Şekil 4.13). Kapanlı ve kapansız yapılan deney sonunda üretilen gaz miktarları karşılaştırıldığında; kapalı deneyinde oluşan gaz miktarı, kapansız deneyde oluşan gaz miktarının yaklaşık olarak yarısı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Kapanlı ve kapansız deneylerde elde edilen gaz miktarları.

FA dehidrojenasyonunda TOF değerleri aşağıda verilen formüle göre hesaplanmıştır (Ding vd., 2019; Liu vd., 2018).

$$TOF = P \cdot V_{\text{gaz}} / R \cdot T \cdot 2n_{\text{metal}} \cdot t$$

P atmosferik basınç (101325 Pa), V gaz üretilen gaz hacmi, R evrensel gaz sabiti (8.3145 m<sup>3</sup> · Pa · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>), T=Sıcaklık (°K), n<sub>metal</sub> katalizördeki Pd atomunun toplam mol sayısı ve t (saat) zamanı belirtmektedir. ICP analizinde Pd miktarı %6,85 olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün FA dehidrojenlenmesindeki katalitik etkinliğinin, FA dehidrojenlenmesinde önceden çalışılmış heterojen katalizörlerin etkinlikleri ile karşılaştırılması yapılmış ve elde edilen bulgular çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörün FA dehidrojenasyonundaki aktivitesinin daha önce literatürde bildirilen katalizörlerle karşılaştırılması.

Katalizör	Katkı maddesi	Sıcaklık (°C)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Ref.
Pd@CN	Sodyum format	90	141,6 <sup>b</sup>	Zhang vd., 2017
ZIF-8@PdAg@ZIF-67	Sodyum format	80	430 <sup>d</sup>	Liu vd.,2023
Ni <sub>18</sub> Ag <sub>24</sub> Pd <sub>58</sub> /C	Sodyum format	50	85 <sup>d</sup>	Yurderi vd., 2014
PdAg/C-CeO <sub>2</sub>	Sodyum format	92	76 <sup>a</sup>	Zhou vd., 2008
Pd@carbon nitride	Sodyum format	25	191 <sup>c</sup>	Liu vd., 2018
Co <sub>48</sub> Au <sub>5</sub> Pd <sub>47</sub> @MIL-101-NH <sub>2</sub>	Sodyum format	25	60 <sup>a</sup>	Zhao vd., 2016
PdAu@Au/C	Sodyum format	92	48,4 <sup>a</sup>	Huang vd.,2010
Pd NPs@TÇH/ NH <sub>2</sub>	Sodyum format	50	267 <sup>a</sup>	Mevcut çalışma
Pd NPs@TÇH/ NH <sub>2</sub>	Sodyum format	60	205 <sup>a</sup>	Mevcut çalışma

a) İlk 10 dakikadaki işlemin TOF değeri b) İlk 30 dakikadaki işlemin TOF değeri c) İlk 2 saatteki işlemin TOF değeri d) Reaksiyon tamamı

FA dehidrojenasyonunda Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörden elde edilen aktivasyon enerjisi, Arrhenius eşitliğinden hesaplanmıştır:

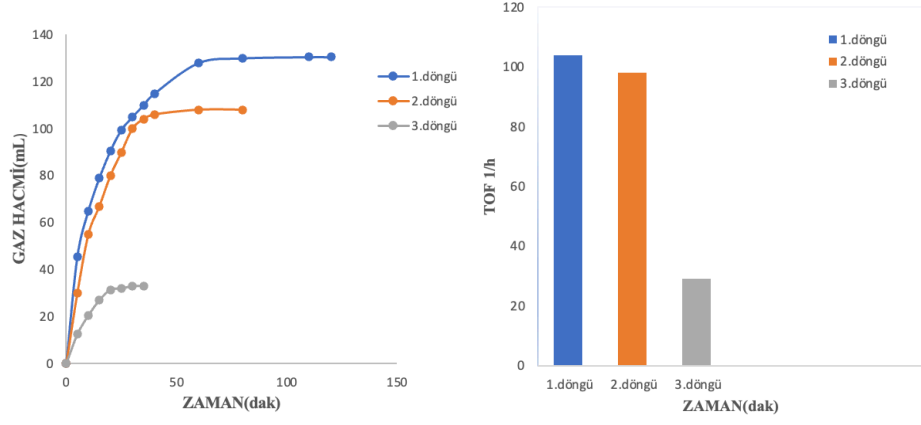
$$\ln k = - \frac{Ea}{R} (1/T) + \ln[A]$$

k reaksiyonun hız sabiti, R evrensel gaz sabiti ( $8.3145 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), A reaksiyon sabiti, T=Sıcaklık ( $^{\circ}\text{K}$ ),  $E_a$  (aktivasyon enerjisi).

FA dehidrojenasyonu için Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> 'nin aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) 46,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç literatürde daha önce bildirilen aktivasyon enerjileriyle kıyaslanabilir bir değerdir. Pd/N-GLPC-350 için  $E_a$  60,2 kJ/mol (Qiu vd., 2021), Pd/C üzerindeki FA ayrışması için  $E_a$  53,7 kJ/mol (Hu vd., 2014), Pd–Au–Dy/C 'nin aktivasyon enerjisi 98.3 kJ/mol (Zhou vd., 2010), Pd/NHPC-NH<sub>2</sub> için  $E_a$  46.3 (Wang vd., 2019), Cr<sub>0.4</sub> Pd<sub>0.6</sub>/MIL-101-NH<sub>2</sub>  $E_a$ 'sı 43.5 kJ/mol (Gao vd., 2019), Ag<sub>18</sub> Pd<sub>82</sub> @ZIF-8 için  $E_a$  51.38 kJ/mol (Dai vd., 2014).

### **4.3 Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi**

Uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir katalitik sistemler hem akademik hem de endüstriyel uygulamalarda araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir. Bu amaçla, sentezlenen Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizörünün ömrünün belirlenmesi için, bölüm 3.3.5'teki anlatılan ve belirlenen optimum reaksiyon şartları altında tekrar kullanılabilirlik testleri gerçekleştirilmiştir. İlk FA dehidrojenasyon reaksiyonunda sonra, Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> nanokatalizörü, basit filtrasyonla reaksiyon karışımından kolayca geri kazanılmış ve sırasıyla su ve etanol ile yıkanarak tekrar aktif hale getirilmiştir. Bu işlemler bütün testler sonunda tekrarlanmıştır. Geri kazanılan ve kurutulan Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizörü, taze hazırlanmış FA/SF (1M/1M) karışımı için tekrar kullanılmıştır. 3 katalitik döngüde Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> katalizörü kullanılmış gerçekleştirilen her döngü sonunda elde edilen gaz hacimleri ve TOF değerleri Şekil 4.14'de verilmiştir. Şekil 4.14, incelendiğinde, ikinci katalitik döngüde katalizör, aktivitesini devam ettirirken üçüncü döngüde azalma göstermiştir.



Şekil 4.14. Pd@NiAl/TÇH-NH<sub>2</sub> tekrar kullanımında zamanla oluşan gaz (mL) miktarı ve TOF değerleri.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde, dünyanın enerji tüketiminin çoğu tükenme eşiğinde olan ve CO<sub>2</sub> emisyonlarına neden olan fosil yakıtlardan elde edilmektedir ve bu durum oldukça önemli enerji ve çevre sorunlarına yol açtığı bilinmektedir. Bu nedenle, fosil yakıtların yerini alabilecek sürdürülebilir ve temiz enerji kaynaklarına olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu bağlamda, hidrojen, fosil yakıtların yerini alacak en önemli temiz ve gelecek vaat eden enerji taşıyıcılarından biridir. Ancak, güvenli depolanması ve taşınmasıyla ilişkili hala zorluklar bulunmaktadır. Hidrojen depolanması için kullanılan malzemeler (sorbent malzemeler, metal ve kimyasal hidritler vb.) arasında, FA, yüksek kimyasal kararlılığı, önemli hidrojen içeriği (%4,4 ağırlıkça) ve çevresel zararsızlığı nedeniyle güvenli ve pratik bir hidrojen taşıyıcısıdır. FA'nın dehidrojenasyon yoluyla seçici katalitik ayrışması, ultra saf H<sub>2</sub> üretimi için en önemli araçlardan biri haline gelmiştir. Bu nedenle, FA'nın seçici katalitik ayrışması için yüksek katalitik performansa sahip katalizör sistemleri geliştirmeye ihtiyaç vardır.

Son yıllarda, bu amaç için birçok bilim adamı tarafından, çeşitli homojen ve heterojen katalizör sistemleri tasarlanmış ve katalitik performanslarını test edilmiştir. Homojen katalizörlerin birçoğu FA dehidrojenasyonunda yüksek seçicilik ve aktivite gösterse de reaksiyon karışımından ayırma ve çalıştırmadaki zorluklar nedeniyle pratik uygulanabilirlikleri engellenmektedir. Bu nedenle, basit ve geleneksel yöntemler kullanılarak katalizörün kolay ve uygun maliyetli bir şekilde ayrılmasının avantajları ve kolay çalıştırma olasılığı, bilim insanlarını FA dehidrojenasyonu için heterojen katalitik sistemler geliştirmeye yöneltmiştir. Bu bağlamda, FA ayrışmasını katalize etmek için farklı destek malzemeleri üzerinde desteklenen soy metal nanopartiküllerin veya metal alaşımlarının heterojen katalizörler olarak kullanılması önem kazanmıştır. Kullanılan katalizörler arasında, paladyumun yüksek seçiciliği, aktivitesi ve CO'ya karşı toleransı nedeniyle Pd bazlı heterojen katalitik sistemler en önemlilerinden biridir. Ayrıca, son yıllarda yapılan çalışmalar, FA dehidrojenasyonunun ilk adımı sırasında O-H bağının kırılmasını hızlandıran -NH<sub>2</sub> grupları içeren destek malzemeleri üzerinde stabilize edilen metalik nanopartiküllerin yüksek katalitik performanslar sergilediği bildirilmiştir. Bu nedenle, FA dehidrojenasyonu için oldukça aktif, kolayca geri kazanılabilir, yeniden kullanılabilir ve -NH<sub>2</sub> grupları içeren katalizör sistemleri tasarlamak önem arz etmektedir.

Bu amaçla, mevcut tez çalışmasında, (1) birlikte çöktürme yöntemi kullanarak NiAl/TÇH'ler kolayca sentezlenmiş, (2) sentezlenen NiAl/TÇH'lerin GPTMS ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş, (3) sentezlenen NiAl/TÇH-GPTMS ile etilen diamin reaksiyonu sonucunda, yüzeyinde  $-NH_2$  grupları taşıyan destek maddesi sentezlenmiştir (4) son olarak hazırlanan NiAl/TÇH- $NH_2$  destek maddesi yüzeyinde Pd nanopartiküllerin biriktirilmesi ile yeni bir heterojen katalizör sistemi ilk kez sentezlenmiştir. Sentezlenen Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nano yapısı, FT-IR, FE-SEM, TEM, EDS, XRD ve EDS haritanma analizleri ile doğrulanmış ve ortalama partikül boyutunun 15 nm olduğu belirlenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından sonra, Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörün katalitik gücü FA dehidrojenasyonda test edilmiştir. Testler bir gaz büreti yardımıyla gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sırasında üretilen gaz hacmi, üretilen gazın büretteki su ile yer değiştirmesi ölçülerek hacimsel olarak izlenmiştir. Testler, farklı Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizör miktarları, farklı sıcaklıklar ve farklı konsantrasyona sahip SA, SF ve SA/SF karışımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her test sonucunda elde edilen gaz miktarları ve TOF değerleri hesaplanmış ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, 100 mg Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörü, 1 M FA/SF (1:1) oranı ve 50°C reaksiyon sıcaklığında en yüksek gaz miktarı (130,5 mL) elde edilmiştir. En yüksek başlangıç TOF değeri ( $267 \text{ h}^{-1}$ ) 50°C'de 50 mg katalizör ile elde edilmiştir. FA dehidrojenasyonu için Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$ 'nin aktivasyon enerjisi 46.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürde rapor edilen değerlerin pek çoğundan daha düşüktür. Bu da FA'dan yüksek verimli  $H_2$  oluşumunun Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  katalizörü ile optimum sıcaklıkta kolayca elde edilebileceğini göstermektedir.

Ayrıca, kapalı deney gerçekleştirilerek üretilen  $CO_2$  ve  $H_2$  miktarları tespit edilmiştir. Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörünün tekrar kullanılabilirlik performansı belirlenen optimum reaksiyon şartları altında gerçekleştirilmiş ve 3 döngüde aktivitesini devam ettirdiği belirlenmiştir. Diğer yandan, Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörün katalitik gücü literatürde bildirilen katalizörler ile karşılaştırılmış ve Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörün bir çok katalizörden başlangıç TOF değeri açısından daha iyi bir performansa sahip olduğu görülmüştür. Pd@NiAl/TÇH- $NH_2$  nanokatalizörünün sahip olduğu iyi katalitik ve tekrar kullanılabilirlik performansına ek olarak, sentezinin kolay ve ucuz olması gibi özellikler göz önüne alındığında, ileriki çalışmalarda farklı enerji

uygulamalarında da test edilebileceği ve bu alanda yapılacak çalışmalara ışık tutabileceği n görülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. ve Popoola, O. M., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 29, 15072-15086.
- Agyekum, E. B., 2024. Is Africa ready for green hydrogen energy takeoff a multi-criteria analysis approach to the opportunities and barriers of hydrogen production on the continent, *International Journal of Hydrogen Energy*, 49, 219-233.
- Al-Nayili, A., Majdi, H. S., Albayati, T. M. ve Saady, N. M. C., 2022. Formic acid dehydrogenation using noble-metal nanoheterogeneous catalysts: towards sustainable hydrogen-based energy, *Catalysts*, 12, 3, 324.
- Amin, S., 2018. Bimetallic Cu-Ag and Au-Ag catalyst for ethylene epoxidation reaction Yüksek Lisans Tezi, Eindhoven University of Technology, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven, the Netherlands.
- Armaroli, N. ve Balzani, V., 2011. The hydrogen issue, *Chemistry Sustainability Energy Materails*, 4, 1, 21-36.
- Arsad, A. Z., Hannan, M. A., Al-Shetwi, A. Q., Mansur, M., Muttaqi, K. M., Dong, Z. Y. ve Blaabjerg, F., 2022. Hydrogen energy storage integrated hybrid renewable energy systems: A review analysis for future research directions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 39, 17285-17312.
- Al-Qurahi, M. A. A., Demir, M. C., Tümer, B., Gökçal, B. ve Tuncel, A., 2024. Formic acid dehydrogenation catalyzed by bimetallic nanoalloys supported by monodisperse-porous microspheres: Catalytic and visible light driven photocatalytic hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 111-132.
- Baykara, S. Z., 2018. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 23, 10605-10614.
- Boddien, A., Loges, B., Gärtner, F., Torborg, C., Fumino, K., Junge, H. ve Beller, M., 2010. Iron-catalyzed hydrogen production from formic acid, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 26, 8924-8934.
- Cai, Y. Y., Li, X. H., Zhang, Y. N., Wei, X., Wang, K. X. ve Chen, J. S., 2013. Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium-nanoparticle-based Mott-Schottky photocatalyst, *Angewandte Chemie*, 125, 45.
- Chen, C., Buffet, J. C. ve O'Hare, D., 2020. Surface modification of aqueous miscible organic layered double hydroxides (AMO-TCHs), *Dalton Transactions*, 49, 25, 8498-8503.

- Cho, J. Y., Kim, H., Oh, J. E. ve Park, B. Y., 2021. Recent advances in homogeneous/heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation for potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC) systems, *Catalysts*, 11, 12, 1497.
- Coffey, R. S., 1967. The decomposition of formic acid catalysed by soluble metal complexes, *Chemical Communications*, London, 18, 923b-924.
- Çimen, Y., Hür, D., Berber, H., Dal, H., Kan, İ., Tay, T., Yılmaz, F., Türk, H., Erdem, M., Özcan, A. ve Özcan, S., 2011. Genel Kimya, Anadolu Üniversitesi, Ankara, Türkiye
- Dai, H., Xia, B., Wen, L., Du, C., Su, J., Luo, W. ve Cheng, G., 2015. Synergistic catalysis of AgPd@ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 57-62.
- Dawood, F., Anda, M. ve Shafiullah, G. M., 2020. Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 7, 3847-3869.
- Dincer, I., Eroğlu, İ. ve Öztürk, M., 2021. Türkiye için hidrojen teknolojileri yol haritası, *Hidrojen Teknolojileri Derneği*, 978, 605-66381.
- Ding, T. Y., Zhao, Z. G., Ran, M. F. ve Yang, Y. Y., 2019. Superior activity of Pd nanoparticles confined in carbon nanotubes for hydrogen production from formic acid decomposition at ambient temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 474-480.
- Ding, Y., Liu, P., Huang, X., Hu, C., Wen, Z. ve Lu, Z. H., 2024. Anchoring PdAu nanoclusters inside aminated metal-organic framework for fast dehydrogenation of formic acid, *Fuel*, 359, 130459.
- Durbin, D. J. ve Malardier-Jugroot, C., 2013. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 34, 14595-14617.
- El-Emam, R. S. ve Khamis, I., 2019. Advances in nuclear hydrogen production: Results from an IAEA international collaborative research project, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 35, 19080-19088.
- El-Emam, R. S. ve Özcan, H., 2019. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production, *Journal of Cleaner Production*, 220, 593-609.
- Enthaler, S., 2008. Carbon dioxide the hydrogen storage material of the future?, *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 1, 10, 801-804.
- Eppinger, J. ve Huang, K. W., 2017. Formic acid as a hydrogen energy carrier, *ACS Energy Letters*, 2, 1, 188-195.

- Fink, C. ve Laurency, G., 2019. A Precious Catalyst: Rhodium-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation in Water, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 18, 2381-2387.
- 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. ve 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.
- Gao, D., Wang, Z., Wang, C., Wang, L., Chi, Y., Wang, M. ve Zhao, Z., 2019. CrPd nanoparticles on NH<sub>2</sub>-functionalized metal-organic framework as a synergistic catalyst for efficient hydrogen evolution from formic acid, *Chemical Engineering Journal*, 361, 953-959.
- Guan, C., Pan, Y., Zhang, T., Ajitha, M. J. ve Huang, K. W., 2020. An update on formic acid dehydrogenation by homogeneous catalysis, *Chemistry–An Asian Journal*, 15, 7, 937-946.
- Guo, J., Yin, C. K., Zhong, D. L., Wang, Y. L., Qi, T., Liu, G. H. ve Li, X. B., 2021. Formic acid as a potential on-board hydrogen storage method: Development of homogeneous noble metal catalysts for dehydrogenation reactions, *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 14, 13, 2655-2681.
- Hasan, M. Y., Monir, M. U., Ahmed, M. T., Abd Aziz, A., Shovon, S. M., Akash, F. A. ve Ali, S., 2022. Sustainable energy sources in Bangladesh: A review on present and future prospect, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 155, 111870.
- Hassan, Q., Viktor, P., Al-Musawi, T. J., Ali, B. M., Algburi, S., Alzoubi, H. M. ve Jaszczur, M., 2024. The renewable energy role in the global energy Transformations, *Renewable Energy Focus*, 48, 100545.
- Hietala, J., Vuori, A., Johnsson, P., Pollari, I., Reutemann, W. ve Kieczka, H., 2016. Formic Acid, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1-22.
- Hjeij, D., Biçer, Y. ve Koç, M., 2022. Hydrogen strategy as an energy transition and economic transformation avenue for natural gas exporting countries: Qatar as a case study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 8, 4977-5009.
- Hollerith, C., Wernicke, D., Bühler, M., Feilitzsch, F. V., Huber, M., Höhne, J. ve Westphal, W., 2004. Energy dispersive X-ray spectroscopy with microcalorimeters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 520, 1, 3, 606-609.
- Houssaini, J., Bennani, M. N., Ziyat, H., Arhzaf, S., Zerhouni, J. ve Alaqrbeh, M., 2024. Effect of divalent cations on the basicity and catalytic performance of layered double hydroxide heterogeneous catalyst in microwave-assisted aldol-condensation of benzaldehyde with 1–heptanal, *Chemical Physics Impact*, 8, 100569.

- Hu, C., Pulleri, J. K., Ting, S. W. ve Chan, K. Y., 2014. Activity of Pd/C for hydrogen generation in aqueous formic acid solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1, 381-390.
- Huang, Y., Zhou, X., Yin, M., Liu, C. ve 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, 18, 5122-5128.
- İşler, N. K., 2023. İlkokul sosyal bilgiler dersi öğretim programının sürdürülebilir kalkınma hedefleri ve yenilenmiş Bloom taksonomisi kapsamında incelenmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 25, 2, 472-486.
- Kalamaras, C. M. ve Efstathiou, A. M., 2013. Hydrogen production technologies: current state and future developments, In *Conference Papers in Science*, 1, 690627.
- Karatas, Y., Bulut, A., Yurderi, M., Ertas, I. E., Alal, O., Gulcan, M. ve Zahmakiran, M., 2016. PdAu-MnOx nanoparticles supported on amine-functionalized SiO<sub>2</sub> for the room temperature dehydrogenation of formic acid in the absence of additives, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 586-595.
- Khan, M., Khan, M., Kuniyil, M., Adil, S. F., Al-Warthan, A., Alkhatlan, H. Z. ve Siddiqui, M. R. H. 2014. Biogenic synthesis of palladium nanoparticles using *Pulicaria glutinosa* extract and their catalytic activity towards the Suzuki coupling reaction, *Dalton Transactions*, 43, 24, 9026-9031.
- Klee, T. J., 2020. The European Green Deal an analysis of how the European Commission promises to manage climate change, *Yüksek Lisans Tezi*, Barcelona Üniversitesi, Etik, Politika ve Felsefe Fakültesi, Barcelona.
- Léval, A., Agapova, A., Steinlechner, C., Alberico, E., Junge, H. ve Beller, M., 2020. Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights, *Green Chemistry*, 22, 3, 913-920.
- LeValley, T. L., Richard, A. R. ve Fan, M., 2014. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 30, 16983-17000.
- Li, C., Wei, M., Evans, D. G. ve Duan, X., 2014. Layered double hydroxide-based nanomaterials as highly efficient catalysts and adsorbents, *Small*, 10, 22, 4469-4486.
- Li, L., San Hui, K., Hui, K. N. ve Cho, Y. R., 2017. Ultrathin petal-like NiAl layered double oxide/sulfide composites as an advanced electrode for high-performance asymmetric supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 37, 19687-19696.

- Li, J., Chen, W., Zhao, H., Zheng, X., Wu, L., Pan, H. ve Lu, J., 2017. Size-dependent catalytic activity over carbon-supported palladium nanoparticles in dehydrogenation of formic acid, *Journal of Catalysis*, 352, 371-381.
- Liu, M., Yao, Z., Gu, J., Li, C., Huang, X., Zhang, L. ve Fan, M., 2023. Issues and opportunities facing hydrolytic hydrogen production materials, *Chemical Engineering Journal*, 461, 141918.
- Liu, X., Su, P., Chen, Y., Zhu, B., Zhang, S. ve Huang, W., 2018. gC<sub>3</sub> N<sub>4</sub> supported metal (Pd, Ag, Pt) catalysts for hydrogen-production from formic acid, *New Journal of Chemistry*, 42, 12, 9449-9454.
- Liu, Y., Fu, F., Salmon, L., Espuche, B., Moya, S., Berlande, M., Pozzo, J., Hamon, J. ve Astruc, D., 2023. Facile MOF support improvement in synergy with light acceleration for efficient nanoalloy-catalyzed H<sub>2</sub> production from formic acid, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 15, 19, 23343–23352.
- Mandal, K., Bhattacharjee, D. ve Dasgupta, S., 2015. Synthesis of nanoporous PdAg nanoalloy for hydrogen generation from formic acid at room temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 14, 4786-4793.
- Muthukumar, P., Kumar, A., Afzal, M., Bhogilla, S., Sharma, P., Parida, A. ve Jain, I. P., 2023. Review on large-scale hydrogen storage systems for better sustainability, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48,85, 33223-33259.
- Nikolaidis, P. ve Poullikkas, A., 2017. A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 597-611.
- Noussan, M., Raimondi, P. P., Scita, R. ve Hafner, M., 2020. The role of green and blue hydrogen in the energy transition—A technological and geopolitical perspective, *Sustainability*, 13,1, 298.
- Novillo, C., Guaya, D., Avendaño, A. A. P., Armijos, C., Cortina, J. L. ve Cota, I., 2014. Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions, *Fuel*, 138, 72-79.
- Onishi, N., Kanega, R., Kawanami, H. ve Himeda, Y., 2022. Recent progress in homogeneous catalytic dehydrogenation of formic acid, *Molecules*, 27,2, 455.
- Osman, A. I., Chen, L., Yang, M., Msigwa, G., Farghali, M., Fawzy, S. ve Yap, P. S., 2023. Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 21, 2, 741-764.
- Paonessa, R. S. ve Trogler, W. C., 1982. Solvent-dependent reactions of carbon dioxide with a platinum (II) dihydride, Reversible formation of a platinum (II) formatohydride and a cationic platinum (II) dimer, [Pt<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][HCO<sub>2</sub>], *Journal of the American Chemical Society*, 104,12, 3529-3530.

- Perşembe, E., 2017. Trimetallic heterogeneous catalyst for dehydrogenation of formic acid with enhanced Co tolerance, Yüksek Lisans Tezi, Bilkent Üniversitesi, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Qiu, C., Chen, Q., Chang, C., Jiang, W., ve Fan, G., 2021. Mechanochemically assisted fabrication of ultrafine Pd nanoparticles on natural waste-derived nitrogen-doped porous carbon for the efficient formic acid decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 1, 656-665.
- Rezayati, S., Ramazani, A., Sajjadifar, S., Aghahosseini, H. ve Rezaei, A., 2021. Design of a Schiff base complex of copper coated on epoxy-modified core-shell MNPs as an environmentally friendly and novel catalyst for the one-pot synthesis of various chromene-annulated heterocycles, *ACS Omega*, 6, 39, 25608-25622.
- Révész, Á. ve Gajdics, M., 2021. High-pressure torsion of non-equilibrium hydrogen storage materials: A review, *Energies*, 14, 4, 819.
- Rosen, M. A. ve Koohi-Fayegh, S., 2016. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems, *Energy, Ecology and Environment*, 1, 10-29.
- Sahoo, M., Singha, S. ve Parida, K. M., 2011. Amine functionalized layered double hydroxide: a reusable catalyst for aldol condensation, *New Journal of Chemistry*, 35, 11, 2503-2509.
- Santos, J. L., Megías-Sayago, C., Ivanova, S., Centeno, M. Á. ve Odriozola, J. A., 2021. Functionalized biochars as supports for Pd/C catalysts for efficient hydrogen production from formic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 282, 119615.
- Saxena, P., ve Thirupathi, N., 2015. Reactions of  $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with variously substituted pyridines. Efforts to unravel the factors that determine structure/nuclearity of the products, *Polyhedron*, 98, 238-250.
- Sawahara, K., Tanaka, S., Kodaira, T., Kanega, R. ve Kawanami, H., 2024. Iridium catalyst immobilized on crosslinked polyethyleneimine for continuous hydrogen production using formic acid, *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 17, 1, e202301282.
- Schlussel, S., ve Kwon, S., 2022. A review of formic acid decomposition routes on transition metals for its potential use as a liquid  $\text{H}_2$  carrier. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39, 11, 2883-2895.
- Sikora, A., 2021. European Green Deal—legal and financial challenges of the climate change, *In Era Forum*, 21, 4, 681-697.
- Singh, A. K., Singh, S. ve Kumar, A., 2016. Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system, *Catalysis Science and Technology*, 6, 1, 12-40.

- Song, J., Bai, S. ve Sun, Q., 2023. Strong metal-support interaction of Pd/CeO<sub>2</sub> enhances hydrogen production from formic acid decomposition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 658, 130645.
- Stathi, P., Louloudi, M., ve Deligiannakis, Y., 2016. Efficient low-temperature H<sub>2</sub> production from HCOOH/HCOO<sup>-</sup> by [Pd@ SiO<sub>2</sub>-gallic acid] nanohybrids: catalysis and the underlying thermodynamics and mechanism, *Energy, Fuels*, 30, 10, 8613-8622.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W. A., Yu, K. M. K., Bagot, P. A. ve Tsang, S. C. E., 2011. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst, *Nature Nanotechnology*, 6, 5, 302-307.
- Ulucan, T. H., Akhade, S. A., Ambalakatte, A., Autrey, T., Cairns, A., Chen, P. ve Weidenthaler, C., 2023. Hydrogen storage in liquid hydrogen carriers: recent activities and new trends, *Progress in Energy*, 5, 1, 012004.
- Usman, F., Zeb, B., Alam, K., Huang, Z., Shah, A., Ahmad, I. ve Ullah, S. 2022. In-depth analysis of physicochemical properties of particulate matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>) and its characterization through FTIR, XRD and SEM-EDX Techniques in the Foothills of the Hindu Kush Region of Northern Pakistan, *Atmosphere*, 13, 1, 124.
- Van Leeuwen, P. W., 2006. *Homogeneous catalysis: understanding the art*, Springer Science ve Business Media.
- Vignarooban, K., Lin, J., Arvay, A., Kolli, S., Kruusenberg, I., Tammeveski, K. ve Kannan, A. M., 2015. Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review, *Chinese Journal of Catalysis*, 3,4, 458-472.
- Veziroğlu, T. N. ve Şahi, S., 2008. 21st Century's energy: Hydrogen energy system, *Energy Conversion and Management*, 49, 7, 1820-1831.
- Wang, J., Guo, J., Zhou, Q., Zhu, Y., Liu, Q., Hu, S. ve Zhang, X., 2024. Unveiling the formic acid dehydrogenation dynamics steered by Strength-Controllable internal electric field from barium titanate, *Chemical Engineering Journal*, 491, 151703.
- Wang, X., Meng, Q., Gao, L., Jin, Z., Ge, J., Liu, C. ve Xing, W., 2018. Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 14, 7055-7071.
- Wang, Z., Wang, C., Mao, S., Gong, Y., Chen, Y. ve Wang, Y., 2019. Pd nanoparticles anchored on amino-functionalized hierarchically porous carbon for efficient dehydrogenation of formic acid under ambient conditions, *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 45, 25791-25795.
- Wang, Z. L., Yan, J. M., Ping, Y., Wang, H. L., Zheng, W. T. ve Jiang, Q., 2013. An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature, *Angewandte Chemie International Edition*, 16, 52, 4406-4409.

- Widjonarko, N. E., 2016. Introduction to advanced X-ray diffraction techniques for polymeric thin films, *Coatings*, 4, 54.
- Xin, H., Vojvodic, A., Voss, J., Nørskov, J. K., ve Abild-Pedersen, F., 2014. Effects of d-band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys, *Physical Review B*, 89, 11, 115114.
- Yadav, M., Singh, A. K., Tsumori, N. ve Xu, Q., 2012. Palladium silica nanosphere-catalyzed decomposition of formic acid for chemical hydrogen storage, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 36, 19146-19150
- Yadav, V. S., Vinoth, R. ve Yadav, D., 2018. Bio-hydrogen production from waste materials: a review, In *MATEC Web of Conferences*, 192, 02020.
- Yan, J., Chen, Y., Qian, L., Gao, W., Ouyang, D. ve Chen, M., 2017. Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene, *Journal of Hazardous Materials*, 338, 372-380.
- Yang, M., Hunger, R., Berrettoni, S., Sprecher, B. ve Wang, B., 2023. A review of hydrogen storage and transport technologies, *Clean Energy*, 7, 1, 190-216.
- Yang, Y., Ren, Z., Zhou, S. ve Wei, M., 2021. Perspectives on multifunctional catalysts derived from layered double hydroxides toward upgrading reactions of biomass resources, *ACS Catalysis*, 11, 11, 6440-6454.
- Yun, J., Jin, F., Kishita, A., Tohji, K. ve Enomoto, H., 2010. Formic acid production from carbohydrates biomass by hydrothermal reaction, In *Journal of Physics: Conference Series*, 215, 1, 012126.
- Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M. ve Kaya, M., 2014. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 514-524.
- Zahmakiran, M. ve Özkar, S., 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals, *Nanoscale*, 3, 9, 3462-3481.
- Zainal, B. S., Ker, P. J., Mohamed, H., Ong, H. C., Fattah, I. M. R., Rahman, S. A., ve Mahlia, T. I., 2024. Recent advancement and assessment of green hydrogen production technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189, 113941.
- Zhang, C., Leng, Y., Jiang, P., Li, J. ve Du, S., 2017 Immobilizing Palladium Nanoparticles on Nitrogen-Doped Carbon for Promotion of Formic Acid Dehydrogenation and Alkene Hydrogenation, *Chemistryselect*, 2, 5469-5474.
- Zell, T., ve Langer, R., 2018. CO<sub>2</sub>-based hydrogen storage–formic acid dehydrogenation, *Physical Sciences Reviews*, 3, 12, 20170012.

Zhao, P., Xu, W., Yang, D., Luo, W. ve Cheng, G., 2016. Metal-Organic Framework Immobilized CoAuPd Nanoparticles with High Content of Non-precious Metal for Highly Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid, *ChemistrySelect*, 1, 7, 1400-1404.

Zhou, X., Huang, Y., Liu, C., Liao, J., Lu, T., ve Xing, W., 2010. Available hydrogen from formic acid decomposed by rare earth elements promoted Pd-Au/C catalysts at low temperature. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 3, 12, 1379-1382.

Zhou, X., Huang, Y., Xing, W., Liu, C., Liao, J. ve Lu, T., 2008. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C, *Chemical Communications*, 30, 3540-3542.

Zhou, Y., Zaidi, A. A. S., Yuan, X., Shi, R., Liu, Y., Zhang, J. ve Wang, J., 2024. PdBx catalyst with optimized B-doping for efficient dehydrogenation of formic acid, *International Journal of Hydrogen Energy*, 66, 278-285.

Zhu, Q., Huang, W., Huang, C., Gao, L., Su, Y. ve Qiao, L., 2022. The d band center as an indicator for the hydrogen solution and diffusion behaviors in transition metals, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 90, 38445-38454.

Zou, Y., Yu, S., Ye, J., Duan, C., Cao, Y., Huang, Z. ve Zhou, Y., 2024. Boosting hydrogen production from formic acid by the visible-light-response nickel-modified cadmium sulfide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 57, 1466-1473.

URL-1 <<https://www.elektrikrehberiniz.com/enerji/yenilenebilir-enerji-kaynaklari-nelerdir-7113/>> Erişim tarihi: 03.06.2024.

URL-2 <<https://www.mechanic.com.tr/hidrojenenerjisi>> Erişim tarihi:12.06.2024

URL-3 <<https://dunyaenerji.org.tr/yesil-hidrojen-raporu/>> Erişim tarihi: 22.06.2024

URL-4 <<https://slideplayer.biz.tr/slide/2875368/>> Erişim tarihi: 24.06.2024

URL-5 <[https://www.formul.gen.tr/formik-asit-formulu.html#google\\_vignette](https://www.formul.gen.tr/formik-asit-formulu.html#google_vignette)> Erişim tarihi: 28.06.2024

URL-6 <<https://www.mikroteknik.com.tr/urunler/formik-as>> Erişim tarihi:28.06.2024

URL-7 <[https://sellaismk.shop/product\\_details/3085319.html](https://sellaismk.shop/product_details/3085319.html)> Erişim tarihi: 1.07.2024.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** : Nurcan KIZILBULUT

### EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

**Lisans** : Atatürk Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü, 2003-2008

**Yüksek Lisans** : Aksaray Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, 2022-2024

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

1. MEB’de Kimya /Kimya Teknolojisi Öğretmeni
2. 2 Başarı belgesi (Bakanlık), Başarı belgesi (Valilik), Üstün başarı belgesi (Valilik)

### TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER

Kongrelerde Sunulan Makaleler

- 1) Kızılbulut, N. ve Baran, T., 2024. “Formik Asit Dehidrojenasyonu İçin Aminle Modifiye Edilmiş Ni-Al Tabakalı Çift Hidroksit Üzerinde Desteklenen Paladyum Nanokatalizörünün Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Isarc 4. International Trakya Scientific Research And Innovation Congress 20-21 July 2024 Edirne.