

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

**TiO₂ DESTEKLİ Pd-Ag BİMETALİK NANOPARÇACIKLARIN
HAZIRLANMASI TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN FOTOKATALİTİK
BOZUNMA TEPKİMESİNDEKİ FOTOKATALİTİK PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN : Kadir KARAKAŞ
DANIŞMAN : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

VAN-2019

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

**TiO₂ DESTEKLİ Pd-Ag BİMETALİK NANOPARÇACIKLARIN
HAZIRLANMASI TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN FOTOKATALİTİK
BOZUNMA TEPKİMESİNDEKİ FOTOKATALİTİK PERFORMANSLARININ
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Kadir KARAKAŞ

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet TUNÇ danışmanlığında, Kadir KARAKAŞ tarafından sunulan "**TiO₂ Destekli Pd-Ag Bimetalik Nanoparçacıkların Hazırlanması Tanımlanması Ve Formik Asitin Fotokatalitik Bozunma Tepkimesindeki Fotokatalitik Performanslarının İncelenmesi**" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 30/01/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:

Üye: Doç Dr. MURAT RAKAP

İmza:

Üye: Prof. Dr. Cafer SAKA

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KAYA

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/03/2019 tarih ve 2019/19 - I sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

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

Kadir KARAKAŞ



ÖZET

TiO₂ DESTEKLİ Pd-Ag BİMETALİK NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN FOTOKATALİTİK BOZUNMA TEPKİMESİNDEKİ FOTOKATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

KARAKAŞ, Kadir

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ
Mart 2019, 77 sayfa

Bu çalışmada, fotokatalitik özelliğe sahip TiO₂ üzerine desteklenen iki metalli PdAg nanokümelere basit bir emdirme-indirgeme yöntemi ile sulu çözeltide 22°C’de tekrarlanabilir bir şekilde hazırlandı. Sonuçlar TiO₂ yüzeyinin üzerinde iyi bir şekilde dağılmış bimetalik yapısında ortalama parçacık büyüklükleri 4.8 ± 0.37 nm olan PdAg nanokümelere oluştuğunu göstermiştir. TiO₂ destekli PdAg nanokümelere ılımlı koşullar altında yakıt hücreleri için güvenli ve uygun bir hidrojen taşıyıcısı olan formik asitin görünür ışık altında (Xe lamba, 300 W) fotokatalitik dehidrojenlenmesinde heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. PdAg/TiO₂ katalizörünün 22°C’de yüksek seçicilik (~ %99) ve yüksek etkinlikte formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenmesini katalizleyebildiği bulunmuştur. Daha da önemlisi aydınlık ortamda karanlık ortama göre FA’nın fotokatalitik dehidrojenlenmesindeki aktivitesi 1.92 kat arttığı ve PdAg/TiO₂ katalizörünün topaklaşmaya, sızmaya ve CO zehirlenmesine karşı sıradışı kararlılığı bu katalizörün formik asit dehidrojenlenmesinde tekrar kullanılabilir bir fotokatalizör yapmaktadır. PdAg/TiO₂ fotokatalizörü 3. kullanımda bile başlangıç TOF değerinin (317.5) değişmediği (~ %99) görülmüştür. Bimetalik nanokümelere ileri analitiksel yöntemlerle (XPS, XRD, TEM, TEM-EDX, HR-TEM, ICP-OES) tanımlanmıştır. Ayrıca PdAg/TiO₂ tarafından katalizlenen formik asit dehidrojenlenmesinin kinetik verileri için [katalizör], [substrat], [HCOONa] derişimlerine ve sıcaklığa bağlı olarak hız denkleminin ve aktivasyon parametrelerinin (E_a , ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger) türetilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dehidrojenlenme, Fotokatalizör, Formik asit, Gümüş, Nanokümelere, Palladyum, TiO₂.



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TiO₂ SUPPORTED Pd-Ag BIMETALIC NANOCCLUSERS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE IN THE DECOMPOSITION REACTION OF FORMIC ACID

KARAKAŞ, Kadir

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

March 2019, 77 pages

In this study, bimetal PdAg nanoclusters supported on TiO₂ were reproducibly prepared in an aqueous solution using an impregnation-reduction technique. The results showed that PdAg bimetallic nanoclusters with an average particle size of 4.8 ± 0.37 nm were appropriately distributed on the TiO₂ surface. The TiO₂ supported PdAg nanoclusters were used as heterogeneous catalysts in the photocatalytic dehydrogenation of formic acid under visible light (Xe lamp, 300 W) and offered great potential as a safe and suitable hydrogen carrier for fuel cells under ambient conditions. We found PdAgTiO₂ to be a highly selective (~99%) and active catalyst able to catalyze the photocatalytic dehydrogenation of formic acid at 22°C. More importantly, its activity in the photocatalytic dehydrogenation of formic acid in a light environment increased 1.92 times compared to a dark environment and the exceptional stability of the PdAg/TiO₂ catalyst against agglomeration, leakage and CO poisoning makes it a reusable photocatalyst in the formic acid dehydrogenation of this catalyst. The PdAg/TiO₂ photocatalyst provides an initial TOF value of 371.5 that did not change (~99%) even in the 3rd run. Bimetallic nanoclusters were identified using advanced analytical methods (i.e., XPS, XRD, TEM, HR-TEM, TEM-EDX, ICP-OES). We also derived the rate equation and activation parameters (E_a , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger) depending on temperature and the concentrations of [catalyst], [substrate], [HCOONa] for the kinetic data of the dehydrogenation of formic acid catalyzed by PdAg/TiO₂.

Keywords: Dehydrogenation, Formic acid, Nanoclusters, Palladium, Photocatalyst, Silver, TiO₂.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet TUNÇ'a teşekkür ederim. Ayrıca doktora eğitimim boyunca bilgi, fikir ve yardımları ile desteğini esirgemeyen, nanomatcat grubu başkanı sayın Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince yardımı esirgemeyen nanomatcat grubu arkadaşlarıma ve tez yazım süresince yanımda olan arkadaşım J. Zacharias CRIST'e teşekkür ederim.

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

2019

Kadir KARAKAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISITLAMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Enerjisi.....	3
1.1.1. Hidrojen ekonomisi.....	4
1.1.2. Hidrojenin özellikleri.....	5
1.1.3. Hidrojen üretimi ve üretim metotları	6
1.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi	8
1.3. Hidrojenin Depolanması	8
1.4. Bir Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Formik Asit	12
1.4.1. Formik asitten hidrojen üretimi	13
1.5. Katalizör ve Kataliz	14
1.5.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler.....	17
1.5.2. Fotokataliz.....	21
1.6. Metal Nanopartiküller.....	25
1.6.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi	26
1.6.2. Destekli metal nanopartikülleri.....	28
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler.....	37
3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar	37
3.2. Yöntem.....	38

	Sayfa
3.2.1. Pd(0)/TiO ₂ ve Ag(0)/TiO ₂ nanokatalizörlerin hazırlanması	38
3.2.2. Farklı molar oranlarda bimetalik PdAg/TiO ₂ nanokatalizörlerin hazırlanması	39
3.2.3. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesi	39
3.2.4. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin formik asit miktarına bağlı olarak incelenmesi.....	40
3.2.5. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi	41
3.2.6. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi	41
3.2.7. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sodyum format miktarına bağlı olarak incelenmesi	42
3.2.8. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansının incelenmesi	43
3.2.9. NaOH kapan deneyi	43
4. BULGULAR	45
4.1. TiO ₂ Destekli İki Metalli (PdAg/TiO ₂) Fotokatalizörünün Hazırlanması ve Tanımlanması.....	45
4.2. Formik Asitin Fotokatalitik Dehidrojenlenme Tepkimesi	52
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZ GEÇMİŞ.....	77

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu	2
Çizelge 1.2. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu	3
Çizelge 1.3. Hidrojenin özelliklerinin diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması.....	9
Çizelge 1.4. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	17



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hidrojenin üretimi, depolanması ve bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımı	4
Şekil 1.2. Dünyada kullanılan hidrojen üretim kaynakları	7
Şekil 1.3. Dünyada kullanılan başlıca hidrojen tüketim sektörleri	7
Şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi	15
Şekil 1.5. İletken, yalıtkan ve yarı iletkene ait bant enerji seviyeleri	22
Şekil 1.6. Nanomalzemelerin kullanıldığı bilim dalları	25
Şekil 1.7. Metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarının şematik gösterimi	28
Şekil 3.1. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenasyonu sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.	40
Şekil 4.1. PdAg/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ katalizörlerine ait P-XRD desenleri	46
Şekil 4.2. PdAg/TiO ₂ ve Ag/TiO ₂ katalizörlerine ait nanopartiküllerinin XPS spektrumu.	47
Şekil 4.3. PdAg/TiO ₂ ve Pd/TiO ₂ katalizörlerine ait nanopartiküllerinin XPS spektrumu	47
Şekil 4.4. PdAg/TiO ₂ , malzemesine ait genel taramalı XPS spektrumu	48
Şekil 4.5. Ag/TiO ₂ ve Pd/TiO ₂ katalitik malzemesine ait (a-b) TEM görüntüleri.....	49
Şekil 4.6. PdAg/TiO ₂ katalitik malzemesine ait (a-b) 10 ve 50 nm boyutunda TEM görüntüleri	50
Şekil 4.7. (a) PdAg/TiO ₂ malzemesine ait parçacık boyut histogramı, (b) TEM-EDX görüntüsü.	51
Şekil 4.8. PdAg/TiO ₂ malzemesine ait TEM-EDX görüntüsü	52
Şekil 4.9. (a) GC ve (b) Kapan Deneyi	54

Şekil	Sayfa
Şekil 4.10. (a) Tek metalli nanokümelerin ve iki metalli nanokümelerinin formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait açığa çıkan gaz hacminin zamana karşı grafiği, (b) Aydınlık ve karanlık ortamda başlangıç TOF değerleri	55
Şekil 4.11. PdAg/TiO ₂ katalizörü ile formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde önerilen mekanizma.....	56
Şekil 4.12. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ katalizörü ile gerçekleştirilen katalizör derişiminin FA fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği	57
Şekil 4.13. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği (doğru denklemi, $y = 1.03x - 2.94$).....	57
Şekil 4.14. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı derişimlerdeki FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği	58
Şekil 4.15. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait grafiği başlanıç hızlarının FA derişimine karşı logaritmik grafiği.....	59
Şekil 4.16. Pd _{0.75} Ag _{0.25} /TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen FA fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait farklı SF derişimlerinde açığa çıkan toplam gaz hacminine karşı zaman grafiği	59
Şekil 4.17. Farklı SF molar derişimlerindeki FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki başlanıç hızlarının SF derişimine karşı logaritmik grafiği	60
Şekil 4.18. PdAg/TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) toplam CO ₂ + H ₂ hacminin zamana karşı grafiği, (b) Arrhenius grafiği.....	61
Şekil 4.19. PdAg/TiO ₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait Eyring grafiği.....	62
Şekil 4.20. PdAg/TiO ₂ katalizörü ile gerçekleştirilen formik asitin Fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik performansının toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği.....	63

Şekil 4.21. PdAg/TiO₂ fotokatalizörü ile formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik deneyinde balangıç TOF değerine karşı fotokatalitik çevirim sayısı.....63





SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

$\Delta H^\#$	Aktivasyon entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon entropisi
Ea	Aktivasyon enerjisi
K	Hız sabiti
TiO ₂	Titanyum dioksit
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
HCOONa	Sodyum format
°C	Santigrat derece
Rpm	Rate per minute
sa	Saat

Kısaltmalar

Açıklama

G	Gram
Mg	Miligram
Mmol	Milimol
mL	Mililitre
nm	Nanometre
eV	Elektronvolt
kV	Kilovolt
SF	Sodyum format
FA	Formik asit
TOF	Turnover frequency (çevrim frekansı)

ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (indüktif olarak çiftleşmi plazma/optik emisyon spektroskopisi)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi)
TEM	Transmission electron microscopy (geçirimli elektron mikroskopisi)
HRTEM	High-resolution transmission electron microscopy (yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi)
TEM-EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi)
GC	Gas chromatography (gaz kromatografisi)
XRD	Powder X-ray diffraction (toz X-ışınları kırınımı)

1. GİRİŞ

Enerji, 1800'lü yılından günümüze kadar ülkelerin en önemli tüketim maddelerinden biri olup ve vazgeçilmez bir uygarlık aracı haline gelmiştir. Enerji ülkelerin gelişmişlik düzeylerini belirleyen ölçütlerin başında gelir. Gelişmiş ülkelerde enerji tüketimi gelişmekte olan ülkelere daha yüksek olduğundan, bir ülkedeki yaşam standardı enerji tüketimi ile doğru orantılı olarak kabul edilmektedir (Klass, 1998). Artan enerji ihtiyacı gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin gelişmişlik düzeyleri ile ifade edilmektedir. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin kişi başına düşen enerji tüketiminin artması ve hızlı nüfus artışı bilim insanlarını gelecek için yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına yönlendirmektedir. Bugün ise kullanılan enerjinin yaklaşık %94'ü kömür, sıvı yakıt, doğal gaz ve nükleer kaynaklardan, %1'i ise su gücünden ve geri kalan %5'i ise insan ve hayvan gücünden sağlanmaktadır. Bu durum, enerjiyi hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için en önemli ve çözülmesi gerekli bir sorun haline getirmiştir (Shreve ve Brink, 1983). Endüstri devrimi ile enerji tüketimi daha da artmıştır. Büyük bir kısmı kas gücü ile karşılanan 1750-1825 yılları arasında gerek duyulan enerjinin, 1825-1860 arasında ise su, insan ve hayvan gücü ön plana çıkmıştır. 1860-1910 yılları arasında fosil yakıtlardan olan kömür daha çok kullanılırken, 1910-1970 yılları arasındaki enerji talebi kömür, doğal gaz ve büyük ölçüde petrolden karşılanmıştır. 21. yüzyılda da enerji ihtiyacının %80-90'lık kısmı fosil yakıtlardan sağlanmış, değişen sadece bu yakıtların oranı olmuştur. Sanayileşme ile doğru orantılı olarak artış gösteren enerji talebi; 1950 yılından önce; odun, kömür ve suya dayanan kaynaklardan karşılanırken, 1950-1973 yılları arasında petrol fiyatları sabit seyrettiğinden büyük ölçüde petrolden karşılanmıştır. Ancak 1972'de varili 2.5 dolar olan petrol; 1974'de 11 dolara, 1980'de 30 dolara, 2000'de 150 dolara, 2010'da 100 dolara, 2018'de 65 dolara yükseldiğinden dünya ekonomisine büyük krizlere yol açmıştır.

Hızlı sanayileşme ve yapılan yeni yatırımlardan dolayı geleneksel (konvansiyonel) enerji kaynakları ve doğalgaz hızla tükenmektedir. Bu yenilenemeyen yakıtlar olan doğalgaz, petrol ve kömür dünya enerji talebinin %77'sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında yaklaşık %74 olacağını tahmin etmektedir (Bilgen ve ark., 2008).

Türkiye'nin 2016 yılı itibarıyla birincil enerji kaynakları rezervlerine bakıldığında 81,972,355 milyon ton kömür (taşkömürü, linyit, asfaltit ve bitümler), 2017 yılı itibarıyla 48 milyon ton ham petrol ve 18.8 milyar m³ doğalgaz olduğu belirtilmektedir. Bunlardan başka Hidroelektrik üretimi 2016 yılında 67.3 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizin jeotermal potansiyeli teorik olarak 31.500 MWt olup potansiyel oluşturan alanların %78'i Batı Anadolu'da, %9'u İç Anadolu'da, %7'si Marmara Bölgesinde, %5'i Doğu Anadolu'da ve %1'i diğer bölgelerde yer almaktadır. Jeotermal kaynaklarımızın %90'ı düşük ve orta sıcaklıklı olup, doğrudan uygulamalar (ısıtma, termal turizm, mineral eldesi v.s.) için uygun olup, %10'u ise dolaylı uygulamalar (elektrik enerjisi üretimi) için uygundur. 2015 yılında güneş kolektörleri ile yaklaşık olarak 811.000 TEP (Ton Eşdeğer Petrol) ısı enerjisi üretilmiştir. Üretilen ısı enerjisinin, 2015 yılı için konutlarda kullanım miktarı 528.000 TEP, endüstriyel amaçlı kullanım miktarı 283.000 TEP olarak hesaplanmıştır. Rezervlerimizin dünya rezervleri içerisindeki yeri incelendiğinde; kömür rezervi ile jeotermal ve hidrolik enerji potansiyeli dünya enerji potansiyelinin yaklaşık %1'i civarındadır. Petrol ve doğalgaz rezervlerimiz ise son derece kısıtlıdır. Toryum rezervlerimiz dünya rezervinin %54'ünü oluşturmasına rağmen tam olarak değerlendirilmemektedir (Anonim, 2018). Türkiye özellikle taşkömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır (Tuğrul, 2009).

Çizelge 1.1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu (Tuğrul, 2009)

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş kömürü (Bin ton)	11,039	2,367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,010	24,010
Jeotermal + Rüzgâr (Elektrik) (GWh)	152	152
Jeotermal ısı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Bitki ve Hayvan Atıkları (Bin ton)	5,790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
Toplam (Bin TEP)	97,044	28,266

Türkiye özellikle taşkömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır (Tuğrul, 2009).

Çizelge 1.2. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu (Tuğrul, 2009)

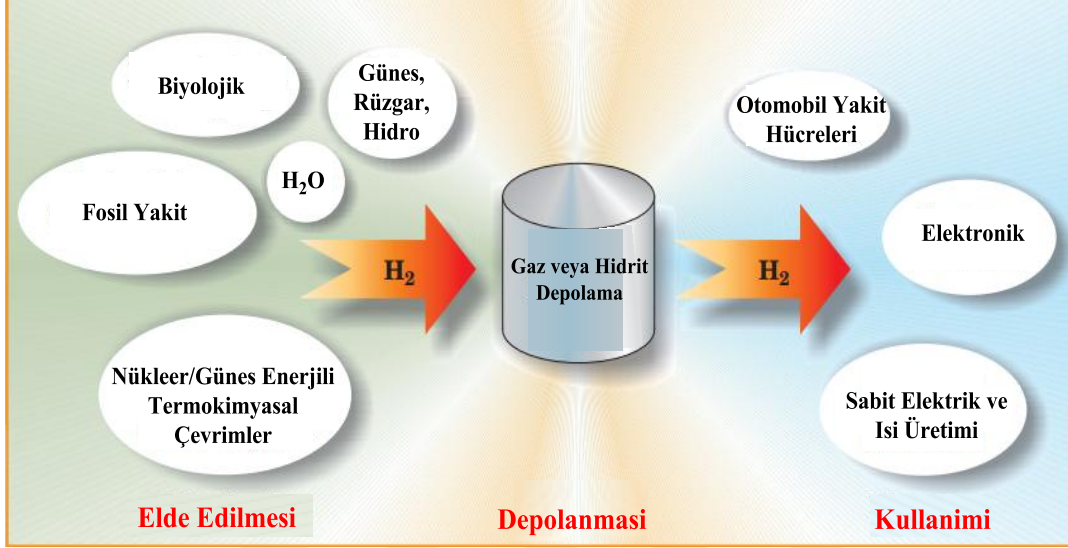
Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,010	24,010
Jeotermal + Rüzgâr (Elektrik) (GWh)	152	152
Jeotermal ısı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Bitki ve Hayvan Atıkları (Bin ton)	5790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
Toplam (Bin TEP)	97,044	28,266

Yakıt cinslerine göre Türkiye'nin 2010-2011 yılları itibari ile primer enerji tüketimi Çizelge 1.3'de verilmiştir. Yapılan çalışmalara göre; 2000 yılında 91 milyon TEP, 2010 yılında 175 milyon TEP olan birincil enerji tüketimimizin 2020 yılında 314 milyon TEP'e ulaşması beklenilmektedir. Birincil enerji üretimimiz dikkate alındığında ise; 2000 yılında 31 milyon TEP ve 2010 yılında 53 milyon TEP olan üretimin, 2020 yılında 80 milyon TEP olarak gerçekleşeceği tahmin edilmektedir. Yerli enerji üretimi toplam birincil enerji talebinin 2000'de %34'ünü, 2010'da %30'unu karşılamış olup 2020'de ise %26'sını karşılayacağı tahmin edilmektedir.

1.1. Hidrojen Enerjisi

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan

hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır.



Şekil 1.1. Hidrojenin üretimi, depolanması ve bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımı (Crabtree, 2004).

1.1.1. Hidrojen ekonomisi

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

fiziksel tutunma ile depolanmasına yöneliktir. Fakat bu malzemeler, hidrojenin depolanması ve salıverilmesi işlemlerinde yüksek sıcaklık ve basınç ihtiyacı duymalarından dolayı, hidrojenin depolanmasında yaygın bir kullanım ve uygulama alanı bulamamıştır (Zuttel, 2003). Daha sonraki yıllarda, özellikle 2000'li yılların başından itibaren bor (B) esaslı (NaBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, NH_3BH_3 vb.) metal hidrürler ve kompleksler hidrojenin depolanmasında yoğun bir şekilde incelenmiştir (Ozkar ve Zahmakiran, 2013; Durap ve ark., 2009). Bu malzemelerde karşılaşılan önemli sorun ise katalitik hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen gazı ile birlikte açığa çıkan borat anyonlarının (Eş. 1.1) başlangıç metal hidrürüne dönüştürülmesinin mevcut teknolojik koşullarda hem pahalı, hem de uygulanabilirliği zor bir süreçte sahip olmasıdır (Umegaki ve ark., 2009). Bu nedenle son yıllarda hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalar üretimi daha kolay olan kimyasal bileşiklerin kullanılmasına kaymıştır. Bu tür malzemeler arasında en fazla ümit verenlerden bir tanesi de formik asittir (HCOOH):

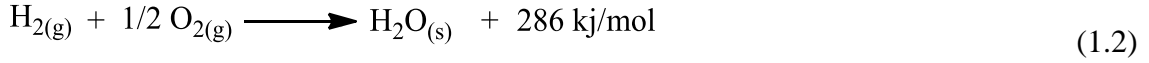


1.1.2. Hidrojenin özellikleri

Dünya üzerinde olağan koşullarda, gaz halinde, diatomik (H_2) formda bulunan hidrojen görünmez, toksik olmayan, tatsız, hafif zehirli olmayan bir gazdır (Conte ve Ronchetti, 2009). Hidrojen evrende en bol miktarda bulunan elementtir ve toplam kütleinin %75'ini oluşturur. Dünyada ise en çok bulunan üçüncü elementtir. Ancak hidrojen gazı dünya atmosferinde çok nadirdir (yaklaşık olarak hacimce 1 ppm). Bu durum hidrojenin dünyanın yer çekiminden kurtulmasını sağlar. Yüksek tepkime verebilme isteğinden dolayı hidrojen, doğada diğer elementlerle bileşik halinde bulunur. Ayrıca hayatımızın vazgeçilmezi olan suyun yapısında ve hidrokarbonlar ile diğer bazı doğal ve yapay bileşiklerde de hidrojenin varlığı bilinmektedir.

Hidrojen düşük molekül ağırlığından dolayı difüzyon yeteneği yüksek olan bir gazdır ve bulunduğu ortamda kolaylıkla yayılabilir. Son derece yanıcıdır ve havada yüksek konsantrasyonlarda yanar. Oda sıcaklığında sıkıştırılmamış hidrojen 11,250 L

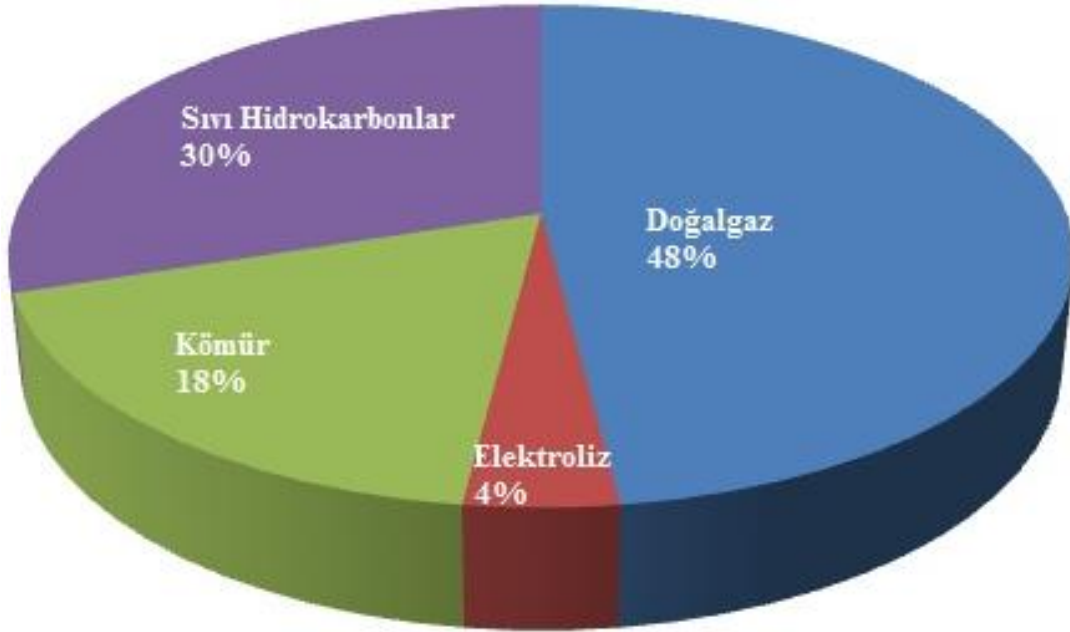
kg⁻¹ yer kaplarken yüksek basınçlı (33.5 Mpa veya 350 atm) çelik tanklarda sıkıştırıldığında 56 L.kg⁻¹ yer kaplar. Hidrojen, -253°C’de sıvılaştırılır (20 K). Sıvılaştırılmış hidrojen 14.1 L.kg⁻¹ yer kaplar. Hidrojenin (120 MJ.kg⁻¹, 33.3 kWh.kg⁻¹) benzin (44.4 MJ.kg⁻¹, 12.4 kWh.kg⁻¹) ile kıyaslandığında çok daha yüksek bir enerji kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Saf oksijen ile hidrojenin yanması sonucu yan ürün olarak sadece su oluşur (Eş. 1.2):



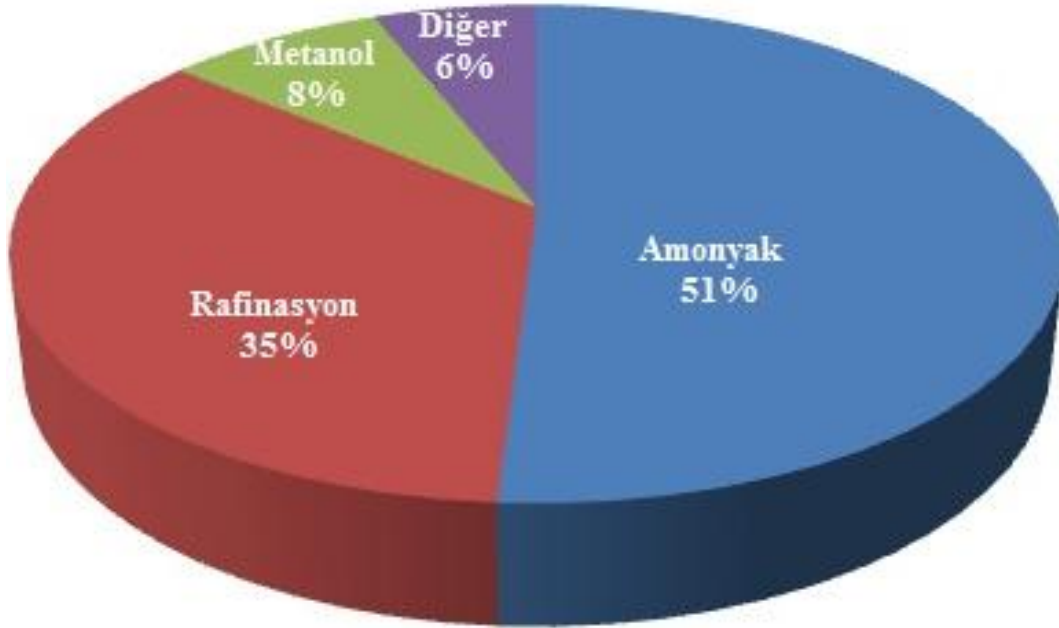
Hidrojen, ayrıca yakıt hücreleri için vazgeçilmez bir yakıttır. Yakıt hücrelerinde oksijen ve hidrojenin birleşmesi sonucu elektrik, ısı ve su oluşur. ABD’de kullanılan uzay araçlarında, yakıt hücrelerinde hidrojen kullanılarak hem uzay araçlarının elektrik sistemleri için gerekli olan enerji hem de mürettebat için su ihtiyacı karşılanmaktadır (Armaroli ve Balzani, 2011).

1.1.3. Hidrojen üretimi ve üretim metotları

Günümüzde dünya çapında, yılda yaklaşık olarak 50 milyon ton hidrojen üretilmektedir. Bu miktar, dünyanın birincil enerji talebinin %2’den daha azına tekabül etmektedir (Olah ve ark., 2006). Büyük bir çoğunlukla, hidrojen kimyasal ve petrokimyasal endüstride ham madde olarak, temel olarak amonyak üretiminde, hidro dönüşümlerden fosil yakıt rafinasyonu ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Yükselen petrol fiyatları, yağ şirketlerini katran kumları gibi fakir yağ malzemelerini ekstrakte etmeye teşvik ettiği için hidro dönüşüm için kullanılan hidrojen miktarı hızla artmaktadır. Hem amonyak sentezi hem de fosil yakıt hidro dönüşümü büyük miktarlar gerektirdiği için hidrojen büyük bitki topluluklarından üretilir. Son zamanlarda, dünyada kullanılan hidrojenin %95’inden fazlası fosil yakıtlardan (Şekil 1.2) çeşitli yöntemlerle üretilir. Şekil 1.3’de ise üretilen hidrojenin en çok tüketildiği sektörler gösterilmektedir (Kean, 2009; Armario ve Balzani, 2011).



Şekil 1.2. Dünyada kullanılan hidrojen üretim kaynakları (Armaroli ve Balzani, 2011).



Şekil 1.3. Dünyada kullanılan başlıca hidrojen tüketim sektörleri (Armaroli ve Balzani, 2011).

1.2. Fotokatalitik Hidrojen Üretimi

Fotokatalitik prosesle hidrojen, fotokatalizör varlığında güneş ışığından faydalanılarak suyun bileşenlerine ayrılması sonucu üretilir. Fotokatalizör olarak yarıiletken malzemeler kullanılmaktadır. Suyun fotokatalitik olarak ayrışabilmesi için fotokatalizörün yüzeyinde, gelen fotonun absorplanması gerekmektedir. Absorpsiyon olayının gerçekleşebilmesi için fotonun enerji seviyesi yarıiletken maddenin bant aralığıyla uyumlu olmalıdır. Foton, katalizörün değerlik (valans) bandındaki elektronları uyarır. Uyarılmış elektronlar iletkenlik bandına doğru geçer. Uyarılmış elektronlar hidrojen gazını üretirken değerlik bandında geride bıraktıkları boşlukları da oksijen gazı üretimi sonucu oluşan elektronlar doldurur.

Son yıllarda hidrojen üretim teknikleri içinde kolay bir sistem olması açısından gelecek vaat eden verimli bir yöntemdir ve bu konuda günümüze kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmalar daha çok güneş ışığında aktif fotokatalizörler geliştirmek ve optimum reaksiyon şartlarını saptamak üzerinedir (Selçuk, 2011).

1.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin depolanması taşımacılıkta kullanılmasına geçilmesi esnasında hidrojen ekonomisi açısından çok önemli bir faktördür (Eberle ve Helmut, 2010). Taşınabilir yakıt depolama sisteminin birinci amacı istenilen menzilde araçların gidebilmesi için bu araçlara yakıtın güvenilir bir şekilde muhafaza edilmesini sağlamaktır. Bu amaçlar şu şekilde sağlanmalıdır: (i) düşük maliyette, (ii) yüksek kütleli, (iii) ek maliyet gerektirmeden, (iv) yolcu ve bagaj için gerekli olan iç hacim azaltılmadan sağlanması gerekir. Sıvı hidrokarbonlar tüm bu özellikler için kusursuz yakıtlardır. Sıvı hidrokarbonların enerji yoğunluğu yüksektir (Benzin: 8.07 kWh/L, diesel: 10.9 kWh/L) ve herhangi bir metal ya da plastik tank içine hızlı bir şekilde doldurulabilir. Hidrojen gazı hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında ağırlıkça (33.3 Wh.kg⁻¹) daha fazla enerji yoğunluğuna sahip fakat hacimce (2.5 Wh.L⁻¹) daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Normal koşullar altında, hidrojen benzine göre 3000 kat daha fazla bir alana ihtiyaç duyar (Çizelge 1.2). Gaz basıncının arttırılması hacimce

yoğunluğu arttırarak daha küçük ve ağır tanklara doldurulmasını sağlar (Armaroli ve Balzani, 2011).

Çizelge 1.3. Hidrojenin özelliklerinin diğer enerji kaynakları ile karşılaştırılması (Armaroli ve Balzani, 2011)

Yakıt	Kaynama Noktası (K)	Sıvı Yoğunluğu (kg/m ³)	Gaz Yoğunluğu (kg/m ³)	Düşük Sıcaklık Değeri (kütle) (MJ/kg)	Düşük Sıcaklık Değeri (sıvı) (MJ/m ³)	Alt Tutuşabilirlik Sınırı Havadaki Hacim %	Üst Tutuşabilirlik Sınırı (0°C, 1 atm) Havadaki Hacim %
Hidrojen	20.3	71	0.08	120	8,960	4	75
Benzin	350-400	702	4.68	44.4	31,170	1	6
Metanol	337	797	-	20.1	16,020	7	36
Metan	112	425	0.66	50	21,250	5	15
Propan	231	507	1.87	46.4	23,520	2	10
Amonyak	240	771	0.69	18.6	14,350	15	28

Alternatif olarak; sıvı hidrojen ve sıvılaştırılmış hidrojenin hacimce enerji yoğunluğunun arttırılması, sıvı ve katı hidrojenin bileşimi üçlü nokta da daha düşük sıcaklık ve daha yoğun olduğundan sıvı hidrojen kullanılabilir. Ancak sıvı hidrojen -253°C (20 K) kaynar. Bu yüzden sıvılaştırma büyük enerji kaybına neden olur ve depolama tanklarının kaynamayı önlemesi için çok iyi yalıtılmış olması gerekir. Bütün bu sorunların çözülebilir olduğu varsayılırsa yoğunluk sorun olmaya devam etmektedir. Sıvı hidrojen (2.5 kWh L⁻¹) benzin gibi hidrokarbon yakıtlara göre yaklaşık olarak 3.5 kat daha düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir. Benzinin (110 gram) 1 litresindeki hidrojen miktarı saf sıvı hidrojenin (70 gram) 1 litresindeki hidrojen miktarından %55 daha fazla hidrojen bulundurmaktadır. Endüstriyel ve evsel kullanımlarda dahil olmak üzere sabit uygulamalarda, hidrojen depolama sistemleri nispeten büyük bir yer işgal edebilir ve ağırlıkları önemli bir faktör değildir. Bunun aksine hidrojenin arabada depolanması ağırlık ve hacim bakımından sınırlıdır. Araçlarda hidrojen depolamak için

girişimler vardır. Hem fiziksel depolama (sıvılaştırılmış veya sıkıştırılmış hidrojen) hem de kimyasal depolama (metaller ya da diğer maddeler tarafından emilim) için uygun bir yol bulmak amacıyla yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Armaroli ve Balzani, 2011).

Sıvı Hidrojen: Hidrojen gazını sıvılaştırmak çok zordur, karmaşık ve pahalı birçok aşamalı soğutma işlemi ile üretilebilir. İlk aşamada -40°C 'de (233 K) sıvı amonyak ile daha sonra -196°C (77 K)'de sıvı azot ile soğutulur. Sonraki adımda -253°C 'de çok sistemli sıkıştırma-genleşme sisteminde sıvı hidrojen elde etmek için helyum kullanılır. Hidrojen enerji içeriğinin yaklaşık %30-40'ı sıvılaştırma için gereklidir. Sıvı hidrojen tanklarının yalıtımı genellikle hassas ve pahalıdır. Herhangi bir sıvı hidrojen depolama sistemi buharlaşma ile zamanla hidrojen gazı kaybeder. Kayıp oranı sıvı hidrojenin küçük miktarları için daha büyüktür. Büyük bir problem olan hidrojen kaçağı büyük tehlikelere neden olabilir.

Sıkıştırılmış Hidrojen: Sıkıştırılmış hidrojen, son zamanlarda yakıt hücresi ile çalışan prototip araçların çoğunda çözüm olarak kullanılabilir. Ancak o kadar tatmin edici olmamaktadır. Yıllar boyunca giderek daha yüksek basınçlara dayanabilen tank geliştirilmiştir. Hidrojen artık karbon, metal (alüminyum veya çelik) ile fiber ya da bir polimer (termoplastik) astarları gibi yeni bileşikli hafif malzemelerden yapılmış tanklarda 350 ya da 700 atm (35.5 veya 71 MPa) basınç altında tutulabilir. Ancak bu tür yüksek teknoloji malzemeler çok pahalıdır. 700 atm'de hidrojen tankların çok büyük olması anlamına gelmekte ve hidrojen benzine göre hacimce 4.5 kat daha düşük enerji içeriğine sahiptir. Dahası hidrojenin içerdiği enerjinin yaklaşık %10-15'i sıkıştırma için gereklidir. Tankın konulacağı konumda karmaşık bir konudur. Sıvı hidrokarbon tankların aksine hidrojen tankları araç için en iyi tip olarak kabul edilemez. Çünkü sıkıştırılmış hidrojen tankları, yüksek basınç altında onların bütünlüğünü sağlamak için silindirik olmak zorundadır. Bu yüzden araçlara entegre etmek zordur. Daha önce belirtildiği gibi hidrojen pek çok metal ve malzemeler içinden yayılabilir. Toplam yakıt sistemi birçok metalik bileşen içerdiğinden ve hidrojenin yanıcı ve patlayıcı özelliğe sahip olmasından dolayı sızmalar sonucu tehlikeli patlamalara neden olabilir (Armaroli ve Balzani, 2011).

Metal Hidrürler: Hidrürler gibi birçok metal ve metalik alaşımlar hidrojeni absorplama özelliğine sahiptir (Graetz, 2009; Orimo ve ark., 2007). Hidrojenin miktarı

bağlandığı sistemin kimyasal özelliklerine bağlıdır, fakat hidrojen atomlarının bir ya da birkaçı ağırlıkça çok küçük bir kısmı metal atomuna bağlanmış olabilir. Bunun sonucu olarak 5 kg hidrojen depolamak için birkaç yüz kg depolama sistemine ihtiyaç duyulur. Metal hidrürlerin avantajı; sıkışık olduklarından sıkıştırılmış hidrojenden daha az yer kaplarlar. Hidrürlerle orta basınçta çalışabildiğinden dolayı hidrür tankları daha kolay şekillendirilebilir ve bundan dolayı araçlara daha kolay bir şekilde entegre edilebilir. Metal hidrid oluşumu hidrojen ve metal atomları arasındaki kimyasal bağın doğasına bağlı olarak tersinir veya tersinmez olmayan bir süreç olabilir. Diğer bileşikler ile hidrür arasındaki kimyasal reaksiyonlar tersinmez olmasına rağmen tersinir hidrürlere göre taşımada hidrojen depolayıcı sistemlerde daha rahat uygulanabilir. Günümüzde çalışmalar genel olarak alkali ve toprak alkali elementler (NaH , MgH_2) ve NaAlH_4 , LiBH_4 , NaBH_4 ve LiNH_2 gibi kompleks hidrürler gibi daha aktif bileşiklere odaklanmıştır (Graetz, 2009; Jacoby, 2008; Yao ve ark., 2008; Eberle ve ark., 2009; Yang ve ark., 2010). NaAlH_4 içerdiği maksimum kütlece hidrojen kapasitesi ağırlıkça %5'lik kısım DOE'nin 2010 yılı sistemler için hedeflediği ağırlıkça %6 değerinin altındadır. Ancak NaAlH_4 için teorik olarak maksimum hidrojen kapasitesi ağırlıkça %7.4'dir. Kompleks metal hidrür maddelerin reaksiyon entalpilerinin yakıt ikmali esnasındaki termal yönetimi en önemli konulardan biridir. Diğer önemli bir parametre, emilen hidrojenin salındığı sıcaklıktır.

Sudaki çözünürlüğü amonyak-borana (%26) göre daha yüksek olan amonyak-triboran (%33) bileşiğinin yukarıda gösterilen sudaki hidroliz tepkimesinde, en iyi katalitik etkinliğin alüminyum oksit destekli Rh metali ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ile sağlandığı görülmüştür.

Diğer Sistemler: Organik malzemeler inorganik sistemlere göre önemli avantajlar sağlamaktadır (Wilson ve Burgh, 2008). Organik malzemeler hafif, ucuz ve temizdirler. Ancak dezavantajları da vardır. Fiziksel adsorpsiyon aktif karbon, grafen, karbon nanotüp, fulleren ve uygun fonksiyonel ya da mikro gözenekli polimerler gibi pek çok gözenekli organik katıları içermektedir (Germain ve ark., 2009). Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals etkileşimleriyle oluştuğundan, hidrojen kaynama noktasından daha yüksek sıcaklıklarda tabaka halinde emilir (20.4 K). Bu yüzden mümkün olduğu kadar spesifik yüzey alanları büyük malzemeler kullanılmalıdır. Mikro

gözenekli metal organik kafes yapılı (MOF) bileşikler, gözenek yapıları ve kimyasal yapılarının uyumluluğundan dolayı hidrojen depolayıcı malzemeler olarak umut vericidirler (Murray ve ark., 2009). Benzin ve motorin gibi sıvı yakıtlar yüksek enerji kapasitesi ve hızlı dolum zamanı gibi önemli avantajlara sahiptirler. Amonyak, benzin ve metanol gibi hidrojen bakımından zengin sıvılar önerilmiştir. Hidrojen için ideal bir moleküler sıvı depolama sistemi, polimer membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı olan 80°C ve 150°C (353-423 K)'de hidrojeni depolayabilme ve salma özelliğine sahip olmalıdır. Dehidrojenlenme işlemlerinde tersinir olması gerekmektedir. CH₃OH/CO₂, HCOOH/CO₂, C₂H₆/C₂H₄, NH₃/N₂ gibi birçok hidrojenasyon ve dehidrojenlenme molekül çiftleri önerilmiştir (Makowski ve ark., 2009).

Geçmişte metal hidritler gelecek vaad edici hidrojen depolama ortamlarından biri olarak kabul görüyordu. Ancak metal hidritlerin yavaş kinetikleri, yüksek desorpsiyon sıcaklıkları ve tersinirlik problemleri, oda sıcaklığında sıvı fazda kararlı ve kolayca üretilebilen yeni depolama malzemeleri araştırmaya yol açtı (Durbin ve Malardier-Jugroot., 2013; Sakintuna ve ark., 2007). Sıradışı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri formik asittir (HCOOH, FA) ve istenen özelliklerinden dolayı FA dehidrojenasyonuna artan bir ilgi vardır.

1.4. Bir Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Formik Asit

Karbon dioksitin moleküler hidrojen ile indirgenmesi ile metanol ve formik asit üretimi, sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kullanımı yoludur. Her ne kadar metanol, kütleli olarak (%12.6 w/w) ağırlık bakımından FA'ya göre (4.4 w/w) daha yüksek bir hidrojen içeriğine sahip olsa da, karbondioksitten FA üretimi daha yararlı görünmektedir. 1 mol Metanol (CH₃OH) oluşumu 3 mol hidrojen gerektirir. Ancak istenmeyen ve yan ürün olarak oluşan sudan hidrojenin geri kazanımı oldukça zordur (Eş. 1.3). Öte taraftan karbondioksitin hidrojenasyonundan formik asit oluşumunda herhangi bir yan ürün oluşmaz (Eş. 1.4) (Enthaler ve ark., 2010).



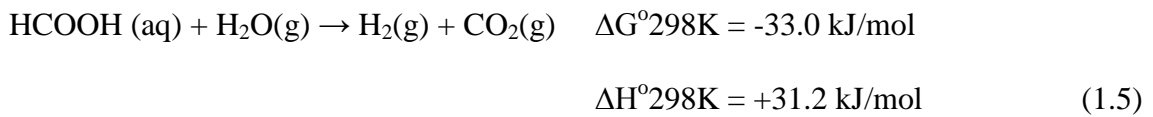
FA'nın düşük yanıcılık, zehirsizlik, hafiflik, nispeten yüksek hidrojen içeriği ve sıvı fazdaki ortam koşulları altında yüksek kararlılığı; kolay saklama, taşıma, nakliye/dağıtım ve hızlı doldurma sayesinde FA'nın yakıt hücresi teknolojisinde taşınabilir kullanımına olanak tanır. Ayrıca, FA'nın biyolojik olarak parçalanabilir, yenilenebilir, sürdürülebilir ve kolaylıkla bulunabilir olması, ümit vaat eden bir aday haline getirmektedir (Eppinger ve Huang, 2017). FA, metanolün karbonilasyonu dahil olmak üzere birçok yöntemden sentezlenebilir, fakat en önemlisi, çevre dostu bir şekilde biyokütleden (glukoz, selüloz, nişasta) yenilenebilir bir tarzda üretilir. 1 mol glukozun hidrotermal oksidasyonu ile 6 mol FA elde edilebilir (Yun ve ark., 2010).

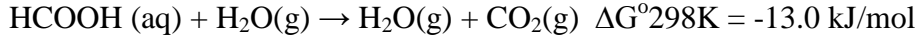
Hidrojen üretim uygulamalarında FA'nın başlıca avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Uygun şartlarda sıvı fazda bulunması,
- Yüksek hidrojen içeriği (%4.4 (w/w)),
- Biyobozunabilirlik,
- Biyokütle dönüşümden yenilenebilir ve sürdürülebilir bir şekilde elde edilebilir. Uygun fiziksel özellikler: Yanıcı ve toksik olmayan, oldukça kararlı, düşük molekül ağırlıklı (46 g/mol).

1.4.1. Formik asitten hidrojen üretimi

Bir hidrojen taşıyıcısı olarak FA'nın düşünülmesi 1960'larda önerilmiştir. Yine de bazı zorluklar hala devam etmektedir. FA, iki reaksiyon yolu ile termal olarak ayrışabilir; dehidrojenlenme (Eş. 1.5) ve dehidrasyon (Eş. 1.6). 298 K'da ΔG° ve ΔH° değerleri ile birlikte dehidrojenlenme ve dehidrasyon yolları ile FA'nın katalitik ayrışması (Eppinger ve Huang, 2017).





$$\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +28.4 \text{ kJ/mol} \quad (1.6)$$

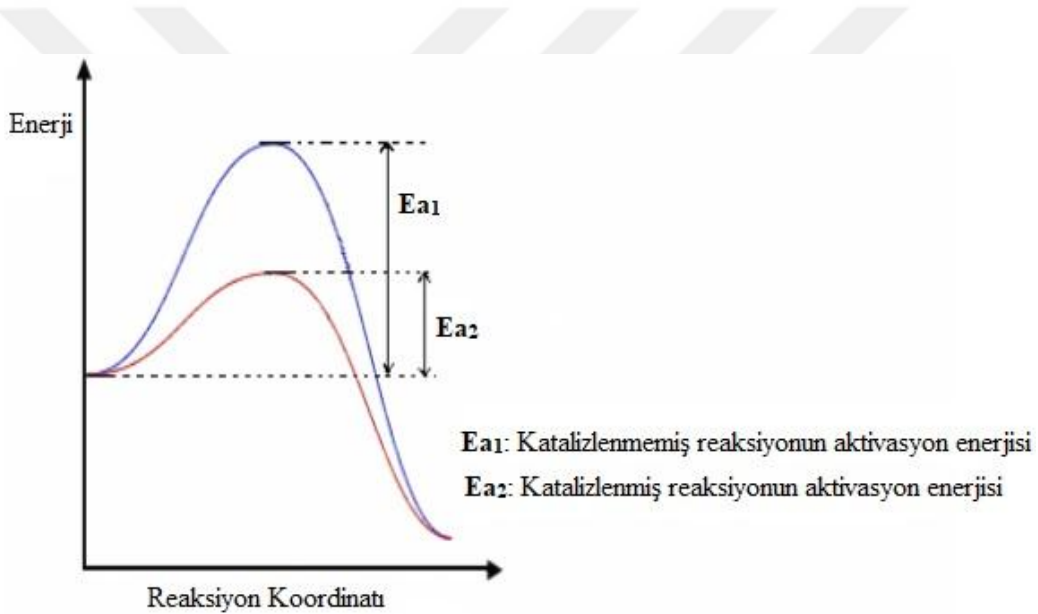
Her iki reaksiyon için de standart Gibbs serbest enerji değerleri negatif olduğundan FA'in ayrışması sırasında her iki reaksiyon da yarışmalı bir şekilde ortaya çıkabilir. PEMFC'leri çalıştırmak için aşırı derecede saf hidrojen ile beslemesi gerektir. Bu yüzden, formik asitten hidrojen üretmek için katalizörü zehirlemeyen ve üretilen hidrojenin saflığını azaltabilen zararlı miktarlarda CO (g) üretmeden seçici ve oldukça aktif bir katalizör gereklidir. Çok küçük miktarlarda (10 ppm'den az) CO (g), değerli metal katalizörlerin aktivitesini azaltabilir (Kordesch ve Simader, 1995). Buna ilave olarak, dehidrojenasyon reaksiyonundan CO₂ (g) üretimi, geri dönüştürülebilirliği nedeniyle çevresel bir risk oluşturmaz. Ayrıca, bu tür çalışmalarda, motorun taşıdığı ağırlık azaldığından nakliye maliyetleri düşürülür (Enthaler ve ark, 2010). Sonuç olarak, CO'ya dirençli, katalitik olarak aktif, seçici, uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilen heterojen katalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

1.5. Katalizör ve Kataliz

Bir kimyasal tepkime esnasında tepkimenin hızını arttırarak reaksiyon yolunu değiştirerek, tepkimenin hızını arttırırken kendisi tükenmeden kalan ve tepkimenin sitokiyometrik eşitliğini etkilemeyen maddelere katalizör denir. Bütün bu reaksiyon sistemine de kataliz denilmektedir. Bir reaksiyonda ortamın sıcaklığı yüksek olduğu zaman tepkimeye girenler ve tepkime sonucu oluşan ürünler bozunabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızını arttırmak için katalizör kullanılır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar (Şenol, 2010).

Katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak özellikle üretim verimliliği ve tasarruf amacıyla hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler, hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Bir

katalizörün kullanışlı olması için etkinlik, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, süreç seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır. Katalizör, bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme (aktivasyon) enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan (şekil 1.4) tepkime daha hızlanır (şenol, 2010).



şekil 1.4. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir (Hagen, 2006).

- Homojen katalizörler
- Heterojen katalizörler
- Destekli katalizörle
- Biyokatalizörler (enzimler)

Bir tepkimede katalizörler ile girenler ve ürünler aynı fazda ise bu katalizörlere homojen katalizörler denir. Bu tür katalizörlerde faz farkı yoktur ve katalizör ile substrat aynı ortamda bulunurlar. Heterojen katalizörlere kıyasla kullanılmaları ve çalışılmaları daha kolaydır. Heterojen katalizörler ise, tepkimeye girenler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdır. Bu nedenle, reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür. Reaksiyon sonunda heterojen katalizörlerin ortamdan ayrılması kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar öğütülmüş halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar. Biyolojik katalizörler enzimler olarak da ifade edilir ve çoğunluğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Enzimler, canlı organizmaların katalizörlerdir ve endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörlerden daha kompleks yapılara sahip, çok daha fazla etkin ve seçicidirler. Yaşamı sürdürmek ve bütün biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için biyokatalizörler yani enzimler çok önemlidir (Şenol, 2010).

Homojen ve heterojen katalizörler etkinlik, seçicilik, geri kazanım ve maliyet gibi birçok katalitik parametre açısından birbirlerinden farklı özellikler taşırlar. Homojen geçiş metal katalizörlerinin önemli özelliklerinden biri, yüksek seçicilikleridir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı katalizör ile giren ve ürünler aynı fazda olduğu için katalizörün üründen uzaklaştırılması zordur. Heterojen katalizörler ise farklı fazda oldukları için süreç esnasında otomatik olarak ya da filtrasyon, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizörlerin ayrılmasında ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi daha karmaşık yöntemler kullanılır. Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden dolayı homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir çünkü heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı reaksiyon karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Tepkimeye girenler katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki reaksiyon komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon koşullarının kullanılmasını sağlar. Sıvı

fazdaki organometalik komplekslerin ısı kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200°C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlaştırılabilir veya değiştirilebilir (Hagen, 2006; Can, 2013; Şenol, 2010). Aşağıdaki tabloda homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması (Hagen, 2006)

Etkinlik	Homojen	Heterojen
Aktif Merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Difüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200°C)	Sert (genellikle >250°C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme
Katalizör Özellikleri		
Yapı/stokiometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isıl kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör Ayrılması	Bazen zahmetli (kimyasal dekompozisyon, destilasyon, ekstaksiyon)	Sabit yataklı: Gerekli değil Süspansiyon: Filtrasyon
Katalizörün geri kazanılması	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör kayıp maliyeti	Yüksek	Düşük

1.5.1. Katalizörlerle ilgili genel terimler

Aktif bileşenler: Temel kimyasal tepkimeleri gerçekleştiren, katalizörün etkinliğini arttırmak için ortama katılan maddelerdir. Aktif bileşen seçimi katalizör tasarımının ilk adımıdır.

Taşıyıcılar: Aktif metal miktarını arttırmak, katalizörde istenilen ısı, mekaniksel ve fiziksel özellikler sağlamak ve katalizörün işlevine kimyasal olarak destekleme görevlerine sahiptir. En iyi bilinen taşıyıcılar metal oksitlerdir. Oksitler seramik

maddeler gibi yüksek erime noktasına sahip taşıyıcılardır. Katalizörler için kullanılan taşıyıcılar yüksek yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu özellik, zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltma ve yerel ısıyı önleyerek sinterlenmenin önüne geçme gibi katalizörlere bir takım özellikler katmaktadır (Şenol, 2010). Bunların en yaygın kullanılanları Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , aktif karbon ve çift atomlu katalizörlerdir.

Promotörler: Katalizörde istenen etkinlik, seçicilik ve kararlılığı iyileştirmek için çoğunlukla küçük miktarlarda üçüncü bir bileşen olarak eklenirler. Genellikle bunlar istenmeyen aktiviteyi ortadan kaldırmak ve koklaşma hızını azaltmak için eklenir (Şenol, 2010).

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerinde tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelir. Sadece tepkime ürünlerinin aktif merkezleri kapatması şeklindeki zehirlenmeye katalizörün kendi kendini zehirlenmesi adı verilir (Şenol, 2010). Bu durum reaksiyonun hızını azaltırken zamanla reaksiyonun durmasına neden olur.

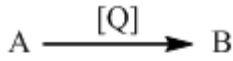
Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları kullanımları, sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmektedir (Koç, 1997).

İnhibitörler: Etkinlik, kararlılık ve seçicilikte azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir (Koç, 1997).

Etkinlik: Bir katalizörün performansı, etkinlik, seçicilik, ve kararlılığıyla ortaya konulabilir. Genel olarak etkinlik, belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim ya da alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite, reaksiyon için gerekli olan yüzey alanı, yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belirli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1997).

Bir katalizörün katalitik aktivitesini tanımlamak için onun katalitik çevrim frekansını ifade eden TOF (Turnover Frequency) değeri hesaplanır. Katalitik çevrim frekansı, birim zamanda katalizörün molü başına ürünün mol sayısını belirtir. Yani TOF değeri, bir mol katalizörün birim zamanda çevirdiği ürün miktarına eşittir. TOF değeri aşağıda verilen eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır (Eş. 1.8). Eğer biz $[Q]$ katalizörü ile N

oranında A'nın B'ye dönüşümünü incelersek katalitik çevrim frekansı aşağıdaki eşitlikteki gibi verilebilir. Burada [Q] katalizörün mol sayısını v'de katalitik hızı ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre, yüksek hızın gözlemlendiği düşük katalizör derişimiyle gerçekleşen tepkimelerde, daha yüksek bir TOF sayısı gözlenmektedir (Hagen, 2006; Atkins ve Shriver, 1999; Can 2013).



$$v = \frac{d[B]}{dt} \quad (1.7)$$

$$\text{TOF} = \frac{v}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{katalizörün mol miktarı} \times \text{zaman}} \quad (1.8)$$

Katalitik aktiviteyi tanımlamamıza yardımcı olan bir diğer önemli faktör ise katalitik çevrim sayısını ifade eden TON (turnover number) değeridir. Katalitik çevrim sayısı, katalizör molü başına ürünün mol sayısını ifade eder. Yani bu değer bize bir mol katalizör başına oluşan ürün miktarını vermektedir. Aynı zamanda bir katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilen değerdir. Bir mol katalizörün deaktive oluncaya kadar dönüştürdüğü ürünün mol sayısı olarak da tanımlanabilir. Eş. 1.7'deki A'nın B'ye dönüşüm reaksiyonunu düşünürsek çevrim sayısının eşitliği aşağıdaki gibi olur (Eş. 1.9) (Hagen, 2006; Atkins ve Shriver, 1999; Can, 2013).

$$\text{TON} = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol miktarı}}{\text{katalizörün mol miktarı}} \quad (1.9)$$

Seçicilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır. Endüstride seçici katalizörler geliştirmek için ekonomik bir güdü vardır. Örneğin etilen oksit üretmek için etilenin oksijenle yükseltgenmesinde metalik gümüş katalizör olarak kullanıldığında tepkimeye, termodinamik açıdan şanslı, fakat oluşumu istenmeyen CO₂ ve H₂O eşlik eder. Katalizörün seçici olmayışı eten sarfiyatını

arttırır. Dolayısıyla kimyacılar etilen oksit sentezinde daha seçici bir katalizörü bulmak için uğraşırlar. Seçicilik, termodinamik yönden tek ürünün tercih edildiği (H_2 ve N_2 'den NH_3 oluşumu gibi) yalnız basit birkaç anorganik tepkime için göz ardı edilebilir (Atkins ve Shriver, 1999).

Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde, katalizörün kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı, dekompozisyon, koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezlerde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir (Hagen, 2006).

Katalizör için seçicilik, kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir (Hagen, 2006).

Katalizör Ömrü: Ekonomik yönden çekici olabilmesi için, katalizörün küçük miktarı çok sayıdaki çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalitik çevrim sırasındaki yan tepkimelerle veya başlangıç maddelerinde (besleme) bulunan küçük miktarda safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin, çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla polietilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki O_2 derişimi birkaç ppb'nin üzerinde olmamalıdır.

Bazı katalizörler ilk hallerine kolayca dönüştürülebilir. Örneğin hidrokarbonları yüksek oktanlı yakıtlara çeviren yeniden oluşum tepkimelerinde kullanılan destekli metal katalizörleri zaman içinde karbonla örtülür. Çünkü bu katalitik tepkime küçük oranda dehidrojenlenmeyle birlikte yürür. Belirli zaman aralıklarında destekli bu metal parçacıkları, katalitik olayı keserek ve birikmiş karbonu yakarak temizlenir (Atkins ve Shriver, 1999).

Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenmektedir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinmektedir. Yüzey düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar daha etkin olur (Şenol, 2010).

1.5.2. Fotokataliz

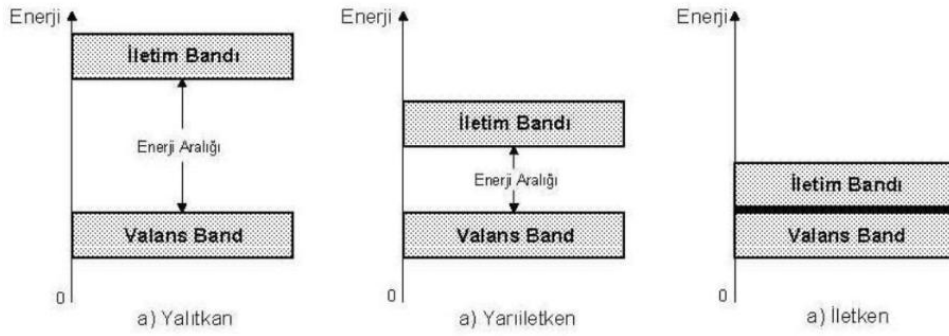
Fotokatalizör, UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli yükseltgen (oksitleyici) bir ortam oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. Fotokatalizör, ışık yolu ile aktifleşen bir katalizördür. Işığı absorbe ederek yüksek enerjili bir hale getirir ve bu enerjiyi reaktif maddelere transfer ederek kimyasal tepkimeyi başlatır. Yarıiletkenler (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS, CdS, vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler (Hoffmann ve ark., 1995).

İdeal bir fotokatalizörün şu özellikleri taşıması gereklidir:

- Kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalı.

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak sınıflandırılır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir (Mylonas, 1994). Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri (advanced oxidation technologies–AOT) olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf

organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar (Lubkin, 1996). Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılır. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi bir dış etken sayesinde gerçekleşir. Elektronun bir banttan diğerine geçmesine neden olan etki ışık ise, bu tür maddelere “fotokatalizör” adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 1.5’de görülmektedir.



Şekil 1.5. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenin enerji bant seviyeleri.

Bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar şu şekilde sıralanabilir (Herrmann, 1999):

- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi,
- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu.

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda, reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlayıp, parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder.

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e^-_{1B} ve h^+_{DB} birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron-boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi verir.

Yarı iletken fotokatalizör olarak oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfidler kullanılmaktadır (TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , CdS , SnO_2 vb). Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar (h^+_{DB}) oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır.

Şekil 1.5’de görülen bant enerji düzeyleri, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerleri ile karşılaştırılarak verilmiştir. Elektron transferinin gerçekleşmesi için, fotokatalizör yüzeyine adsorplanan maddenin indirgenme potansiyeli, yarı iletkenin iletkenlik bant potansiyelinden düşük olmalıdır. Elektronun uyarılması sonucu değerlik bandında oluşan boşluğun enerji seviyesi ise, suyun yükseltgenme potansiyelinden daha büyük olmalıdır ki ancak bu koşulda elektroliz olayı gerçekleşebilir.

Bazı yarı iletkenler kimyasal olayları katalizleyecek veya hızlandıracak yeterli bant boşluk enerjisine sahip olmalarına rağmen çeşitli nedenlerle fotokatalizör olarak kullanılmazlar. Örneğin:

ZrO₂'in bant boşluk enerjisi, suyun elektrolizinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyel değerlerini kapsayacak şekilde oldukça büyük olarak görülmektedir (5 eV). Fotokatalizörün uyarılması için gerekli olan enerji arttıkça, onu uyaracak olan fotonun dalga boyu küçülmekte ve elektromanyetik spektrumun uzak ultraviyole bölgesine doğru kaymakta (Karunakaran ve ark., 2005) bu da fotokatalizörün uygulama alanlarını daraltmaktadır.

Fotokataliz (photocatalysis) “Bir katalizör varlığı ile bir fototepkimenin hızlandırılması” olarak tanımlanabilir. Fotokatalizin bu tanımı “fotosensitizasyon (photosensitization)” sürecini de içermektedir. Fotosensitizasyon süreci “fotosensitizör (photosensitizer) olarak adlandırılan kimyasal türün gelen ışımayı soğurması sonucu başka bir türde meydana gelen fotokimyasal değişim olarak tanımlanabilir.

Yarı-iletkenler (ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnS, CdS vb.), elektronik yapılarına bağlı olarak, fotokatalitik aktivite uygulamalarında sensitizör olarak davranabilirler. Bilinen en güçlü ve ucuz fotokatalizör titanyum dioksittir. Titanyum dioksitin yarı iletken bir metal olması bu fonksiyonu sağlar. Yarı-iletkenler arasında TiO₂'in anataz formu, en yüksek fotokatalitik aktivite özelliğini göstermektedir. Yarı iletkenler, Ultra-viyole (UV) ışığına ($\lambda < 388$ nm) maruz kaldığı zaman elektron ve boşluk çiftlerini oluştururlar. Bu oluşum 2.8-3.2 eV bir enerji bandı oluşturur.

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşir.

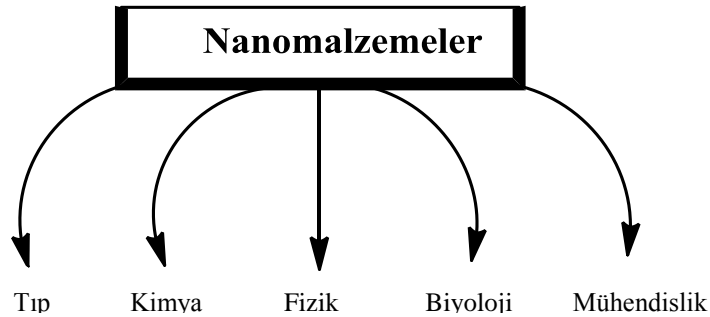
1. Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
2. Tepkimeye giren maddelerin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
3. Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
4. Ara ürünlerin desorpsiyonu
5. Ürünlerin yüzeyden ayrılması

Fotokatalitik parçalanma sırasında organik yapılar birçok ara ürüne dönüşürler. Bu ara ürünlerde parçalanmaya devam eder ve inorganik tuzlara dönüşürler.

Son yıllarda, titanyum dioksit (TiO_2) üzerinde, fotokatalitik aktivite özelliğinden dolayı yoğun olarak çalışılmaktadır. Yukarıdaki özelliklerin çoğuna sahip olduğu için de ideal bir katalizör olmaya çok yakındır. Ancak tek bir kusuru vardır o da görünür bölgedeki ışınları soğurmamasıdır. TiO_2 , UV ışığı ile uyarıldığı zaman fotoaktif özellik gösteren ve organik grupları parçalayabilen yarı-iletken bir malzemedir. TiO_2 , günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, kozmetikte ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şahin, 2009).

1.6. Metal Nanopartiküller

Son yıllarda nanobilim ve nanoteknolojinin ilerlemesiyle, nano sistemler ve nanomalzemelerin araştırılması, sentezlenmesi ve karakterizasyonu için önemli bir araştırma alanı haline gelip mikro sistemlerin yerine geçmişlerdir (Davis, 2004). Nanobilim ve nanoteknolojiyi geliştirmek kullanılan nanomalzemeler için birçok bilim dallarında araştırmalar yapılmaktadır (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Nanomalzemelerin kullanıldığı bilim dalları.

Bu araştırma alanları hem temel bilim hem de potansiyel uygulamalarda muazzam ve büyüyen bir etkiye sahiptir (Mirkin, 2005). Nanomalzemeler iletkenler (Trentler ve ark., 1995; Morales ve Lieber, 1998; Pan ve ark., 2001; Haugan ve ark.,

2004), kimyasal sensörler (Elghanian ve ark., 1997; Ferrari, 2005; Waggoner ve Craighead, 2007), biyosensörler (Jianrong ve ark., 2004; Haes ve ark., 2004; Anker ve ark., 2008), fotovoltaik araçlar (Law ve ark., 2005), ilaç üretimi (Panyam ve Labhasetwar, 2003; Lavan ve ark., 2003; Rabinow, 2004), yakıt hücreleri (Joo ve ark., 2001; Wang ve ark., 2004), ışık emisyon diyotları (Colvin ve ark., 1994; Rogach ve ark., 2008), endüstriyel litografi (Reetz ve ark., 1997; Hulteen ve ark., 1999; Hua ve ark., 2002), kuantum noktaları (Murray ve ark., 1995; Michler ve ark., 2000), kuantum hatlar (Petroff ve ark., 1982; Tans ve ark., 1997; Yu ve ark., 2003), kuantum araçları (Antonietti ve Göltner, 1997) ve kataliz (Aiken III ve Finke, 1999; Astruc ve ark., 2005; Narayanan ve El-Sayed, 2005; Karakas ve ark., 2017) gibi birçok büyüleyici uygulamanın temelini oluşturmaktadır. Nanomalzemelerin son uygulama alanı ham maddelerden ilaç ve kimyasal üretimine başlanması için önemli bir rol oynamaktadır (Li, 2005; Sun ve ark., 2004; Li ve Johnson, 2010). Büyüklüğü 100 nm'den daha az olan tek düze metal nanopartiküller katalizörlerde yüksek aktivite ve seçiciliğe sahiptirler (Henry, 2007). Metal nanopartikül külçe metal çiftleri ile karşılaştırıldıklarında yüzey-hacim oranı daha yüksektir ve bundan dolayı yüzeyde katalitik olarak aktif atom sayısı daha fazladır (Schmid ve ark., 1996; Doyle ve ark., 2003). Dahası, nanopartiküllerde elektronlar boşluklara hapsedilebilir ve bu da kuantum boyut etkisine karşı birkaç atom için genişletmektedir (Pool, 1990). Daha da önemlisi, metal nanopartiküllerin sentez metotları, partiküllerin yüzey bileşenlerini ve büyüklüğünün kontrolünü sağlamaktadır ve bu da heterojen katalizör sınıfının en büyük özelliklerindedir. Ayrıca üstün etkinlik ve seçiciliğe sahip olan metal nanopartiküller izole edilebilir ve tekrar kullanılabilir katalizörler olduklarından yeşil katalizörlerin modern kavramının gerekliliklerini karşılamaktadır (Poliakoff, 2002).

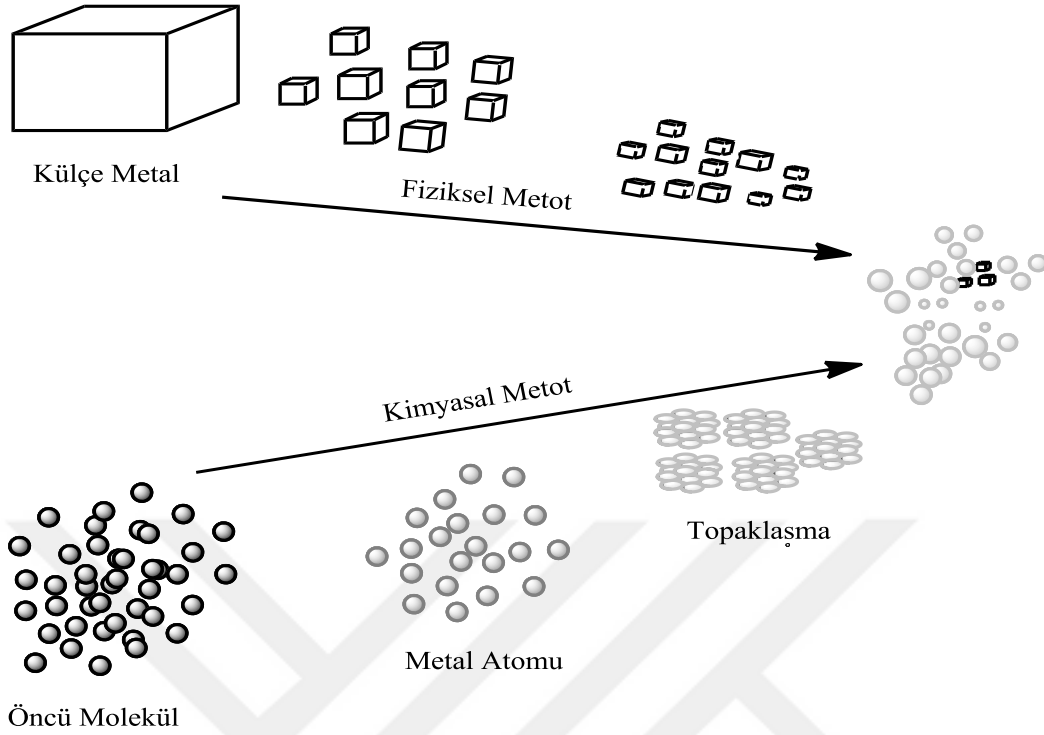
1.6.1. Metal nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal yaklaşımlara göre sentezi

Genel bir tanımla geçiş metal nanopartikülleri, homojen karışım içerisinde asıltı halde bulunan ve parçacık boyutu 1-10 nm arasında olan taneciklerdir. Boyutları 10 nm'nin altında olan geçiş metal nanopartikülleri külçe metallere kıyasla çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Mesela külçe altın herhangi bir optik

ve katalitik özellik göstermemesine karşın, 10 nm'nin altında parçacık boyutuna sahip altın nanopartikülleri hem floresans özellik sergilemekte hem de birçok tepkimede aktif katalizör olarak kullanılmaktadır. Geçiş metal nanopartiküllerin taşınması gereken bazı özellikler vardır.

- Parçacıkların sentezlenmesi tekrarlanabilir olmalıdır.
- Parçacık boyutu 10 nm'den küçük olmalı ve parçacık boyutunun ortalama standart sapması %15'den küçük olmalıdır.
- Parçacıkların bileşimi kolayca tanımlanabilir olmalıdır (Aiken III ve ark., 1996).

Metal nanopartiküllerinin sentezi için son yıllarda yayınlanan makale ve derlemeler incelendiğinde çok sayıda sentez yönteminin geliştirildiği görülmektedir (Roucoux ve ark., 2002; Cushing ve ark., 2004; Bönneman ve Richards, 2001; Toshima ve Yonezawa, 1998). Buna göre metal nanopartiküllerin hazırlanmasında “yukarıdan-aşağıya” (top-down) ve “aşağıdan-yukarıya” (bottom-up) olmak üzere iki genel yaklaşım olduğu görülür (Şekil 1.7). Yukarıdan aşağıya yaklaşımında külçe metalden nanopartiküller termal, kimyasal ve mekanik öğütmeyle oluşturulur. Daha çok yaygın ve pratik olan yöntem aşağıdan-yukarıya yaklaşımında ise başlangıç maddesi olan organometalik ya da metal tuzlarının indirgenip ayrıştırılmasından sonra metal atomları elde edilir ve belirli büyüklükteki parçalar bir araya getirilerek nanopartiküller oluşturulur. Başlangıç metal komplekslerini indirgeyerek nötral metal nanopartiküllerini oluşturmak için hidrojen, sodyum borhidrür, amin boran, hidrazin, alkol veya dioller gibi kararlı indirgeyiciler kullanılır. Metal nanopartiküllerinin sentezi için kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarına ek olarak sol-jel tekniği, elektrokimyasal indirgeme, sonokimyasal indirgeme ve süper kritik akışkan kimyasal indirgeme yöntemleri de kullanılmaktadır (Meziani ve ark., 2002).



Şekil 1.7. Metal nanopartiküllerinin hazırlanmasında kullanılan “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yaklaşımlarının şematik gösterimi (Toshima ve Yonezawa, 1998; Zahmakıran ve Özkar, 2011).

Metal nanopartiküllerin katalitik etkinliklerinde nanopartiküllerin şekil ve büyüklüklerinin kontrol altına alınması, metal nanopartiküllerin sentezinde karşılaşılan önemli bir sorundur. Çünkü nanopartiküllerin şekil ve büyüklükleri yüzey morfolojisi, yüzeyin elektronik yapısı ve oksidasyon basamağını kontrol etmemizi sağlar. Bu yüzden iyi tanımlanmış metal nanokatalizörleri katalitik reaksiyonlarda aktif birimlerin doğası ile ilgili değerlendirme yapmamızı sağlar. Son zamanlarda çok farklı üretim tekniklerinin gelişmesi ile metal nanopartiküllerin sentezi, büyüklüğü, şekil ve bileşiminin tam olarak kontrol altına alınması mümkün hale gelmiştir (Somorjai ve ark., 2009; Narayanan ve El-Sayed, 2008; Tao ve ark., 2008).

1.6.2. Destekli metal nanopartikülleri

Metal nanopartiküllerin sentezinin en önemli kısmı olan parçacık boyut kontrolü ve dağılımının sağlanması, kataliz içeren çok sayıda potansiyel uygulama alanı için çok önemlidir. Ancak metal nanopartikülleri, en iyi kararlaştırıcılar (Özkar ve Finke, 2003)

kullanılmasına rağmen külçe metal haline gelmekte ve katalitik uygulamalarda topaklaşarak katalitik etkinlik ve katalitik ömrü azaltarak en büyük sorun haline gelmektedir.

Metal nanopartiküller; zeolitler, karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, polimerler, mineraller ve metal organik kafes yapılar (MOF) gibi boşluklu yapılara hapsedilerek katalitik reaksiyonlarda topaklaşmayı engelleyerek kinetik olarak tepkimenin kontrolünü sağlar. Dahası son zamanlarda destekli metal nanopartikül yüzeyinden yüzey aktif maddelerin uzaklaştırılması amacıyla geliştirilen yöntemler tanecik boyut kontrolü sağladığı için bilinen klasik destekli katalizörlere göre çok daha aktif katalizörler oldukları görülmüştür (Peng ve ark., 2010; Mazumder ve Sun, 2009).

Destekli metal nanopartiküllerin klasik sentez yöntemleri kimyasal indirgenme ve ardından iyon değişimi (Zahmakıran ve Özkar, 2010; Zahmakıran ve Özkar, 2009) veya termal indirgenme (Su ve ark., 2007; Kato ve ark., 2004), emdirme (Choi ve ark., 2008), çöktürme (Barau ve ark., 2008), biriktirme-çöktürme (Haruta ve ark., 1993), ters misilleme emülsiyonlarından çöktürme (Martinez ve Prieto, 2007) ve elektrokimyasal indirgeme yöntemidir (Dominguez-Dominguez ve ark., 2007). Kimyasal buhar depolama (CVD: Chemical Vapour Deposition) ve atomik katman depolama (ALD: Atomic Layer Deposition) gibi gaz fazı tekniklerinde soy metal nanopartiküller gözenekli maddelere hapsedilerek kullanılabilir. Ancak, CVD'de reaksiyon emisyonunun kendiliğinden olmamasından dolayı kabuk içine hapsedilen bileşikler ve sıklığının kontrolü yeterince sağlanamamaktadır. CVD'nin aksine ALD daha yeni bir teknik ve koruyucu bir tabaka sağlayarak desteklenen katalizörün modifikasyon sonrası atomik olarak kontrol edilebilmesine olanak sağlar. Tabaka-tabaka bırakma özelliğiyle koruyucu tabaka kalınlığının kontrol edilebilmesi, ALD'nin hem metal hem de metal oksit katalitik malzemelerin sentezi ve uygulamalarında kullanımını arttırmıştır (Jiang ve ark., 2008; Feng ve ark., 2010).



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Uygun şartlarda salınan H₂'yi kontrol edebilen küçük moleküllerin çözeltileri kullanılarak hidrojenin sıvı faz depolanması konusunda önemli ölçüde dikkat çekilmiştir (Navarro ve ark., 2007). Özellikle, toksik olmayan ve yanıcı olmayan bir madde olarak formik asit (FA), %4.4 (a/a) hidrojen içerir ve umut vaat eden bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmiştir, çünkü FA'nin H₂ ve CO₂'ye ayrışması (HCOOH → H₂ + CO₂) termodinamik olarak tercih edilir ($\Delta G = -32.8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bununla birlikte, CO ve H₂O içine FA ayrışmasının rekabetçi bir yolu genellikle oluşur, bu da istenmeyen bir durumdur (Jessop, 2008).

Bu nedenle, FA'nın pratik bir hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılması konusundaki en büyük zorluk, ortam koşullarında yüksek verim ile ortaya çıkacak şekilde CO/H₂O yerine H₂/CO₂'ye yüksek oranda seçici FA ayrışmasını mümkün kılan uygun katalizörleri bulmaktır. Homojen katalizörler için gerekli uzun ve karmaşık sentez protokolleri, katkı maddeleri ve ek çözücülerin kullanımına duyulan ihtiyaç, homojen katalitik FA dehidrojenasyon yaklaşımlarının kritik dezavantajlarından bazılarıdır (Metin ve ark., 2013; Wang ve ark., 2013).

Homojen katalizörlerin katalitik performansları heterojen katalizörlere kıyasla daha yüksek olmasına rağmen herhangi katkısız heterojen katalizörler herhangi bir ilave maddesiz formik asitin dehidrojenasyonunu seçici olarak katalizleyebilir. Bu tür heterojen katalizörler, Pd'yi, diğer metaller ve metal oksit promotorleri ile alaşımlar veya çekirdek@kabuk nano yapıları şeklinde birincil aktif metal olarak kullanır. Alumina ve silika destek yüzeylerinde FA'nın adsorpsiyon ve dekompozisyon mekanizmasının araştırılması 1960'lara kadar uzanmaktadır (Noto ve ark., 1967a; Noto ve ark., 1967b).

Daha önceki çalışmalarda, Cu, Pt, Rh, Ru ve Ir, FA'nın ayrışması üzerinde geniş çapta araştırılmıştır, ancak bu metaller düşük katalitik aktiviteye sahiptir veya yüksek reaksiyon sıcaklığı (> 100°C) gerektirir veya H₂ ile birlikte CO üretirler (Enthaler ve ark., 2010; Grasmann ve ark., 2012).

Katalizörün maliyetini azaltabilen yeni çoklu metalik alaşımları tasarlamak, bir soy metal ile bir geçiş metali birleştirilmesinin kombinasyonundan ortaya çıkabilen sinerjik etkiyi kullanarak tercih edilmektedir (Mandal ve ark., 2015). Ancak asidik FA çözeltisi, birinci sıra geçiş metalleri aşındırarak kullanımını sınırlandırır. Wang ve ark.,

CoAuPd/C kullanarak herhangi bir ilave yüzey aktif madde olmaksızın formik asidin %91 dönüşümü ve %100 seçici ile TOF değerini 80 sa^{-1} olarak buldular. Co'dan Pd ve Au atomlarına elektron transferi, bu sistemdeki Fermi seviyesine kayması XPS yöntemiyle doğrulanarak ileri sürüldü (Wang ve ark., 2013). Çok yüksek bir dönüşüm (>99%) ve aktivite ($730 \text{ mol H}_2/\text{mol katalizör}^{-1} \times \text{sa}^{-1}$), araştırma gurubumuz tarafından CrAuPd/N-SiO₂ katalizörü kullanılarak elde edildi (Yurderi ve ark., 2015).

Böylece, mevcut çabalar, FA'yı seçici olarak dehidrojenize etmek için yan reaksiyonları bastırmak ve etkili katalizörlerin tasarımına yöneliktir. Bu nedenle, araştırmacıların çabaları, bu düşük aktif metaller yerine, yüksek katalitik aktivite ve seçicilik ve yeniden kullanılabilirlik elde etmek için Pd ve Au gibi yüksek derecede aktif metalleri kullanmaya yönde olmaktadır. Son çalışmalardan kabul edilen mono metalik katalizörlerde FA dehidrojenasyonunun sonuçları aşağıda özetlenmiştir. Son zamanlarda palladyum destekli mono metalik nanokatalizörlerin formik asitin katalitik dehidrojenlenmesi için bazı katalizörler geliştirilmiştir. Pd/C nanokatalizörlerin FA dehidrojenlenmesinde katalizörlerin boyutu 3-9 nm, 25°C de aktivasyon enerjisi (E_a) ise 30 kJ. mol^{-1} ve TOF değeri 87 sa^{-1} olarak bulunmuştur (Jeon ve Chung., 2017).

[Rh(cp*)(bipy)(H₂O)](SO₄) (Ogo ve ark., 2006) ve [Ru₂H(η -P)H] (μ -CO) (CO)₂ (μ -dppm)₂] (Gao ve ark., 1998). Yine Pd/C nanokatalizörlerin FA dehidrojenlenmesinde katalizörlerin boyutu 2.1 nm, 25°C de sodyum format (SF) varlığında aktivasyon enerjisi (E_a) ise 47 kJ. mol^{-1} ve TOF değeri 835 sa^{-1} olarak bulunmuştur (Li ve ark., 2015).

Wang ve arkadaşları, hidrojen üretimi ve kullanımında katalitik hidrojen oluşumu önemli rol oynadığını belirtmişlerdir.. Hidrojen (Tafel adımı, yani $2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2$) metal katalizörlerden oluşan kombinasyonsuz desorpsiyonu, hız belirleyici adım olarak geniş ölçüde rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, H-Metal bağlanma kuvvetinin temel Tafel adımlarında nasıl etkilediğine dair tam bir atomik anlayış hala eksiktir. Bu çalışmada, teorik ve deneysel teknikleri birleştirerek Pd katalizörleri üzerinde H₂ evrimi araştırmış ve yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları, H₂ evriminin ya 2H^* kombinasyon bariyerleri ya da paladyum katalizörünün yüzeyindeki moleküler H₂ desorpsiyon bariyerleri tarafından yönetildiğini ortaya çıkardığı, ki bu da Pd partiküllerinin büyüklüğüne büyük ölçüde bağlı olduğunu ortaya koydular. Büyük

nanopartiküller için H_2 evrimi (NPs), metal yüzey boyunca H^* 'nin difüzyon kombinasyonu iken, hem $2H^*$ kombinasyonu hem de H_2 desorpsiyonu subnanometre boyutlu Pd kümeleri için zordur. H atom kombinasyonunun ve H_2 desorpsiyonunun kombine etkisini ayarlayarak, hem sıcaklık programlı paladyum hidrit dekompozisyonu hem de formatın katalitik dehidrojenasyonu için hidrojen evrimi için yüksek performanslı bir Pd katalizörü tasarlanmış ve sentezlenmiştir. 2 nm boyutunda olan TiO_2 destekli Pd NP'leri, 298 K'de 2184 sa^{-1} kadar yüksek bir TOF değeri ile format dehidrojenasyonu için mükemmel aktivite sergilemiştir. Pd/ TiO_2 nanokatalizörlerin FA dehidrojenlenmesinde katalizörlerin boyutu 0.8-2nm, 25°C de sodyum format (SF) varlığında aktivasyon enerjisi (E_a) ise 47 kJ. mol^{-1} ve TOF değeri 835 sa^{-1} olarak bulunmuştur (Wang ve ark., 2017).

Özellikle, Pd nanoparçacıklarının, ortama yakın sıcaklıklarda FA ayrışması için yüksek aktiviteye ve seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir (Zhou ve ark., 2013; Sugano ve ark., 2013). Son zamanlarda, araştırmacılar, Pd esaslı alaşımlı katalizörlerin (Pd/Au) zehirlenmenin üstesinden gelebileceğini ve FA dekompozisyonundan H_2 üretimini arttırmak için seçiciliğin geliştirilebileceğini bulmuşlardır. Aynı zamanda Au-Pd nanopartikül yapısını hassas bir şekilde ayarlamak, kokatalizörün elektronik özelliklerini önemli ölçüde değiştirdiğini gösterdiler. Ek olarak, fotokatalist malzemenin mükemmel geri dönüştürülebilirliği, endüstriyel uygulamalarda yüksek potansiyele işaret etmektedir. Bu elemanter segregasyonun, redoks tepkimelerinde fotosanmış elektronların daha fazla kullanılmasına neden olan, kullanılmamış d-orbital durumların optimal konumlanmasını sağladığı görülmüştür (Su ve ark., 2014).

Bununla beraber gaz halindeki ürünlerde karbon monoksitin varlığı palladyum metalinin zehirlenmesine sebep olabilir bu da formik asitin ayrışma süresince metal katalizörün deaktivasyonuna sebep olur (Zhou ve ark., 2008; Huang ve ark., 2010; Zhou ve ark., 2013). Ayrıca, katalizörün tekrar kullanılabilirliğinde düşük verimler ve komplikasyonlar, homojen katalizörlerin kullanımının, FA'nin hidrojen giderme işlemi için ideal bir yaklaşım olamayabileceğini göstermektedir. Bu özellikle, yerleşik alan uygulamaları ve ilave alan sınırlamaları getiren taşınabilir cihazlar (örneğin cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar) için yardımcı güç uygulamaları için sınırlıdır.

Formik asidin dehidrojenasyonu için heterojen katalizörlerin kapsamlı bir araştırması, bir çok durumda sodyum format, primer aminler ve Lewis acitleri gibi ilavelerin katalitik süreci başlatmak için gerekli olduğunu, bahsedilen ilavelerin bazı durumlarda seçicilik ve yüksek katalitik dönüşüm gerekli olmadığını göstermektedir (Zhou ve ark., 2008; Zhu ve ark., 2014). Bugüne kadar, pek çok araştırmacı, farklı yarı iletkenler (örn. TiO_2 , CdS, Cu_2O , vb.) kullanarak H_2 üretimi için FA'nın fotokatalitik ayrışmasının potansiyellerini araştırmışlardır. Ancak bu durum, genellikle yüksek CO konsantrasyonuna sahip FA ayrıştırma işleminde zayıf seçiciliğe yol açmıştır (Matsumura ve ark., 1984; Henderson, 1997; Yun ve ark., 2013).

Ek olarak, fotokatalitik etkinliği arttırmak için, araştırmacılar genellikle otojenli yük taşıyıcılarının ayrılmasını destekleyen soy metal (örneğin, Pt, Pd, Au) nanopartiküllerini depolarlar (Wei ve ark., 2012; Halasi ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2014).

Formik asit kaynaklı hidrojen üretimi için ilk ışıkla çalışan demir bazlı katalitik sistem rapor edilmiştir. Ucuz $Fe_3(CO)_{12}$, 2,2':6'2''-terpridine yada 1,10-fenantirolin ve trifenilfosfın'den in-situ oluşturulan bir katalizörü uygulayarak uygun sıcaklıkta ve görünür ışık aydınlanmasıyla hidrojen üretimi mümkündür. TOF değeri $200 h^{-1}$ TON değeri >100 olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu katalizörler, formik asit kaynaklı pahalı olmayan metal katalizli hidrojen üretimi için bugüne kadar bilinen en yüksek değerlerdir. Reaksiyon koşulları altında oluşan demir komplekslerinin NMR, IR çalışmaları ve DFT hesaplamaları, PPh_3 'ün katalitik döngüde aktif bir rol oynadığını ve N-ligandlarının sistemin stabilitesini arttırdığını doğrulamaktadır. Reaksiyon mekanizmasının, sadece görünür ışıkla radyasyona maruz bırakılan demir hidrit türlerini içerdiği gösterilmiştir (Boddien ve ark., 2010).

En aktif metallerin bazıları Rh, Pt, Au/ TiO_2 gibi farklı destek materyalleri ile çalışılmıştır (Rasko ve ark., 2005). Nanomatcat grubu tarafından karbon destekli tri metalik nanokatalizörlerin formik asitin katalitik dehidrojenlenmesinde yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur (Yurderi ve ark., 2014). Amin ile aşılınmış SiO_2 üzerinde dağıtılmış olan Metal-MnOx ile yeni bir dizi katalizör, nanomatcat grubu tarafından kolay ve tekrarlanabilir SiO_2 üzerine amin ile aşılarak sentezlenmiştir. Özellikle, Pd-MnOx/ SiO_2 -NH₂ (Bulut ve ark., 2015a) ve PdAu-MnOx/ SiO_2 -NH₂ (Bulut ve ark.,

2015b) katalizörlerinin, hafif koşullar altında, katkı maddesi içermeyen FA dehidrojenasyonu için aşırı derecede aktif olduğu, yüksek TOF değeri yüksek seçicilik ve yüksek dönüşüm olduğu rapor edilmiştir. Farklı destek materyalleri üzerindeki $-NH_2$ fonksiyonel grupların etkisi özetlenmiştir. Amino içermeyen SiO_2 'nin yanı sıra C, TiO_2 ve Al_2O_3 ile katalizörlerin düşük aktivitesi, destek maddesinin seçimi ile birlikte amin işlevlerinin önemini göstermektedir. Ek olarak, $-NH_2$ fonksiyonel grupların miktarının da kritik olduğu açıktır. Daha yüksek amin yükleri ile aktivitede azalma, yüzeyde istenmeyen tıkanma/zehirlenme ve/veya NP büyüklüğünün azalmasına bağlı olabilir (Yurderi ve ark., 2015). Parçacık büyüklüğü azaldıkça, aktif NP yüzeyinde daha fazla nokta kusuru bulunmakta ve bu da CO zehirlenmesine karşı daha duyarlı hale gelmektedir (Bulut ve ark., 2015a). CO sıyırma voltametri analizleri ve spektroskopik ölçümler MnOx alanları ile gelişmiş CO zehirlenmesi toleransı gösterdi. İn-situ FTIR yoluyla PdAg/N- SiO_2 ve PdAg-MnOx/N- SiO_2 üzerinde yapılmış olan CO zehirlenme çalışmaları, PdAg-MnOx/N- SiO_2 üzerinde daha az Karbonat oluşumu gösterdi. Bu durum, hem CO'yu tuttuğu halde MnOx'in tercih edilen yer olduğunu, hem de bu yerlerin kendilerine kurban edilerek PdAg aktif metal zehirlenmesi engellediğini işaret etmektedir (Bulut ve ark., 2015b). Ni ve Co'yu kullanılarak CdS nanorodları içeren etkili bir fotokatalitik sistem formik asitten hidrojen elde etmek için kullanıldı. Bu fotokatalitik sistem için soy metalsiz katalitik sistem kullanıldı. CdS'den Ni ve Co'ya elektron akışı olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yüksek hidrojen üretim aktivitesi $32.6 \text{ mmol sa}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Nasir ve ark., 2018). UV ışığı altında TiO_2 nanofiber üzerine tuturulmuş bimetalik AuPd/ TiO_2 kullanılarak FA'nın fotokatalitik parçalanması seçici olarak dehidrojenlenme tepkimesi incelenmiştir. Bu çalışmada sadece 5 mg AuPd/ TiO_2 nanofiber kullanılarak kütlece %0.75 Au ve kütlece %0.25 Pd kullanılarak 365 nm ışık altında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Au'nun yüzey plazma etkisi göz önünde bulundurularak bimetalik alaşım nanokümler elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2015). Au/Pt ile dekore edilmiş TiO_2 nanofiberleri hidrojen üretiminde önemli derecede fotokatalitik aktivitenin artmasına neden olmuştur (Zhang ve ark., 2013). Pd nanopartiküllerinin ve mezogözenekli karbon nitrürün bir fotokatalizör olarak, formik asidin suda oda sıcaklığında dehidrojenasyonu için sıradışı bir katalitik aktivite gösterdiğini ve bu yüksek aktivitenin nedeni, Pd

nanoparçacıklarının Mott-Schottky temasında yük transferiyle artan elektron birikimidir (Cai ve ark., 2013). TiO₂ nanorotlarının en boy oranının, formik asidin fotokatalitik ayrışmasına etkisi incelenmiştir (Yun ve ark., 2009).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Palladyum(II) nitrat dihidrat ($\text{PdNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %40 Pd), formik asit (FA, %99.9), sodyum format (CHO_2Na ; SF %98), titanyum dioksit (TiO_2 , anataz), gümüş nitrat (AgNO_3 %99) Merck'den alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Thermo Scientific Barnsted Nanopure System). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik bar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra 120°C fırında gece boyunca kurutuldu.

3.1.2. Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar

Deneyleerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda sıralanmıştır.

- Nüve FN 300 marka etüv ($0-2500^\circ\text{C}$)
- Mido/2/AL marka etüv ($0-2500^\circ\text{C}$)
- Heidolph MR 3002 marka mağnetik ısıtıcılar
- Lab Companion RW-0525 su banyosu

PdAg/TiO_2 nanokümelerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

- 1) Pd/TiO_2 , Ag/TiO_2 , PdAg/TiO_2 , yapısındaki kütlece Pd ve Ag içeriğinin belirlenmesi ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında:

- o ICP-OES; ULTIMA 2-HORIBA Jobin-Yvon

- 2) TEM, TEM-EDX ve HR-TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında:

- JEOL JEM-200CX
- 3) XPS analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında:
- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer
- 4) XRD analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında:
- Rigaku Ultima-IV X-Işını Kırınım Cihazı
- 5) GC analizi, Van YYÜ kimya bölümü anorganik kimya laboratuvarında:
- Shimadzu-GC-2014

3.2. Yöntem

3.2.1. Pd(0)/TiO₂ ve Ag(0)/TiO₂ nanokatalizörlerin hazırlanması

Katalizörün %2 lik Pd(II) içermesi için Pd(NO₃)₂·2H₂O'dan 7.41 mg alınarak 1 mL suda çözüldü. Daha sonra 150 mg TiO₂ tartılarak 10 mL'lik bir behere çözünmüş olan Pd(NO₃)₂·2H₂O tuz çözeltisi 5 mL tamamlanarak destek malzemesi olan TiO₂ ile 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra Pd(0) nanokümesini oluşturmak için NaBH₄'den 16.83 gr alınarak 1 mL suda çözüldü. Bu çözelti Pd tuzunun olduğu kaba boşaltılarak Pd(0)/TiO₂ nanokümesinin oluşumu sağlandı. Bu çözelti süzgeç kağıdı yardımı ile süzülüp 30 mL su ile yıkandı. Elde edilen Pd(0)/TiO₂ nanokatalizörü 120°C'deki vakumlu etüvde 45 dk süre ile kurutuldu. %2 lik Ag içermesi için AgNO₃'den 4.82 mg alındı. 1 mL suda çözüldü. Daha sonra 150 mg TiO₂ tartılarak behere kapağı kapatılıp 2 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. 16.83 g NaBH₄ alınarak Ag tuzunun olduğu behere konularak Ag(0) nanokümesinin oluşumu sağlandı. Bu çözelti süzgeç kağıdı yardımı ile süzülüp 30 mL su ile yıkandı elde edilen Ag(0)/TiO₂ 120°C'deki vakumlu etüvde 45 dk süre ile kurutuldu.

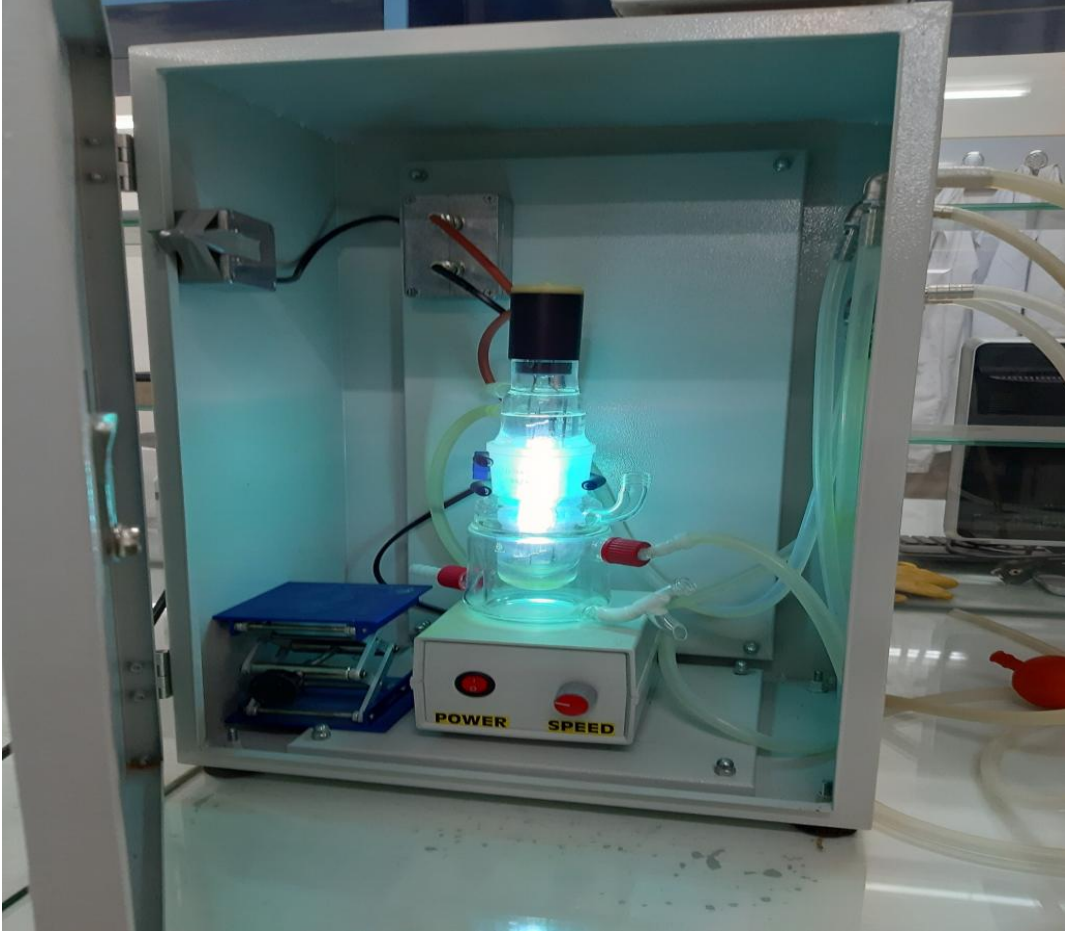
3.2.2. Farklı molar oranlarda bimetalik PdAg/TiO₂ nanokatalizörlerin hazırlanması

Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ nanokatalizörünü hazırlamak için Pd(NO₃)₂·2H₂O tuzundan 5.56 mg, AgNO₃ tuzundan 1.22 mg alındı. Pd_{0.50}Ag_{0.50}/TiO₂ nanokatalizörünü hazırlamak için Pd(NO₃)₂·2H₂O tuzundan 3.71 mg, AgNO₃ tuzundan 2.44 mg alındı. Pd_{0.25}Ag_{0.75}/TiO₂ nanokatalizörünü hazırlamak için Pd(NO₃)₂·2H₂O tuzundan 1.86 mg, AgNO₃ tuzundan 3.67 mg alındı. Alınan metal tuzları 5 mL saf suda çözüldü. Her bir çözelti için 150 mg TiO₂ tartılarak beherde magnet yardımı ile 2 saat karıştırıldı. Her bir çözelti üzerine 1 mL suda çözülmüş 16.83 mg NaBH₄ ilave edildi. Oluşan bimetalik nanokümler süzgeç kağıdı ile süzülüp 30 mL saf su ile yıkandı. Oluşan bimetalik nanokümler vakumlu etüve konularak 45 dk bekletildi. 45 dk sonunda vakumlu etüvden çıkartılıp nanokatalizörlerden alınarak reaksiyonlarda kullanıldı. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenasyonu ile hidrojen üretimi sağladı. Bu işlem için şekil 3.1'deki sistem kullanıldı.

3.2.3. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesi

Formik asitin fotokatalitik dehidrojenasyon tepkimesi için hazırlanan nanokatalizörlerin katalitik etkinliği şekil 3.1'de açıklanan düzenek kullanılarak zamana karşı açığa çıkan gaz miktarının tespiti ile sağlandı. Fotokatalitik tepkimeye başlamadan önce, 50.0 mL'lik Schlenk tarzı tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için sirkülasyonlu su banyosuna (Lab Companion RW-0525) bağlanmıştır. Daha sonra içerisi su ile doldurulan 100 cm yükseklikte 5.0 cm çapındaki ölçülü gaz büreti tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Katı halde tartılan 100 mg katalizör tepkime kabına eklendi. Üzerine 9.5 mL H₂O ile 720 mg SF reaksiyon kabına eklenerek 15 dakika beklenip termal denge sağlandı. Bundan sonra 0.4 mL su ve 0.1 mL formik asit (0.265 M FA) 1.0 mL'lik gaz yalıtımlı bir şırınga kullanılarak karanlık ve aydınlık ortamda tepkime kabı içerisine eklendi. Karıştırıcı (700 rpm) çalıştırılarak sirkülataör ve xenon lamba aynı anda açılarak fotokatalitik tepkime başlatıldı (t = 0 dakika). Tepkime zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not edilerek izlendi. Elde edilen veriler hacimsel gaz miktarına karşı zaman grafiklerine Origin 8.0 programı kullanılarak aktarıldı.

Katalitik etkinlik çevrim frekans değeri (TOF) cinsinden mol ürün (H_2)/mol toplam metal x zaman şeklinde hesapladı.



Şekil 3.1. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenasyonu sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem.

3.2.4. $Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO_2$ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin formik asit miktarına bağlı olarak incelenmesi

Formik asit miktarının dehidrojenasyonundaki fotokatalitik etkisini anlamak için katalizör miktarı (100mg, 114.8 mM) ve sodyum format miktarı (1.060 M) sabit tutularak formik asit 0.05mL, 0.75mL, 0.1, 0.125 ve 0.15mL, miktarlarının fotokatalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg $Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO_2$ nanokatalizörü Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konuldu ve üzerine 9.5 mL saf su, su içerisinde çözülmüş

olan 720 mg sodyum format (SF) (1.06 mM) konuldu. Schlenk içerisine mağnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 22°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlandı. 15 dk boyunca karanlık ortamda termal denge kurulması için karıştırıldı. Schlenk içerisine 0.4 mL saf ve 0.1 mL FA bir enjektör ile Schlenkin ağzı septumla kapalı Schlenkin içine ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ve Xenon lambanın düğmesine eş zamanlı basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer FA miktarları için aynı prosedür uygulanarak fotokatalitik etkinlikleri incelendi.

3.2.5. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin katalizör miktarına bağlı olarak incelenmesi

Katalizör miktarının FA hidrolizindeki katalitik etkisini anlamak için; formik asit ve sodyum format miktarı sabit tutularak Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörünün 57.44, 86.16, 1144.8, 143.6 ve 72.32 mM konsantrasyonlarda fotokatalitik etkinlikleri incelendi. 50 mg Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörü Şekil 3.1'deki sistemde ceketli schlenk içerisine konularak ve üzerine 9.5 mL saf su içerisinde 720 mg SF ilave edildi. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 22°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak schlenk içerisine karanlık ortamda termal dengeye gelmesi için 15 dakika karıştırıldı. 0.95 mL çözelti 0.5 mL içerisinde çözünmüş olan 0.1 mL FA ilave edildi. Bu çözelti 5 mL'lik şırınga yardımı ile ağzı septumla kapatılmış Schlenkin içine aktarıldı. Aynı anda hem Xenon lambanın hemde mağnetik karıştırıcı düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar veriler not edildi. Diğer katalizör miktarları için aynı prosedür uygulanarak fotokatalitik performansları incelendi.

3.2.6. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki fotokatalitik etkinliğinin sıcaklığıya bağlı olarak incelenmesi

Sıcaklık değişiminin formik asitin fotokatalitik etkisini anlamak için; katalizör miktarı, formik asit miktarı ve sodyum format miktarı çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit

bir değerde alınarak farklı sıcaklıklar olan 22, 32, 42 ve 52°C'deki fotokatalitik performansları incelendi. 100 mg $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ fotokatalizörü Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli schlenke konuldu ve üzerine 9.5 mL saf su içinde 720 mg SF çözeltisi konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 22°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk tüpü ağızı septum ile kapatılarak karanlık ortamda 15 dk termal dengeye gelmesi sağlandı. 0.4 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 0.1 mL formik asit çözeltisi bir sıringa yardımı ile deney kabına ilave edildi. Schlenkin ağızı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı ve enon lambanın düğmesine eş zamanlı basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı reaksiyon sonlanana kadar not edildi. Diğer sıcaklıklarda sirkülatör istenilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra katalizör Schlenke konulup üzerine 9.5 mL saf su eklendikten sonra termal denge sağlanabilmesi için 700 rpm'de 15 dk boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Diğer sıcaklıklar için de aynı prosedür uygulanarak her defasında sirkülatörün sıcaklığı çalışılacak sıcaklığa ayarlanarak $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ katalizörünün sıcaklığa bağlı katalitik performansı incelendi.

3.2.7. $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin sodyum format miktarına bağlı olarak incelenmesi

Sodyum format miktarının FA'nın fotokatalitik dehidrojenasyonundaki fotokatalitik etkisini incelemek için katalizör miktarı (100 mg) ve formik asit miktarı (0.1 mL) sabit tutularak sodyum format miktarlarının (180 mg, 360 mg, 720 mg ve 1440 mg) fotokatalitik etkinlikleri incelendi. 100 mg $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ nanokatalizörü Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli Schlenk tüpü içerisine konuldu ve üzerine 9.5 mL saf su içerisinde 720 mg (SF) çözeltisi ilave edildi. Schlenk içerisine mağnet konularak sirkülatörün sıcaklığı 22°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlandı. 15 dk boyunca karanlık ortamda termal denge kurulması için karıştırıldı. Schlenk içerisine 0.4 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 0.1 mL FA bir enjektör ile Schlenkin ağızı septumla kapalı Schlenkin içine ilave edildi mağnetik karıştırıcı ve Xenon lambanın düğmesine eş zamanlı basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi

zamana karşı gaz çıkışı sonlanana kadar not edildi. Diğer SF miktarları için aynı prosedür uygulanarak fotokatalitik performansları incelendi.

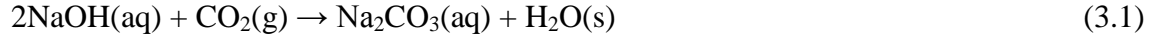
3.2.8. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ Nanokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki tekrar kullanılabilirlik performansının incelenmesi

100 mg Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörü (114.8 mM) Şekil 3.1'deki sistemdeki ceketli schlenke konuldu ve üzerine 9.5 mL saf su içinde çözünmüş 1,060 M SF konuldu. Schlenke mağnet konulup sirkülatör sıcaklığı 22°C'ye ve karıştırma hızı 700 rpm'e ayarlanarak Schlenk tüpü ağzı septum ile kapatılarak karanlık ortamda 15 dk termal dengeye gelmesi sağlandı. 0.4 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 0.1 mL formik asit çözeltisi bir siringa yardımı ile deney kabına ilave edildi. Schlenkin ağzı septumla kapatılıp mağnetik karıştırıcı ve Xenon lambanın düğmesine eş zamanlı basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı gaz çıkışı reaksiyon sonlanana kadar not edildi. Reaksiyon sonlandıktan sonra septum çıkarılarak Schlenkteki su ve katalizör süzülerek 30 mL saf su ile yıkandıktan sonra kuruması için 120°C vakumlu etüvde 45 dak. bekletildikten sonra katalizör miktarı tartılıp not edildikten sonra Şekil 3.1'deki sisteme konularak daha önce uygulanan prosedür toplam katalitik çevrim sayısı 3 olacak şekilde aynen uygulandı.

3.2.9. NaOH kapan deneyi

Formik asitin katalitik parçalanma tepkimesinde kullanılan katalizörün seçiciliğini tespit etmek için kapan deneyi yapılmıştır. Kapan deneyi, reaksiyonun dehidrojenlenme veya dehidrasyon üzerinden yürüdüğü hakkında bilgi verecektir. Bazı araştırmacılar (Gu ve ark., 2011; Martis ve ark., 2013) NaOH kapan deneyini gerçekleştirmişlerdir. Bu deney için önceki bölümde (3.2.3) açıklanan koşullarda gerçekleştirilmiştir. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenasyonundan farkı açığa çıkan gazın gaz büretinden önce doymuş NaOH (10.0 M) çözeltisinden geçirilmesidir. Tepkimenin yüksek seçicilikle gerçekleştiğinde H₂ gazı ile birlikte oluşan CO₂ gazının

tamamı, kapan içerisinde NaOH ile tepkimeye gireceğinden ölçülecek gaz hacminin yarıya düşmesi gerekmektedir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir (Eş. 3.1):

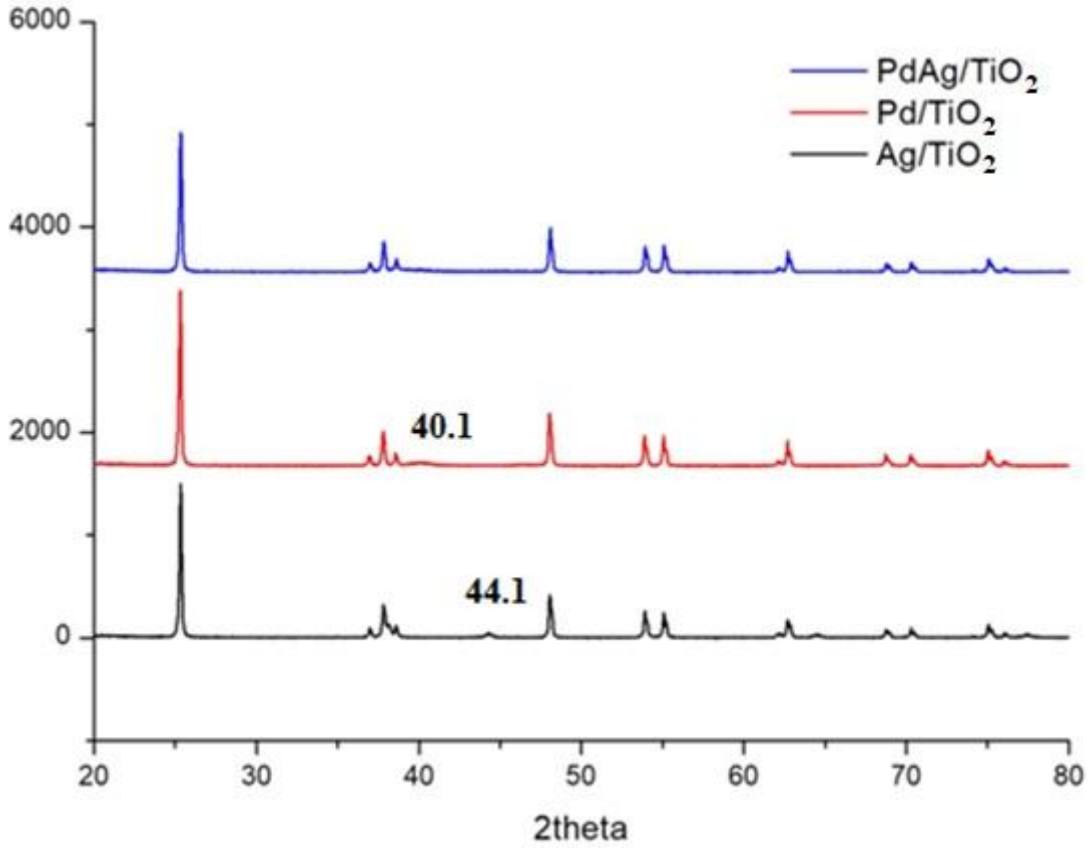


4. BULGULAR

4.1. TiO₂ Destekli İki Metalli (PdAg/TiO₂) Fotokatalizörünün Hazırlanması ve Tanımlanması

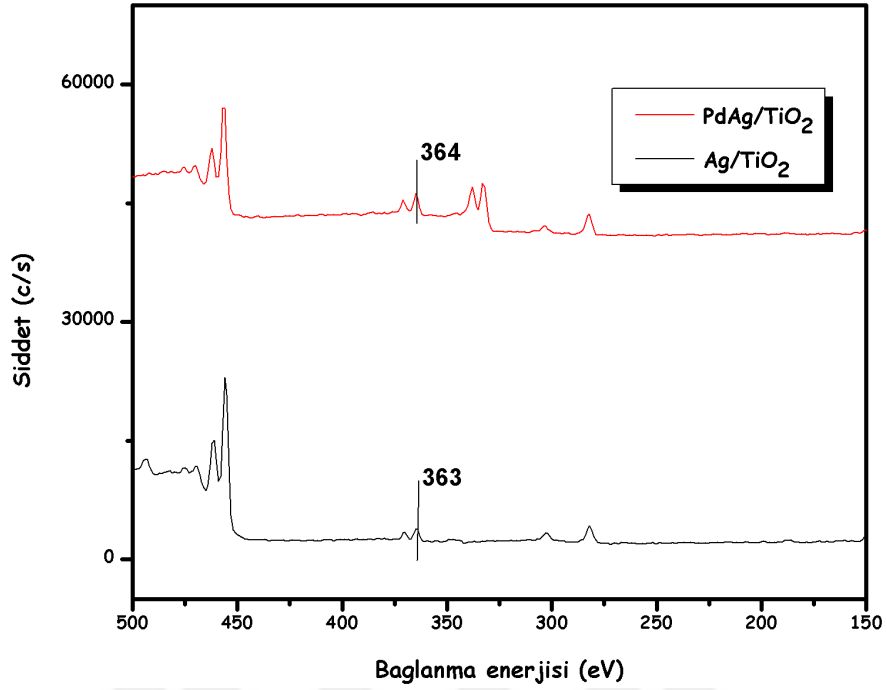
TiO₂ yüzeyine iki metalli PdAg nanokümelere emdirme-indirgeme yöntemiyle (White ve ark., 2009) hazırlandı. Bu amaçla miktarları belirlenen Pd ve Ag başlangıç tuzları (Pd(NO₃)₂.2H₂O ve AgNO₃) katı destekleyici TiO₂ yüzeyine çözelti fazında 2 saat boyunca karıştırılarak emdirildi. Sodyum borhidrür (NaBH₄; [NaBH₄]/[Toplam metal] ~ 15) ile oda sıcaklığında su içerisinde indirgendi. Süzgeç kağıdı ile izole edilip bol su ile yıkandı. Elde edilen katalitik malzeme daha sonra vakum etüv’de (120°C, 0.1 bar) kurutulup kullanıma hazır hale getirildi. Elde edilen katalitik malzeme toz olarak elde edilmiş oldu. Hazırlanan PdAg/TiO₂ nanokatalizörünün tanımlanmasında ilk olarak katalitik malzemede bulunan metal miktarlarının tespiti için ICP-OES analizi gerçekleştirildi; yapılan analizler sonucunda katalitik malzemede kütlece %1.22 Pd ve %0.3 Ag tespit edildi.

Daha sonra hazırlanan PdAg/TiO₂ P-XRD analizleri tek metalleri formları ile (Pd/TiO₂, Ag/TiO₂) karşılaştırmalı olarak gerçekleştirildi. Aşağıda Şekil 4.1’de görüldüğü gibi PdAg/TiO₂ ile Pd/TiO₂ (kütlece %1.22 Pd) ve Ag/TiO₂ (kütlece %0.3 Ag) katalitik malzemelerinin P-XRD desenleri verilmektedir. Tek metalli Pd için [111] yüzeyi için 40.1, [220] için 46.6 (Zhang ve ark., 2013), Ag için [111] yüzeyi için 38.18, [200] için 44.25 (Kalimuthu ve ark., 2008) derecede gözlenen belirgin Bragg pikleri PdAg/TiO₂ katalizöründe belirlenen derecelerde belirgin sapmalar göstermektedir. Hem Gümüşün 44.1 hem de palladyumun 40.1’deki Bragg pikleri PdAg/TiO₂’de görülmemektedir. Bu sonuç, bize hazırlanan PdAg/TiO₂ nanokatalizöründe PdAg nanokümelere bimetallik yapısında oluştuğunu göstermektedir. Daha da önemlisi fotokatalitik destek malzemesi olan TiO₂’nin kristal yapısının metal yüklemesi ile kristal yapısının bozulmadığı ispat edilmektedir (Ferrand ve ark., 2008).

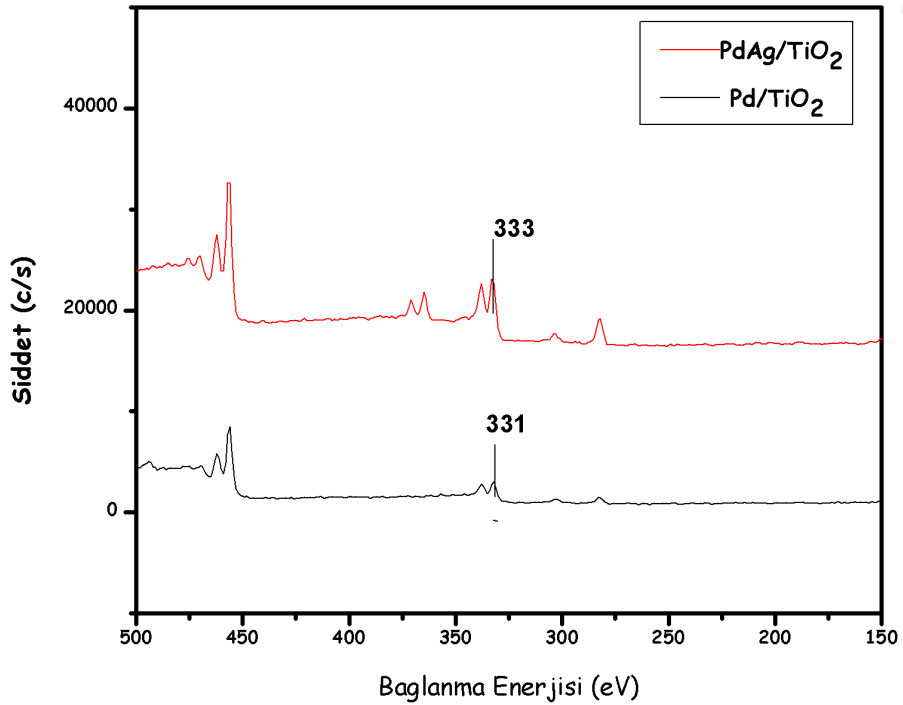


Şekil 4.1. PdAg/TiO₂, Pd/TiO₂ ve Ag/TiO₂ katalizörlerine ait P-XRD desenleri.

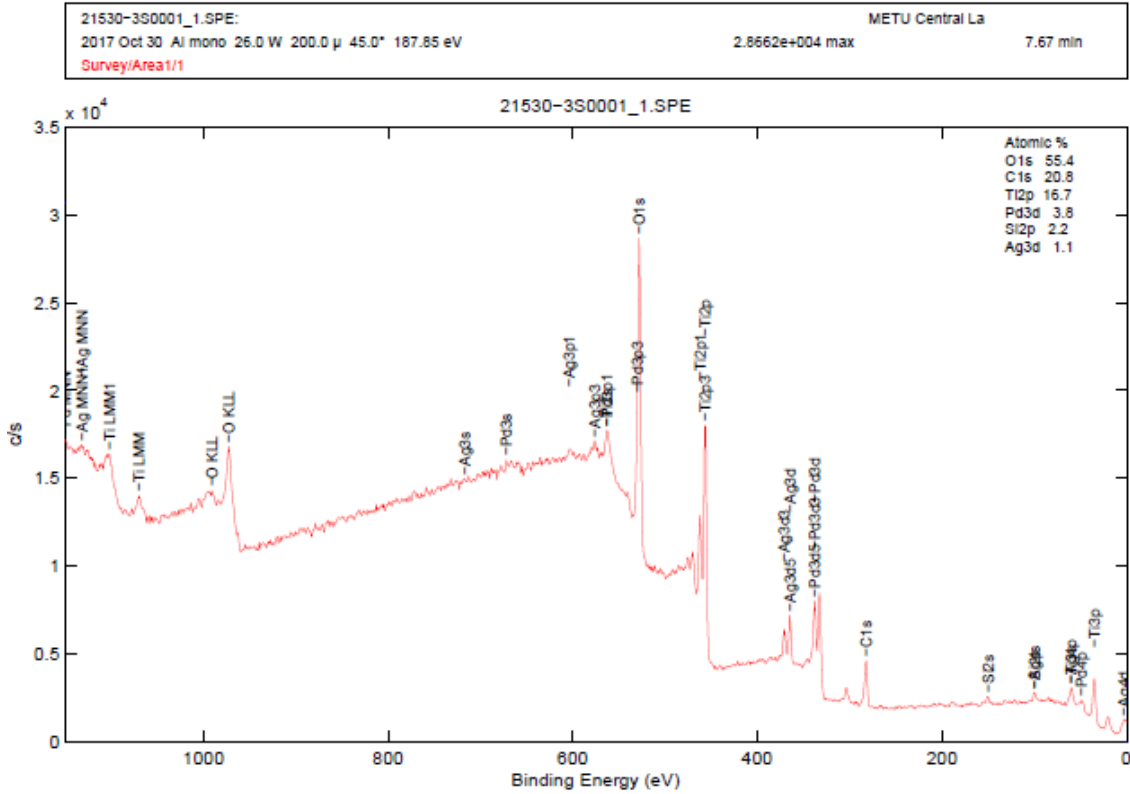
Hazırlanan PdAg/TiO₂ katalitik malzemesinde bulunan Pd ve Ag metallerinin bimetalik yapıda olduğunu göstermek amacıyla farklı metot olarak bu malzemenin XPS analizi yapılmıştır. Bu amaçla Pd için 3d ve Ag için 3d enerji seviyelerine bağlı XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3 incelendiğinde (Pd 3d_{5/2} 334.2 eV; Pd 3d_{3/2} 339.5 eV), (Zhang ve ark., 2013) ve Ag için (Ag 3d_{5/2} 366.3 eV; Ag 3d_{3/2} 372.2 eV) sinyalleri gözlenmiştir. PdAg ve Ag için alınan kısmi taramalı XPS spektrumlarında bu metallere ait metalik formları için Ag'de 363 eV kn PdAg'de 364 eV sinyal verdiği görülmüştür. Pd ve Ag'deki belirgin bir kaymanın olmadığını göstermektedir. Bu sonuç bize PdAg'nin bimetalik yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Benzer şekilde Pd/TiO₂ ve PdAg/TiO₂ katalizörün 331 ve 333 eV'ta 3d enerji seviyelerine bağlı XPS analizleri görünmektedir. Belirgin kaymanın olmaması benzer şekilde katalizörün bimetalik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. PdAg/TiO₂ ve Ag/TiO₂ katalizörlerine ait nanopartiküllerinin XPS spektrumu.



Şekil 4.3. PdAg/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerine ait nanopartiküllerinin XPS spektrumu.

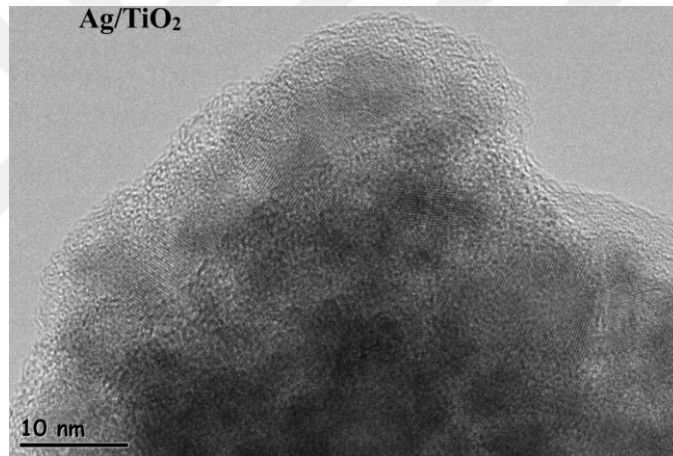


Şekil 4.4. PdAg/TiO₂, malzemesine ait genel taramalı XPS spektrumu.

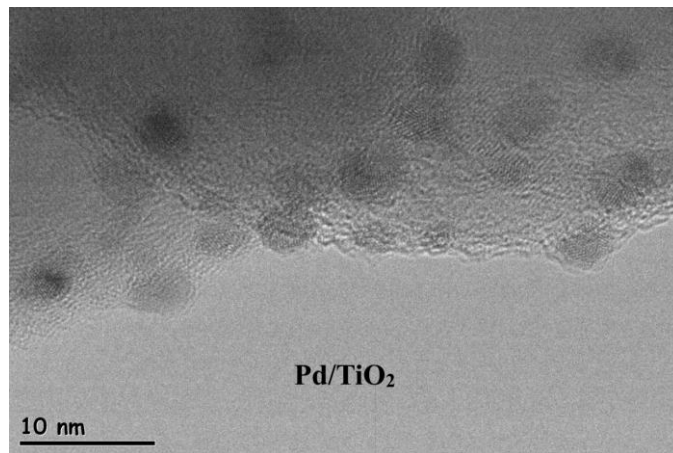
TiO₂ destekli PdAg nanokümelerinin ortalama parçacık boyutunun, morfolojilerinin ve kristal yapılarının tayini için TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5 (a)'da Ag/TiO₂ malzemesine ait TEM görüntüsü ve Şekil 4.5 (b)'de Pd/TiO₂ katalitik malzemesine ait TEM görüntüsü verilmektedir. Şekil 4.6 (a-b)'de 10 ve 50 nm'de PdAg/TiO₂ malzemesine ait TEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen bu iki TEM görüntülerinden metal nanopartiküllerin çok iyi bir şekilde dağılmış ve toplanmaya karşı dirençli olduğu görünmektedir. Şekil 4.7 (a)'da PdAg/TiO₂'ye ait TEM histogramı verilmiştir. TEM histogramından ise ortalama parçacık büyüklüklerinin de 4.8 ± 0.37 nm olduğu tespit edilmiştir. PdAg/TiO₂ malzemesinden alınan HRTEM görüntüsü verilmektedir. Bu veriler ışığında iki metalli PdAg bimetalik nanokümelerinin anataz (TiO₂) destekleyicisi yüzeyinde fazla topaklaşmaya maruz kalmadan dağıldığı göstermektedir. (Şekil 4.7b). Bu görüntüden oluşan PdAg bimetalik

nanokümlerinin yüksek kristallikte oluştuğu anlaşılmaktadır. Ölçülen saçak aralıkları 0.217 ve 0.241 nm olarak bulunmuştur ve bu değeri 0.223 nm olan Pd (111) (Zhang ve ark., 2013), 0.235 nm olan Ag (200) (Qi ve ark., 1999) yüzeylerine verilen yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) görüntüsünden oluşan parçacıklarının oldukça iyi bir kristal yapıya sahip olduğui ve kristal saçakları arasındaki yarılmaların yaklaşık 0.217 nm ve 0.241 nm olduğui bunun da (111) yüzeyinde ne 0.223 nm Pd, 0.235 nm Ag yüzeylerine ait olmadığı görülmektedir. Bu sonuç bize P-XRD analizi sonucu elde ettiğimiz bilgiyi doğrulayıcı niteliktedir. PdAg nanokümlerinin bimetalik yapıda olduğui göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.8’de TEM-EDX görüntüsünden nanokatalizörün içinde Pd ve Ag olduğui görünmektedir.

(a)

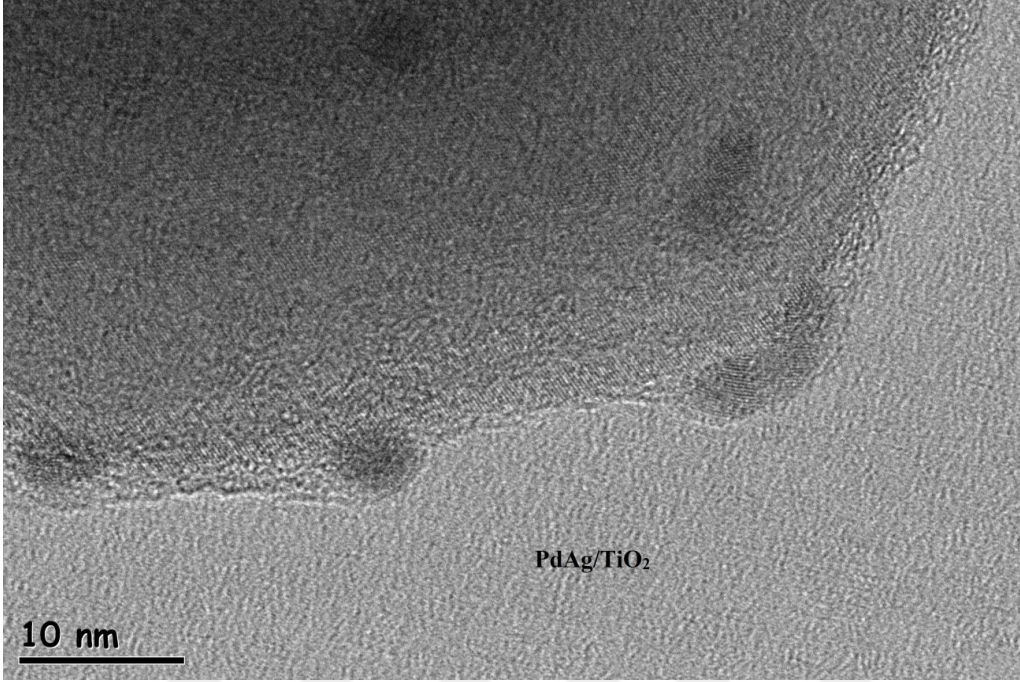


(b)

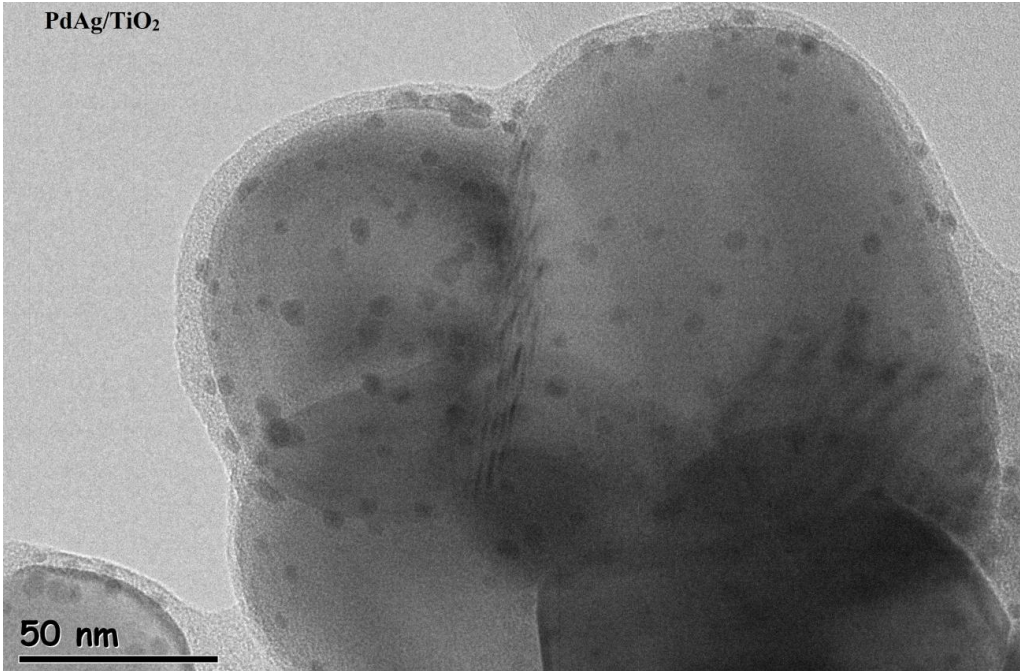


Şekil 4.5. Ag/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalitik malzemesine ait (a-b) TEM görüntüleri.

(a)

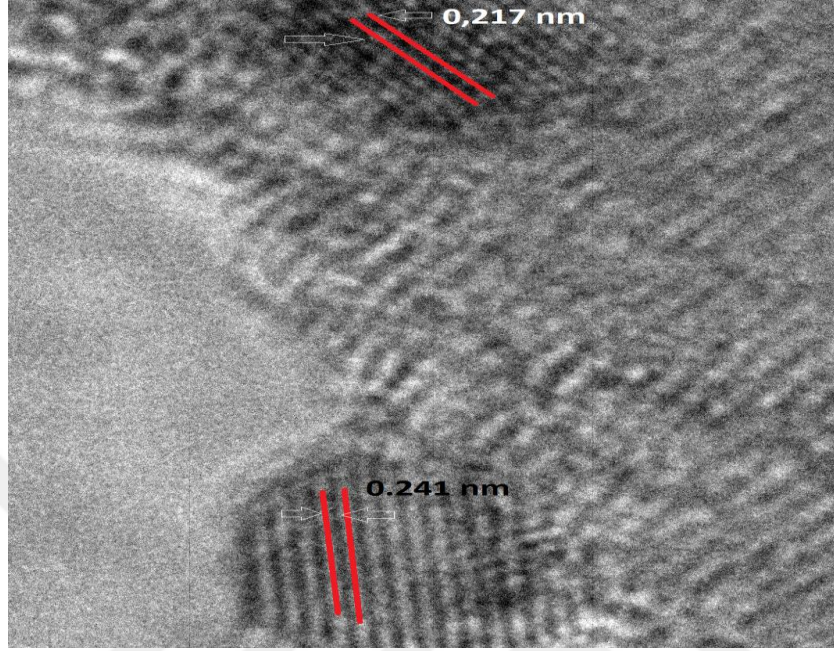


(b)

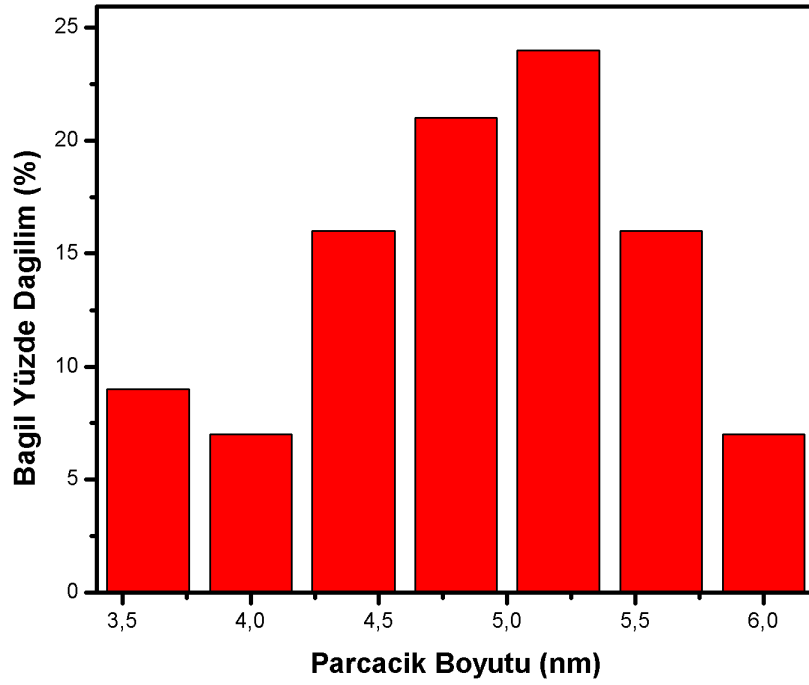


Şekil 4.6. PdAg/TiO₂ katalitik malzemesine ait (a-b) 10 ve 50 nm boyutunda TEM görüntüleri.

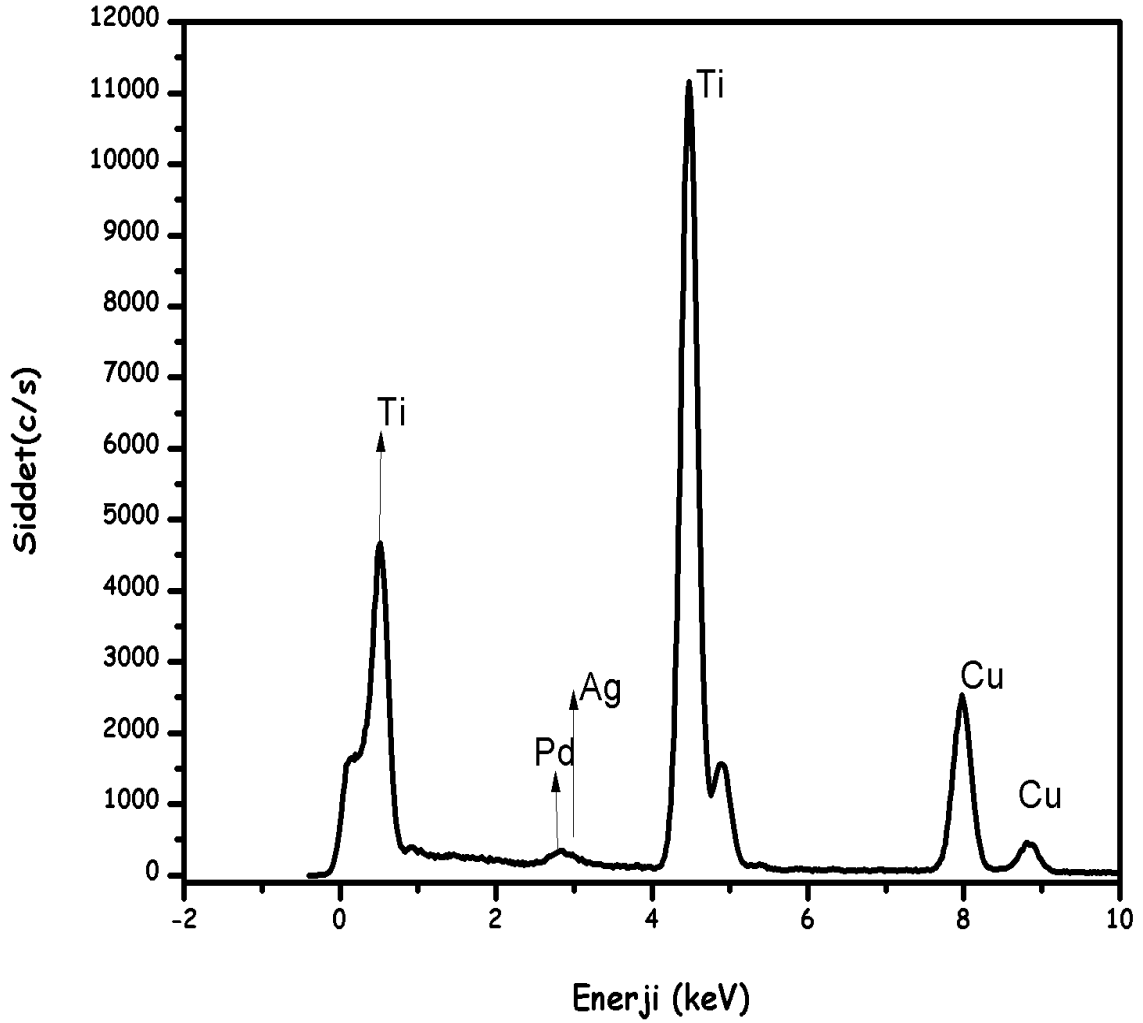
(a)



(b)



Şekil 4.7. (a) PdAg/TiO₂ malzemesine ait parçacık boyut histogramı, (b) TEM-EDX görüntüsü.

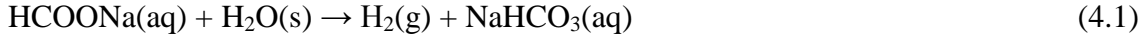


Şekil 4.8. PdAg/TiO₂ malzemesine ait TEM-EDX görüntüsü.

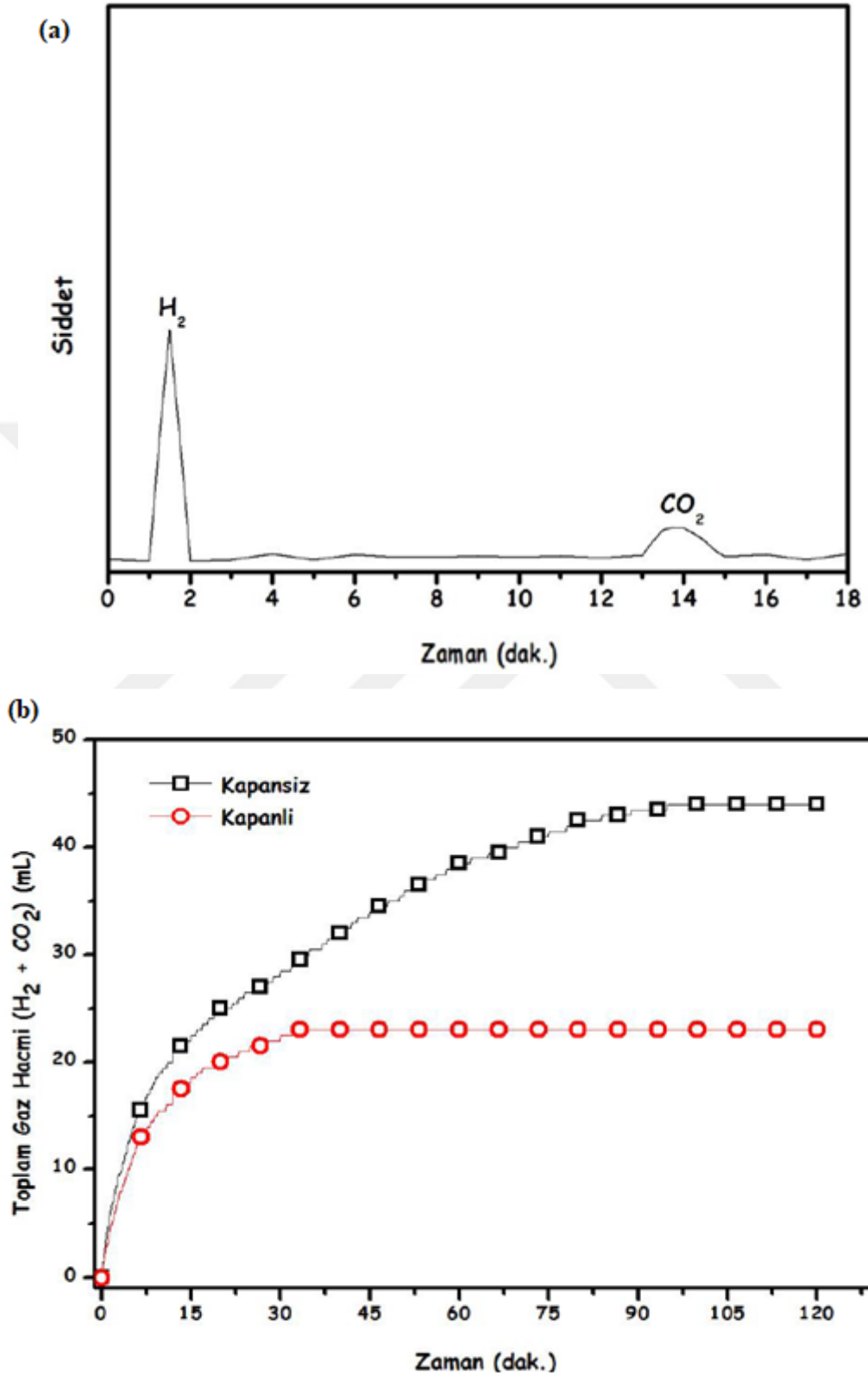
4.2. Fomik Asitin Fotokatalitik Dehidrojenlenme Tepkimesi

Formik asitin katalitik dehidrojenlenmesi tepkimesine ait literatürdeki çalışmalar incelendiğinde katalitik dehidrojenleme üzerinden yürümesi için tetikleyici (promoter) olarak sodyum formatın kullanıldığı görülmüştür (Gu ve ark., 2011; Martis ve ark.). Bu çalışmada tetikleyici olarak Sodyum format kullanılmıştır. Literatür verileri incelendiğinde heterojen katalizörlerin SF₃'ün hidroliz tepkimesini katalizleyerek dehidrojenlenme tepkimesi verebilmektedir (Zhang ve ark., 2013). Çalışmamızda PdAg/TiO₂ katalizörü varlığında sodyum formatın hidroliz tepkimesi 120 dk boyunca izlenmiş, bunun sonucunda toplam 4.5 mL hidrojen gazı çıktığı gözlemlenmiştir. Bunun

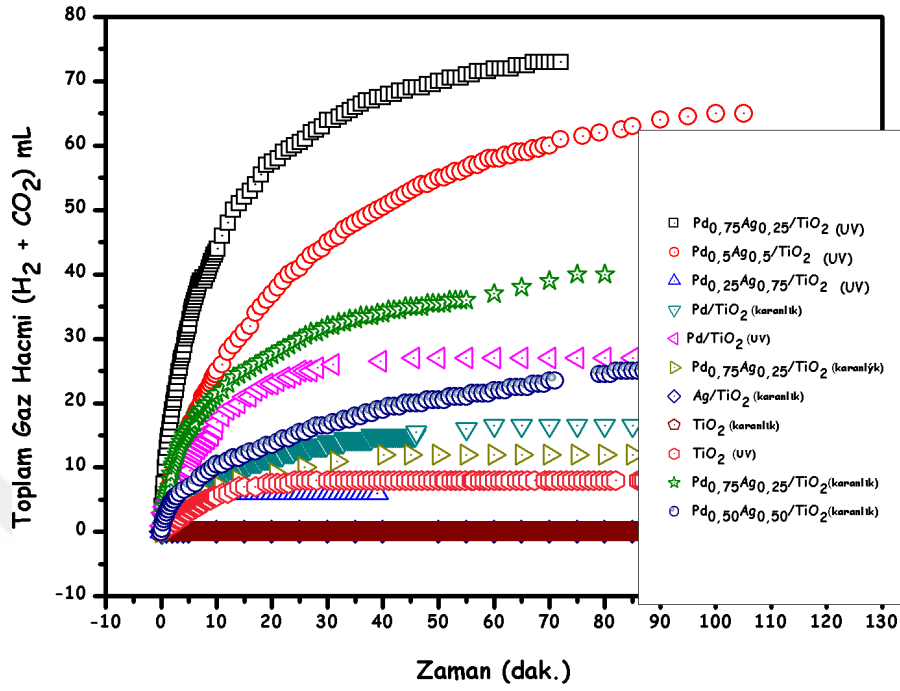
önüne geçmek için sodyum format termal dengeye geldiği süre içinde reaksiyon ortamında bırakılmıştır (Eş. 4.1).



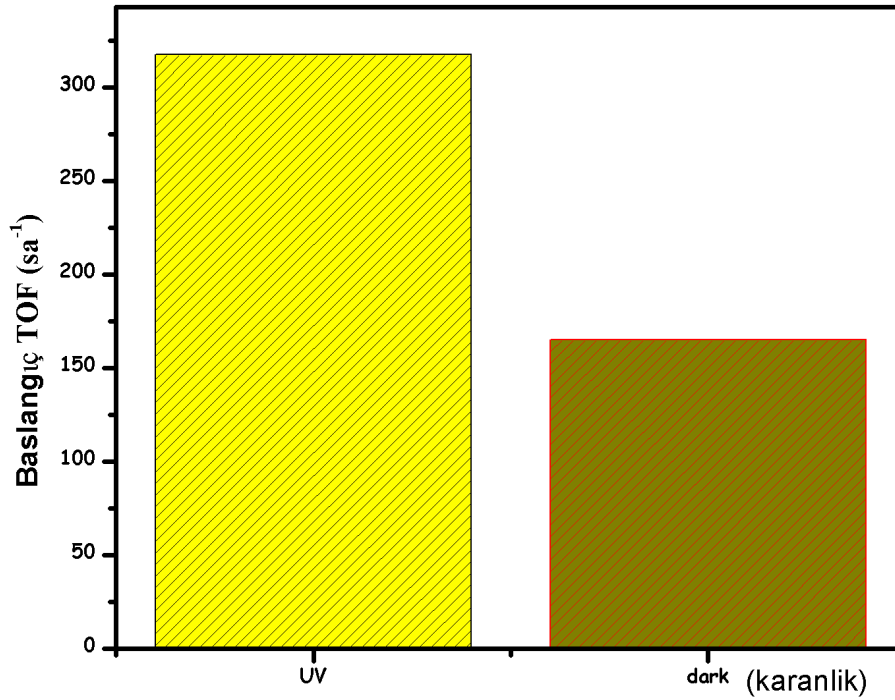
PdAg/TiO₂ katalizörünün FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait fotokatalitik aktivitesini anlamak için tek metalli (Pd/TiO₂, Ag/TiO₂) ve iki metalli (Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂, Pd_{0.5}Ag_{0.5}/TiO₂, Pd_{0.25}Ag_{0.75}/TiO₂) katalizörler aydınlık ve karanlık ortamda test edilmiştir. Şekil 4.10 (a)'da görüldüğü gibi tepkime sonucu açığa çıkan gaz hacminin zamana karşı gaz hacmi grafiği gösterilmiştir. Grafikten anlaşıldığı gibi tek metalli nanokatalizörlerden Ag/TiO₂ nanokatalizörünün aktivitesinin olmadığı, Pd/TiO₂ nanokatalizörünün ise bimetalik formlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. İki metalli formlarında ise en aktif katalizörün Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ olduğu, özellikle de UV ışığı altında katalitik aktivitenin 1.92 kat arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.10b). Bu noktada, ikimetalli nanokümlerinde gözlenen yüksek etkinlik özel elektronik yapı değişimi ile açıklanabilir. Kaynakçadaki çalışmalar incelendiğinde yalın Pd metalinin formik asit dehidrojenlenmesindeki etkinliğinin ikincil metal olarak yapıya Ag sokulmasıyla arttığı AgPd (Zhang ve ark., 2013), Ag@Pd (Tedsree ve ark., 2011), nanokatalizörlerinde rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda katalitik etkinlikte gözlenen artışın sebebi olarak da elektron yoğunluğunda meydana gelen değişme (sinerjik etki) olduğu açıklanmıştır. Benzer etkide bizim hazırlamış olduğumuz bimetalik PdAg nanokümlerinde de geçerlidir ve sinerjik etkiyi en iyi sağlayan kompozisyonda Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ olarak saptanmıştır. Şekil 4.11 grafikte Uv ışığı altında formik asitin fotokatalitik tepkimesinin dehidrojenlenme mekanizması verilmiştir. Katalitik aktivitenin artmasının nedeni anatazdan UV ışığı etkisi ile elektronlar yüzeye tutunan bimetalik nanokümlerinin yüzeyindeki elektron yoğunluğu artırmasından ileri gelmektedir. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörünü formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde kapalı deneyi ve GC analizi, seçiciliği anlamak için yapılmıştır (Şekil 4.9).



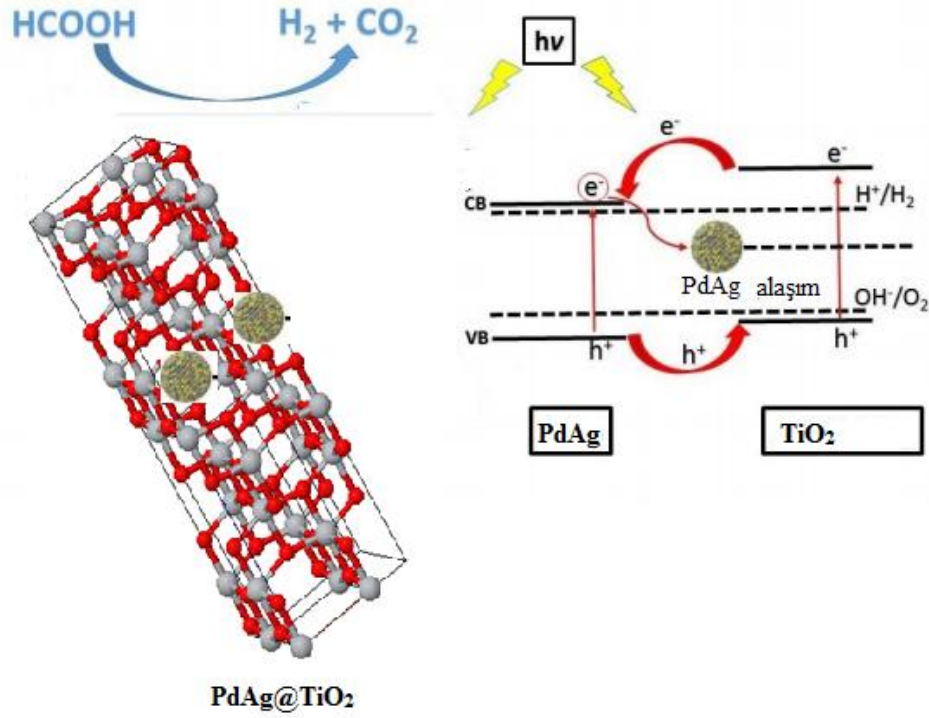
(a)



(b)

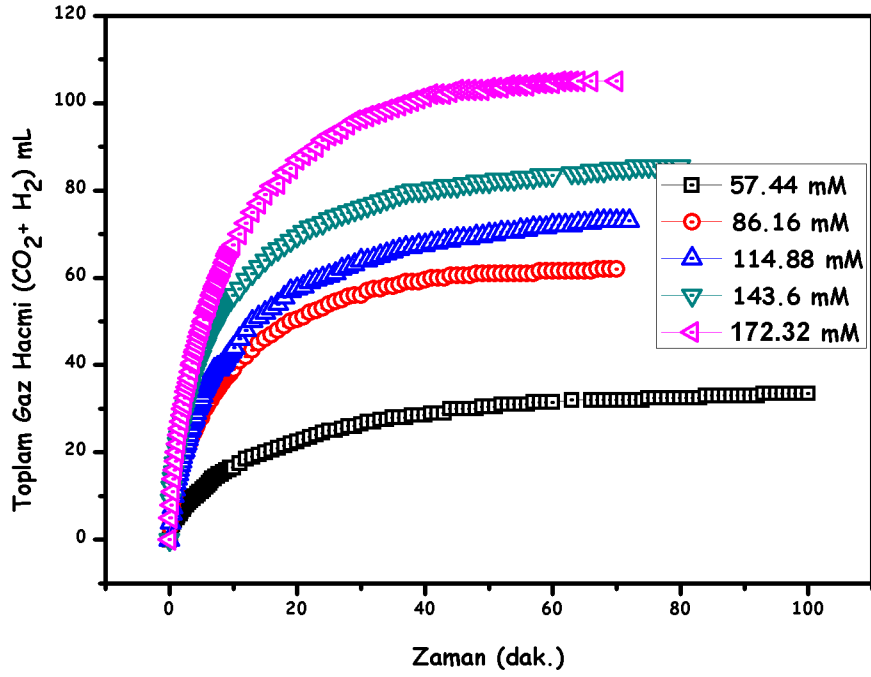


Şekil 4.10. (a) Tek metalli nanokümlerin ve iki metalli nanokümlerinin formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait açığa çıkan gaz hacminin zamana karşı grafiği, (b) Aydınlik ve karanlık ortamda başlangıç TOF değerleri.

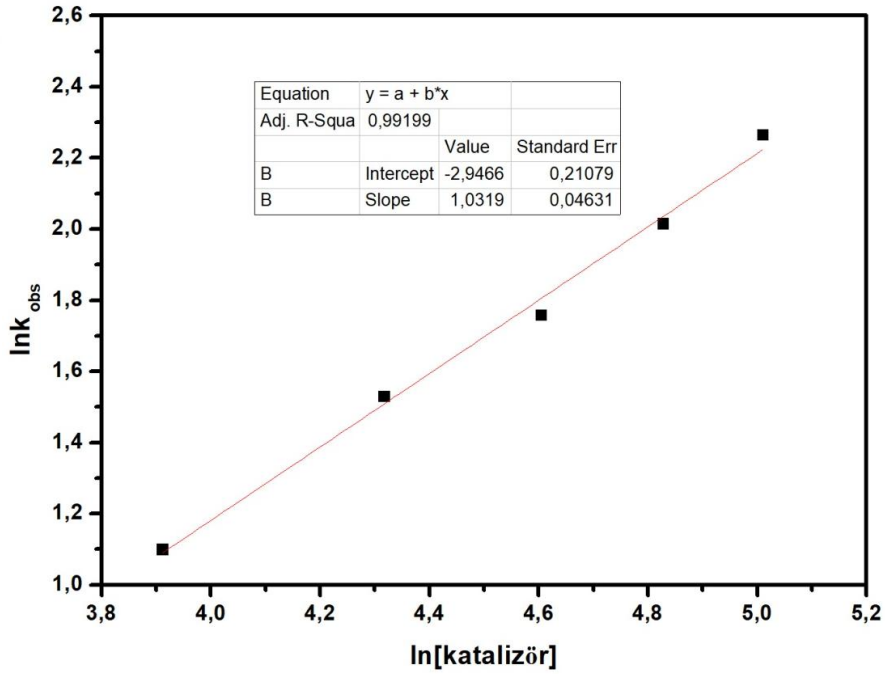


Şekil 4.11. PdAg/TiO₂ katalizörü ile formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde önerilen mekanizma.

Formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde farklı katalizör derişimlerinin tepkime hızına etkisini incelenmiştir (Şekil 4.12). Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ nanokatalizörünün katalitik performansı formik asitin (FA) 22°C’de gerçekleştirilen farklı katalizör derişimlerinde fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir. Farklı katalizör derişimlerinde gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının FA miktarına oranının zamana karşı grafiğı verilmektedir. Beklenildiğı üzere katalizör derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırmaktadır. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızları katalizör miktarı derişimine karşı logaritmik olarak grafiğı aktarıldığında Şekil 4.13’te verildiğı üzere eşitliğı, $y = 1.03x - 2.94$ olan bir doğru elde edilmektedir. Bu doğrunun eğimi bize katalitik tepkimenin katalizör derişimine göre birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

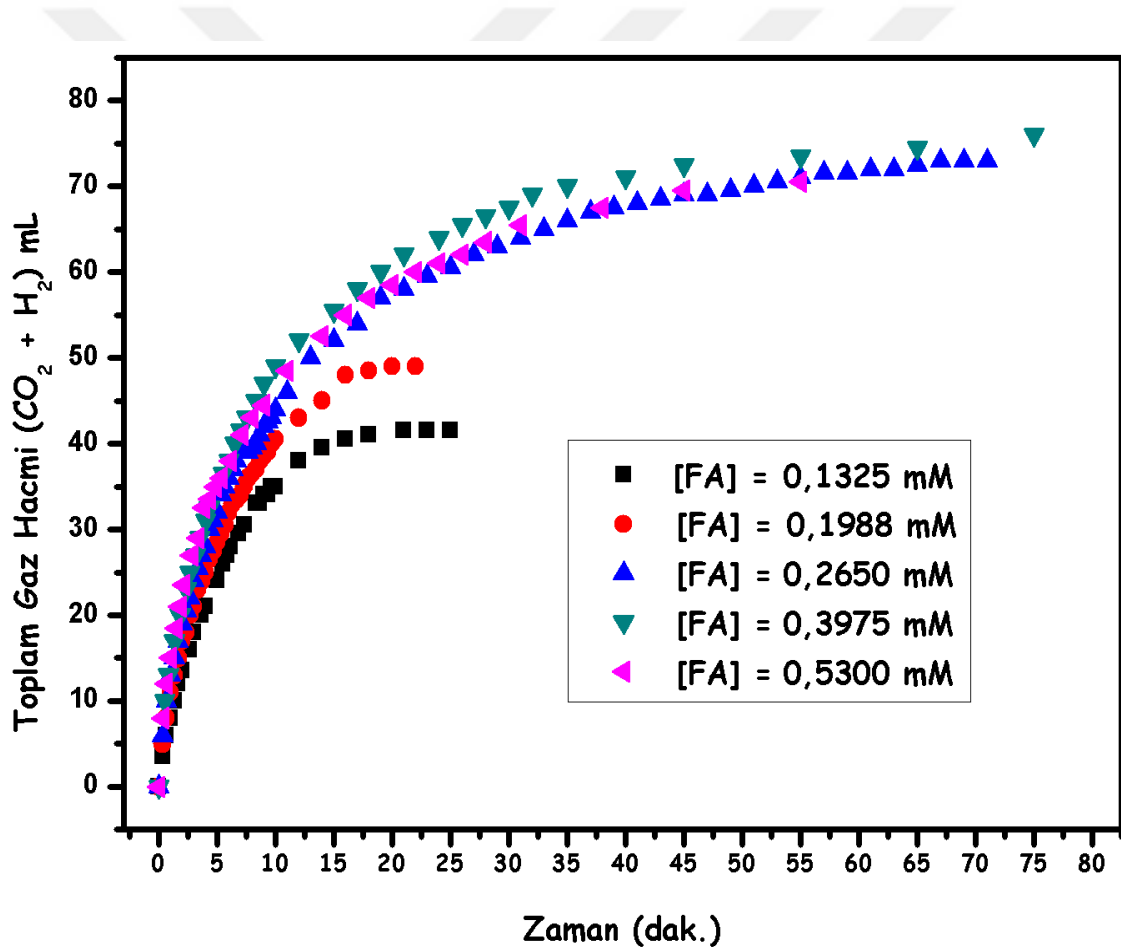


Şekil 4.12. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen katalizör derişiminin FA fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği.

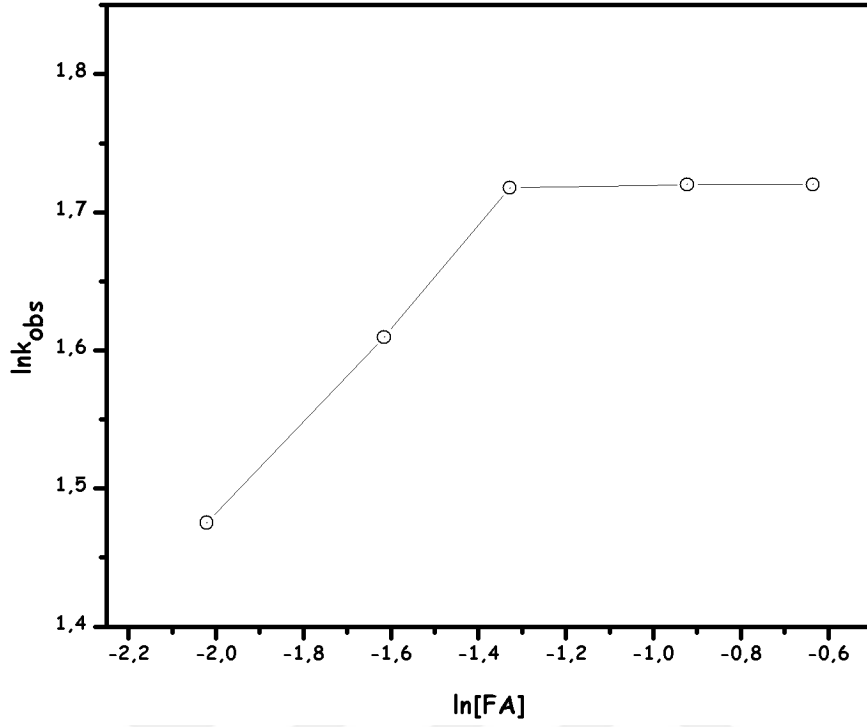


Şekil 4.13. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait başlanıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği (doğru denklemi, $y = 1.03x - 2.94$).

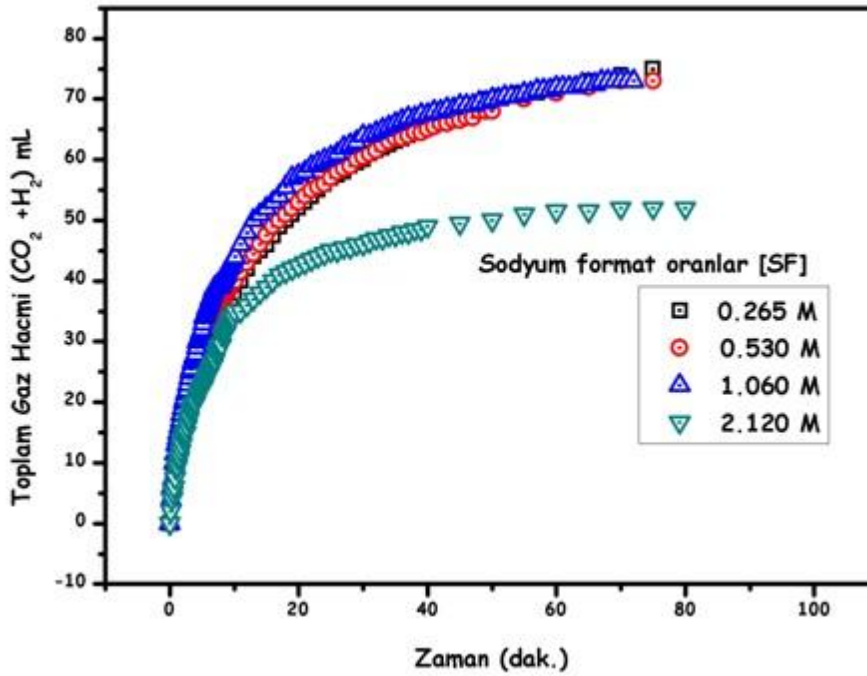
$\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ katalizörünün fotokatalitik performansı formik asitin (FA) 22°C 'de farklı derişimlerde gerçekleştirilen (0.1325, 0.1988, 0.2650, 0.3935, 0.53 M) fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir. Şekil 4.14'de farklı FA derişimlerinde gerçekleştirilen fotokatalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen gazı miktarının FA miktarına oranının zamana karşı grafiğı verilmektedir. 0.265 M formik asit derişimine kadar hem açığa çıkan gaz hede reaksiyon hızı artarken, bu derişimlerden sonra sadece reaksiyon hızı arttığı görülmüştür. Hesaplanan bu hidrojen çıkış hızları formik asit derişimine karşı logaritmik olarak grafiğe aktarıldığında Şekil 4.15 elde edilmektedir.



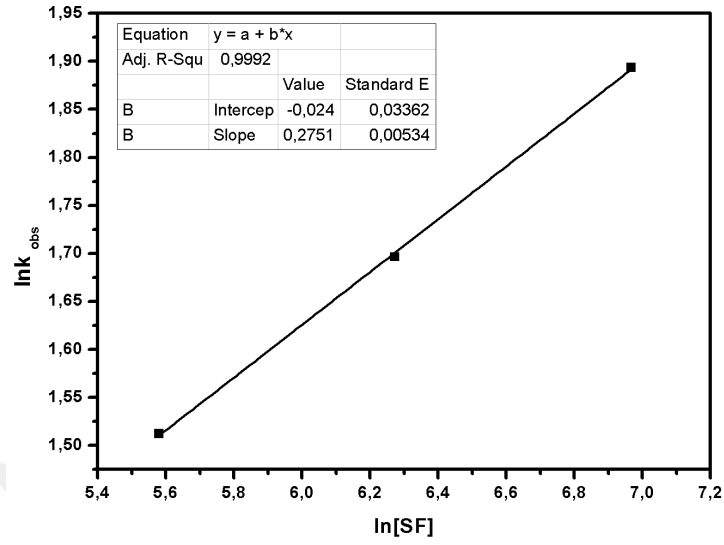
Şekil 4.14. $\text{Pd}_{0.75}\text{Ag}_{0.25}/\text{TiO}_2$ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı derişimlerdeki FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait toplam gaz hacmine karşı zaman grafiğı.



Şekil 4.15. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait grafiği başlanıç hızlarının FA derişimine karşı logaritmik grafiği.



Şekil 4.16. Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen FA fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait farklı SF derişimlerinde açığa çıkan toplam gaz hacminine karşı zaman grafiği.



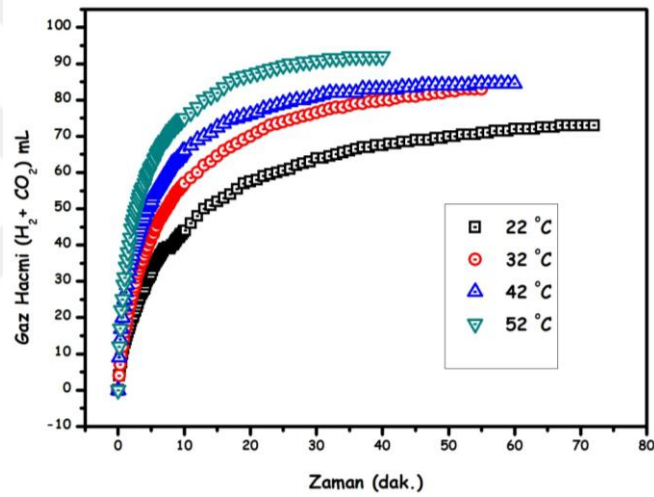
Şekil 4.17. Farklı SF molar derişimindeki FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesindeki başlanıç hızlarının SF derişimine karşı logaritmik grafiği.

$\text{Pd}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}/\text{TiO}_2$ katalizörünün katalitik performansı farklı sodyum format derişimlerinde aynı derişimde formik asitin (FA) 22°C 'de gerçekleştirilen fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde test edilmiştir, Şekil 4.16'de farklı sodyum format derişimlerinde gerçekleştirilen fotokatalitik tepkimeye ait çıkan toplam gaz miktarının (CO_2+H_2) zamana karşı grafiği gösterilmiştir. Beklenildiği gibi sodyum format derişimi artmasıyla formik asit fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde tepkime hızı belli bir derişime kadar artmaktadır. 2.120 M derişimden sonra tepkime hızındaki azalmanın nedeni format iyonunun katalizör yüzeyini kapatmasından ileri gelmektedir. Başlangıç hızlarının sodyum format derişimine karşı logaritmik değerleri Şekil 4.17'de verildiği gibi grafiğe aktarıldığında gerçekleştirilen fotokatalitik sodyum format derişimine göre 0.27'nci dereceden ilerlediği görülmektedir.

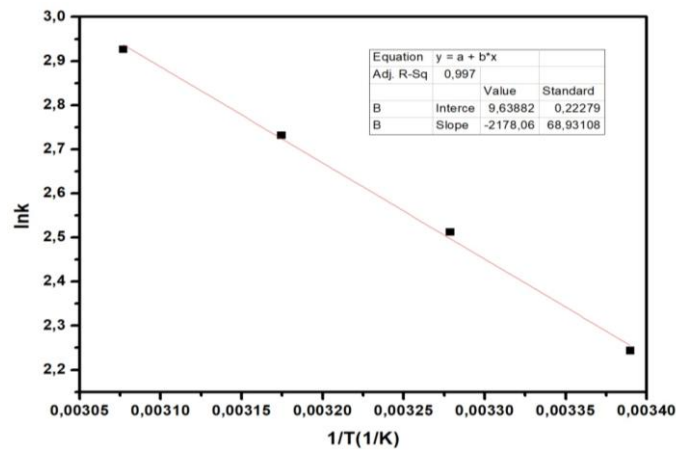
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik performansı incelenmeden önce sıcaklığın hidrojen çıkış hızına etkisi PdAg/TiO_2 katalizörü ile katalizlenen FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenmesinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi yoluyla incelendi. Bu fotokatalitik tepkimelere ait sıcaklığa göre açığa çıkan hidrojen gazı miktarının zamana karşı grafiği verilmektedir (Şekil 4.18a). Bu grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla başlangıç hızları artmaktadır. Yine her sıcaklık için hesaplanan başlangıç

hızları verilen Arrhenius grafiğine (Şekil 4.18b) aktarıldığında grafiğin eğiminden aktivasyon enerjisi 18.11 kJ/mol, Eyring grafiğine (Şekil 4.19) aktarıldığında ise grafiğin eğiminden katalitik tepkimenin hem aktivasyon entalpisi $\Delta H^\ddagger = 15.54$ kJ/mol hem de aktivasyon entropisi $\Delta S^\ddagger = -173.40$ J/mol.K olarak bulunmuştur. Düşük tepkime entalpisi ve negatif tepkime entropisi, PdAg/TiO₂ katalizörü tarafından katalizlenen formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışmamızda elde ettiğimiz aktivasyon enerjisi literatürdeki en düşük aktifleşme enerjisidir.

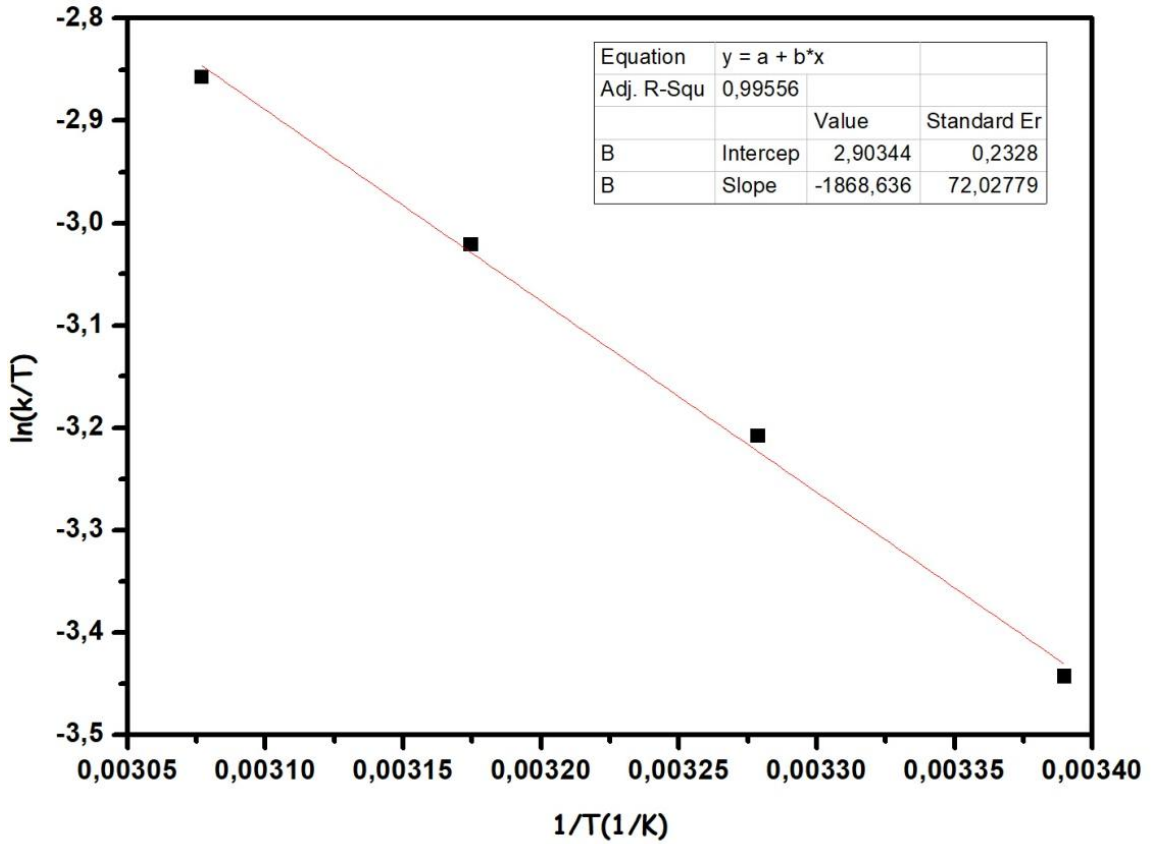
(a)



(b)

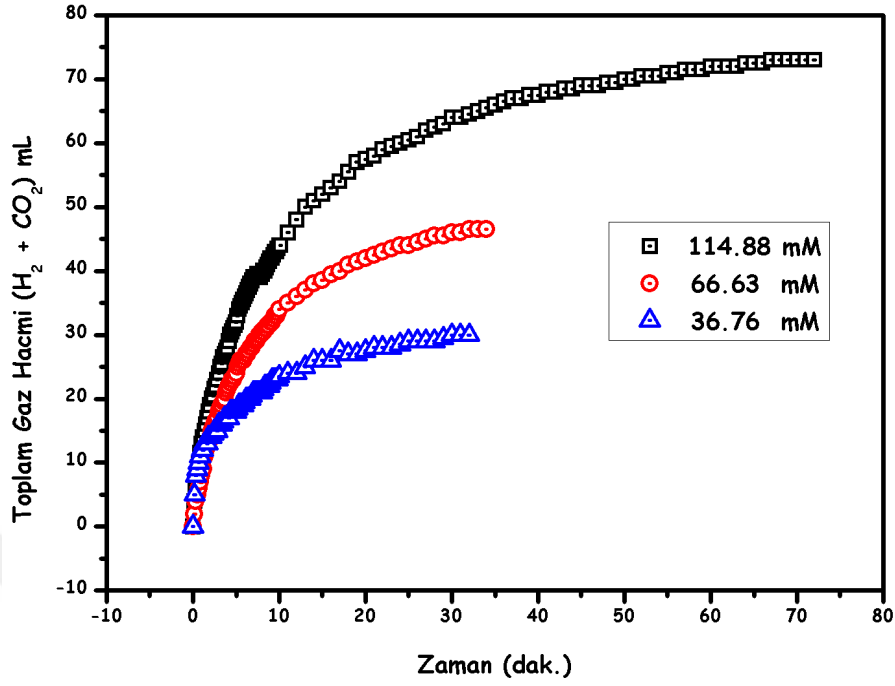


Şekil 4.18. PdAg/TiO₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait (a) toplam CO₂ + H₂ hacminin zamana karşı grafiği, (b) Arrhenius grafiği.

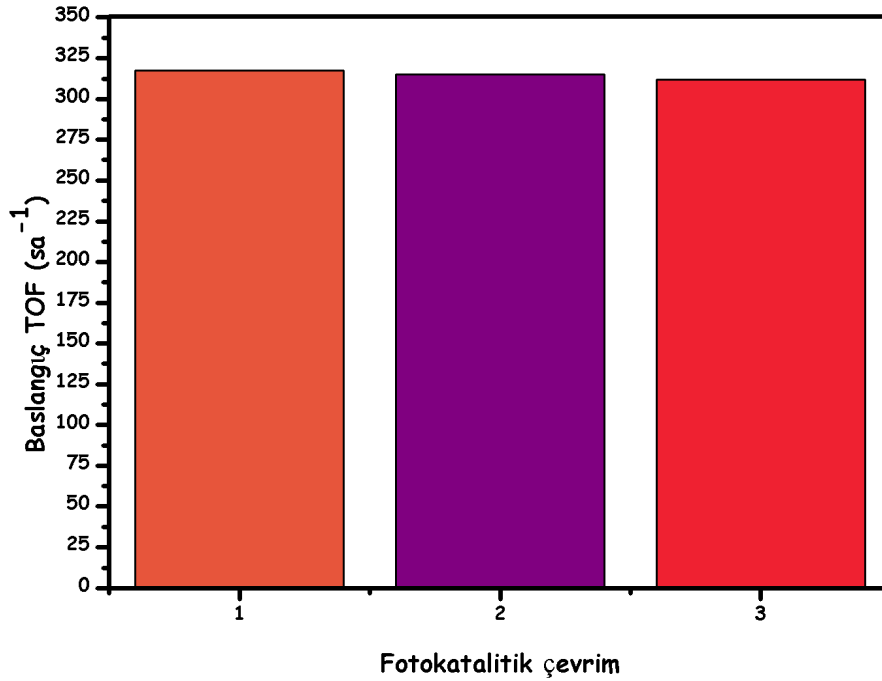


Şekil 4.19. PdAg/TiO₂ fotokatalizörü ile gerçekleştirilen farklı sıcaklıklarda formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait Eyring grafiği.

PdAg/TiO₂ fotokatalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde fotokatalitik performansının araştırılmasına yönelik son olarak PdAg/TiO₂ fotokatalizörünün tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. 1. Fotokatalitik çevrimden sonra ortamdan alınan PdAg/TiO₂ katalizörü her defasında 30 mL saf su ile yıkanıp vakumlu etüvde kurutulup tartılarak 2. fotokatalitik çevrim için kullanılmıştır. Bu fotokatalitik çevrim 3 defa tekrarlanmıştır. 3. fotokatalitik çevrimden sonra her bir deney için başlangıç çevrim frekansları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar başlangıç TOF değerine karşı fotokatalitik çevrim sayısı şeklinde Şekil 4.20’de verilen grafikte gösterilmiştir. Başlangıç TOF (initial TOF) değerleri grafiğe aktarıldığında başlangıç TOF değerinin değişmediği görülmüştür. Şekil 4.21’den görüldüğü üzere çevrim frekansına karşı başlangıç TOF (initial TOF) değeri grafiğe dönüştürüldüğünde başlangıç TOF değerinin %99 oranında değişmediği gözlemlendi.



Şekil 4.20. PdAg/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen formik asitin Fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik performansının toplam gaz hacmine karşı zaman grafiği.



Şekil 4.21. PdAg/TiO₂ fotokatalizörü ile formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesine ait tekrar kullanılabilirlik deneyinde başlangıç TOF değerine karşı fotokatalitik çevrim sayısı.

Yapmış olduğumuz son fotokatalitik çevirimde son durumdaki çözeltinin ICP-OES analizi yapıldığında Pd ve Ag metale rastlanmamıştır. Bu sonuç PdAg/TiO₂ katalizörünün sızmaya karşı dirençli olduğunu göstermektedir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Özetle bu çalışmada anataz yüzeyine desteklenmiş PdAg/TiO₂ bimetalik nanokümler hazırlanıp ileri analitiksel metotlarla karakterize edildi. Formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde PdAg/TiO₂ bimetalik nanokümler heterojen fotokatalizör olarak kullanıldı. Bu çalışmanın bazı önemli bulguları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- a) PdAg/TiO₂ fotokatalizörü basit ve yeniden üretilebilir bir yöntem ile hazırlanmıştır. PdAg/TiO₂ fotokatalizörünün yapısının aydınlatılması için TEM, TEM-EDX, HR-TEM, P-XRD, XPS ve ICP-OES gibi ileri analitiksel yöntemler kullanıldı. Bu analizler sonucu anataz yüzeyine çok iyi dağılmış (4.8 ± 0.37 nm) ve TiO₂ yüzeyine desteklenmiş ikili PdAg/TiO₂ nanokümlerinin olduğunu ispatlamaktadır.
- b) PdAg/TiO₂ katalizörü formik asitin fotokatalitik dehidrojenleme tepkimesinde kullanılmıştır. FA güvenilir ve etkili bir kimyasal hidrojen depolama için umut vaat eden malzemelerden biridir. PdAg/TiO₂ katalizörü 22°C'de FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde başlangıç TOF değerinin (317.5 sa^{-1}) ve %99 seçicilik sağlamaktadır. PdAg/TiO₂ katalizörün ayrıca tekrar kullanılabilirlik performansı incelenmiştir. Bu deneyde elde ettiğimiz en önemli sonuç 3. Katalitik çevirimde bile başlangıç TOF değerinin değişmediğidir. Üçüncü çevirimden elde edilen ICP-OES analizden elde edilen bulgular PdAg bimetalik nanokümlerin sızmaya karşı dirençli olduğudur.
- c) Fotokatalizör [PdAg], substrat [FA] ve tetikleyici (promoter, [SF]) derişimine bağlı olarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar, formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenmesi tepkimesinin katalizör derişimine göre birinci dereceden, tetikleyici (promoter) derişimine göre ise 0.27'inci dereceden ilerlediğini göstermektedir. Substrat derişimine bağlılık ise derişimlerde tepkime substrat derişimine göre 0.5'inci dereceden ilerlediğini göstermektedir.

- d) PdAg/TiO₂ katalizörünün formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinde metal optimizasyonu, aktivasyon parametreleri (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) belirlemek için farklı sıcaklıklarda FA'nın fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesi incelendi. Heterojen katalizörler arasında iki metalli Pd_{0.75}Ag_{0.25}/TiO₂ katalizörünün UV ışığında 22°C'de şimdiye kadar FA dehidrojenlenme tepkimesinde en düşük aktivasyon enerjisi olduğu belirlendi (**$E_a=18.11$ kJ/mol**). Fotokatalitik tepkimenin hem aktivasyon entalpisi $\Delta H^\ddagger = 15.54$ kJ/mol hem de aktivasyon entropisi $\Delta S^\ddagger = -173.40$ J/mol.K olarak bulunmuştur. Düşük aktivasyon entalpisi ve negatif aktivasyon entropisi, PdAg/TiO₂ katalizörü tarafından katalizlenen formik asitin fotokatalitik dehidrojenlenme tepkimesinin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile gerçekleştiğini göstermektedir.
- e) PdAg/TiO₂ fotokatalizörü ile formik asitin fotokatalitik tepkimesine ait tepkime aydınlık ortamda karanlık ortama göre katalitik aktivitesinin 1.92 kat artmasının nedeni, reaksiyon mekanizmasının açıklanması ile başarılı bir şekilde açıklanmıştır. Bu katalitik aktivitenin yarı iletken olan TiO₂ yüzeyine düşen ışığın değerlik bandından yüzeye tutunan bimetalik nanokümelere geçen elektronlardan kaynaklandığı gösterilmiştir. Yüzeyde elektron yoğunluğu artışı beklenildiği gibi reaksiyonu artırdığı gözlemlenmiştir.
- f) Yakıt hücresi uygulamaları için CO içermeyen hidrojen üretim sistemi olarak formik asitin pratik uygulamalarında basit ama etkili katalizör olan PdAg/TiO₂ fotokatalizörünün etkili bir şekilde teşvik edeceğine inanmaktayız ve FA'nın UV ışıkla çalışan fotokatalitik dehidrojenasyonu için metal yarı iletken bir nanokatalizörlerin tasarımına yeni bir yol açacağına inanmaktayız.

KAYNAKLAR

- Aiken III, J.D., Lin, Y., Finke, R. G. 1996., A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and $(n_7C_4H_9)_4N^+$ stabilized Ir (0) ~300 SD nanocluster soluble heterogeneous catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **114**: 29-51.
- Aiken III, J. D., Finke, R. G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**: 1-44.
- Anker, J.N., Hall, W.P., Lyandres, O., Shah, N.C., Zhao J., Duyne, R.P.V., 2008. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials*, **7**: 442-453.
- Anonim, 2018. TEDAŞ, Elektrik dağıtım ve tüketim istatistikleri-2016 http://www.emo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=88369. Erişim tarihi: 12.02.2018.
- Antonietti, M., Göltner, C., 1997. Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale. *Angew. Chem. Int*, **36**: 910-928.
- Armaroli, N., Balzani. V., 2011., The hydrogen issue. *Chem. Sus. Chem.*, **4**: 21–36.
- Astruc, D., Lu, F., Aranzaes, J.R., 2005., Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int.*, **44**: 7852-7872.
- Atkins, P.W., Shriver, D. F., 1999. *Inorganic Chemistry*, Third edition. New York W.H. Freeman and Co. New York, USA. 485-508.
- Barau, A., Budarin, V., Caragheorghopol, A., Luque, R., Macquarrie, D. J., Prella, A., Teodorescu, V.S., Zaharescu, M., 2008. A simple and efficient route to active and dispersed silica supported palladium nanoparticles. *Catal. Lett.*, **124**: 204-214.
- Boddien, A., Loges, B., Gärtner, F., Christian Torborg, C., Fumino, K., Junge, H., Ludwig, R., Beller, M., 2010. Effect of water on formic acid photocatalytic decomposition on TiO₂ and Pt/TiO₂. *Journal of the American Chemical Society.*, **132**: 8924-8934.
- Bönneman, H., Richards, R.M., 2001. Nanoscopic metal particles synthetic methods and potential applications. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **10**: 2455-2480.
- Bulut, A., Yurderi, M., Karatas., Zahmakiran, M., Kivrak, H., Gulcan, M., Kaya, M., 2015(a). Pd-MnOx nanoparticles dispersed on amine-grafted silica: Highly efficient nanocatalyst for hydrogen production from additive-free dehydrogenation of formic acid under mild conditions *Appl. Catal. B Environ*, **164**: 324-333.
- Bulut, A., Yurderi, M., Karatas, Y., Say, Z., Kivrak, H., Kaya, M., Gulcan, M., E. Ozensoy, E., Zahmakiran, M., 2015(b). MnOx-promoted PdAg alloy nanoparticles for the additive-free dehydrogenation of formic acid at room temperature. *ACS Catal.*, **5** (10): 6099-6110.
- Cai, Y-Y., Li, X-H., Zhang, Y-N., Wei, X., Wang, K-X., Chen, J-S., 2013. Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium- nanoparticle- based Mott–Schottky photocatalyst. *Angewandte Chemie*, **125** (45): 12038-12041.
- Can, H., 2013. *Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği* (yüksek lisans tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Cheng, H.M., Yang, Q.H., Liu, C., 2001. Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, **39**: 1447-1454.
- Choi, H., Al-Abed, S.R., Agarwal, S., Dionysiou, D.D., 2008. Synthesis of reactive nano Fe/Pd bimetallic system impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs. *Chem. Mater.*, **20**: 3649-3655.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., 1994. Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, **370**: 354.
- Conte, M., Ronchetti, M., 2009. ENERGY | Hydrogen Economy. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. (Editor: J. Garche) Elsevier. 232-254.
- Crabtree, W.G., Dresselhaus, S.M., Buchanan, V.M., 2004. The hydrogen economy, *Physics Today*, **57** (12): 39-45.
- Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J., 2004. Recent advances in the liquid phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem. Rev.*, **104**: 3893-3946.
- Davis, R.J., 2004. Basic Nanostructured Catalysts. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Editors: J. Shwarz, C. Contescu and K. Putrera). Vol. 1. Marcel-Dekker, New York, USA. 225-234.
- Dominguez-Dominguez, S., Arias-Pardilla, J., Berenguer, Murcia, A., Morallon, E., Cazorla A.D., 2007. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers. *J. Appl. Electrochem.*, **38**: 259-268.
- Doyle, A., Shaikhutdinov, S.K., Jackson, S.D., Freund, H.J., 2003. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? *Angew. Chem. Int.*, **42**: 5240-2543.
- Durap, F., Zahmakiran, M., Özkar, S., 2009. Water soluble laurate stabilized rhodium (0) nanoclusters catalyst with unprecedented catalytic lifetime in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Appl. Catal. A: Chem.*, **369**: 53-59.
- Durbin, D. J., Malardier-Jugroot, C., 2013. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (34): 14595-14617.
- Eberle, U., Felderhoff, M., Schüth, F., 2009. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angew. Chem. Int.*, **48**: 6608-6630.
- Eberle, U., Helmut, V. R., 2010. Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: A brief overview. *Energy Environ. Sci.*, **3**: 689-699.
- Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Letsinger, R.L., Mirkin, C.A., 1997. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science*, **277**: 1078-1081.
- Enthaler, S., Langermann J., Schmidt T., 2010. Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage? *Energy & Environmental Science*, **3** (9): 1207-1217.
- Eppinger, J., Huang K.W., 2017. Formic acid as a hydrogen energy carrier. *ACS Energy Lett.*, **2** (1): 188-195.
- Feng, H., Elam, J.W., Libera, J.A., Setthapun, W., Stair, P.C., 2010. Palladium catalysts synthesized by atomic layer deposition for methanol decomposition. *Chem. Mater.*, **22**: 3133-3142.
- Ferrari, M., 2005. Cancer nanotechnology: Opportunities and challenges. *Nat. Rev. Cancer*, **5**: 161-171.

- Gao, Y., Kuncheria, J. Puddephatt, R.J., Yap, G.P.A., 1998. An efficient binuclear catalyst for decomposition of formic acid. *Chem. Commun.*, **21**: 2365-2366.
- Germain, J., Frechet, J. M. J., Svec, F., 2009. Nanoporous polymers for hydrogen storage. *Small*, **5**: 1098-1111.
- Graetz, Y., 2009. New approaches to hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 73-82.
- Grasemann, M., Laurenczy, G., 2012. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy Environ. Sci.*, **5**: 8171-8181.
- Gu, X., Lu, Z.H., Jiang H.L., Akita, T., Xu, Q., 2011. Synergistic catalysis of metal-organic framework-immobilized Au-Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, **133**: 11822-11825.
- Haes, A.J., Zou, S., Schatz, G.C., Duyne, R.P.V., 2004. A nanoscale optical biosensor: The short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of silver and gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **108**: 6961-6968.
- Hagen, J., 2006. *Industrial Catalysis: A practical approach*. Second edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Federal Republic of Germany.
- Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama T., Genet, M.J., Delmon, B., 1993. Low temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. *J. Catal.*, **144**: 175-192.
- Haugan, T., Barnes, P.N., Wheeler, R., Meisenkothen, F., Sumption, M., 2004. Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductor. *Nature*, **430**: 867-870.
- Henderson, M.A., 1997. Complexity in the decomposition of formic acid on the TiO₂ (110) surface. *J. Phys. Chem. B*, **101**: 221-229.
- Henry, C.R., 2007. Catalysis by Nanoparticles, Chap. 3. *Nanocatalysis*, Springer (Editors: U. Heiz and U. Landman). Springer, Heidelberg. 245-268.
- Herrmann, J. M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53** (1): 115-129.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, **95**: 69-96.
- Hua, F., Shi, J., Lvov, Y., Cui, T., 2002. Patterning of layer by layer self assembled multiple types of nanoparticle thin films by lithographic technique. *Nano Letters*, **2**: 1219-1222.
- Huang, Y., Zhou, X., Yin, M., Liu, C., Xing, W., 2010. Novel PdAu@Au/C core-shell catalyst: Superior activity and selectivity in formic acid decomposition for hydrogen generation. *Chem Mater.*, **22** (18): 5122-5128.
- Hulteen, J.C., Treichel, D.A., Smith, M.T., Duval, M.L., Jensen, T.R., Van Duyne, R.P., 1999. Nanosphere lithography: Size tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays. *J. Phys. Chem. B*, **103** (19): 3854-3863.
- Jacoby, M., 2008. Bottling hydrogen in solids. *Chem. Eng. News*, **86**: 67-70.
- Jeon, H-J., Chung, Y-M., 2017. Hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd/C catalysts: Effect of metal and support properties on the catalytic performance. *Appl. Catal. B*, **210**: 210-212.
- Jessop, P.G., 2008. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Federal Republic of Germany. 489-511.

- Jiang, X., Huang, H., Prinz, F.B., Bent, S.F., 2008. Application of atomic layer deposition of platinum to solid oxide fuel cells. *Chem. Mater.*, **20**: 3897-3905.
- Jianronga, C., Yuqing, M., Nongyue, H., Xiaohua W., Sijiao, L., 2004. Nanotechnology and biosensors. *Biotechnol Adv.*, **22**: 505-518.
- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., Ryoo, R., 2001. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, **412**: 169-172.
- Kalimuthu, R., Babu, R. S., Venkataraman, D., Bilal, M., Gurunathan, S., 2008. Biosynthesis of silver nanocrystals by *Bacillus licheniformis*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **65**: 150-153.
- Karakas, K., Celebioglu, A., Celebi, M., Uyar, T., Zahmakiran, M., 2017. Nickel nanoparticles on electrospun polycaprolactone/chitosan nanofibers as flexible, highly active and reusable nanocatalyst in reduction of nitrophenols under mild conditions. *Applied Catalysis B*, **203**: 549-562.
- Karunakaran, C., Senthilvelan, 2005. Photocatalysis with ZrO₂: oxidation of aniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **233**: 1-8.
- Kato, H., Minami, T., Kanazawa, T., Sasaki, Y., 2004. Mesopores created by platinum nanoparticles in zeolite crystals. *Angew. Chem., Int.*, **43** (10): 1251-1254.
- Kean, S., 2009. Eco-alchemy in Alberta. *Science*, **326**: 1052-1055.
- Klass, D.L., 1998. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, San Diego, California, USA. 10-19.
- Koç, S.N., 1997. *Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması* (yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Kordesch, K. V., Simader, G. R., 1995. Environmental impact of fuel cell technology. *Chem. Rev.*, **95** (1): 191-207.
- Lavan, D. A., McGuire, T., Langer, R., 2003. Small-scale systems for in vivo drug delivery. *Nat. Biotechnol.*, **21**: 1184-1191.
- Law, M., Greene, LE., Johnson, JC., Saykally, R., Yang, P., 2005. Nanowire dye sensitized solar cells. *Nat. Mater.*, **4**: 455-459.
- Li, G.Y., 2005. Combinatorial Approaches for New Catalyst Discovery: The First Homogeneous Catalysts Derived from Combinatorial Technologies for a Variety of Cross-Coupling Reactions, Chap. 20. *Catalysis of Organic Reactions* (Editor: J.R. Sowa). Taylor & Francis Group, New York. 177-184.
- Li, S., Ping, Y., Yan, J-M., Wang, H-L. Wu, M., Jiang, Q., 2015. Facile synthesis of AgAuPd/graphene with high performance for hydrogen generation from formic acid. *J. Mater. Chem. A.*, **3** (28): 14535-14538.
- Lim, S.H., Luo, J., Zhong, Z., Ji, W., Lin, J., 2005. Room-temperature hydrogen uptake by TiO₂ nanotubes. *Inorganic Chemistry*, **44**: 4124-4126.
- Lubkin, G.B., 1996, Power applications of high temperature superconductors. *Physics Today*, **49**: 48.
- Makowski, P., Thomas, A., Kuhn. P., Goettmann, F., 2009. Organic materials for hydrogen storage applications: From physisorption organic solids to chemisorption in organic molecules. *Energy Environ. Sci.*, **2**: 480-490.
- Mandal, K., Bhattacharjee, D., Dasgupta, S., 2015. Synthesis of nanoporous PdAg nanoalloy for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Int. J. Hydrogen Energy*, **40** (14): 4786-4793.

- Martinez, A., Prieto, G., 2007. The key role of support surface tuning during the preparation of catalysts from reverse micellar synthesized metal nanoparticles. *Catal. Commun.*, **8**: 1479-1486.
- Martis, M., Mori, K., Fujiwara, K., Ahn, W.S., Yamashita, H., 2013. Amine-functionalized MIL-125 with imbedded palladium nanoparticles as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at ambient temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**: 22805-22810.
- Matsumura, M., Hiramoto, M., Iehara, T., Tsubomura, H., 1984. Photocatalytic and photoelectrochemical reactions of aqueous solutions of formic acid, formaldehyde, and methanol on platinized cadmium sulfide powder and at a cadmium sulfide electrode. *J. Phys. Chem.*, **88** (2): 248-250.
- Mazumder, V., Sun, S., 2009. Oleylamine Mediated Synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation. *JACS.*, **131**: 4588-4589.
- Metin, Ö., Sun, X., Sun, S., 2013. Monodisperse gold-palladium alloy nanoparticles and their composition-controlled catalysis in formic acid dehydrogenation under mild conditions. *Nanoscale*, **5**: 910-912.
- Meziani, M.J., Rollins, H.W., Allard, L.F., Sun, Y.-P., 2002. Protein protected nanoparticles from rapid expansion of supercritical solution into aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, **106**: 11178-11182.
- Michler, P., Kiraz, A., Becher, C., Schoenfeld, W.V., Petroff, P.M., Zhang, L.D., Hu, E., Imamoglu, A., 2000. A quantum dot single photon turnstile device. *Science*, **290**: 2282-2285.
- Mirkin, C.A., 2005. The beginning of a small revolution. *Small*, **1**: 14-16.
- Morales, A.M., Lieber, C.M., 1998. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, **279**: 208-211.
- Murray, C.B., Kagan, C.R., Bawendi, M.G., 1995. Self organization of CdSe nanocrystallites into three dimensional quantum dot superlattices. *Science*, **270**: 1335-1338.
- Murray, L.J., Dinca, M., Long, J.R., 2009. Hydrogen storage in metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **38**: 1294-1314.
- Mylonas, A., Papaconstantinou, E., 1994, Photocatalytic degradation of chlorophenols to CO₂ and HCl with polyoxotungstates in aqueous solution, *Journal of Molecular Catalysis*, **92**: 261-267.
- Nasir, J.A., Hafeez, M., Arshad, M., Ali, N.Z., Teixeira, I.F., McPherson, I., Zia-ur-Rehman, Khan, M.A., 2018. Photocatalytic Dehydrogenation of Formic Acid on CdS nanorods through Ni and Co redox mediation under mild conditions. *Chem. Sus. Chem.*, **11** (15): 2587-2592.
- Narayanan, R. El-Sayed, M.A., 2005. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B*, **109**: 12663-12676.
- Narayanan, R., El-Sayed, M.A., 2008. Some aspects of colloidal nanoparticle stability, catalytic activity and recycling potential. *Top. Catal.*, **47**: 15-21.
- Navarro, R.M., Pena, M.A., Fierro, J.L., 2007. Hydrogen Production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem. Rev.*, **107**: 3952-3991.

- Noto, Y., Fukuda, K., Onishi, T., Tamaru, K., 1967(a). Mechanism of formic acid decomposition over dehydrogenation catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, **63**: 3081-3087.
- Noto, Y., Fukuda, K., Onishi, T., Tamaru, K., 1967(b). Dynamic treatment of chemisorbed species by means of infra-red technique. Mechanism of decomposition of formic acid over alumina and silica. *Trans. Faraday Soc.*, **63**: 2300-2308.
- Ogo, S., Kabe, R., Hayashi, H., Fukuzumi, S., 2006. Mechanistic investigation of CO₂ hydrogenation by Ru (II) and Ir (III) aqua complexes under acidic conditions: Two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step. *Dalt. Trans.* 4657-4663.
- Olah, G.A., Goepfert, A., Prakash, G.K.S., 2009. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Second edition. Wiley-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA, Weinheim, Federal Republic of Germany. 143-144.
- Orimo, S.I., Nakamori, Y., Eliseo, J.R., Zuttel, A., Jensen, C. M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.*, **107**: 4111-4132.
- Özkar, S., Finke, R. G., 2003. Transition metal nanocluster stabilization fundamental studies: Hydrogen phosphate as a simple, effective, readily available, robust and previously unappreciated stabilizer for well formed, isolable and redissolvable Ir (0) and other transition metal nanoclusters. *Langmuir*, **19**: 6247-6260.
- Pan, W., Dai, Z.R., Wang, Z.L., 2001. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, **291**: 1947-1949.
- Panyam, J., Labhasetwar, J., 2003. Biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery to cells and tissue. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **55**: 329-347.
- Peng, Z., Wu, J., Yang, H., 2010. Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of platinum hollow and platinum on silver nanoparticles. *Chem. Mater.*, **22**: 1098-1106.
- Petroff, P.M., Gossard, A.C., Logan, R.A., Wiegmann, W., 1982. Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties. *Appl. Phys. Lett.*, **41**: 635-638.
- Poliakoff, M., Fitzpatrick, J.M., Farren, T.R., Anastas, P.T., 2002. Green chemistry: Science and politics of change. *Science*, **297**: 807-810.
- Pool, R., 1990. Clusters: Strange Morsels of Matter. *Science*, **248**: 1186-1188.
- Qi, L., Gao, Y., Ma, J., 1999. Synthesis of ribbons of silver nanoparticles in lamellar liquid crystals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**: 285-294.
- Rabinow, B.E., 2004. Nanosuspensions in drug delivery. *Nat. Rev. Drug Discovery*, **3**: 785-795.
- Rasko, J., Kiss, J.Á, Kecske, T., 2005. New reaction route of HCOOH catalytic decomposition. *Vacuum*, **80**: 64-68.
- Rosi, N.L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D.T., Kim, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2003. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, **300**: 1127-1129.
- Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?. *Chem. Rev.*, **102**: 3757-3778.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M., 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (9): 1121-1140.

- Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F., Peschel, S., 1996. Ligand stabilized metal clusters and colloids: Properties and applications. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 589-595.
- Selçuk, M.Z., 2011. *Modifiye fotokatalizörlerin sentezi, tanımlanması ve fotokatalitik hidrojen üretimi* (yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Shreve, R.N., Brink, J.A., 1980. Chemical process industries. *Journal of Chemical Education*, **57** (9): 270.
- Somorjai, G.A., Frei, H., Park, J.Y., 2009. Advancing the frontiers in nanocatalysis, biointerfaces, and renewable energy conversion by innovations of surface techniques. *JACS.*, **131**: 16589-17032.
- Su, R., Tiruvalam, R., Logsdail, A., He, Q., Downing, C.A., Jensen, M.T., Dimitratos, N., Kesavan, L., Wells, P.P., Bechstein, R., Jensen, H.H., Wendt, S., Catlow, C.R.A., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., Besenbacher, F., 2014. Designer titania-supported Au-Pd nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen production. *ACS Nano*, **8**: 3490-3497.
- Sugano, Y., Fujiwara, K., Shiraishi, Y., Ichikawa, S., Hirai, T., 2013. Photocatalytic hydrodenitrogenation of aromatic cyanides on TiO₂ loaded with Pd nanoparticles. *Catal. Sci. Technol.*, **3**: 1718-1724.
- Sun, Y., Krska, S., Shultz, C.S., Tellers, D.M., 2004. Enabling Asymmetric Hydrogenation for the Design of Efficient Synthesis of Drug Substances, Chap. 20. *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Editors: H.U. Blaser and E. Schmidt). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Federal Republic of Germany. 331-376.
- Şahin, F., 2009. *Nano TiO₂ Sentezi ve Uygulaması* (yüksek lisans tezi, basılmış). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Beşiktaş, İstanbul.
- Şenol, N., 2010. *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H.J., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C., 1997. Individual single wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, **386**: 474-477.
- Tao, A.R., Habas, S., Yang, P.D., 2008. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, **4**: 310-325.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C.W.A., Yu, K.M.K., Bagot, P.A.J., Marquis, E.A., Smith, G.D.W., Tsang, S.C.E., 2001. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst. *Nat. Nano*, **6**: 302-307.
- Toshima, N., Yonezawa, T., 1998. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, **22**: 1179-1201.
- Trentler, T.J., Hickman, K.M., Goel, S.C., Viano, A.M., Gibbons P.C., Buhro, W.E., 1995. Solution liquid solid growth of crystalline III-V aemiconductors: An analogy to vapor liquid solid growth. *Science*, **270**: 1791-1794.
- Tuğrul, A.B., 2009. Türkiye'nin enerji açılımları. *15. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı ICCI-2009 Bildiri Kitabı*. Mayıs 2009, İstanbul. 15-17.
- Turner, J.A., 1999. A realizable renewable energy future. *Science*, **285**: 687-689.

- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and Catalysis of Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) Stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydr. Energy*, **34**: 3816-3822.
- Waggoner, P. S., Craighead, H. G., 2007. Micro and nanomechanical sensors for environmental, chemical and biological detection. *Lab Chip*, **7**: 1238-1255.
- Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J.M., Haddon, R.C., Yan, Y., 2004. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes. *Nano Lett.*, **4**: 345-348.
- Wang, Z-L., Yan, J-M., Ping, Y., Wang, H-L., Zheng, W-T., Jiang, Q., 2013. An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Angew. Chemie Int.*, **52** (16): 4406-4409.
- Weitkamp, J., Fritz, M., Ernst, S., 1995. Zeolites as media for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **20**: 967-970.
- White, R.J., Luque, R., Budarin, V.L., Clark, J.H., Macquarrie, D.J., 2009. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chemical Society Reviews*, **38**: 481-494.
- Wilson. J. R., Burgh. G., 2008. The Hydrogen Economy (AKA, The Impossible Dream), Chap. 2. *Energizing our Future: Rational Choices for the 21st Century*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA. 96-98.
- Yang, J., Sudik. A., Wolverton. C., Siegel. D.J., 2010. High capacity hydrogen storage materials: Attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chem. Soc. Rev.*, **39**: 656-675.
- Yao, X.D., Lu, G.Q., 2008. Magnesium based materials for hydrogen storage: Recent advances and future perspectives. *Chin. Sci. Bull.*, **53**: 2421-2431.
- Yu, H., Li, J., Loomis, R.A., Gibbons, P.C., Wang, L.W., Buhro, W.E., 2003. Cadmium selenide quantum wires and the transition from 3D to 2D confinement. *JACS.*, **125**: 16168-16169.
- Yun, H.J., H., Lee, J.B., Joo, W. Kim, Yi, J., 2009. Influence of aspect ratio of TiO₂ nanorods on the photocatalytic decomposition of formic acid. *J. Phys. Chem. C.*, **113**: 3050-3055.
- Yun, J., Jin, F., Kishita, A., Tohji, K., Enomoto, H., 2010. Formic acid production from carbohydrates biomass by hydrothermal reaction. *J. Phys. Conf. Ser.*, **215**: 12126.
- Yurderi, M., Bulut, A., Caner, N., Celebi, M., Kaya, M., Zahmakiran, M., 2015. Amine grafted silica supported CrAuPd alloy nanoparticles: Superb heterogeneous catalysts for the room temperature dehydrogenation of formic acid. *Chem. Commun.*, **51** (57): 11417-11420.
- Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Kaya, M., 2014. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalysts in the formic acid decomposition. *Applied Catal. B, Environ.*, **160-161**: 514-524.
- Zahmakiran, M., Özkar S., 2009. Zeolite framework stabilized rhodium (0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. *Appl. Catal. B: Environ.*, **89**: 104-110.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2010. The preparation and characterization of gold (0) nanoclusters stabilized by zeolite framework: highly active, selective and reusable

- catalyst in aerobic oxidation of benzyl alcohol. *Mater. Chem. Phys.*, **121**: 359-363.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, **3** (9): 3462-3481.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2013. Transition metal nanoparticles in catalysis for the hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Top. Catal.*, **56**: 1171-1183.
- Zhang, S., Metin, Ö., Su, D., Sun, S., 2013. Monodisperse AgPd alloy nanoparticles and their superior catalysis for the dehydrogenation of formic acid, *Angew. Chemie Int.*, **52** (13): 3681-3684.
- Zhang, Z., Cao, S-W., Liao, Y., Xue, C., 2015. Selective photocatalytic decomposition of formic acid over AuPd nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers toward high-yield hydrogen production. *Applied Catalysts B: Environmental*, **162**: 204-209.
- Zhang, Z., Wang, Z., Cao, S-W., Xue, C., 2013. Au/Pt nanoparticle-decorated TiO₂ nanofibers with plasmon-enhanced photocatalytic activities for solar-to-fuel conversion. *J. Phys. Chem. C*, **117** (49): 25939-25947.
- Zhou, D., Ding, L., Cui, H., An, H., Zhai, J., Li, Q., 2013. Fabrication of Pd/TiO₂-multiwall carbon nanotubes catalyst and investigation of its electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *J. Power Sources*, **222**: 510-517.
- Zhou, X., Huang, Y., Xing, W., Liu, C., Liao J., Lu, T., 2008. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C. *Chem. Commun.*, **30**: 3540.
- Zhu, Q-L., Tsumori, N., Xu, Q., 2014. Sodium hydroxide-assisted growth of uniform Pd nanoparticles on nanoporous carbon MSC-30 for efficient and complete dehydrogenation of formic acid under ambient conditions. *Chem. Sci.*, **5** (1): 195-199.
- Zuttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage. *Materials Today*, **6**: 24-33.



ÖZ GEÇMİŞ

Kadir KARAKAŞ Van'ın Erciş ilçesinde 1987 yılında doğdu. İlkokulu ve Orta Okulu Beyazıt İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimi Erciş Lisesi'nde tamamladı. 2006 yılında ÖSYM tarafından Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'ne yerleştirildi ve 2010 yılında mezun oldu. 2012 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve 2014 yılında yüksek lisans öğrenimi tamamladı. 2014 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda doktora öğrenimine başladı. Uluslararası Endeksleri kapsamında basılmış 4 adet makalesi bulunmaktadır. Ulusal/uluslararası konferanslarda ise sunulmuş 11 adet bildirisi vardır. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi BAP Koordinasyonu Birimince desteklenen görev aldığı proje sayısı 2'dir. Evlidir.

T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 14/03/2019

Tez Başlığı / Konusu:

TiO₂ DESTEKLİ Pd-Ag BİMETALİK NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI TANIMLANMASI VE FORMİK ASİTİN FOTOKATALİTİK BOZUNMA TEPKİMESİNDEKİ FOTOKATALİTİK PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 101 sayfalık kısmına ilişkin, 14/03/2019 tarihinde şahsım/tez danışmamın tarafında Turmitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezin benzerlik oranı % 1 (Bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

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

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

Gereğini bilgilerinize arz ederim.



Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Kadir KARAKAŞ

Öğrenci No:149102031

Anabilim Dalı:Kimya

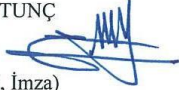
Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

(Unvan, Ad Soyad, İmza)



ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

Prof. Dr. Suat ŞENSÖY
(Unvan, Ad Soyad, İmza)

