DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FORMİK ASİDİN KATALİTİK BOZUNMASI YOLUYLA HİDROJEN ELDESİ

Mülkiye KAYMAZ

Temmuz, 2022

İZMİR

FORMİK ASİDİN KATALİTİK BOZUNMASI YOLUYLA HİDROJEN ELDESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Mülkiye KAYMAZ

Temmuz, 2022

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MÜLKİYE KAYMAZ, tarafından **DOÇ.DR. SENEM KARAHAN GÜLBAY** yönetiminde hazırlanan **"FORMİK ASİDİN KATALİTİK BOZUNMASI YOLUYLA HİDROJEN ELDESİ"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Doç. Dr. Senem KARAHAN GÜLBAY

Yönetici

.....	.....
Prof. Dr. Can Özgür ÇOLPAN	Doç. Dr. Sibel DUMAN
Jüri Üyesi	Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Doç. Dr. Senem Karahan Gülbay'a tez çalışmaları sırasında rehberliği, değerli tavsiyeleri, motivasyonu, desteği ve bana karşı olumlu tavrı için teşekkür ederim. Ayrıca her türlü zorluklara rağmen benden sevgisini ve desteğini asla esirgemeyen annem Cemile Kaymaz'a, ablamlarım Hülya Biçici'ye ve Şirin Kaymaz'a, canım kardeşlerim Şafak Kaymaz'a ve Garipşan Kaymaz'a çok teşekkür ederim. İyi ki varsınız.

Özverili dostluğu ve tüm yardımlarını benden esirgemeyen yüksek lisans arkadaşım Egemen Orkun Sadan'a teşekkür ederim.

Çalışmamda 2021.KB.FEN.040 kodlu proje ile destekte bulunan Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğü'ne ayrıca teşekkür ederim.

Mülkiye KAYMAZ

FORMİK ASİDİN KATALİTİK BOZUNMASI YOLUYLA HİDROJEN ELDESİ

ÖZ

Fosil yakıtlardan hidrojen bazlı yakıt pili enerji teknolojilerine geçişte en önemli sorunlardan biri güvenli, temiz ve ucuz bir şekilde kimyasal hidrojen depolanmasıdır. Bu sorunun çözümüne yönelik büyük uğraşlar bulunmaktadır. Bu nedenle çalışmada, temiz bir sıvı hidrojen depolama malzemesi olan formik asit seçilerek sulu çözeltide katalitik bozunma tepkimesi incelendi. Bu tepkimede paladyum ve gümüş tuzlarının dimetilamin boran ile indirgenmesi sonucu elde edilen PSSA (poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu) ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri katalizör olarak kullanıldı. PSSA ile kararlılaştırılmış olan bimetalik PdAg nanopartiküllerinin karakterizasyonu UV-Vis, TEM, XPS gibi analizteknikleriyle sağlandı. Formik asidin katalitik bozunma tepkimesi sırasında elde edilen gaz miktarı kinetik çalışmalara dayanarak ölçüldü. Kinetik çalışmalarda, katalizör, tetikleyici olarak kullanılan sodyum format ve formik asit derişiminin ve ayrıca sıcaklığın formik asidin katalitik bozunma tepkimesine olan etkileri araştırıldı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda aktivasyon parametreleri (Ea, $\Delta H^{\#}$ ve $\Delta S^{\#}$) hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Metal nanopartikül, paladyum, gümüş, formik asit, dehidrojenlenme

HYDROGEN GENERATION FROM THE CATALYTIC DECOMPOSITION OF FORMIC ACID

ABSTRACT

One of the most important problems in the trasition from fossil fuels to hydrogen - based fuel cell energy technologies is the safe, clean and inexpensive storage of chemical hydrogen. There are great efforts to solve this problem. Therefore, in this study, the catalytic decomposition reaction in aqueous solution was investigated by choosing formic acid, a clean liquid hydrogen storage material. In this reaction, PSSA (poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt) stabilized PdAg nanoparticles obtained by reduction of palladium and silver salts withdimethylamine borane were used as catalysts. The characterization of bimetallic PdAgnanoparticles stabilized with PSSA was achieved by analysis techniques such as UV-Vis, TEM, XPS. The amount of gas obtained during the catalytic decomposition reaction of formic acid was measured based on kinetic studies. In the kinetic studies, the effects of catalyst, sodium formate (promoter) and formic acid concentrations as well as temperature on the catalytic decomposition reaction of formic acid were investigated. Activation parameters (Ea, $\Delta H^{\#}$ and $\Delta S^{\#}$) were calculated in line with the results obtained.

Keywords: Metal nonoparticle, palladium, silver, formic acid, dehydrogenation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZ iv
ABSTRACT v
ŞEKİLLER LİSTESİ ix
TABLOLAR LİSTESİ xi
SEMBOLLER LİSTESİ xii
KISALTMALAR xiii

BÖLÜM BİR - GİRİŞ 1

1.1 Hidrojen Ekonomisi 1
1.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri 3
1.2.1 Fosil Yakıt ve Biyokütleden Hidrojen Üretimi 3
1.2.1.1 Metan Buhar Reformasyonu 3
1.2.1.2 Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Reformasyon 3
1.2.1.3 Kömürün Gazlaştırılması 4
1.2.1.4 Biyokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması 5
1.2.2 Nükleer Isı ve Alternatif Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi 5
1.2.2.1 Elektroliz 5
1.2.2.2 Sülfür İyot Çevrimi 6
1.2.2.3 Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi 6
1.3 Hidrojen Depolanması 6
1.3.1 Hidrojenin Metal Hidrür (Katı) Şeklinde Depolanması 7
1.3.2 Hidrojenin Basınçlı Gaz Olarak Depolanması 7

1.3.3 Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması....8
1.4 Hidrojen Taşıyıcı Olarak Formik Asit (HCOOH)....8
1.4.1 Formik Asitten Hidrojen Üretimi....9

BÖLÜM İKİ - GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ....11

2.1 Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri....11
2.1.1 Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi....12
2.1.1.1 Elektrostatik kararlılaştırma....15
2.1.1.2 Sterik kararlılaştırma....16
2.2 Monometalik ve Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri....17

BÖLÜM ÜÇ - MATERYAL ve YÖNTEM....18

3.1 Materyal....18
3.2 Yöntem....18
3.2.1 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Optimizasyon Çalışmaları....19
3.2.1.1 [PSSA]/[Metal] Oranının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi....19
3.2.1.2 Farklı Metal Oranlarının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi....19
3.2.1.3 nSF/nFA Oranının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi....20

3.2.2 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Kinetik Çalışmalar 20
3.2.2.1 Formik Asit Derişiminin Etkisinin İncelenmesi 20
3.2.2.2 PdAg Nanopartiküllerinin Derişiminin Etkisinin İncelenmesi 21
3.2.2.3 Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi 21
3.2.3 PdAg Nanopartiküllerinin Formik Asidin Dehidrojenlenme Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi 21
3.2.4 NaOH Tuzak Deneyi 22

BÖLÜM DÖRT - ARAŞTIRMA BULGULARI 23

4.1 PdAg Nanopartiküllerinin Hazırlanması ve Tanımlanması 23
4.2 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Optimizasyon Çalışmaları 27
4.3 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Kinetik Çalışmalar 31
4.4 PdAg Nanopartiküllerinin Formik Asidin Dehidrojenlenme Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi 35
4.5 NaOH Tuzak Deneyi 36

BÖLÜM BEŞ - TARTIŞMA VE SONUÇ 37

KAYNAKLAR 38

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik 11
Şekil 2.2 Metal nanopartiküllerinin yüzeylerindeki atom yüzdeleri ile toplam atom sayısı arasındaki ilişki 12
Şekil 2.3 Nanopartikül sentez yöntemleri 13
2.4 Mekanik öğütme yöntemi.....14
Şekil 2.5 Geçiş metal tuzlarının kimyasal yöntemler ile indirgenmesi.....15
Şekil 2.6 Metal nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının gösterimi 16
Şekil 2.7 Metal nanopartiküller için sterik kararlılaştırma gösterimi 16
Şekil 2.8 a) Alaşım yapısı b) Çekirdek/kabuk yapısı.....17
Şekil 3.1 Katalizör sentezi ve formik asidin katalitik bozunması sonrası açığa çıkan gaz hacmini ölçmeyi sağlayan sistem 18
Şekil 4.1 (a) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin XPS spektrumu . 24
Şekil 4.1 (b) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerine ait Pd(3d) seviyesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu 24
Şekil 4.1 (c) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerine ait Ag(3d) seviyesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu 25
Şekil 4.2 (a) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin TEM görüntüsü (b) parçacık boyutu histogramı 26
Şekil 4.3 $PdNO_3.2H_2O$, $AgNO_3$, Ag(0) , Pd(0) ve PdAg alaşım nanopartiküllerine ait UV-görünür bölge spektrumları 27
Şekil 4.4 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin farklı [PSSA] / [metal] oranlarında hidrojen üretim performası (2 mM $Pd_{0.5}Ag_{0.5}$, T= 30 °C, 30 mM DMAB, V=10 mL, nSF/nFA=1 (0,1 mL FA=0.265 M ve 0,1802 g SF)) 28
Şekil 4.5 Pd ve Ag metal miktarılarının hidrojen üretim performası üzerindeki etkisi (T= 30 °C, 30 mM DMAB, V=10 mL, nSF/nFA=1 (0,1 mL FA=0,265 M ve 0,1802 g SF)) 29
Şekil 4.6 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin farklı nSF/nFA oranlarında hidrojen üretim performası (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, T= 30 °C, 30 mM DMAB,V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M ve [PSSA]/[metal]=0,5) 30

Şekil 4.7 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri derişiminin formik asidin bozunma üzerine etkisi (30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, 0,1 mL FA=0,265 M, T=25°C, V=10 mL).....31
Şekil 4.8 $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ ile gerçekleştirilen formik asidin katalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait katalizör derişimine bağlı hidrojen üretim hızı (logaritmik skalada) (doğru denklemi, y = 1,127x -0,081) 32
Şekil 4.9 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri tarafından katalizlenen formik asidin derişiminin katalitik dehidrojenlenme üzerine etkisi (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, T=25°C, V=10 mL) 33
Şekil 4.10 $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ ile gerçekleştirilen formik asidin katalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait substrat derişimine bağlı hidrojen üretim hızı (logaritmik skalada) (doğru denklemi, y = 0,301x+0,204) 33
Şekil 4.11 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri tarafından katalizlenen formik asidin dehidrojenlenmesi üzerine sıcaklığın etkisi (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M 34
Şekil 4.12 (a) Arrhenius eğrisi, (b) Eyring eğrisi.....35
Şekil 4.13 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin formik asidin dehidrojenlenmesinde tekrar kullanılabilirliği (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=1, V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M) 36
Şekil 4.14 NaOH tuzak deneyi 36

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Hidrojenin temel özellikleri 2

SEMBOLLER LİSTESİ

$\Delta H^{\#}$: Aktivasyon entalpisi

$\Delta S^{\#}$: Aktivasyon entropisi

Ea : Aktivasyon enerjisi

˚C : Derece santigrat

KISALTMALAR

g : Gram

mg : Miligram

mmol :Milimol

mL : Mililitre

nm : Nanometre

SF : Sodyum format

FA : Formik asit

PSSA : Poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu

DMAB : Dimetilamin boran

XPS : X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

TEM : Geçirimli elektron mikroskopisi

UV-Vıs : Ultraviyole-görünür bölge

BÖLÜM BİR
GİRİŞ

1.1 Hidrojen Ekonomisi

Fosil yakıtlar, günümüzde hızlı nüfus artışının yanı sıra ileri teknoloji seviyesi ve sanayinin gelişmesi ile beraber küresel enerji ihtiyacını karşılanmak üzere en yaygın başvurulan kaynaklardır. Bu bağlamda enerji ihtiyacının %80 'den daha fazlası fosil yakıtlardan giderilmektedir (Zerta, Schmidt, Stiller ve Landinger, 2008). Artan enerji ihtiyacıyla birlikte fosil kaynaklar da giderek tükenmektedir. Fosil yakıtların sınırlı kaynaklara sahip olmasının yanında kullanımı, küresel ısınma sorunları, sera gazlarının kirletici emisyonları, insan ve diğer canlıların sağlığına zararlı etkileri gibi birçok problemi de ortaya koymuştur. Bu problemler bugün ciddi boyutlara ulaşmış olup enerji ihtiyacının sürdürülebilir bir şekilde karşılanabilmesi için kalıcı çözümler gerekmektedir. Fosil yakıtlara alternatif olarak rüzgâr, güneş ve hidrojen gibi enerji kaynakları oldukça temiz yenilenebilir enerji kaynaklarındandır. Son zamanlarda, dikkat çekici konuların başında gelen küresel ısınmadan kaynaklanan iklim değişikliklerine karşı, çevre dostu olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar hızlandırılmıştır. Fosil yakıtlarına olan bağlılığı en aza indirgemek ve sıfır emisyon kullanımı için sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. Rüzgar ve güneş gibi diğer kesintili enerji kaynaklarının aksine, sürekli elektrik üretmek üzere hidrojen kullanılabilinir ve bu durumda nükleer enerjiden farklı temiz üretim yöntemleri kullanıldığı için çok daha az çevre kirliliği oluşmaktadır. Hidrojenin oldukça yüksek miktarda bir enerji taşıyıcısı olarak ilk kez kullanılma fikri, 1974 küresel enerji krizinden sonra ortaya çıktı (Bailleux, 1981; Noor ve Siddiqi, 2010). Hidrojenin üstün özellikleri onu oldukça umut vadeden bir enerji taşıyıcısı veya yakıtı yapmaktadır (Mazloomi ve Gomes, 2012). Hidrojenin bu özellikleri şu şekilde sıralanabilir: (i) yüksek enerji dönüşüm verimliliği ; (ii) emisyonsuz sudan üretim; (iii) bolluk; (iv) farklı depolama biçimleri; (v) uzun mesafe taşımacılığı; (vi) diğer enerji biçimlerine dönüşüm.

Hidrojen, bir elektron ve bir protona sahip ‘H’ ile gösterilen basit bir atomdur. Evrende bol miktarda bulunan (bilinen evrenin yaklaşık %77’si) periyodik cetvelde ilk elementtir (Kademli, 2017). Hidrojenin temel özellikleri aşağıdaki tabloda yer almaktadır (Kademli, 2017).

Tablo 1.1 Hidrojenin temel özellikleri (Kademli,2017)

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m^3	0,0838
Moleküler Ağırlığı	Amu (Atomic Mass Unit)	2
Yüksek Değeri	Isıl MJ/kg	141,9
Düşük Değer	Isıl MJ/kg	119,9
Kaynama Sıcaklığı	K	20,3
Sıvı Olarak Yoğunluğu	kg/m^3	70,8
Kritik Sıcaklık Noktası	K	32,94
Kritik Basınç Noktası	Bar	12,84
Kritik Yoğunluk Noktası	kg/m^3	31,4

Standart oda sıcaklığı ve basıncında zehirsiz, renksiz, kokusuz ve H_2 olarak bulunan, mol ağırlığı 2,016 g/mol olan diatomik bir gazdır. Günümüz için gelecek vaadeden en temiz enerji taşıyıcısı olarak kabul edilen hidrojenin hafif bir element olması, depolanabilmesi ve diğer yenilebilir enerji kaynakları arasında en yüksek verimle üretilebiliyor olması onu ayıran en önemli unsurdur. Hidrojen ekonomisi kapsam olarak hidrojenin üretilmesi, depolanması, taşınması ve kullanımıyla ilgili konuları ele alır.

1.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Son teknolojik gelişmeler analiz edildiğinde, hidrojenin çok az kirlilikle ya da hiç kirlilik içermeden üretilebilmesi uzun vadeli olarak vazgeçilmez hale gelmesini sağlar. Enerji piyasasında hidrojeni kritik bir bileşen hale getirmek için ciddi yatırımlar gerekmektedir. Hidrojenin çevresel-ekonomik ve güvenilir üretimi için geleneksel teknolojinin iyileştirilmesi ve yeni yöntemlerin geliştirilmesiyle tüketicinin ihtiyaçları doğrultusunda kullanımına hazır hale getirilmesi önemlidir. Hidrojen üretim yöntemleri iki ana başlık halinde incelenebilir:

i) Fosil yakıt ve biyokütleden hidrojen üretimi

ii) Nükleer ısı ve alternatif enerji kaynaklarından hidrojen üretimi;

1.2.1 Fosil Yakıt ve Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Fosil yakıt ve biyokütleden hidrojen üretimi en çok talep edilen en eski ve en düşük maliyetli yöntemdir. Hidrojenin fosil yakıtlardan eldesi kömür ve petrol gibi kaynaklardan bazı kimyasal yollarla mümkündür. Karbon bazlı fosil yakıtlar yakıldığında CO_2 yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Biyokütle de karbon içeriğinden kaynaklı olarak tıpkı fosil yakıtlardaki gibi ayrışma esnasında CO_2 ortaya çıkarmaktadır.

1.2.1.1 Metan Buhar Reformasyonu

Bugün yaygın olarak kullanılan ve düşük maliyetli olması açıdan da en çok tercih edilen bu sistemde hidrojen, %70-%90 verimle elde edilmektedir. Bir katalizör yardımıyla su ve metan gazından 700-1100°C'ta yüksek basınçta oluşmaktadır (Mchugh, 2005).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1.1)$$

CO saflaştırma adımında CO_2'e dönüşmektedir (1.1).

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.2)$$

1.2.1.2 Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Reformasyon

Metan buhar reformasyonunun temel çalışma prensibini dikkate alan kısmi oksidasyon ve ototermal reformasyon, metan buhar reformasyonunun alternatifidir.

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H = -\ 36\ kJ/mol \qquad (1.3)$$

Kısmi oksidasyon, doğalgaz ve petrol gibi hidrokarbon sıvılardan hidrojen üretiminde kullanılır. Kısmi yükseltgenme sonucunda CO ve H_2 açığa çıkmaktadır. Çalışma ortamında sıcaklık oldukça yüksektir (1150-1315°C). Fakat katalizör sayesinde daha uygun sıcaklıklara inilip %50 verimle çalışılabilmektedir.

Ototermal reformasyonun temel yöntemi ise metan buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyonla beraber kullanılmasıdır.

$$CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2\ (Ekzotermik) \qquad (1.4)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2\ (Endotermik) \qquad (1.5)$$

Ototermal reformasyonla hidrojen üretimi esnasında; endotermik (1.5) olan tepkimede ısı alan metan buhar reformasyonu ve ekzotermik (1.4) olan tepkimede ise ısı veren kısmi oksidasyon kullanılmaktadır. Bu sırada birbirleriyle ısı alışverişi sayesinde daha basit ve ekonomik bir reaktör içinde hidrojen oluşmaktadır (Mchugh, 2005).

1.2.1.3 Kömürün Gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması yöntemi, hidrojen üretimini sağlamak amacıyla üç aşama olarak gerçekleşmektedir. Birinci aşama aşağıdaki reaksiyonla başlamaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklıktaki su buharı ile kömürün kimyasal bağları kırılmaktadır. Bu sırada kontrollü oksijen takviyesi ile reaksiyon ısısı kontrol altında tutulmaktadır.

$$Kömür\ (karbon\ kaynağı) + H_2O \rightarrow H_2 + CO + safsızlıklar \qquad (1.6)$$

İkinci kısımda ise yukarıdaki tepkimede (1.6) açığa çıkan ve safsızlık içeren ürünler olan H_2 ve CO değişim reaktöründen geçerek bir miktar CO, CO_2'e dönüşmektedir.

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (1.7)$$

Son kısım hidrojenin saflaştırılması basamağı olup, H_2S, N_2, O_2 ve CH_4'dan oluşan üründeki H_2S'in %99'u adsorplamayla ortamdan çıkarılır. En son ele geçen H_2 gazının saflığı %99,999 a kadar çıkabilmektedir (Mchugh, 2005).

1.2.1.4 Biyokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması

Biyokütle kaynakları günlük hayatımızda pek çok yerde karşımıza çıkmaktadır. Bunlar orman atıkları, tarımsal atıklar, endüstriyel atıklar ve hayvansal atıklar gibi kaynaklardır. Biyokütleden iki şekilde hidrojen elde edilmektedir.

i) Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla hidrojen üretimi

ii) Biyokütlenin piroliziyle oluşan sıvı biyoyağdan hidrojen üretimi

Biyokütle gazlaştırılması organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda oksijenle yakılma işlemidir. Yakılma sonrası hidrokarbon gazları, hidrojen, CO, CO_2, su buharı ve katrandan oluşan bir gaz karışımı meydana gelmektedir.

Piroliz yönteminde ise öncelikle biyokütleden oksijensiz ortamda 450-500°C'de termal ayrışma ile sıvı biyoyağ elde edilir.

1.2.2 Nükleer Isı ve Alternatif Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi

Alternatif enerji kaynakları ve nükleer ısıdan hidrojen elde etmek endotermik bir işlem olup suyun ayrıştırılmasıdır. Bu yöntem fosil yakıtlarından hidrojen üretimine göre daha yeni ve teknolojik olmasıyla birlikte genel olarak yüksek maliyetli işlemleri kapsar. Atmosfer için zararlı olan CO_2 salınımının bulunmaması nedeniyle çevre dostu olmaları ve fosil yakıtlar gibi tükenme ihtimallerinin olmaması en büyük avantajlarıdır. Fotobiyolojik ve fotokatalitik işlemlerde güneş enerjisi, suyun elektrolizi işleminde elektrik enerjisi, sülfür iyot çevriminde de nükleer enerji kullanılmaktadır.

1.2.2.1 Elektroliz

Suyun elektrolizinden hidrojen üretmek geçmişten bugüne değin halen kullanılmakta olan önemli bir endüstriyel prosestir. Suyun elektrolizi işlemi, elektrik enerjisini kullanarak suyun diatomik molekülleri H_2 ve O_2'ne ayrılması işlemidir. Sulu çözelti ortamında iki elektroda potansiyel farkı uygulanmaktadır. Elektrotlartarafından bir kısmı tutulan ve diğer kısmı salınan elektronlar oksijenin anotta hidrojenin de katotta toplamasını sağlamaktadır. Bu işlemin temeli aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir.

$$\text{Katot Reaksiyonu: } 2H_2O + 2\,e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (1.8)$$

Anot Reaksiyonu: $2OH^- \rightarrow 1/2\ O_2 + H_2O + 2\ e^-$ (1.9)

Tüm Hücre Reaksiyonu: $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2$ (1.10)

1.2.2.2 Sülfür İyot Çevrimi

Sülfür-iyot çevriminde hidrojen üretimi çoğunlukla nükleer ısı sayesinde sağlanmaktadır. Bu ısıyla gerekli termal reaksiyonlar başlatılarak, sisteme giren sülfür-iyot ve su, sistemden dışarıya serbest O_2 ve H_2 salınmasına sebep olmaktadır.

$2H_2O + SO_2 + I_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2\ HI \quad (<120\ ℃)$ (1.11)

$H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + 1/2\ O2 \quad (>800\ ℃)$ (1.12)

$2HI \rightarrow H_2 + I_2\ (>300\ ºC)$ (1.13)

$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2\ O_2$ (1.14)

1.2.2.3 Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi

Fotobiyolojik yöntemde yeşil algler ve siyano-bakteria gibi algler sayesinde güneş ışığından yararlanarak su moleküllerinin dolaylı veya direkt parçalanmasıyla oksijen ve hidrojenin elde edilmesi sonucu hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Yeşil alglerin ürettiği hidrojenaz katalizörü yardımıyla sudaki hidrojen iyonu indirgenerek hidrojen gazı üretilmektedir.

1.3 Hidrojen Depolanması

Son yıllarda artan nüfusla birlikte enerji ihtiyacı da artış göstermiştir. Bugün hidrojen üretimi kadar depolama sorunu da büyük bir önem arz etmektedir. Hidrojenin depolanabilir ve taşınabilir olması en önemli özellikleri arasında yer almaktadır. Hidrojenin depolanması boyut ve kullanım şekillerine göre değişim göstermektedir (Tarkowski, 2019). Buna bağlı olarak hidrojen üç farklı şekilde depolanabilmektedir. Bunlar;

- ✓ Hidrojenin metal hidrür (katı) şeklinde depolanması
- ✓ Hidrojenin basınçlı gaz olarak depolanması
- ✓ Hidrojenin sıvı olarak depolanması

1.3.1 Hidrojenin Metal Hidrür (Katı) Şeklinde Depolanması

Metal hidrürler, geniş bir spesifik yüzey alanına sahip metal atomları tarafından hidrojenin adsorpsiyonu ve salınması kapasitesi ile oluşturulur. Bu yöntemle hidrojen kimyasal olarak depolanabilir. Oluşan problem ise çoğunlukla yüzeyde oluşan olaylardır (Ward, 1980). Kimyasal adsorpsiyon küçük miktarlarda safsızlıklardan etkilenebilir. Safsızlıkların miktarına bağlı olarak katalitik zehir etkisi görülür (Andrievski, Tarasov, Korobov, Mozgina ve Shilskin, 1996).

1.3.2 Hidrojenin Basınçlı Gaz Olarak Depolanması

Hidrojen, bilinen en eski yöntem olarak yüksek basınçlı tanklarda gaz olarak depolanıp taşınmaktadır. İlk kez 1898'de hidrojenin gaz olarak depolanması için 140 bar basınçta 43 litre kapasiteli çelik bir silindir tank kullanıldı (McAlister, 1999). Sonraki yıllarda, bu silindir tanklarda endüstriyel standartlara ulaşmak amacıyla aşırı basınçtan kaçınmak için çeşitli emniyet sistemleri kullanıldı. Hidrojen 25℃'de yüksek basınca dayanıklı olan tanklarda depolanmaktadır. Hidrojenin gaz halinin 1 gramı atmosferik basınç altında 11 litre hacme sahiptir (Koşar, 2021). Bu nedenden ötürü hidrojeni gaz şeklinde depolamak için oldukça büyük basınçlar ve hacimlere ihtiyaç duyulmaktadır (Koşar, 2021). Hidrojen, genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır (bu basınç değeri 600-700 bar'a kadar çıkabilir). Hidrojenin çok hafif olması sebebi ile hacimsel enerji yoğunluğu oldukça çok düşüktür (Koşar, 2021). Dolasıyla yüksek basınçtan ötürü depolama için geleneksel olan çelik silindir tanklar kullanılmaktadır. Bu çelik silindir tanklar ekonomik ve sağlamdır, ancak çok ağır olmasıyla gravimetrik yoğunluk % 1,1 ve hacimsel yoğunluk ise 10–12 kg / m^{3}' tür (Tarasov, Lototskii ve Yartys, 2007). Maalesef hidrojen taşıma esnasında karşılaşılan olumsuzluklar olduğu gibi, hidrojenden istenen verim oldukça düşmektedir. Bu sorunları çözmek için günümüz modern teknolojisiyle çelik tanklar yerine artık daha hafif ve dayanıklı kompozit malzemeli tanklar kullanılmaktadır. Kompozit tank on kat daha güçlü ve hidrojeni 350 bardan daha yüksek basınçta depolama kapasitesine sahiptir. Bu durumda bu tanklar 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar çıkabilir ve 100.000'den fazla dolum döngüsü için güvenle kullanılabilir.

Mobil olarak kullanılması durumunda daha küçük tankların tercih edilmesiyle maliyetin artması ekonomik açıdan yüksek bütçelere neden olmaktadır. Bir diğer dezavantajı hidrojenin taşınması ve tanklara dolum veya boşaltımı sırasında hidrojen gazı kaybının oluşturduğu olumsuzluklar ile hidrojenden istenen verimin düşmesidir.

1.3.3 Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması

Günümüzde kullanılan depolama teknikleri içinde en yaygın uygulanan yöntemdir. Sıvı halde hidrojen depolanması gaz olarak depolanmasına göre daha yüksek hacimsel ve aynı zamanda gravimetrik depolama yoğunluğuna sahiptir. Hidrojen petrolle kıyaslandığında 4 kat daha fazla hacme sahip olduğundan, bu hacmi küçültmek amacıyla sıvı şekilde depolanması gerekmektedir (Ünalan, 2007). Hidrojenin sıvı olarak depolanmasındaki amaç hidrojenin kapladığı alanı daraltmaktır. Böylece mobil veya sabit kullanımlarda orta ve küçük miktarda kullanımı uygun olup daha ekonomiktir. Sıvı hidrojen depolama tank basıncı, hidrojeni gazla depolamaya kıyasla çok daha düşüktür. Bu da sıvı hidrojen depolamada kullanılan kompozit tank maliyetini ortadan kaldırır (Gaşan, 2006).

Uzun yıllardan beri kullanılan ve maliyetin önemsenmediği uzay teknolojilerinde ve otomobillerde yüksek yalıtımlı tanklar içerisinde sıvı halde depolanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda oda koşullarında sıvı formda daha kararlı, kolay temin edilen ve daha ekonomik olarak hidrojen üretimini sağlayacak farklı seçeneklere yönelinmiştir. Bu seçenekler arasında en göze çarpan malzemelerden biri formik asittir (HCOOH, FA).

1.4 Hidrojen Taşıyıcı Olarak Formik Asit (HCOOH)

Karbondioksidin hidrojen ile indirgenmesiyle formik asit ve metanol elde edilmektedir. Metanol, kütlesel olarak (%12,6 w/w) formik aside göre (%4,4 w/w) daha fazla hidrojen içermekte olup karbondioksitten formik asit üretimi çok avantajlı bulunmaktadır. Karbondioksitten bir mol metanol (CH_3OH) üretiminde üç mol hidrojene ihtiyaç vardır. Fakat oluşan yan ürün olan suyun hidrojen olarak geri dönüşümü oldukça zordur (1.15). Diğer taraftan karbondioksitten formik asit oluşumunda istenmeyen hiçbir yan ürün meydana gelmemektedir (1.16) (Enthaler, von Langermann ve Schmidt, 2010).

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \quad (1.15)$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow HCOOH \quad (1.16)$$

1.4.1 Formik Asitten Hidrojen Üretimi

Biyokütlenin önemli ürünlerinden biri olan formik asit, yüksek hidrojen kapasitesi %4,4 (w/w)) ve oda sıcaklığında oldukça yüksek stabiliteye sahip, toksik olmayan, yüksek enerji yoğunluğunda kolayca depolanabilir, işlenebilir olarak güvenli ve uygun bir hidrojen taşıyıcısıdır. Hidrojenasyon reaksiyonlarında uygun ortam koşulları altında sıvı fazda hidrojen kaynağı olarak kullanımı oldukça yaygındır (Loges, Boddien, Junge ve Beller, 2008). Öte yandan formik asit katalizör yardımıyla kolaylıkla bozunabilmektedir. Formik asidin katalitik ayrışım yoğunluğuna, katalitik yüzeye ve sıcaklığa bağlı bozunması termal olarak iki tepkime üzerinden gerçekleşir (Huang vd., 2017).

$$HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta G_{298K} = -35.0 \text{ kJ/mol (Dehidrojenlenme)} \quad (1.17)$$

$$HCOOH \rightarrow H_2O + CO \qquad \Delta G_{298K} = -14.9 \text{ kJ/mol (Dehidrasyon)} \quad (1.18)$$

Formik asit bozunmasında dehidrojenlenme tepkimesi ekzotermik, dehidrasyon tepkimesi de endotermiktir. Dehidrojenlenme tepkimesi düşük sıcaklıkta termodinamik ya da kinetik olarak kontrol edilebilir. Bu yüzden formik asidin, oda sıcaklığında dehidrojenlenmesi yoluyla hidrojen gazı üretimi önem arz etmektedir. Son zamanlarda formik asit dehidrojenlenmesi için bir dizi homojen katarizörün (Wang vd., 2018) yanı sıra heterojen katalizör (Johnson, Morris ve Wills, 2010) de geliştirilmiştir.

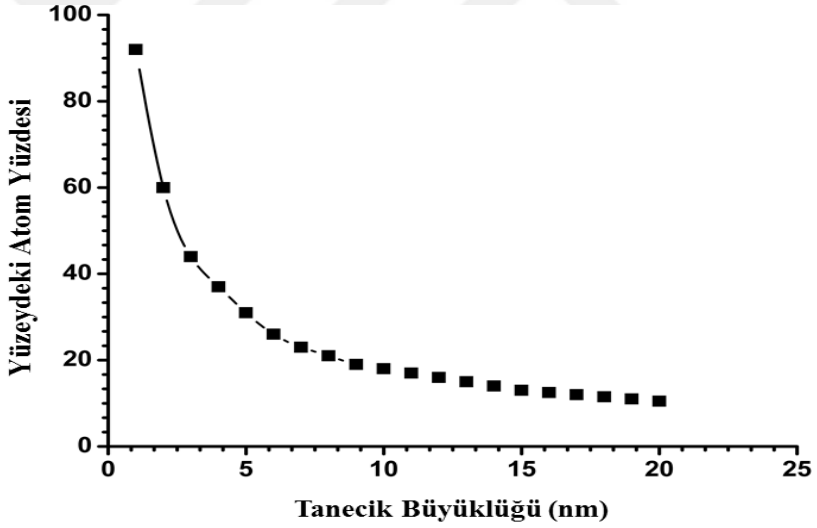
Heterojen katalizörler daha düşük sıcaklıklarda çalışılması yanında kolay katalizör ayırma ve geri dönüşüm gibi avantajlara sahiptir. Heterojen katalizör olarak sıklıkla Pt, Au ve Pd soy metallleri incelenmiştir. FA dehidrasyon reaksiyonunda açığa çıkan CO gazının ortamda kullanılan katalizörü zehirlemesi, yüksek maliyet ve yüksek sıcaklık saf soy metal katalizörünün geniş ölçekli kullanımını sınırlar (Mandal, Bhattacharjee ve Dasgupta, 2015). Öte yandan geçiş metalinin soy metal ile birleştirilmesiyle oluşturulan bimetalik PdAg, PdAu (Gu, Lu, Jiang, Akita ve Xu,

2011), PdPt (Lykhach vd., 2013) olarak kullanımı bileşimin sinerjik etkisi ve maliyet etkinliği nedeniyle etkili bir yöntemdir. Soy metaller olan Au ve Pt, Pd ‘a kıyasla çok daha maliyetlidir. Dehidrasyon reaksiyonunda açığa çıkan CO gazı ortamda kullanılan katalizörü zehirlemektedir (Kordesch ve Simader, 1995). İstenmeyen bu durumun gerçekleşmemesi için uygun, yüksek seçicilik gösteren kollaidal geçiş metal katalizörleri ile birlikte çalışılması gerekmektedir. Paladyum bazlı alaşım heterojen katalizörlerden yüksek performanslı PdAg de seçici formik asit ayrışması yoluyla hidrojen üretimi için en umut verici katalizörlerden biridir.

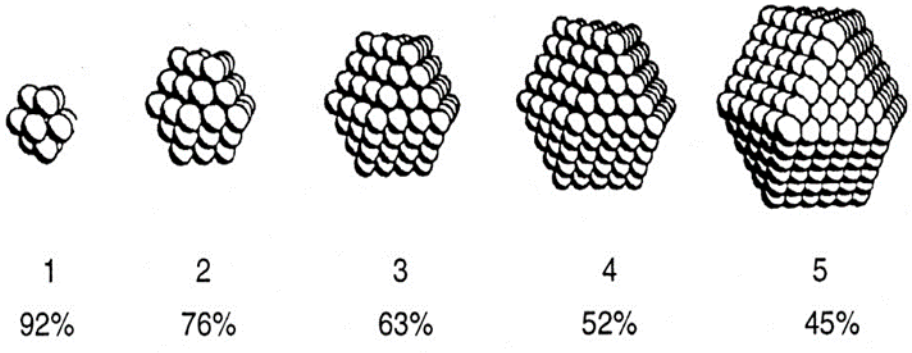
BÖLÜM İKİ
GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ

2.1 Kolloidal Geçiş Metal Nanopartikülleri

Geçiş metal nanopartikülleri, çözelti içerisinde kolloidal olarak bulunan ve parçacık boyutu 1-10 nm arasında değişiklik gösterebilen taneciklerdir (Aiken, Lin ve Finke, 1996). Eğer istenen koşullar sağlanmazsa bu parçacıklar, topaklaşma (külçe) oluşumu gösterirler. Metal nanopartiküller, külçe metallere göre yüzey alanlarında, optiksel ve mekanik özelliklerinde, kristal yapılarında büyük ölçüde farklılık gösterir. Nanonanopartiküller, katalitik reaksiyonlarda yüksek seçicilik ve etkinlik gösterebilirler. Tepkimelerde gösterdikleri katalitik aktivitenin sebebi parçacık boyutlarının küçülmesine bağlı olarak yüzeylerindeki katalitik atom sayısının artmasıdır (Aiken ve Finke, 1999). Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de gösterildiği gibi katalizörün yüzey alanı artıkça, parçacık boyutu azalır.



Şekil 2.1 Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (Klabunde, 2001)



Şekil 2.2 Metal nanopartiküllerinin yüzeylerindeki atom yüzdeleri ile toplam atom sayısı arasındaki ilişki (Aiken, Lin ve Finke, 1996)

Metal nanopartiküller aşağıdaki bazı özellikleri taşımalıdır:

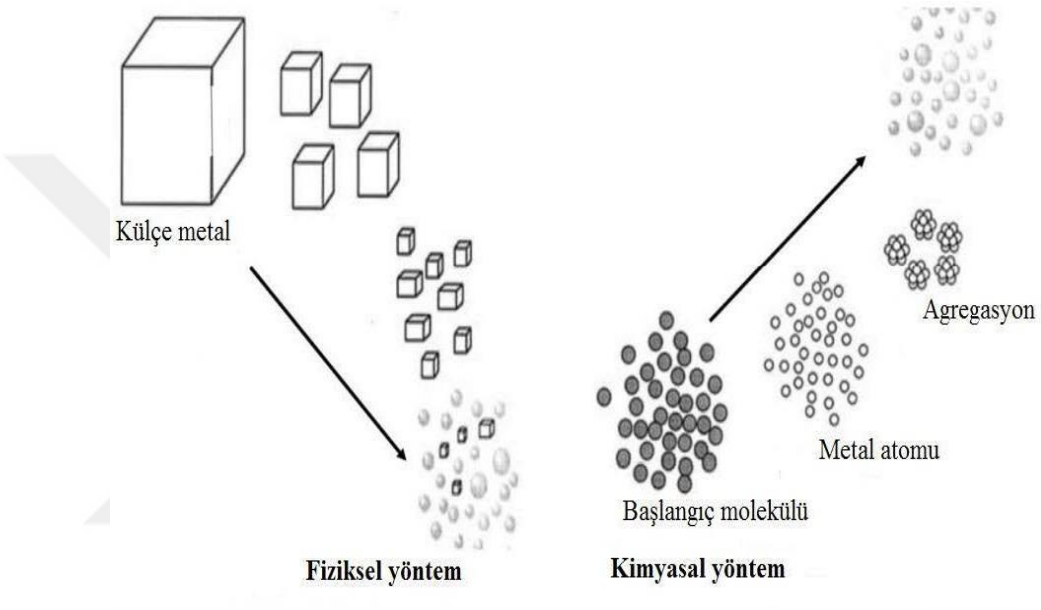
- ✓ Parçacık büyüklüğünün 10 nm altında olması,
- ✓ Ortalama standart sapmanın %15'ten az olması,
- ✓ Parçacık bileşiminin iyi tanımlanabilmesi,
- ✓ Sentezinin tekrarlanabilir, çözünebilir ve izole edilebilir (Fedlheim ve Foss, 2001) olması.

Metal nanopartiküller külçe metal oluşumu engellenerek homojen çözelti içerisinde kolloidal halde kalabilirler (Aiken, Lin ve Finke, 1996). Bunun sonucunda katalizör ile substrat etkileşiminin arttırılarak daha hızlı bir şekilde tepkimenin gerçekleşmesi sağlanır. Metal nanopartikülleri oldukça yüksek yüzey enerjilerine sahip olmaları sebebiyle katalitik olarak daha etkin yüzey atomları taşırlar. Bu ilgi çekici özellliği nedeniyle geçiş metal nanopartikülleri külçe metallere göre pek çok anorganik/organik tepkimede oldukça yaygın şekilde heterojen katalizör olarak tercih edilmektedir (Polshettiwar ve Asefa, 2013). Heterojen kataliz sırasında seçicilik, yüksek aktivite ve katalitik ömür gibi çok üstün verimlilik sağlamaktadır (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

2.1.1 Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi

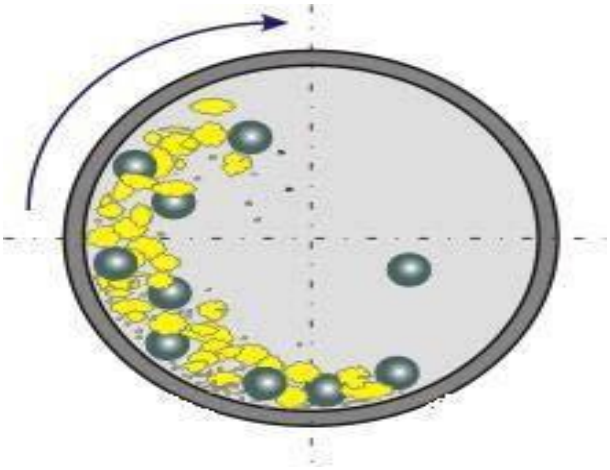
Geçiş metal nanopartikülleri, sentezlerinde kullanılan çözücülerin yapısal özellikleri ve başlangıç metal tuzlarının karakteristik özelliklerinden ötürü morfolojik

yapı olarak değişime uğrar. Bu nedenle pek çok farklı sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemleri, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki ana başlık altında oluşturabiliriz. Yukarıdan-aşağıya (top down) sentez fiziksel iken, aşağıdan-yukarıya (bottom up) sentez kimyasal yaklaşımları içermektedir (Roucoux, Schulz ve Patin, 2002). Her iki yöntemin ihtiyaç duyduğu ortak nokta ise metal nanopartiküllerinin sentezlenmesinde termodinamik olarak kararlılaştırılması gerektiğidir. Şekil 1.3'te görüldüğü üzere iki yaklaşımın sentezi şematik olarak gösterilmektedir.



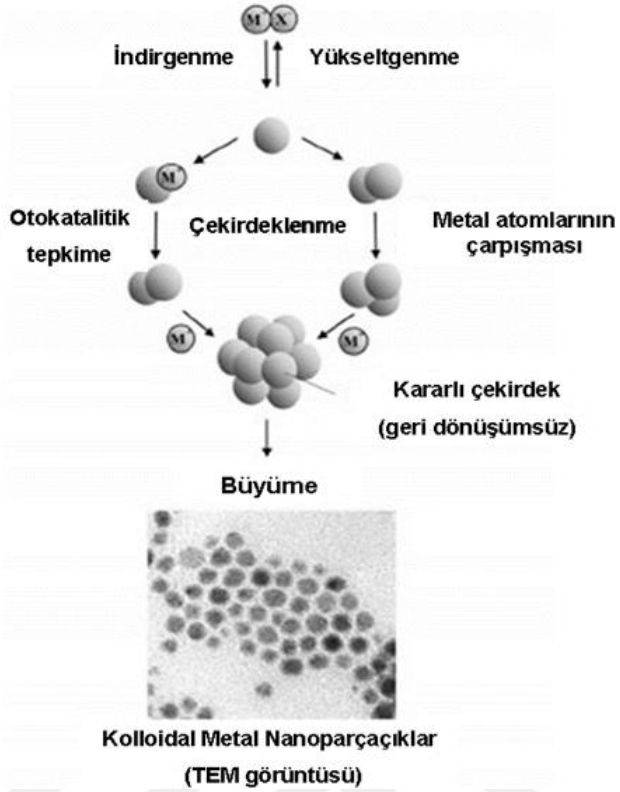
Şekil 2.3 Nanopartikül sentez yöntemleri (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

Fiziksel (yukarıdan-aşağıya) yöntem geçiş metal nanopartikül sentezi; makro boyuttaki metallerin yani büyük hacimli malzemelerin mekanik olarak öğütülmesi/küçültülmesi (Şekil 1.4) yoluyla nano boyuta kadar inebilecek küçük parçacıkların elde edilme yöntemidir.



Şekil 2.4 Mekanik öğütme yöntemi (Uçar 2007)

Fiziksel yöntemle metal nanopartikül sentezlenirken istenen parçacık boyutu ve aktivitesini elde etmek oldukça zor olduğundan, son yıllarda kimyasal yöntemle metal nanopartikül sentezi oldukça yaygın şekilde kullanılmaktadır. Böylece kimyasal yöntemle metal tuzları güçlü bir indirgeyici yardımıyla indirgenir. Şekil 1.5' de metal tuzlarının kimyasal yöntemler ile indirgenmesi verilmektedir. İndirgeyici maddeler, metal tuzlarından metal atomlarına indirgenme hızı ve parçacık boyutunu kontrol eder (Bönnemann ve Nagabhushana, 2008). Bu indirgeyici maddelere hidrojen, sodyum borhidrür, karbon monoksit, sodyum sitrat, hidrazin hidrat örnek verilebilir (Roucoux, Schulz ve Patin, 2002).

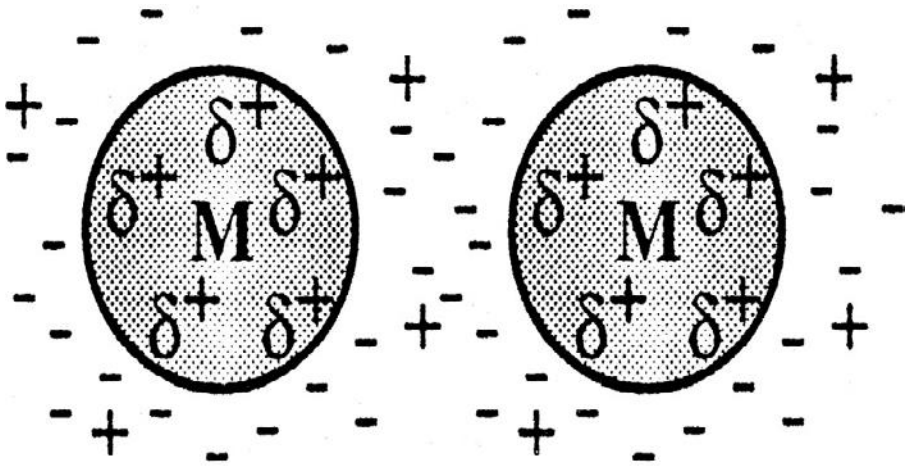


Şekil 2.5 Geçiş metal tuzlarının kimyasal yöntemler ile indirgenmesi (Aiken and Finke, 1999)

Metal nanopartiküllerinin kolloidal çözelti içerisinde termodinamik olarak kararsız olmalarından dolayı bunların topaklaşmasını ve kümeleşmesini önlemek amacıyla kararlılaştırıcı kullanılması gerekmektedir. Bu da sterik kararlılaştırma ve elektrostatik kararlaştırma olarak iki çeşit yöntem ile yapılabilmektedir (Aiken ve Finke, 1999).

2.1.1.1 Elektrostatik kararlılaştırma

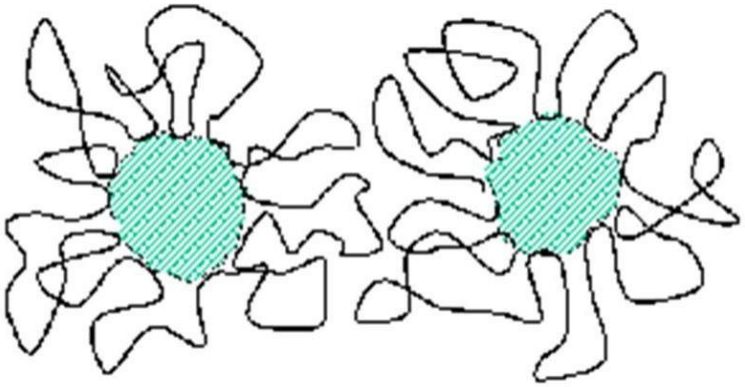
Homojen karışım içerisinde kolloidal halde bulunan metal nanopartiküllerinin etrafını katyon ve anyonlarla etkinleşerek oluşan elektriksel çift tabaka sarar. Bunun sonucunda çift tabaka, aynı işaretli yükler arasındaki Coulomb itme kuvvetini oluşturur. İtme kuvvetleri ile nanopartiküller bir araya gelmez bu sayede kümeleşmeyi engeller (Bard ve Faulkner, 1980; Klabunde, 2001).



Şekil 2.6 Metal nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının gösterimi (Aiken, Lin ve Finke, 1996)

2.1.1.2 Sterik kararlılaştırma

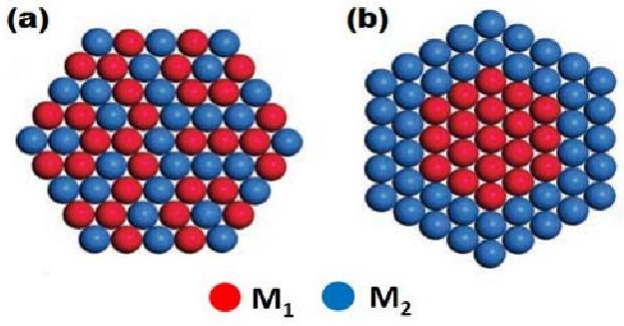
Sterik kararlılaştırma oldukça sık kullanılan bir metodtur. Bu metodla geçiş metal nanopartikülün polimerik moleküllerin yüzeyine ya da uzun zincirli bir liganda bütünü ile adsorblanması sağlanır. Bu maddeler parçacık yüzeyleri etrafında koruyucu bir tabaka oluştururlar. Bunun sonucunda nanoparçacıkların birbirilerine yaklaşmaları hacimsel olarak engellemektedir (Ott, Hornstein ve Finke, 2006).



Şekil 2.7 Metal nanopartiküller için sterik kararlılaştırma gösterimi (Ott, Hornstein ve Finke, 2006)

2.2 Monometalik ve Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri

Son yıllarda bimetalik geçiş metal nanopartikülleri mono metalik geçiş metallerine kıyasla kimyasal ve fiziksel özellikler açısından oldukça farklı olmalarıyla dikkat çekmektedir. Buna neden olarak iki metal arasındaki "sinerjistik" etkiler gösterilmiştir. Nanopartikül yüzeyinde gerçekleşen elektronik etkileşimlerle ve aralarındaki kimyasal bağların kuvvetlenmesiyle katalitik tepkimelerde yüksek katalitik etkinlik, kararlılık ve seçicilik gösterirler (Heugebaert vd., 2012; Göksu, Can, Şendil, Gültekin ve Metin, 2014 ;Tao vd., 2010). Böylece kullanım alanları oldukça artmıştır. Bir diğer avantajı ise pahalı olan soy metallerle daha ucuz geçiş metallerinin bimetalik nanopartikül sentezi için kullanılarak oldukça ekonomik heterojen nanokatalizörlerin üretilmesidir (Lanza vd., 2014). Bimetalik nanopartiküllerin yapısı ve boyutu hakkında bilgi veren iki yaklaşım vardır (Wang, Z. L., Yan, Wang, H. L., Ping ve Jiang, 2012). Bunlardan biri alaşım bir diğeri ise çekirdek-kabuk formudur. Alaşım formu iki metalin rastgele ya da düzenli biçimde birleşmesi ile oluşturdukları yapılardır (Şekil 2.8a). Genellikle hazırlama aşamasında başlangıç metal tuzlarının indirgeyici reaktif, çözücü ve kararlılaştırıcılarla birlikte aynı anda indirgenme sonucu oluşmaktadır. Çekirdek-kabuk formu ise başlangıç metal tuzlarının, indirgeyici reaktif, çözücü ve uygun kararlılaştırıcı eşliğinde farklı zamanlarda ardışık olarak indirgenmesiyle oluşmaktadır. İlk aşamada merkezde indirgenen metal çekirdeği oluştururken, daha sonraki aşamada indirgenip etrafını saran metal ince kabuk yapısını meydana getirir (Şekil 2.8 b)).



Şekil 2.8 a) Alaşım yapısı b) Çekirdek/kabuk yapısı (Toshima, 2008).

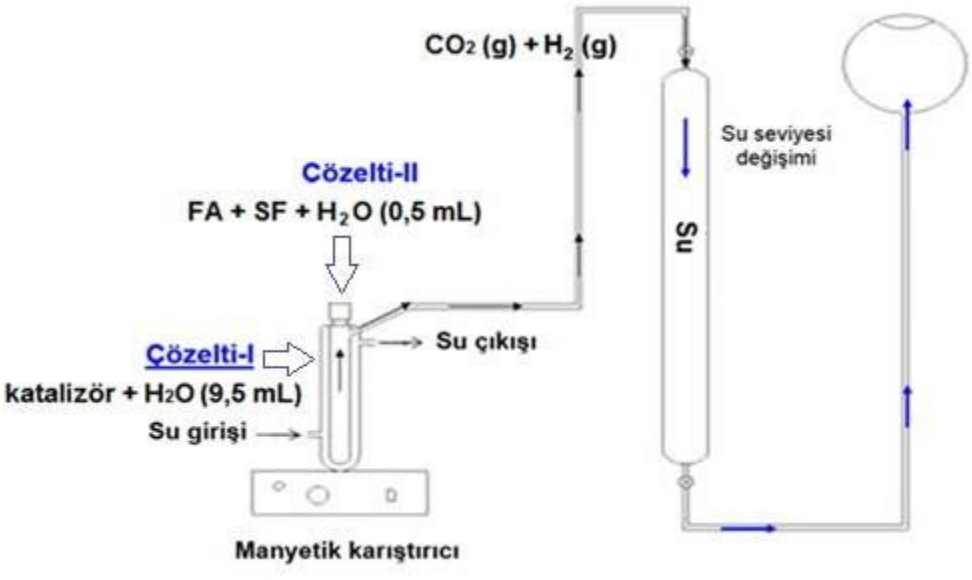
BÖLÜM ÜÇ
MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bu tezde, formik asitten hidrojen üretimi için PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri katalizör, DMAB indirgeyici ajan ve SF tetikleyici olarak kullanıldı. Poli(4-stirensülfonik asit-ko-maleik asit) sodyum tuzu (PSSA, MW 20000), paladyum(II) nitrat dihidrat (%40 Pd), gümüş nitrat (≥%99), DMAB (dimetilamin boran), SF (sodyum format) ve formik asit Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Tüm deneylerde distile su kullanıldı. Katalizör sentezi ve formik asit dehidrojenlenmesi Şekil 3.1'de görülebileceği gibi ceketli bir schlenk içerisinde gerçekleştirildi.

3.2 Yöntem

Tüm optimizasyon ve kinetik deney çalışmaları aşağıdaki düzenekte gerçekleştirildi.



Şekil 3.1 Katalizör sentezi ve formik asidin katalitik bozunması (dehidrojenlenmesi) sonrası açığa çıkan gaz hacmini ölçmeyi sağlayan sistem

3.2.1 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Optimizasyon Çalışmaları

3.2.1.1 [PSSA]/[Metal] Oranının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi

Formik asidin dehidrojenlenme tepkimesine özgü hazırlanan nanokatalizörlerin katalitik etkinliğinin belirlenmesi için Şekil 3.1'de verilen sistem kullanılarak tepkime gerçekleştirildi ve zamana karşı büretten çıkan toplam gaz miktarı tespit edildi. Sonra içerisi su ile dolu olan 107 cm yükseklikte 1,5 cm çapındaki ölçülü gaz büreti tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Toz şeklinde tartılan PSSA (örneğin [PSSA]/[metal] = 0,5 için 0,0035 g PSSA) schlenk içerisine ilave edildi. Üzerine 8 mL suda çözünmüş olan metal tuzları (0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) eklendi. 30 °C'ye ayarlanmış tepkime kabında 15 dakika boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırma sağlandı. Ardından metalin indirgenmesi için 1,5 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenip gaz çıkışının bitişi için yaklaşık 40 dakika beklendi. İndirgenme sonrası bir beher içerisine alınan 0,1802 g sodyum format, 0,1 mL formik asit ve 0,4 mL suyun ultrasonik banyoda homojen olarak karışması sağlanarak bir şırınga yardımıyla tepkime kabına eklendi ve katalitik tepkime başlatılarak (t = 0 dakika) gaz çıkışı gözlemlendi. Katalitik tepkime, zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not edilerek izlendi. Elde edilen data zamana karşı hacimsel gaz miktarı olarak Origin Pro programında kullanılıp grafiğe alındı. Geri kalan [PSSA]/[metal] oranları (0, 0,25, 1, 2, 4) için aynı prosedür uygulandı.

3.2.1.2 Farklı Metal Oranlarının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi

Katı halde tartılan 0,0035 g PSSA ([PSSA]/[metal] =0,5) schlenk içerisine ilave edildi. Diğer taraftan bir behere alınan ilgili miktardaki metal tuzları ($Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) 8 mL suda çözülerek 30 °C ye ayarlanmış tepkime kabına eklendi ve 15 dakika boyunca istenen sıcaklıkta manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldı. Ardından metallerin indirgenmesi için bir beher içerinde 1,5 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenip, çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi için 40 dakika beklendi. Başka bir beher içerisine alınan 0,1802 g

sodyum format, 0,1 mL formik asit ve 0,4 mL suyun homojen olarak karışması için ultrasonik banyo kullanıldı. Hazırlanan çözelti bir şırınga yardımı ile tepkime kabına eklendi ve katalitik tepkime başlatılarak (t = 0 dakika) gaz çıkışı izlendi. Bu çalışmada kullanılan farklı metal oranlı nanokatalizörler $Pd_{1,0}$; $Ag_{1,0}$; $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$; $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$; $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ olup tüm oranlar için yukarıdaki prosedür kullanıldı.

3.2.1.3 nSF/nFA Oranının PdAg Nanopartikülleri Tarafından Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Etkisinin İncelenmesi

0,0035 g PSSA ([PSSA]/[metal] =0,5) tepkime kabına ilave edilip, üzerine 8 mL suda çözünmüş olan metal tuzları ($Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) eklendi ve 15 dakika süreyle 30 °C'ye ayarlanmış schlenkte karıştırıldı. Ardından metallerin indirgenmesi için 1,5 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenerek çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklendi (40 dakika). İndirgeme sonrası bir beher içerisinde hazırlanan 0,1 mL FA, 0,4 mL su ve 0,1802 g SF (nSF/nFA=1) içeren çözelti şırınga ile tepkime kabına ilave edilip gaz çıkışı izlendi. Bu çalışmada nSF/nFA= 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 oranları için denemeler yapıldı.

3.2.2 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Kinetik Çalışmalar

3.2.2.1 Formik Asit Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

0,0035 g PSSA tepkime kabına eklenerek üzerine 7,5 mL suda çözünmüş olan metal tuzları ($Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) ilave edildive 15 dakika süreyle 25 °C'de karıştırıldı. Ardından metallerin indirgenmesi için 1 mLsuda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenip çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklendi (40 dakika). 0,0660 M FA için indirgeme sonrası bir beher içerisinde hazırlanan 1,475 mL su, 1,4418 g SF ve 0,025 mL FA içeren çözelti şırıngayardımıyla tepkime ortamına ilave edilerek gaz çıkışı izlendi. Denemelerde 0,0660 M;0,1325 M; 0,1980 M ve 0,2650 M formik asit derişimlerinde çalışıldı. Bütün formik asit derişimleri için yukarıdaki prosedür kullanıldı.

3.2.2.2 PdAg Nanopartiküllerinin Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Katı halde tartılan PSSA (örneğin metal derişimi 2mM ise [PSSA]/[metal] =0,5 için 0,0035 g) schlenk içerisine ilave edilip üzerine 7,5 mL suda çözünmüş olan metal tuzları ($Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) eklendi ve 25°C'ye ayarlanmış tepkime kabında 15 dakika boyunca karıştırıldı. Ardından metallerin indirgenmesi için bir beher içerinde 1 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenip, çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklendi (40 dakika). İndirgeme sonrası 0,1 mL formik asit, 1,4418 g SF ve 1,4 mL su içeren çözelti bir şırınga kullanılarak tepkime kabına eklendi ve katalitik tepkime başlatıldı (t = 0 dakika). Çalışmada kullanılan $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 1mM, 2mM, 3mM ve 4mM derişimlerinde denemeler yapıldı.

3.2.2.3 Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

0,0035 g PSSA tepkime kabına eklenerek üzerine 7,5 mL suda çözünmüş olan metal tuzları ($Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.2H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$) ilave edildive 15 dakika süreyle ilgili sıcaklıkta karıştırıldı. Ardından metallerin indirgenmesi için1 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklenip çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklendi (40 dakika). İndirgeme sonrası bir beher içerisinde hazırlanan 1,475 mL su, 1,4418 g SF ve 0,025 mL FA içeren çözelti şırınga yardımıyla tepkime ortamına ilave edilerek gaz çıkışı izlendi. Çalışmada kullanılan $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ için 25, 35, 45, 55, 65 °C sıcaklıklarında denemeler yapıldı.

3.2.3 PdAg Nanopartiküllerinin Formik Asidin Dehidrojenlenme Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

0,0035 g PSSA tepkime kabına ilave edilerek üzerine 8 mL suda çözünmüş olan 0,0026 g $Pd(NO_3)_2.1,5H_2O$ ve 0,0017g $AgNO_3$ eklendi ve 15 dakika süreyle 25 °C'ye ayarlanmış tepkime kabında karıştırıldı. Ardından indirgeme için 1,5 mL suda çözünmüş olan 0,018 g DMAB eklendi ve çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklenerek metalin indirgenmesi sağlandı. İndirgeme sonrası bir beher içerisinde hazırlanan 0,4 mL su, 0,1802 g SF ve 0,1 mL FA içeren çözelti tepkime

kabına ilave edilerek gaz çıkışı gözlendi. Gaz çıkışı tamamlandıktan sonra 0,4 mL su, 0,1802 g SF ve 0,1 mL FA içeren çözeltinin tepkime kabına eklenmesi ile iki çevrim daha çalışıldı.

3.2.4 NaOH Tuzak Deneyi

Katalizörlerin formik asidin katalitik bozunma tepkimesini dehidrasyon ya da dehidrojenleme üzerinden yürüttüğü Bölüm 1'de verilmişti. Buna bağlı olarak PdAg nanopartiküllerinin katalitik bozunmayı hangi tepkime üzerinden sürdürdüğünü yani seçiciliğini anlayabilmek için NaOH tuzak deneyi yapıldı. Önceki çalışmalarda (Gu, Lu, Jiang, Akita ve Xu, 2011; Martis, Mori, Fujiwara, Ahn ve Yamashita, 2013) aynı amaçla NaOH kapan deneyinin yapıldığı görülmüştür. Bu denemede 0,0070 g PSSA tepkime kabına ilave edilerek üzerine 6,5 mL suda çözünmüş olan 0,0054 g $Pd(NO_3)_2.1,5H_2O$ ve 0,0034g $AgNO_3$ eklendi ve 15 dakika süreyle 30 °C'ye ayarlanmış tepkime kabında karıştırıldı. Ardından indirgeme için 1 mL suda çözünmüş olan 0,034 g DMAB eklendi ve çözelti renginin koyulaşması ve gaz çıkışının bitişi beklenerek metalin indirgenmesi sağlandı. İndirgeme sonrası bir beher içerisinde hazırlanan 2,4 mL su, 1,4418 g SF ve 0,1 mL FA içeren çözelti tepkime kabına ilave edilerek gaz çıkışı gözlendi. Burada tepkime kabıyla gaz ölçüm büreti arasına içerisinde 10 M NaOH içeren tuzak yerleştirilerek gaz ölçümü yapıldı. Tepkimenin yüksek seçicilikle gerçekleşmesi halinde H_2 gazı yanında oluşan CO_2 gazının tamamı tuzak içerisindeki NaOH ile aşağıda verildiği üzere tepkimeye gireceğinden ölçülecek gaz hacminin yarıya inmesi gerekmektedir.

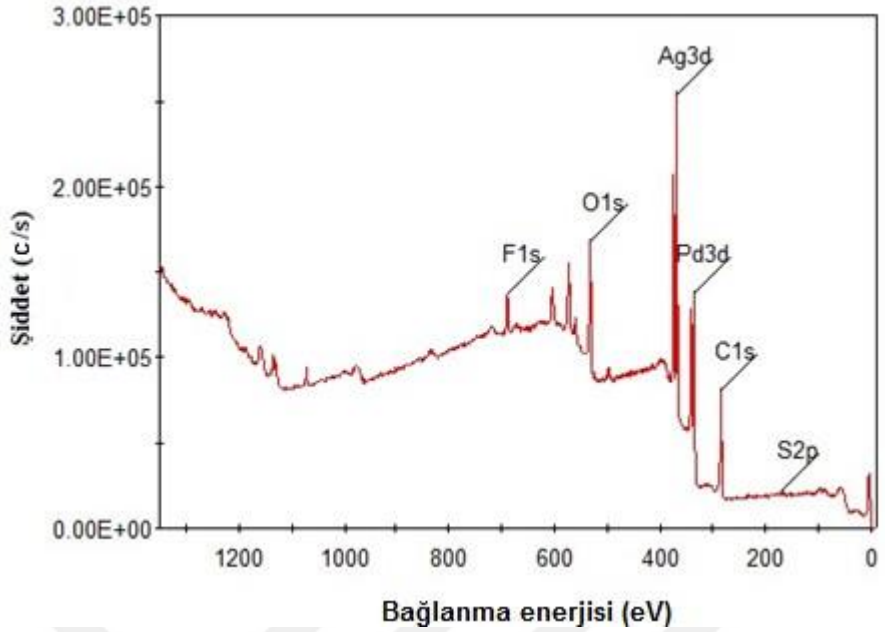
$$2NaOH(aq) + CO_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(s) \qquad (3.1)$$

BÖLÜM DÖRT
ARAŞTIRMA BULGULARI

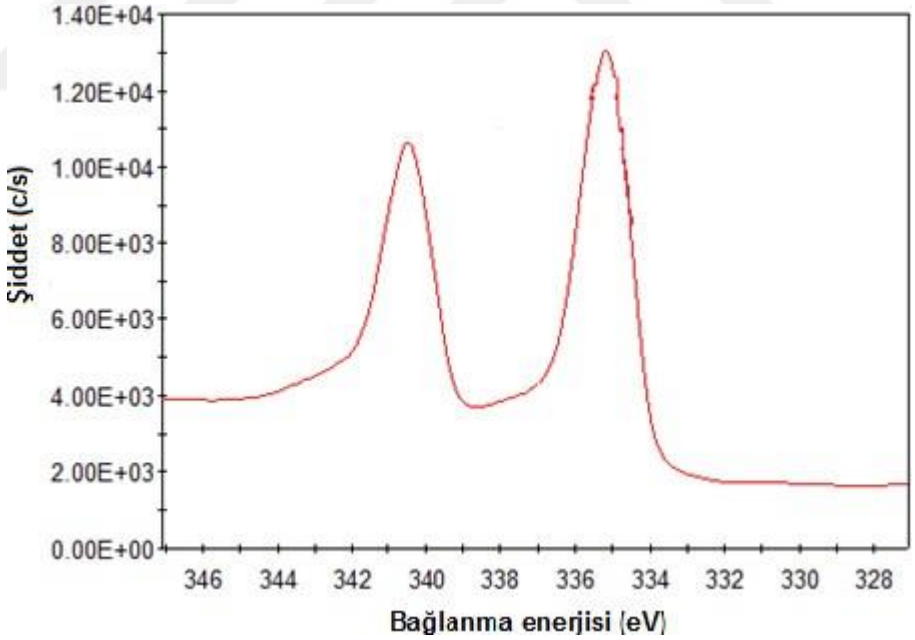
4.1 PdAg Nanopartiküllerinin Hazırlanması ve Tanımlanması

PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri dimetilamin boranın indirgeyici özelliğinden yararlanılarak tepkime ortamında sentezlendi. Başlangıçta Pd^{+2} (pas renkli) ve Ag^{+2} (beyaz renkli) olan metal tuzlarının shlenk içinde sarımsı çözeltiden koyu kahverengi çözeltiye doğru renk dönüşümü gözlendi (40dakika). Böylece başlangıç metal tuzlarının sıfır değerlikli metal atomlarına indirgendiğinin görülmesiyle nanopartiküllerin oluştuğu anlaşıldı.

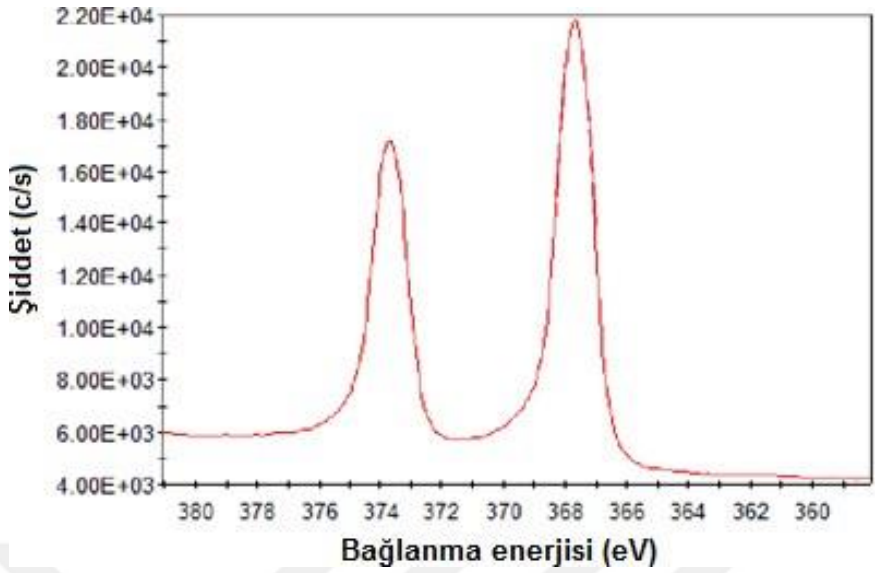
Hazırlanan PdAg nanopartiküllerinin kompozisyonunun ve metal ataomlarının yükseltgenme sayılarının belirlenebilmesi için XPS analizleri gerçekleştirildi. Şekil 4.1 (a)'da PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin XPS spektrumu (genel tarama, Şekil 4.1 (b) ve Şekil 4.1 (c)'de ise sırasıyla Pd(3d) ve Ag(3d) çekirdek seviyeleri için yüksek çözünürlük XPS spektrumu verilmektedir. Genel tarama XPS spektrumunda beklendiği üzere Pd, Ag, C ve O atomları görülmektedir. Bununyanında spektrumda düşük şiddette F 'un bulunması örneğin hazırlanması ya da analizlenmesi sırasında örneğe safsızlık bulaştığını düşündürmektedir. Pd(3d) seviyesine ait XPS spektrumunda 335,2 eV ve 340,5 eV bağlanma enerjisi değerlerinde gözlenen iki pikin sıfır değerlikli paladyum atomları için sırasıyla $3d_{5/2}$ ve $3d_{3/2}$ çekirdek seviyelerine ait olduğu bulunmuştur. Bu iki çekirdek seviyesiarasındaki 5,3 eV enerji farkı da sıfır değerlikli paladyum atomlarına ait spin-orbital yarılmasıyla uyum içerisindedir. Ayrıca Ag(3d) seviyesine ait XPS spektrumunda 367,7 eV ve 373,7 eV'da iki pik gözlenmektedir. Gözlenen bu iki pik nanokatalizörün metalik Ag içerdiğini göstermektedir. Burada gözlenen 6 eV enerji farkı ise yine sıfır değerlikli gümüş atomlarına ait spin-orbital yarılmasıyla uyum içerisindedir. Ayrıca Pd(3d) ve Ag(3d) çekirdek seviyelerine ait pikler metalik Pd ve Ag'e ait referans XPS dataları ile kıyaslandığında 0,5 eV civarında bir kayma olduğu gözlenmiştir. Bu durum sıfır değerlikli Pd ve Ag arasında elektron alışverişinin olduğunun yani PdAg alaşımının oluştuğunun bir göstergesidir.



Şekil 4.1 (a) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin XPS spektrumu (genel tarama)

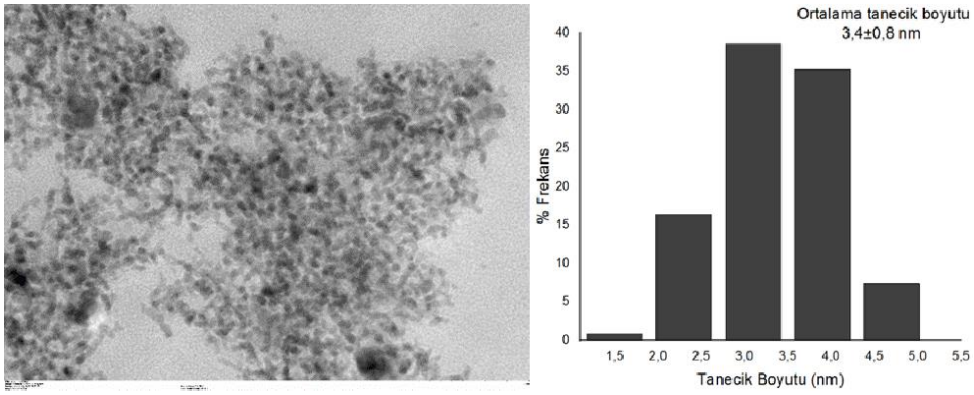


Şekil 4.1 (b) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerine ait Pd(3d) seviyesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu



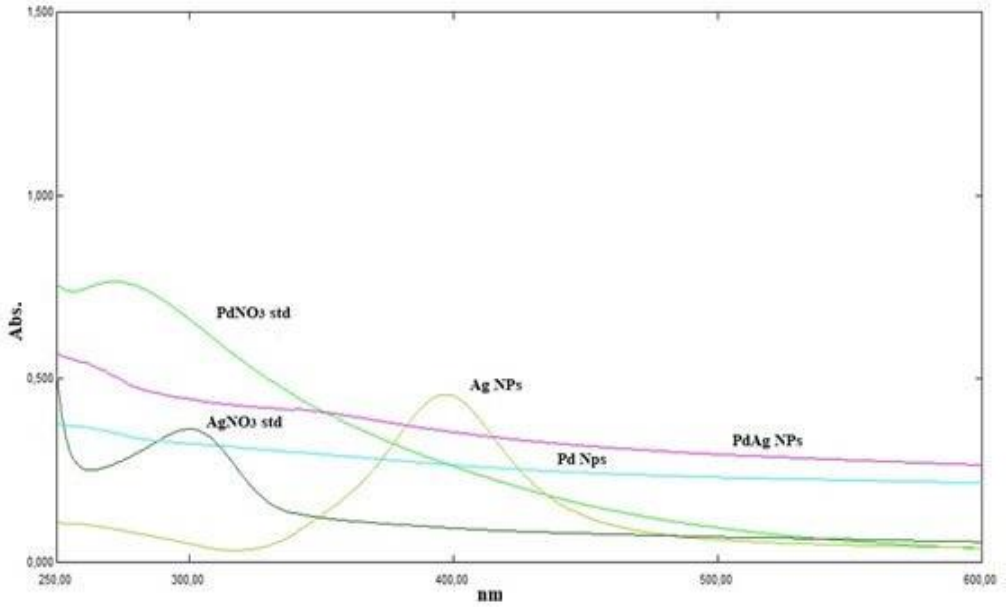
Şekil 4.1 (c) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerine ait Ag(3d) seviyesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu

PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin ortalama parçacık boyutunun ve morfolojilerinin tayini için TEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.2 (a) ve (b) 'de sırasıyla TEM görüntüsü ve bu görüntü yardımıyla oluşturulan, nanopartiküllerin ortalama tanecik büyüklüklerini veren histogram bulunmaktadır. Bunlar doğrultusunda nanopartiküllerin ortalama parçacık boyutunun 3,4±0,8nm olduğu, parçacıkların uygun şekilde dağıldığı ve aglomerasyon olmadığı sonucuna varılabilir. En büyük boyutlu parçacıkların 4,7 nm boyutunda olduğu ve toplam parçacık sayısının % 7'sini oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca partiküllerin yarısından fazlası (%75) 3 ile 4 nm arasında bir boyuta sahiptir.



Şekil 4.2 (a) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin TEM görüntüsü (b) parçacık boyutu histogramı

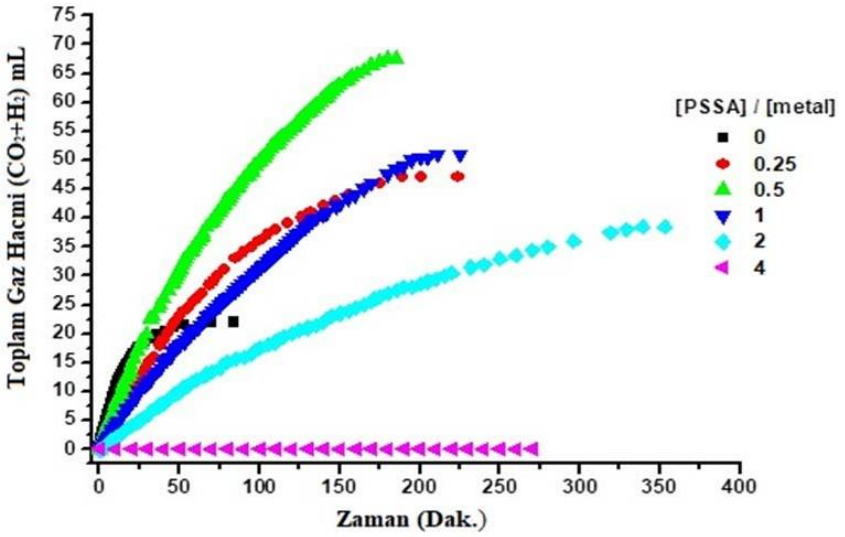
Başlangıç tuzlarının ($PdNO_3.2H_2O$ ve $AgNO_3$) indirgenerek nanopartikül oluşturduklarını göstermek amacıyla başlangıç tuzlarının sulu çözeltisinin ve$Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ nanopartiküllerinin dispersiyonunun UV-görünür bölge spektrumlarıalınmıştır (Şekil 4.3). DMAB ile indirgeme sonrası oluşan PdAg nanopartiküllerinin spektrumunda $AgNO_3$'a ait 300 nm'de gözlenen absorpsiyon pikinin kaybolduğu ve yine $PdNO_3.2H_2O$'a ait 275 nm civarındaki pikin de yer almadığı gözlenmektedir. Ayrıca PdAg nanopartiküllerinin tipik olarak nanopartiküllerde gözlendiği üzere azalan bir soğurma piki oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize başlangıç tuzlarının DMAB ile indirgendiğini ve sıfır değerlikli metal atomlarından oluşan PdAgnanopartküllerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.3 $PdNO_3.2H_2O$, $AgNO_3$, Ag(0) , Pd(0) ve PdAg alaşım nanopartiküllerine ait UV-görünür bölge spektrumları

4.2 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Optimizasyon Çalışmaları

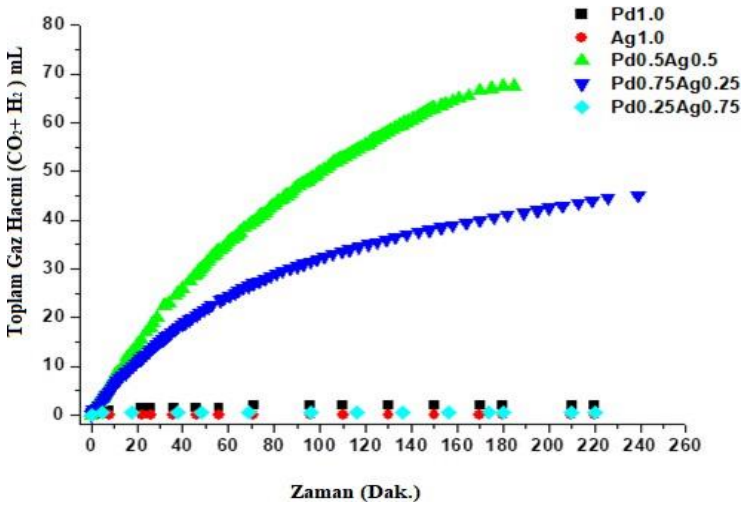
Optimizasyon çalışmalarında 2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ kullanılarak PSSA miktarının formik asidin dehidrojenlenmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla [PSSA] / [metal] oranları 0, 0,25; 0,5; 1; 2; 4 olarak ele alınmış olup sonuçlar Şekil 4.4'te sunulmuştur.



Şekil 4.4 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin farklı [PSSA] / [metal] oranlarında hidrojen üretim performası (2 mM $Pd_{0.5}Ag_{0.5}$, T= 30 °C, 30 mM DMAB, V=10 mL, nSF/nFA=1 (0,1 mL FA=0.265 M ve 0,1802 g SF))

Şekil 4.4'te kararlılaştırıcı kullanılmadığı durumda ([PSSA]/[metal]= 0) hidrojen üretim hızının ve üretilen hidrojen miktarının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. [PSSA]/[metal]= 0,25 olduğunda üretilen hidrojen miktarı ve tepkime hızı artmaktadır. Oran 0,5'e çıktığında tepkime hızı daha da artmış olup maksimum hidrojen miktarı elde edilmiştir. Oran 1 ve 2 olarak seçildiğinde ise üretilen hidrojen miktarı ve tepkime hızında azalma gözlenmiştir. [PSSA]/[metal]=4 olduğunda tepkimenin gerçekleşmediği dolayısıyla hidrojen eldesinin olmadığı görülmektedir. Bu durumun sebebi, tepkime ortamında PSSA miktarı artırıldığında büyük olan PSSA moleküllerinin katalizör-substrat etkileşimini oldukça azaltması ve buna bağlı olarak katalizör performansını düşürmesidir. Bu sonuçlar ışığında [PSSA]/[metal] için optimum koşul 0,5 olarak belirlenmiştir.

Farklı metal oranlarının formik asitten hidrojen üretimine etkisini inceleyebilmek için $Pd_{1,0}$ (2mM); $Ag_{1,0}$ (2mM); $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ (2 mM PdAg; 1 mM Pd, 1 mM Ag); $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$ (2 mM PdAg; 1,5 mM Pd, 0,5 mM Ag); $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ (2 mM PdAg; 0,5 mM Pd, 1,5 mM Ag) olmak üzere beş farklı metal oranında nanokatalizörler sentezlendi.



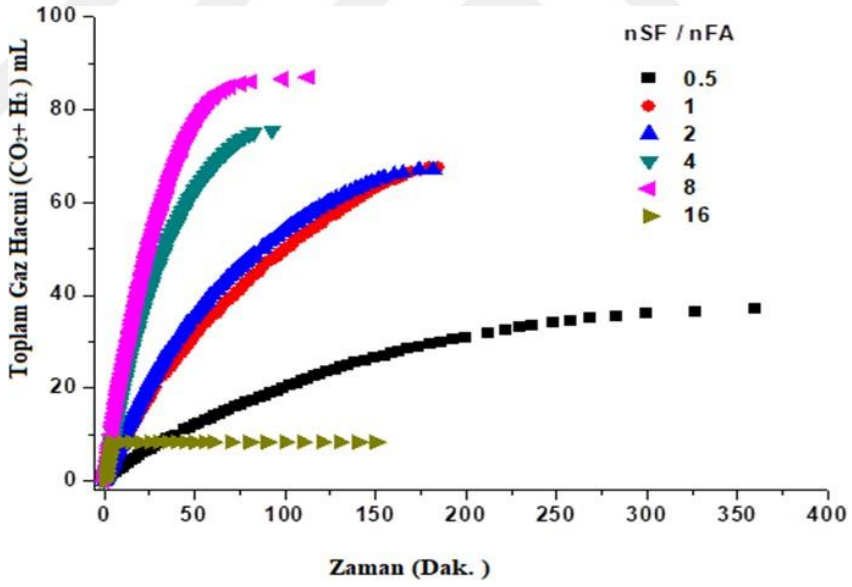
Şekil 4.5 Pd ve Ag metal miktarılarının hidrojen üretim performası üzerindeki etkisi (T= 30 °C, 30 mM DMAB, V=10 mL, nSF/nFA=1 (0,1 mL FA=0,265 M ve 0,1802 g SF))

Şekil 4.5' de sentezlenen katalizörler hidrojen üretim hızı ve miktarlarına göre kıyaslandığında en iyi performans $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ nanokatalizörü ile elde edilmiştir. Ondan hemen sonra $Pd_{0,75}Ag_{0,25}$ nanokatalizörü gelmektedir. Monometalik Pd, Ag ve bimetalik $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ katalizörleri ise hiç aktivite göstermemiştir. Bunun nedeni Ag ve $Pd_{0,25}Ag_{0,75}$ katalizörlerinde Ag miktarına bağlı olarak nanopartiküllerin indirgenmesinin yavaşlaması ve bir indüksiyon periyodunun gerekli olması olabilir.

Formik asidin katalitik dehidrojenlenmesine ait literatürdeki çalışmalara bakıldığında tepkimenin dehidrasyon yerine katalitik dehidrojenleme üzerinden yürümesi için sodyum formatın kullanıldığı görülmektedir (Martis, Mori, Fujiwara, Ahn ve Yamashita, 2013; Gu, Lu, Jiang, Akita ve Xu, 2011). Bu tez çalışmasında da bu amaçla tetikleyici olarak sodyum format kullanılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde heterojen katalizörlerin SF'ın hidroliz tepkimesini katalizlediği görülmüştür (Zhang, Metin, Su ve Sun, 2013). Çalışmamızda PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin SF'ın hidrolizi üzerinde etkisinin olup olmadığını görmek için 65°C'de tepkime 1 saat boyunca izlenmiş, bu sıcaklıkta bile çıkan gaz hacminin 4,2 mL olduğu görülmüştür.

$$HCOONa(aq) + H_2O(s) \rightarrow H_2(g) + NaHCO_3(aq) \quad (4.1)$$

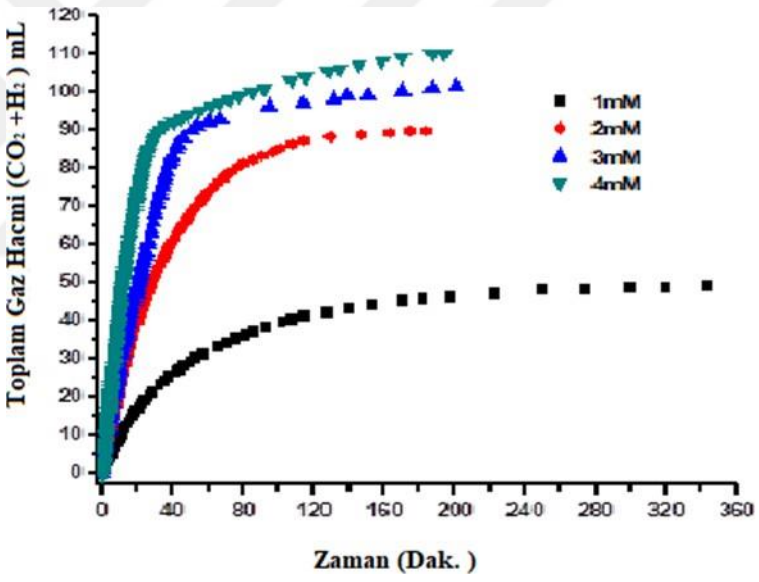
$Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ katalizörü varlığında nSF/nFA oranının formik asidin dehidrojenlenmesine etkisini görebilmek için formik asit derişimi sabit tutularak farklı sodyum format miktarlarında çalışılmıştır. Şekil 4.6 incelendiğinde nSF/nFA= 0,5 için hidrojen üretim miktarı ve tepkime hızı en azdır. nSF/nFA oranının artmasıyla formik asidin dehidrojenlenme hızı ve üretilen hidrojen miktarı artmaktadır. Ancak nSF/nFA= 16 olduğunda beklenenin aksine hem üretilen hidrojen miktarı hem de tepkime hızında büyük düşüş görülmektedir. Bunun nedeni format iyonunun katalizör yüzeyini kapatması ve katalizörün aktif yüzey alanının azalmasıdır. Bu nedenle çalışmada nSF/nFA oranı 8 olarak belirlenmiştir.



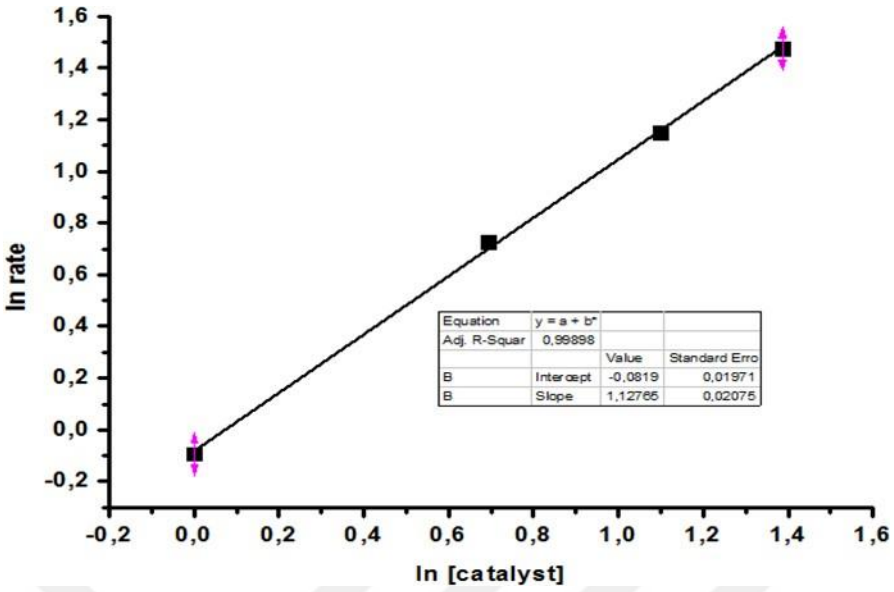
Şekil 4.6 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin farklı nSF/nFA oranlarında hidrojen üretim performası (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, T= 30 °C, 30 mM DMAB,V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M ve [PSSA]/[metal]=0,5)

4.3 PdAg Nanopartikülleri ile Katalizlenen Formik Asidin Dehidrojenlenmesine Ait Kinetik Çalışmalar

PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri derişiminin formik asidin dehidrojenlenme tepkimesine etkisini anlayabilmek ve tepkimenin katalizör açısından kaçıncı dereceden yürüdüğünü belirlemek için 1, 2, 3 ve 4 mM olmak üzere dört farklı katalizör derişimi incelenmiştir. Farklı katalizör derişimlerine bağlı sonuçlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Katalizör derişimi arttırıldığında beklendiği üzere tepkime hızının arttığı görülmektedir. Şekil 4.7'deki grafikte yer alan her bir eğrinin eğiminden hız değerleri hesaplanmıştır. y ekseninde hızın logaritmik değeri ln[rate] ve x ekseni üzerinde katalizör derişiminin logaritmik değeri ln[catalyst] dikkate alınarak tekrar grafik çizilmiştir (Şekil 4.8). Buradan elde edilen doğrunun eğimine bağlı olarak katalizöre göre tepkimenin 1,1. mertebeden yürüdüğü belirlenmiştir.



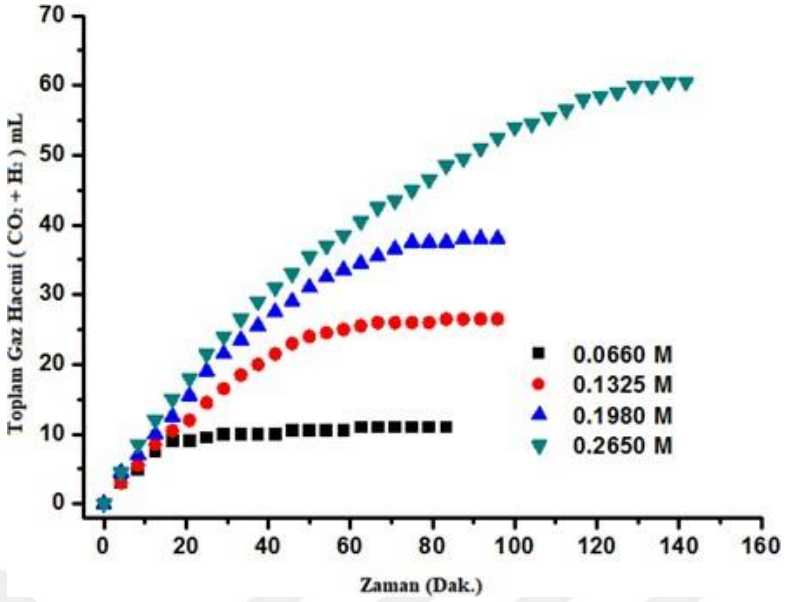
Şekil 4.7 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri derişiminin formik asidin bozunması üzerine etkisi (30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, 0,1 mL FA=0,265 M, T=25°C, V=10 mL)



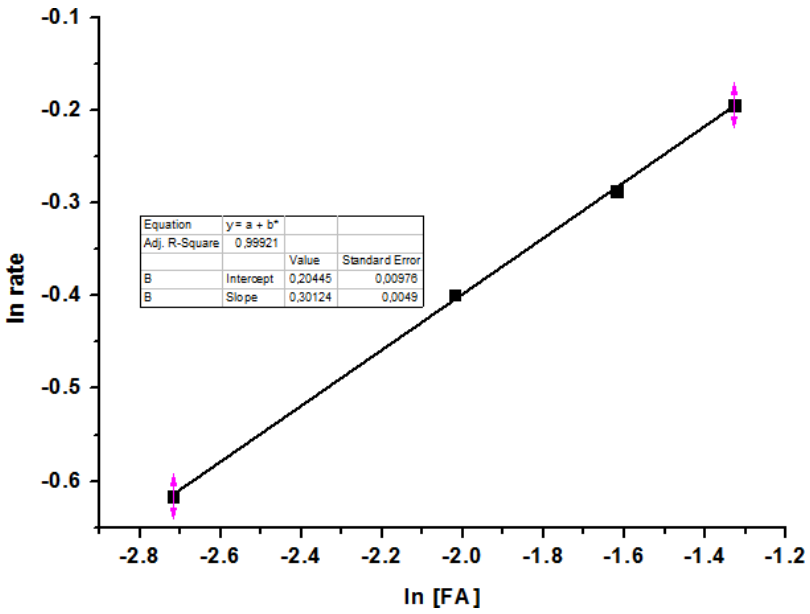
Şekil 4.8 $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ ile gerçekleştirilen formik asidin katalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait katalizör derişimine bağlı hidrojen üretim hızı (logaritmik skalada) (doğru denklemi, y = 1,127x -0,081)

PSSA ile kararlılaştırılmış $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ nanopartikülleri kullanılarak formik asit derişiminin formik asidin dehidrojenlenmesi üzerindeki etkisini görebilmek ve tepkimenin substrata (FA) göre kaçıncı dereceden ilerlediğini belirlemek için 0,0660, 0,1325, 0,1980 ve 0,2650 M olmak üzere dört farklı substrat derişiminde çalışılmıştır. Farklı substrat derişimine ait sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir.

Şekil 4.9'daki grafikte yer alan her bir eğrinin eğiminden hız değerleri hesaplanmıştır. y ekseninde hızın logaritmik değeri ln[rate] ve x ekseni üzerinde substrat derişiminin logaritmik değeri ln[FA] dikkate alınarak tekrar grafik çizilmiştir (Şekil 4.10). Buradan elde edilen doğrunun eğimine bağlı olarak substrata göre tepkimenin 0,3. dereceden yürüdüğü belirlenmiştir.

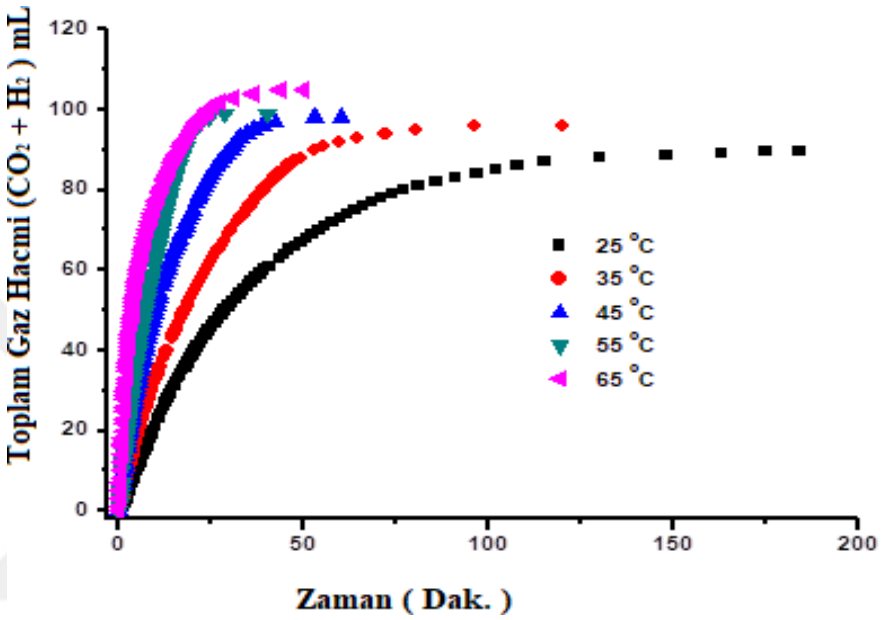


Şekil 4.9 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri tarafından katalizlenen formik asidin derişiminin katalitik dehidrojenlenme üzerine etkisi (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, T=25°C, V=10 mL)



Şekil 4.10 $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ ile gerçekleştirilen formik asidin katalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait substrat derişimine bağlı hidrojen üretim hızı (logaritmik skalada) (doğru denklemi, y = 0,301x+0,204)

PSSA ile kararlılaştırılmış $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$ katalizörünün formik asidin dehidrojenlenmesinde 25, 35, 45, 55 ve 65 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık için performansı (Şekil 4.11) incelenmiştir. Grafikten de anlaşıldığı üzere sıcaklık arttıkça tepkime hızları giderek artmaktadır.



Şekil 4.11 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri tarafından katalizlenen formik asidin dehidrojenlenmesi üzerine sıcaklığın etkisi (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=8, V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M)

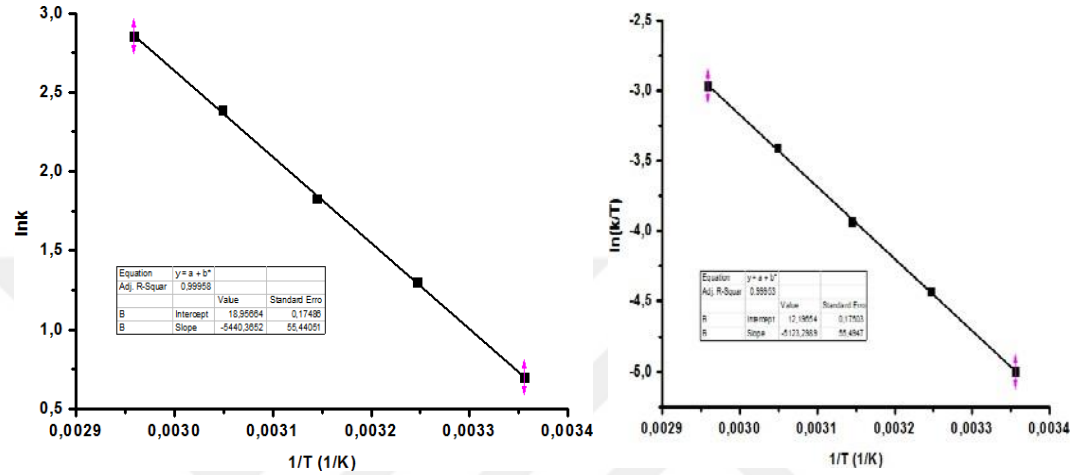
Ayrıca her sıcaklıkta hesaplanan başlangıç hızlarına bağlı olarak Arrhenius eğrisi oluşturulduğunda (Şekil 4.12 (a)) eğimden aktivasyon enerjisi E_a = 45,23 kJ/mol, Eyring eğrisi (Şekil 4.12 (b)) oluşturulduğunda ise eğimden katalitik tepkimenin aktivasyon entalpisi $\Delta H^{\neq}$ = 42,59 kJ/mol olarak bulunmuştur. Eyring eğrisi yoluyla yine aktivasyon entropisi $\Delta S^{\neq}$ = -96,13 J/mol.K olarak hesaplanmıştır. Tepkime entalpisinin düşük, tepkime entropisinin negatif olması, formik asidin dehidrojenlenme reaksiyonunun geçiş halinde birleşmeli mekanizma üzerinden yürüdüğünün göstergesidir.

Arrhenius eşitliği:

$$\mathrm{Ink} = \mathrm{InA} - \mathrm{E_a/RT} \qquad 4.1$$

Eyring eşitliği:

$$\mathrm{In}\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{1}{T}\left(-\frac{\Delta H}{R}\right) + \mathrm{In}\left(\frac{K_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} \qquad 4.2$$

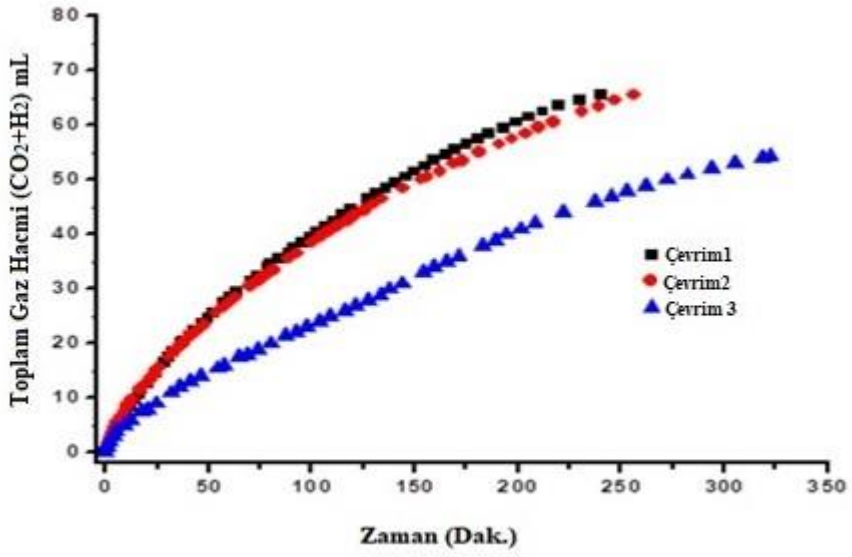


Şekil 4.12 (a) Arrhenius eğrisi, (b) Eyring eğrisi

4.4 PdAg Nanopartiküllerinin Formik Asidin Dehidrojenlenme Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin formik asidin katalitik dehidrojenlenme tepkimesinde tekrar kullanılabilme performansını değerlendirmek üzere toplam çevrim sayısı 3 olacak şekilde dehidrojenlenme tepkimeleri sürdürülmüştür (Şekil 4.13). Her çevrimde gaz çıkışı tamamlandıktan sonra 0,4 mL su, 0,1802 g SF ve 0,1 mL FA içeren çözelti tepkime ortamına eklenerek yeni çevrim başlatılmıştır. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere ilk iki çevrimde hidrojen üretim hızları ve miktarları hemen hemen aynıdır. Üçüncü çevrimde ise aktivite azalmasına karşın katalitik dönüşümün %84 olarak gerçekleştiği bulunmuştur. Ayrıca PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri için başlangıç TOF (çevrim frekansı) değeri 65,5 sa^{-1} olarak belirlenmiştir.

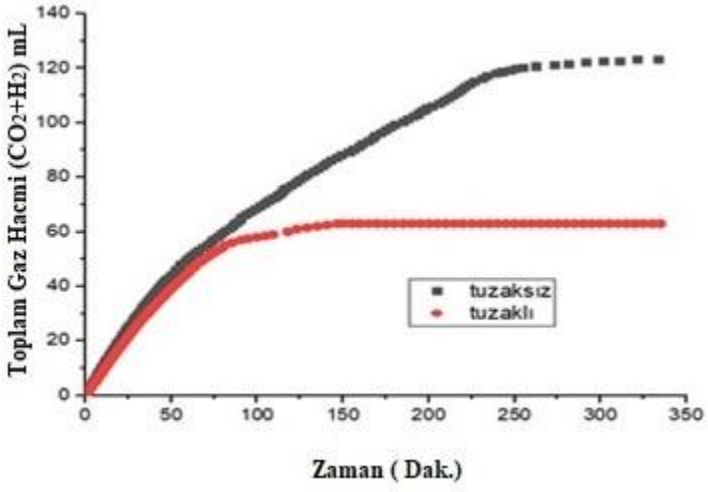
$$\mathrm{TOF} = \frac{\text{Ürünün } mol \text{ sayısı}}{\text{Katalizörün } mol \text{ sayısı} \times zaman} \qquad 4.3$$



Şekil 4.13 PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin formik asidin dehidrojenlenmesinde tekrar kullanılabilirliği (2 mM $Pd_{0,5}Ag_{0,5}$, 30 mM DMAB, [PSSA]/[metal]=0,5, nSF/nFA=1, V=10 mL, 0,1 mL FA=0,265 M)

4.5 NaOH Tuzak Deneyi

PdAg nanopartiküllerinin seçiciliğini anlayabilmek için NaOH tuzak deneyi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Görüldüğü üzere kullanılan tuzak sonrası açığa çıkan gaz miktarı yarıya düşmektedir. Buradan tepkimenin yüksek seçicilikle yani dehidrasyon yerine dehidrojenlenme üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.14 NaOH tuzak deneyi

BÖLÜM BEŞ
TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri formik asidin katalitik bozunma tepkimesinde kullanılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

a) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri DMAB ile kimyasal indirgeme yöntemine bağlı olarak sentezlenerek TEM, UV-Vis, XPS gibi spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu analizlere göre 3,4 ± 0,8 nm boyutunda PdAg alaşım nanopartiküllerinin oluştuğu görülmüştür.

b) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartiküllerinin FA'in dehidrojenlenme tepkimesini seçici olarak katalizlediği belirlenmiştir. PdAg nanopartiküllerinin ayrıca tekrar kullanılabilirlik performansı araştırılmıştır. Bu deneyde çalışılan üç çevrim değerlendirildiğinde ilk iki çevrimde hidrojen üretim hız ve miktarının hemen hemen aynı olduğu, üçüncü çevrimde ise aktivitenin azalmasına karşın katalitik dönüşümün %84 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

c) Substrat ve katalizör derişimi için yapılan kinetik çalışmalar, formik asidin katalitik dehidrojenlenme reaksiyonun katalizöre göre 1,1. dereceden, substrata göre ise 0,3. dereceden yürüdüğünü göstermiştir.

d) PSSA ile kararlılaştırılmış PdAg nanopartikülleri tarafından katalizlenen formik asidin dehidrojenlenme reaksiyonuna ilişkin aktivasyon parametrelerinin ($\Delta S^{\neq}$, Ea, $\Delta H^{\neq}$) belirlenebilmesi için farklı sıcaklıklarda formik asidin katalitik dehidrojenlenme denemeleri yapılmıştır. Tepkimenin aktivasyon enerjisi E_a = 45,23 kJ/mol, aktivasyon entalpisi $\Delta H^{\neq}$ = 42,59 kJ/mol, aktivasyon entropisi $\Delta S^{\neq}$ = -96,13 J/mol.K olarak bulunmuştur.

.

KAYNAKLAR

Aiken III, J. D., & Finke, R. G. (1999). A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *145*(1-2), 1-44.

Aiken III, J. D., Lin, Y., & Finke, R. G. (1996). A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C4H9) 4N+ stabilized Ir (0)∼ 300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *114*(1-3), 29-51.

Andrievski, R.A., Tarasov, B.P., Korobov I.L., Mozgina N.G., Shilskin S.P., (1996). "Hydrogen absorption and electrocatalytic properties of ultrafine LaNi5 powders", *International Journal of Hydrogen Energy*, *21*(1), 949-954.

Bailleux, C. (1981). Advanced water alkaline electrolysis: a two-year running of a test plant. *International Journal of Hydrogen Energy*, *6*(5), 461-471.

Barbir, F. (7 Ağustos 2021). *Review of Hydrogen Conversion Technologies*, www.iahe.org

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). Electrochemical methods: fundamentals and applications. *John Wiley and Sons. New York*, *410*(1), 409.

Bönnemann, H., & Nagabhushana, K. S. (2008). Metal nanoclusters: synthesis and strategies for their size control. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, *2*, 21-48.

Enthaler, S., von Langermann, J., & Schmidt, T. (2010). Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage?. *Energy & Environmental Science*, *3*(9), 1207-1217.

Fedlheim, D. L., & Foss, C. A. (2001). *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*. CRC Press.

Gaşan, H., (21 Mayıs 2006), *Hidrojenin Depolanması ve Taşınması*. [Conference papers], Hidrojen Eğitim Konferansı, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

Göksu, H., Can, H., Şendil, K., Gültekin, M. S., & Metin, Ö. (2014). CoPd alloy nanoparticles catalyzed tandem ammonia borane dehydrogenation and reduction of aromatic nitro, nitrile and carbonyl compounds. *Applied Catalysis A:General*, *488*(1), 176-182.

Gu, X., Lu, Z. H., Jiang, H. L., Akita, T., & Xu, Q. (2011). Synergistic catalysis of metal–organic framework-immobilized Au–Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(31), 11822-11825.

Heugebaert, T. S., De Corte, S., Sabbe, T., Hennebel, T., Verstraete, W., Boon, N., & Stevens, C. V. (2012). Biodeposited Pd/Au bimetallic nanoparticles as novel Suzuki catalysts. *Tetrahedron Letters*, *53*(11), 1410-1412.

Huang, Y., Xu, J., Ma, X., Huang, Y., Li, Q., & Qiu, H. (2017). An effective low Pd-loading catalyst for hydrogen generation from formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(29), 18375-18382.

Johnson, T. C., Morris, D. J., & Wills, M. (2010). Hydrogen generation from formic acid and alcohols using homogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, *39*(1), 81-88.

Kademli, M. (2017). Hidrojen teknolojisi, potansiyeli ve geleceği. *Mesleki Bilimler Dergisi (MBD)* , 6 (2) , 106-110

Klabunde, K.J. (2001). *Nanoscales Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience Publishers.

Kordesch, K. V., & Simader, G. R. (1995). Environmental impact of fuel cell technology. *Chemical Reviews*, *95*(1), 191-207.

Koşar, C.(2021). Hidrojen depolama yöntemleri. *Open Journal of Nano*, *6*(1), 1-10.

Lanza, R., Bersani, M., Conte, L., Martucci, A., Canu, P., Guglielmi, M., ... & Rosei, R. (2014). Effect of crystalline phase and composition on the catalytic properties of PdSn bimetallic nanoparticles in the PROX reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*(44), 25392-25402.

Loges, B., Boddien, A., Junge, H., & Beller, M. (2008). Controlled generation of hydrogen from formic acid amine adducts at room temperature and application in H2/O2 fuel cells. *Angewandte Chemie International Edition*, *47*(21), 3962-3965.

Lykhach, Y., Happel, M., Johánek, V., Skála, T., Kollhoff, F., Tsud, N., ... & Libuda, J. (2013). Adsorption and decomposition of formic acid on model ceria and Pt/ceria catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(24), 12483-12494.

Mandal, K., Bhattacharjee, D., & 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.

Martis, M., Mori, K., Fujiwara, K., Ahn, W. S., & Yamashita, H. (2013). Amine-functionalized MIL-125 with imbedded palladium nanoparticles as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at ambient temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*(44), 22805-22810.

Mazloomi, K., & Gomes, C. (2012). Hydrogen as an energy carrier: prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(5), 3024-3033.

McAlister, R. (1999). Solar hydrogen: powering the new millennium. *The World & I*, *14*(1), 164.

McHugh, K., (February 2005). *Hydrogen Production Methods.* [Conference papers] *MPR* Associates. *Inc. MPRWP-0001*. www.mpr.com/pubs.

Ni, M. (2006). An overview of hydrogen storage technologies. *Energy Exploration & Exploitation*, *24*(3), 197-209.

Noor, S., & Siddiqi, M. W. (2010). Energy consumption and economic growth in south asian countries: a co-integrated panel analysis. *International Journal of Energy and Power Engineering*, *4*(7), 1731-1736.

Ott, L. S., Hornstein, B. J., & Finke, R. G. (2006). A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most common polymeric stabilizer, poly (vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants. *Langmuir*, *22*(22), 9357-9367.

Polshettiwar, V., & Asefa, T. N. (2013). *Nanocatalysis: Synthesis and applications*. Wiley Online Library.

Roucoux, A., Schulz, J., & Patin, H. (2002). Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?. *Chemical reviews*, *102*(10), 3757-3778.

Tao, F., Grass, M. E., Zhang, Y., Butcher, D. R., Aksoy, F., Aloni, S., ... & Somorjai, G. A. (2010). Evolution of structure and chemistry of bimetallic nanoparticle catalysts under reaction conditions. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(25), 8697-8703.

Tarasov, B.P., Lototskii, M.V. & Yartys', V.A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry* **77,** 694–711(2007). https://doi.org/10.1134/S1070363207040329

Tarkowski, R. (2019). Underground hydrogen storage: characteristics and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *105*(1), 86-94.

Toshima, N., (2008). *Metal Nanocluster in Catalysis and Materials Science*. Elsevier.

Uçar E. (2007). *Synthesis of metal hydride nanoparticles and ınvestigations of their hydrogen storage properties* [Yükseklisans Tezi]. Hacettepe Üniversitesi.

Ünalan, S., (30 Mayıs 2007), *Alternatif enerji kaynakları, ders notları*, http://me.erciyes.edu.tr/sunalan/alt-ener-kay.pdf.

Wang, X., Meng, Q., Gao, L., Jin, Z., Ge, J., Liu, C., & Xing, W. (2018). Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(14), 7055-7071.

Wang, Z. L., Yan, J. M., Wang, H. L., Ping, Y., & Jiang, Q. (2012). Pd/C synthesized with citric acid: an efficient catalyst for hydrogen generation from formic acid/sodium formate. *Scientific Reports*, *2*(1), 1-6.

Ward, J. W. (1980). Electronic structure, bonding and chemisorption in metallic hydrides. *Journal of the Less Common Metals*, *73*(1), 183-192.

Zahmakıran, M., & Özkar, S. (2011). Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, *3*(9), 3462-3481.

Zerta, M., Schmidt, P. R., Stiller, C., & Landinger, H. (2008). Alternative World Energy Outlook (AWEO) and the role of hydrogen in a changing energy landscape. *International Journal of Hydrogen Energy*, *33*(12), 3021-3025.

Zhang, S., Metin, Ö., Su, D., & Sun, S. (2013). Monodisperse AgPd alloy nanoparticles and their superior catalysis for the dehydrogenation of formic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, *52*(13), 3681-3684.