T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FORMİK ASİTTEN EŞ-ANLI HİDROJEN ÜRETİMİNİN KATALİTİK OLARAK İNCELENMESİ

Sedef SANCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Bilge COŞKUNER FİLİZ

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FORMİK ASİTTEN EŞ-ANLI HİDROJEN ÜRETİMİNİN KATALİTİK OLARAK İNCELENMESİ

Sedef SANCI tarafından hazırlanan tez çalışması 07.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN	Dr. Öğr. Üyesi Bilge COŞKUNER FİLİZ
Yıldız Teknik Üniversitesi	Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman	Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof Dr. Serkan EMİK, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa _____

Danışmanım Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN ve Dr. Öğretim Üyesi Bilge COŞKUNER FİLİZ'e sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Formik Asitten Eş-Anlı Hidrojen Üretiminin Katalitik Olarak İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sedef SANCI

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü’nün FYL-2021-4392 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme,

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmasında, formik asitten katalitik hidrojen üretiminin kinetik olarak incelenmesi sağlanmıştır. Yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı üstlenen, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, desteklerini esirgemeyen tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e ve Dr. Öğretim Üyesi Bilge COŞKUNER FİLİZ'e çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam "Formik Asitten Katalitik Hidrojen Üretiminin Kinetik Olarak İncelenmesi" adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine FYL-2021-4392 numaralı projeye destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Sedef SANCI

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ **x**
TABLO LİSTESİ **xii**
ÖZET **xiii**
ABSTRACT **xiv**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 3
2 HİDROJEN VE HİDROJEN ENERJİSİ **4**
2.1 Hidrojen Üretim Yöntemleri 8
2.2 Hidrojen Depolama Metodları 12
3 FORMİK ASİT **15**
3.1 Özellikleri 15
3.2 Kullanım Alanları 19
3.3 Formik Asitte Enerji Depolama 21
3.4 Formik Asitten Katalitik Hidrojen Üretimi 22
4 KATALİZÖR **26**
4.1 Grafen 29
4.2 Aktif Karbon 34
5 DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR **38**
6 DENEYSEL KISIM **42**
6.1 Kimyasallar ve Hammaddeler 42
6.2 Ekipmanlar 43
6.3 Enstrümental Analiz Cihazları 43
6.4 Deneysel Yöntem 44
7 DENEYSEL SONUÇLAR **47**
7.1 Formik Asitten Eş-Anlı Hidrojen Üretiminin Katalitik Olarak İncelenmesi 47
7.2 En Aktif Katalizörün Karakterizasyonu 52
8 SONUÇLAR VE ÖNERİLER **60**
KAYNAKÇA **62**
A EKLER **80**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **85**

SİMGE LİSTESİ

kJ/mol	Aktivasyon enerjisi birimi
atm	Atmosfer basınç
^{o}C	Celcius derecesi
cm^{-1}	Dalga sayısı birimi
kg/L	Gravimetrik yoğunluk
^{o}C/dk	Isıtma hızı birimi
K	Kelvin derecesi
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
Nn/ µm	Kuvvet birimi
µ	Mikron
mA	Miliamper
ml	Mililitre
mM	Milimolar
kJ/mol	Mol başına gereken enerji ihtiyacı
g/mol	Mol başına kütle birimi
M	Molar
kW/kg	Özgül enerji birimi
kJ/g	Özgül ısı birimi
cP	Viskozite birimi
g/cm^3	Yoğunluk birimi
%	Yüzde

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif karbon
AEC	Alkali Elektrolizör Hücreleri
AFM	Atomik Kütle Mikroskobu
AID	Alt Isıl Değer
ATR	Ototermal Dönüşüm Yöntemi
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Ölçüm Cihazı)
CA	Sitrik asit
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DOE	A.B.D. Enerji Departmanı
dk	Dakika
FA	Formik asit
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GNP	Grafen nanopartikül
GO	Grafen Oksit
HHC	Ağır Hidrokarbonların Dönüşümü
HP	Hidrokarbon Piroliz
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre
IPCC	Uluslararası İklim Değişikliği Paneli
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LHC	Hafif Hidrokarbonların Dönüşümü
LOHC	Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcı
LPE	Sıvı faz eksfoliasyon
POM	Kısmi Oksidasyon Yöntemi
PSA	Basınç Salınımlı Adsorpsiyon
sa	Saat
SF	Sodyum Format
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	Silisyum karbür
sn	Saniye
SRM	Buhar Dönüşüm Yöntemi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
UID	Üst Isıl Değer
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	X-Işını Kırınım

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Hidrojen kullanımının işlevleri 4
Şekil 2.2 Hidrojen ekonomisi konuları 6
Şekil 2.3 Karbon döngüsü 7
Şekil 2.4 Sürdürülebilir kalkınma için küresel amaçlar 8
Şekil 2.5 Hidrojen üretim yöntemleri 9
Şekil 2.6 Formik asit döngüsü 14
Şekil 3.1 FA'nın molekül ve dimer yapısı 15
Şekil 3.2 Tersinir hidrojen depolaması/üretimi için formik asit/karbon dioksit döngüsü 19
Şekil 3.3 Hidrojen taşıyıcı molekül olarak formik asit kullanan karbon nötr enerji depolaması 23
Şekil 3.4 CO_2 hidrojenasyonuna ve FA dehidrojenasyonuna dayalı hidrojen depolama 24
Şekil 4.1 Katalitik reaksiyon döngüsü 26
Şekil 4.2 Kataliz reaksiyonun potansiyel enerji değişimi 27
Şekil 4.3 Katalizörlerin sınıflandırılması 28
Şekil 4.4 Grafit ve grafenin yapısı 30
Şekil 4.5 Farklı sentez yöntemlerinin fiyat/kalite ilişkisini gösteren grafik 31
Şekil 4.6 "Aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" grafen sentez şeması 32
Şekil 4.7 Grafen sentez yöntemleri 32
Şekil 4.8 Grafenin çeşitli uygulama alanları 34
Şekil 4.9 Aktif karbonun aktivasyon çeşitleri: (a) fiziksel, (b) kimyasal aktivasyon prosesi basamakları 35
Şekil 4.10 Aktif karbonun çeşitli uygulamaları 37
Şekil 6.1 Formik asitten eş-anlı katalizör ve H_2 üretimine ait deneysel sistem 45
Şekil 7.1 Pd katalizör üzerine organik asit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi 47
Şekil 7.2 Pd@GNP katalizör üzerine organik asit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi 48
Şekil 7.3 Metal çeşidinin formik asitten hidrojen üretim katalitik aktiviteye etkisi 50
Şekil 7.4 Karbon destek malzemesinin katalitik aktiviteye olan etkisi 51
Şekil 7.5 Karbon temelli destek malzemesinin katalitik aktivite üzerine etkisi (a) hidrojen üretim hızı ve (b) TOF değerleri 52

Şekil 7.6 Pd@GNP-AC katalizörüne ait XRD analiz sonucu 53

Şekil 7.7 Pd@GNP-AC katalizörüne ait FTIR analiz sonucu 54

Şekil 7.8 Pd@GNP-AC katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM analiz görüntüleri: (a) 100x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 10000x, (e) 20000x, (f) 40000x 55

Şekil 7.9 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait SEM/EDS analiz sonuçları: (a) SEM görüntüsü, (b) Pd ve C, (c) C, (d) Pd elementlerine ait EDS harita görüntüleri, (e) EDS spectrum sonucu 56

Şekil 7.10 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait TEM analiz görüntüleri (a ve b) ve parçacık boyutu dağılım grafiği (c) 57

Şekil 7.11 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait XPS analiz sonuçları: (a) tam spektrum, (b) Pd 3d, (c) C 1s, ve (d) O 1s elementlerine ait spektrumlar 58

Şekil 7.12 Pd@GNP-AC katalizörüne ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri 59

Şekil EK-A.1 GNP destek malzemesine ait XRD analiz sonucu 80

Şekil EK-A.2 AC destek malzemesine ait XRD analiz sonucu 80

Şekil EK-A.3 (a) GNP destek malzemesine ait FTIR analiz sonucu 81

Şekil EK-A.3 (b) GNP destek malzemesine ait raman analiz sonucu 81

Şekil EK-A.4 AC destek malzemesine ait FTIR analiz sonucu 82

Şekil EK-A.5 GNP destek malzemesine ait 100.000x büyütmede SEM analiz görüntüsü 82

Şekil EK-A.6 AC destek malzemesine ait 40.000x büyütmede SEM analiz görüntüsü 83

Şekil EK-A.7 GNP destek malzemesine ait partikül boyutu dağılımı 83

Şekil EK-A.8 GNP destek malzemesine ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri 84

Şekil EK-A.9 AC destek malzemesine ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri 84

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1 Bazı yakıtların özgül enerji değerleri 5

Tablo 2.2 25 °C ve 1 atm şartlarında hidrojen ve diğer yaygın olarak kullanılan AID ve ÜID 6

Tablo 3.1 FA fiziksel özellikleri 16

Tablo 5.1 Literatürde bulunan bazı çalışmalar 41

Tablo 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar 42

Tablo 7.1 Metal içeriğinin katalitik aktiviteye etkisi 49

ÖZET

Formik Asitten Eş-Anlı Hidrojen Üretiminin Katalitik Olarak İncelenmesi

Sedef SANCI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Bilge COŞKUNER FİLİZ

Formik asitten (%4.4 ağ. H_2) hidrojen üretimi katalitik dehidrojenasyon ile gerçekleşmektedir. Bu amaçla yüksek seçicilik ve aktiviteye sahip katalizörlerin tasarlanması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, formik asitten eş-anlı katalitik hidrojen üretilmesi amacıyla karbon temelli (GNP, AC) farklı metal (Pd, Ir, Pt vb.) içerikli katalizörler tasarlanarak test edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda Pd@GNP-AC kodlu katalizörün 427 sa^{-1} TOF değeri ile en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Pd içerikli katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, FT-IR, XPS, SEM/EDS, TEM, BET ve ICP-MS analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiş, ortalama 40 nm Pd parçacık boyutuna sahip katalizörün 0.593 ± 0.009 kübik fazlı Pd metal içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Formik asit, hidrojen, eş-anlı, katalizör

ABSTRACT

Catalytic Investigation of In-Situ Hydrogen Production from Formic Acid

Sedef SANCI

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Co-supervisor: Assit. Prof. Dr Bilge COŞKUNER FİLİZ

Hydrogen production from formic acid (4.4% wt. H_2) occurs by catalytic dehydrogenation. For this purpose, it is necessary to design and develop catalysts with high selectivity and activity. In this study, carbon-based (GNP, AC) catalysts containing different metals (Pd, Ir, Pt, etc.) were designed and tested for the in-situ hydrogen production from formic acid. As a result of the studies carried out, it was determined that the catalyst with the code Pd@GNP-AC had the highest activity with a TOF value of 427 h^{-1}. The physical and chemical properties of the Pd-containing catalyst were characterized using XRD, FT-IR, XPS, SEM/EDS, TEM, BET and ICP-MS analysis techniques. It was determined that the catalyst with an average Pd particle size of 40 nm had a Pd metal content of 0.593 ± 0.009 cubic phase.

Keywords: Formic acid, hydrogen, in-situ, catalyst

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nüfusun hızlı bir şekilde artması sebebiyle günlük hayatımızda karşımıza çıkan en temel konulardan biri enerjidir. 2035 yılına kadar, küresel nüfusun 8.7 milyara ulaşması ve fazladan 1.6 milyar insanın enerjiye ihtiyaç duyacağı tahmin edilmektedir. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar küresel enerji arzının ana kaynağıdır; ancak her geçen gün azalmaktadır [2]. Gelecekte artan enerji tüketimi ve tükenen fosil yakıt kaynakları ile mevcut enerji tedarik sistemi, sürekli artan enerji talebini karşılayamayacaktır. Geleneksel fosil yakıtların kullanımı, ortaya çıkardığı sera gazı emisyonları ile iklim değişikliğine yol açmakta ve diğer ilgili kirleticilerle insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sebep olmaktadır. İklim değişikliği 21. yy'da insanlığın karşı karşıya kaldığı en önemli sorunlardan biridir. Bugün politikacılar, şirketler, tüketiciler ve genel olarak toplum tarafından alınan önlemler, önümüzdeki yıllarda dünyanın yaşanabilirliğini doğrudan etkileyecektir [3]. Bu nedenle, Avrupa Yeşil Mutabakatı iklim değişikliği ve çevresel bozulmayla mücadele için modern, kaynakları verimli kullanmayı ve rekabetçi bir ekonomiye dönüştürmeyi amaçlamaktadır. 2050 yılına kadar sera gazı emisyonunun olmaması ve kaynak kullanımından bağımsız bir ekonomik büyüme hedefiyle fosil yakıttan yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüşüm hedeflenmektedir [4]. Büyüyen ve gelişen Dünya nüfusunun taleplerinin karşılanması için mevcut küresel enerji ortamında fosil yakıtların sürdürülebilir ve yenilenebilir tekniklerle değiştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve iyileştirilmesinin yanı sıra, en büyük teknik zorluklardan biri yeni enerji depolama ve dağıtım sistemlerinin geliştirilmesidir [2]. Bu noktada, enerjinin belli bir yerde depolanması çözüm olarak ele alınmaktadır. Batarya, motor volanı, kondansatör gibi çeşitli enerji depolama sistemleri arasında hidrojen, gelecekteki yakıt sistemimizi oluşturmada yardımcı olmak için umut verici bir adaydır. Yakıt pilleri, hidrojen ile çalışan, basit, ucuz, yüksek verimli ve düşük veya sıfır emisyonlu enerji sağlayan sistemlerdir. Hidrojen, temiz yanma kabiliyeti ve çok çeşitli yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir olması nedeniyle geleceğin en olası enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, kütle başına en yüksek enerjiye sahip olduğu için fosil yakıtlara

karşı potansiyeli yüksek sürdürülebilir alternatiflerden biri olarak sunulmaktadır. Bu özellikler hidrojeni kalıcı bir sürdürülebilir enerji taşıyıcısı yapmaktadır. Hidrojen, yenilenebilir ve fosil bazlı olmayan hammaddelerden üretildiği sürece sürdürülebilir olarak kabul edilmektedir. Sürdürülebilir kalkınma, ekonomik, sosyal, politik ve çevresel kalkınma için çağdaş talebi yansıtan modern toplumun stratejik hedefidir. Dünyanın bu harekete katılması ve sürdürülebilirlik kriterleri vizyonuna dayalı ekonomik kalkınmada gelecek stratejisini teşvik etmesi önemlidir. Hidrojen, küresel enerji sistemini sürdürülebilir bir yörüngeye taşımada önemli bir faktör olma konusunda olağanüstü bir potansiyele sahiptir. Yerel, bölgesel ve küresel çevresel etkilerin azaltılmasına katkıda bulunurken yüksek kaliteli, yüksek verimli enerji hizmetleri sunabilir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hidrojen enerjisi ile sürdürülebilir kalkınma hedefleri 7 için çözüm olabileceği öngörülmektedir. Hedef 7; herkes için erişilebilir, güvenilir, sürdürülebilir ve modern enerji sağlamayı amaç edinmektedir. Elde edilen hidrojen enerjisi, verimli ve güvenli bir şekilde fiziksel veya kimyasal olarak uygun depolama teknikleri ile sıvı veya gaz formunda üretildiği yerde depolanabilir veya farklı bir yerde kullanılmak üzere taşınabilir. Hidrojen enerji ağının hızlı bir şekilde büyümesiyle birlikte, hidrojen ekonomisi zincirine etki eden hidrojenin depolanması konusu önemli bir sorun teşkil etmektedir [5]. Son yıllarda fiziksel ve kimyasal olarak çeşitli çözümler araştırılmış [6], [7]ve kimyasal hidrojen depolamanın ileride olumlu bir bakış açısıyla karşı karşıya olduğu görülmüştür [8]. Hidrojenin depolanması üzerine incelenen çözümler üzerinde katı veya sıvı haldeki malzemeler güvenli kullanım, yüksek hidrojen yoğunlukları ve hidrojen üretiminin hız kinetiği konularında dikkat çekici özellikler göstermiştir [9]. Hidrojen fiziksel olarak sıvı formda veya sıkıştırılmış gaz şeklinde; kimyasal olarak ise metal hidrürler gibi katı ortamlarda depolanabilir. Hidrojen uygulamalarında kimyasal depolama yöntemi, oldukça güvenli ve potansiyel olarak etkili bir yöntemdir. Formik asit, hidrojen için yüksek gravimetrik kapasiteye (ağırlıkça %4.4) sahip olması, nispeten toksik olmaması ve ortam koşullarında yanıcı olmayan bir sıvı olması, depolanması, taşınması ve işlenmesinin kolay olması nedeniyle en umut verici hidrojen depolama bileşiklerinden biri olarak ortaya çıkmaktadır.

Formik asit ısıtıldığında karbon monoksit ve su üretir. Karbonmonoksit bir yakıt katalizörü zehiri olarak hareket ettiği için yakıt hücresi performansları ve yaşam süreleri üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir [10]. Formik asidin ayrışma reaksiyonlarında yan ürün

vermeye yatkın olması formik asitten yüksek verimlilikle hidrojen üretilebilmesi için dehidrejenasyon katalizörleri kullanmayı zorunlu bir hale getirmektedir. Formik asit katalizör varlığında hidrojen ve karbon dioksite ayrışabilir. Formik asit, tek yan ürün olarak karbondioksitin salınması gibi çeşitli avantajları nedeniyle bir hidrojen depolama bileşiği olarak ilgi görmektedir [8].

Bu çalışmada, formik asitten eş-anlı hidrojen üretimi amacıyla grafen nano partikül destekli metal içerikli katalizörler hazırlanmıştır. Farklı katalizörlere ait hidrojen üretim profilleri oluşturulmuş ve en etkin katalizör içeriği belirlenmiştir. En yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı teknikler kullanılarak incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, sıvı fazda hidrojenin depolanması için toksik ve yanıcı olmayan, yüksek gravimetrik hidrojen içeriğine sahip (%4.4 ağ.), depolanması, taşınması ve işlenmesinin kolay olması nedeniyle en umut verici hidrojen depolama bileşiklerinden biri olan formik asitten eş-anlı hidrojen üretiminin katalitik olarak incelenmesidir. Bu amaçla farklı organik asit, metal ve karbon destekleri tasarım aşamasında kullanılarak farklı katalizörler hazırlanmıştır. En yüksek aktiviteye sahip olan katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, FT-IR, XPS, SEM/EDS, TEM, BET ve ICP-MS analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

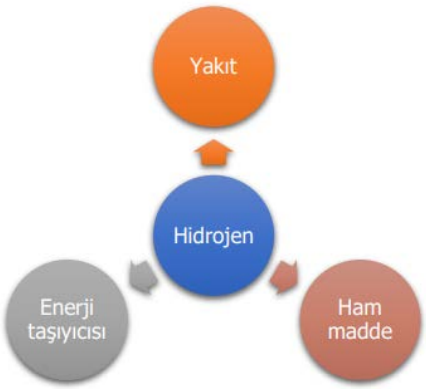
1.3 Hipotez

Formik asitten eş-anlı hidrojen üretiminin katalitik olarak incelendiği bu tez çalışmasında aşağıdaki sorulara cevap aranmıştır:

- Katalizör sentezinde kullanılan organik asit , katalizörün formik asitten hidrojen üretim aktivitesini etkiler mi?
- Formik asitten katalitik hidrojen üretimi için en yüksek aktiviteye sahip metal hangisidir?
- Formik asitten katalitik hidrojen üretim hızı, katalizör sentezinde kullanılan karbon destek malzemesinin çeşidine bağlı olarak değişmekte midir?

2
HİDROJEN VE HİDROJEN ENERJİSİ

Günlük yaşamda hidrojen kelimesi genellikle gaz halinde iki hidrojen atomundan oluşan hidrojen (H_2) molekülü için kullanılmaktadır. Hidrojen atomu, periyodik tablodaki ilk elementtir, kimyasal sembolü H'dir ve büyük patlamadan sonra oluşan ilk elementtir. Evrendeki en yaygın madde olmakla beraber, güneş gibi yıldızlar için en zengin enerji kaynağıdır [11]. Bir proton (pozitif yüklü çekirdek birimi) ve bir elektrondan (negatif yük) oluşur. Atom numarası 1 olup, standart atom ağırlığı 1.008'dir. Hidrojen Dünya'da doğal olarak mevcut değildir. Metalik olmayan elementlerin çoğuyla kovalent bileşikler oluşturduğundan, Dünya'daki hidrojenin çoğu su veya organik bileşikler gibi moleküler formlarda bulunur. Hidrojen, oksijenle birleştiğinde su (H_2O) meydana getirirken, karbonla birleştiğinde metan (CH_4), kömür ve petrol oluşturmaktadır. Ayrıca, gelişen her türlü maddenin (biyokütle gibi) içeriğinde bulunmaktadır. Normal veya standart koşullar altında, hidrojen renksiz ve kokusuz bir gazdır, toksik değildir ve çevreye zarar vermez. Hidrojenin Şekil 2.1 'de gösterildiği gibi üç temel işlevi bulunmaktadır [12]. Bunlar yakıt, enerji taşıyıcısı ve diğer kimyasallar ve alternatif yakıtlar (etanol, metanol, amonyak, dimetil eter vb.) için hammadde olarak kullanılmasıdır.



Şekil 2.1 Hidrojen kullanımının işlevleri [12]

En umut verici enerji taşıyıcılarından biri, yakıt hücresi çalışmasını mümkün kılan hidrojendir. Yakıt pilleri, hidrojen ile çalışan, basit, ucuz, yüksek verimli ve düşük veya sıfır emisyonlu enerji sağlayan sistemlerdir. Başka bir deyişle hidrojen, herhangi bir zararlı veya kirletici emisyon salmadan temiz ve verimli enerjiye dönüştürülebilen enerji

içerir. Hidrojenin kendisi birincil enerji kaynağı değildir; gelecekte elektrik gibi çeşitli kaynaklardan üretilebilecek bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülebilir. Hidrojen, temiz yanma kabiliyeti ve çok çeşitli yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir olması nedeniyle geleceğin en olası enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca Tablo 2.1'de verildiği gibi hidrojen, diğer yakıtlar arasında en yüksek özgül enerjiye sahiptir [13]. Bu özellikler hidrojeni kalıcı bir sürdürülebilir enerji taşıyıcısı yapmaktadır. Hidrojen, yenilenebilir ve fosil bazlı olmayan hammaddelerden üretildiği sürece sürdürülebilir olarak kabul edilir.

Tablo 2. 1 Bazı yakıtların özgül enerji değerleri [13]

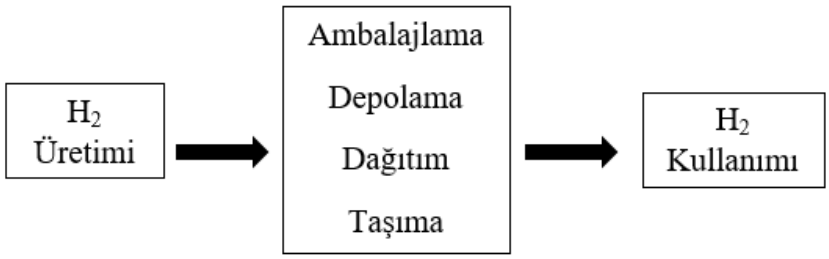
Yakıt	**Özgül enerji (kW/kg)**
Sıvı hidrojen	33.3
Hidrojen (200 bar basınçta)	33.3
Sıvı doğal gaz	13.9
Doğal gaz (200 bar basınçta)	13.9
Petrol	12.8
Dizel	12.6
Kömür	8.2
Metanol	5.5
Odun	4.2
Elektrik (Li-ion pil)	0.55

Hidrojen, (i) sıfır emisyon ile sudan üretilebilmesi; (ii) doğada bol miktarda bulunması; (iii) iyi bir enerji dönüşüm etkinliğine sahip olması; (iv) gerekli düzenlemelerle farklı şekillerde depolanabilmesi (gaz, sıvı veya metal hidrürler gibi); (v) minimum kayıp ile uzun mesafeler boyunca transfer edilebilmesi; (vi) diğer yakıtlardan daha fazla yöntemle ek enerji biçimlerine dönüştürülebilmesi; (vii) Tablo 2.2 'de verildiği gibi geleneksel fosil yakıtlardan daha yüksek alt ve üst ısıl değerlere sahip olması; ve (viii) yenilenebilir enerji ve sudan üretiliyorsa, üretimi, depolanması, taşınması ve nihai kullanımı ile çevreye zarar vermemesi gibi üstün özelliklere sahiptir.

Tablo 2.2 25 °C ve 1 atm şartlarında hidrojen ve diğer yaygın olarak kullanılan AID ve ÜID [12]

Yakıt	AID (kJ/g)	ÜID (kJ/g)
Hidrojen	119.9	141.9
Metan	50.0	55.5
Dizel	42.5	44.8
Benzin	44.5	47.5
Metanol	18.1	20.0

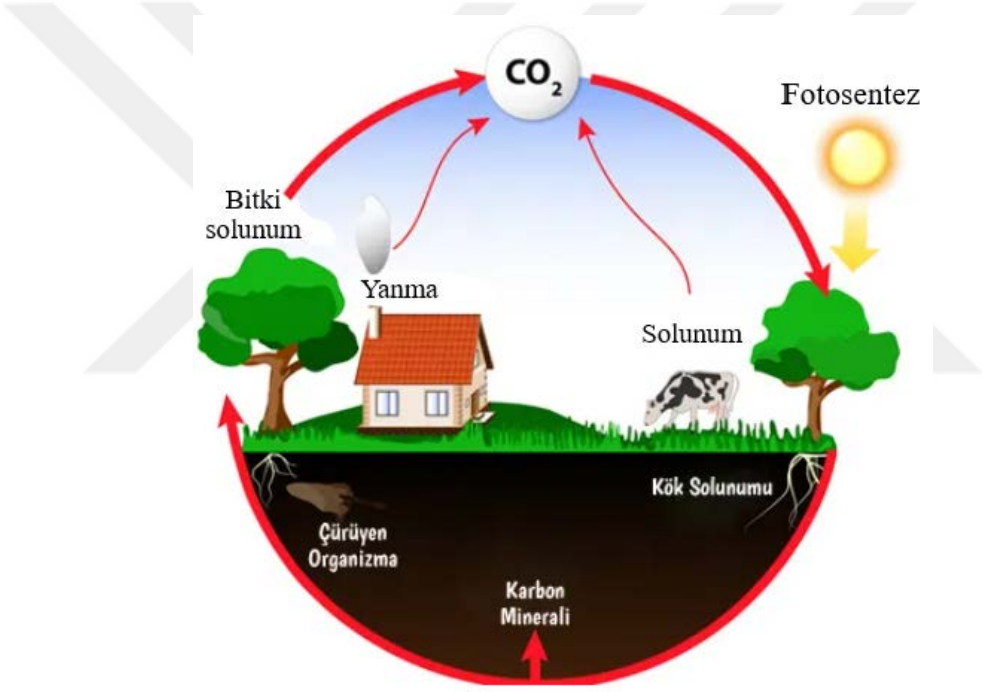
Gezegendeki en yaygın kimyasal element olan hidrojen, doğada saf haliyle mevcut değildir. Diğer bazı işlemler tarafından üretilen enerjiyi taşır. Hidrojen, hem su, rüzgar, dalga, güneş, biyokütle ve jeotermal enerji kaynakları gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilebilir hem de kömür, doğal gaz ve nükleer enerji kaynakları gibi yenilenemeyen kaynaklardan üretilebilir [5]. Enerji ve çevre için nihai çözüm olarak bir "Hidrojen Ekonomisi" öngörülmektedir. Şekil 2.2'de "Hidrojen Ekonomisi" kapsamında hidrojenin elde edilmesi ve kullanılmasının yanı sıra ambalajlama, depolama, dağıtım ve taşıma konularını da içerdiği gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Hidrojen ekonomisi konuları [13]

Karbon, dünyadaki yaşamın kimyasal omurgasıdır. Karbon bileşikleri Dünya'nın sıcaklığını düzenler, bizi besleyen gıdaları oluşturur ve küresel ekonomimizi besleyen enerjiyi sağlar. Dünyadaki karbonun çoğu kayalarda ve tortularda depolanır. Geri kalanı okyanusta, atmosferde ve canlı organizmalarda bulunur. Bunlar karbon döngüsünün geçtiği rezervuarlardır [15]. Karbondioksit (CO_2), yaşamın doğal bir sonucu ve bitkilerin büyüme döngüsünün hayati bir parçası olarak hayvanlar ve insanlar CO_2'yi dışarı verir, bitkiler bu gazı emer ve oksijen üretir. Bitkiler ve hayvanlar yaşayıp öldükçe karbon hava, kara ve denize nüfus eder, bu durum Şekil 2.3'te gösterilmiştir. [16]. İnsan faaliyetlerinin karbon döngüsü üzerinde etkisi büyüktür. Fosil yakıtları yakmak, arazi kullanımını değiştirmek ve beton yapmak için kireçtaşı kullanmak, önemli miktarda karbonu

atmosfere aktarır [15]. Sanayileşme ile fosil yakıtların üretimi ve tüketimi artmaktadır. Fosil yakıtların yanması yoluyla karbondioksit (CO_2) üretimi de artmaktadır [17]. ABD Çevre Koruma Ajansı'na göre atmosferdeki CO_2 miktarı 1750'den beri %40 artmıştır. Artan CO_2'den kaynaklanan en büyük tehdit sera etkisidir. Dünya'yı çevreleyen atmosferik balonda CO_2'nin çok fazla olması, güneşten gelen ısıyı hapsederek Dünya'daki sıcaklıkları yükseltmektedir. Bu durum küresel karbon döngüsünü etkileyerek iklimleri, arazi kullanımını ve yaşam alanlarını değiştirmekle tehdit etmektedir [16]. Ancak ne gelişmiş ne de gelişmekte olan dünya fosil yakıtlardan elde edilen teknolojik faydalardan vazgeçmeye istekli değildir. Bu nedenle fosil yakıtları çevreye zarar vermeyen bir alternatifle değiştirmek için teknik bir çözüm gereklidir. Bu çözüm alternatiflerinden birisi hidrojendir [18].



Şekil 2.3 Karbon döngüsü [19]

Geleceğimizin sürdürülebilir enerji vizyonu doğrultusunda hidrojenin (i) petrol ithalatının düşmesi yoluyla enerji güvenliği, (ii) yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı arttırılarak sürdürülebilirlik, (iii) kullanım sırasında sıfıra yakın karbon, sera gazı ve oksit emisyonlarla kirliliğin azaltılması ve kentsel hava kalitesinin iyileştirilmesi ve (iv) gelecekteki küresel ekonomi refahı gibi faydalar getireceği düşünülmektedir. Bu nedenlerle hidrojen, dünya çapında enerji güvenliğini ve çevre güvenliğini felce

uğratmakla tehdit eden mevcut enerji sorununa ve küresel ısınmaya çözüm olarak öne sürülmüştür [5].

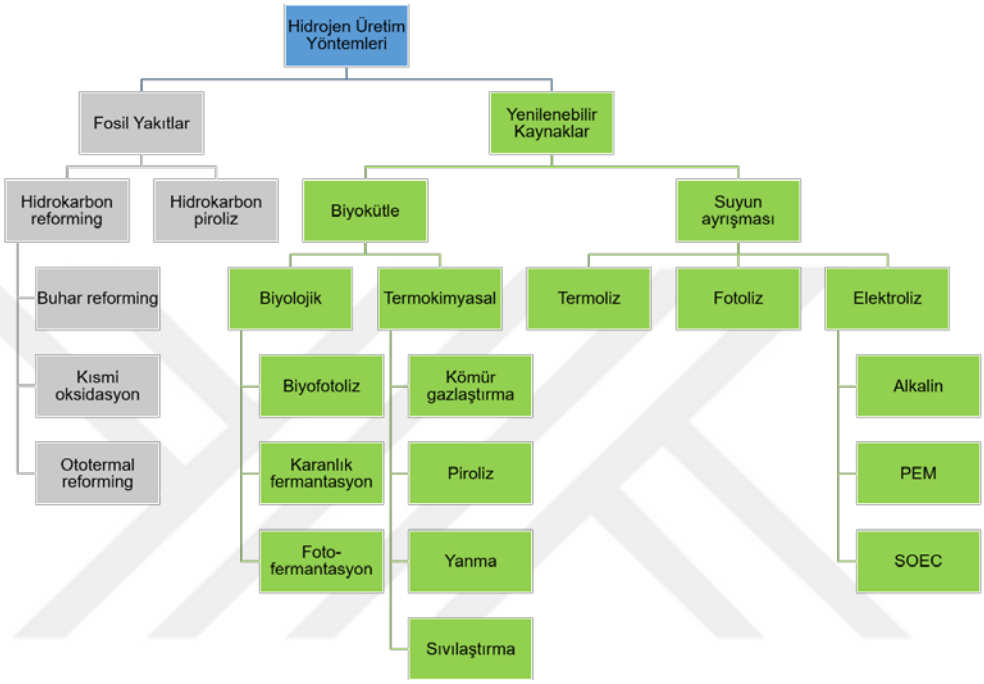
Sürdürülebilir kalkınma, ekonomik, sosyal, politik ve çevresel kalkınma için çağdaş talebi yansıtan modern toplumun stratejik hedefidir. Dünyanın bu harekete katılması ve sürdürülebilirlik kriterleri vizyonuna dayalı ekonomik kalkınmada gelecek stratejisini teşvik etmesi önemlidir [20]. Hidrojen, küresel enerji sistemini sürdürülebilir bir yörüngeye taşımada önemli bir faktör olma konusunda olağanüstü bir potansiyele sahiptir. Yerel, bölgesel ve küresel çevresel etkilerin azaltılmasına katkıda bulunurken yüksek kaliteli, yüksek verimli enerji hizmetleri sunabilir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hidrojen enerjisi ile sürdürülebilir kalkınma hedefleri 7 için çözüm olabileceği öngörülmektedir. Sürdürülebilir kalkınma için küresel amaçlar Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Hedef 7; herkes için erişilebilir, güvenilir, sürdürülebilir ve modern enerji sağlamayı amaç edinmektedir.

Şekil 2.4 Sürdürülebilir kalkınma için küresel amaçlar [21]

2.1 Hidrojen Üretim Yöntemleri

2020 yılında yıllık küresel hidrojen üretimi yaklaşık 90 milyon ton olmuştur. H_2 üretmenin en yaygın yolları fosil yakıtlar, biyokütle, su elektrolizidir. Üretilen 90 milyon tonun yaklaşık %79'u fosil bazlı yakıtlardan elde edilmektedir [22]. Günümüzde hidrojen

üretimi büyük ölçüde fosil yakıtların kullanımına bağlıdır ve bu da hidrojen endüstrisini büyük bir CO_2 emisyonu kaynağı haline getirmektedir ve bu durum küresel sıcaklık artışına neden olmaktadır. Fosil yakıtlar haricinde yenilenebilir kaynaklara yönelerek bu sorunun üstesinden gelinmelidir. Fosil yakıtlar ve sudan hidrojen üretimi ticari olarak kullanılan yöntemler olmakta birlikte Şekil 2.5 farklı hidrojen üretim yöntemlerini de göstermektedir [23],



Şekil 2.5 Hidrojen üretim yöntemleri [23]

Hidrojen üretiminde kullanılan doğal gaz, kömür, petrol gibi fosil yakıtlar küresel enerji talebinin %79'unu karşılamaktadır [22]. Hidrojen üretimi doğalgazdan %48, petrolden %30 ve kömürden %18 oranlarında sağlanmaktadır [24]. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, hidrokarbon dönüşüm ve piroliz gibi yöntemleri içermektedir. Bu yöntemler yaygın olarak kullanılan ve ticarileştirilen yöntemlerdir.

Fosil yakıtlardan hidrojen üretim yöntemleri arasında yer alan hidrokarbon pirolizi (HP) yönteminde hidrojenin kaynağı sadece hidrokarbonlardır. 50-200 °C arasında kaynama noktasına sahip hafif hidrokarbonlar karbon ve hidrojene dönüştürülür.

Fosil yakıtlardan hidrojen üretim yöntemleri arasında yer alan diğer yöntem ise hidrokarbon dönüşümdür ve bu yöntemde hidrojen hidrokarbonlardan ve buhardan, daha doğrusu sudan gelir. Bu başlık altında buhar dönüşüm yöntemi (SRM), kısmi oksidasyon yöntemi (POM) ve ototermal dönüşüm yöntemi (ATR) olmak üzere üç yöntem

bulunmaktadır. SRM endotermik reaksiyondur, PO ekzotermiktir ve ATR hem endotermik hem de ekzotermik reaksiyonların birleşimidir.

SRM, sentez gazı ($CO+H_2$) üretiminde yaklaşık 900 °C'de yüksek sıcaklıklar gerektirir [24]. Dönüşüm reaksiyonu endotermiktir ve yakıt olarak genellikle doğal gaz kullanılır. Reaksiyon sonucunda oluşan karbonmonoksit ve hidrojenden oluşan gaza sentez gazı denir. Reformasyon yoluyla hidrojen üretiminin verimliliği yaklaşık %90'dır [13].

Kısmi oksidasyon yönteminde (POM) katalitik ve katalitik olmayan olmak üzere iki tür mekanizma vardır. Kısmi oksidasyon yönteminin birincil amacı hidrokarbonlar ve oksijenin hidrojen ve karbon oksitlere dönüştürülmesidir ve çalışma sıcaklıkları 1150 °C' nin üzerindedir ancak katalizörler kullanılarak önemli ölçüde azaltılabilmektedir [25].

Ototermal dönüşüm (ATR), ekzotermik kısmi oksidasyon ve endotermik buhar dönüşümü işlemlerinin bir kombinasyonudur. Toplam reaksiyon ekzotermiktir. Isı, ekzotermik kısmi oksidasyon ile sağlanır ve buhar dönüşümü ile hidrojen üretiminin artması sağlanır.

Mevcut dünya çapındaki enerji tüketimi hızla artmakta ve bu da fosil yakıt rezervlerinde bir azalmaya yol açmaktadır. Hidrojen üretiminin baskın kaynakları fosil yakıtlar olmasına rağmen, hızla tükenmekte ve CO_x ve NO_x gibi büyük miktarlarda sera gazı salarak çevre üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Enerji kıtlığının, küresel ısınmanın ve çevre kirliliğinin üstesinden gelmek için alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi kaynaklara göre iki başlık altında toplanabilir. Bunlar biyokütle ve sudur.

Suyun ayrışması, sudan çeşitli işlemlerle hidrojen üretimine dayanır. Kaynak, yeryüzünde en bol bulunan ve geri dönüştürülebilen sonsuz hammaddelerden biri olan sudur. Suyun ayrışması için başvurulan yöntemler elektroliz, fotoliz ve termolizdir.

Elektroliz, iki farklı elektrotta meydana gelen iki elektrokimyasal reaksiyonda suyun hidrojen ve oksijene ayrıldığı bir işlemdir. Suyun elektrolizi esnasında hiçbir karbon emisyonu oluşmadığından hidrojen üretmek için en temiz yöntem olarak kabul edilir [26]. Reaksiyon endotermiktir ve enerji gereksinimi elektrikle sağlanır. Elektrik rüzgar, güneş enerjisi vb. gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilirse, elektroliz hidrojen üretimi için yeşil bir üretimdir.

Termoliz, 2000 K'nin üzerindeki suyun tek adımda doğrudan termal bozunması işlemidir. Bu işlemin yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin gerekliliği ve karışımdan hidrojenin ayrılması gibi dezavantajları vardır [25].

Fotoliz, ışığın suyu doğrudan hidrojen ve oksijene bölmek için kullanıldığı işlemdir [27].

Biyokütle, gelecekteki H_2 ekonomisini destekleyebilecek, bol miktarda yenilenebilir bir kaynaktır. Genel olarak biyokütle, tarımsal kalıntıları, orman kaynaklarını, çok yıllık otları, odunsu enerji ürünlerini, atıkları (belediye katı atıkları, kentsel odun atıkları ve gıda atıkları) ve algleri içerir [28]. Biyokütle proses yöntemleri termokimyasal ve biyolojik proses olarak iki başlık altında toplanabilir.

Biyokütlelerin işlenmesi için termokimyasal yollar 4 farklı yöntemden oluşmaktadır. Biyokütle pirolizi ve biyokütle gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanmaya göre tercih edilen yöntemlerdir. Biyokütleler, termokimyasal işlemlerle hidrojen ve hidrojence zengin yakıtlara dönüştürülür.

Biyokütlenin yakılması ile enerji üretimi, bilinen en eski termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Bu yöntemde fosil yakıtlar (genellikle kömür) biyokütle atıkları ile birlikte yakılırlar. Biyokütle yakıtları fosil yakıtlara göre daha düşük kükürt ve azot içerirler ve CO_2 emisyon seviyesi de daha düşüktür.

Gazlaştırma ile biyokütle 800–900 ºC sıcaklıkta kısmi oksidasyon ile yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma işlemi sonucunda temel olarak CO ve H_2, yan ürün olarak CO_2 , metan içerikli ağır hidrokarbonlar ve su buharı elde edilmektedir. Gazlaştırma reaksiyonlarında hava, oksijen ve buhar gazlaştırıcı olarak kullanılmaktadır [29].

Piroliz biyokütlenin havasız ortamda, yüksek sıcaklıkta (773 K) hızla ısıtılarak ayrıştırılması ve buharlaştırılması işlemidir. Piroliz ürünleri katran, karbonca zengin çar ve düşük molekül ağırlıklı gazlardır. Gaz ürün hidrokarbonlar, hidrojen, CO, CO_2 ve H_2O içerir [29].

Sıvılaştırmanın prensibi; biyokütlenin uzun molekül yapısının katalizör varlığında bozularak kısa molekül yapısına dönüştürülürmesi ve sıvı yakıt elde edilmesidir. Sıvılaştırma işlemi 798–873 K sıcaklıklarında gerçekleşmektedir. Biyokütlenin sıvılaştırılmasıyla enerji içeriği yüksek, az yer kaplayan, kolayca depolanabilen,

pompalanabilen, başka kimyasal ve yakıtların üretilmesi için kullanılan yağlar üretilebilmektedir [29].

Biyokütleden biyolojik olarak hidrojen üretimi biyofotoliz, karanlık fermantasyon ve foto fermantasyon olarak 3 farklı yöntemden oluşmaktadır.

(2.1)'de verilen biyofotoliz, bitki ve alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde edilme işlemidir. Üretilen hidrojen iyonları hidrojenaz enzimi tarafından hidrojen gazına çevrilir [29].

$$2H_2O + \text{güneş enerjisi} \rightarrow 2H_2 + O_2 \quad (2.1)$$

(2.2)'de verilen foto fermentasyon, nitrojenaz enzimine sahip olan fotofermentatif bakteriler tarafından güneş enerjisi yardımıyla biyokütlenin hidrojen ve karbondioksite dönüşmesi işlemidir.

$$CH_3COOH + 2H_2O + \text{ışık} \rightarrow 4H_2 + 2CO_2 \quad (2.2)$$

(2.3)'de verilen karanlık fermentasyon, karanlık koşullarda anaerobic bakteriler (Enterobacter, Bacillus, Clostridium) tarafından biyokütlenin parçalanması ile hidrojen üretim işlemidir [29].

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 \quad (2.3)$$

2.2 Hidrojen Depolama Metodları

Halihazırda kullanılan hidrojen depolama malzemeleri iki gruba ayrılmaktadır; fiziksel ve kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir.

Hidrojen moleküllerinin basınç ve sıcaklıktan yararlanılarak hem gaz hem de sıvı halde depolandığı mekanik depolama iki tipe ayrılır. Sıkıştırılmış hidrojen depolama yöntemi, hidrojen gazının basınca dayanıklı silindir tankları içerisinde yüksek basınç altında tutulduğu bir yöntemdir. Hidrojen gazı fiziksel olarak yüksek basınçlarda depolanabilir. Bu nedenle basınca dayanıklı tanklara ihtiyaç duyarlar [30].

Hidrojenin kaynama noktası 20 K olup, bunun altında hidrojen sıvı haldedir. Yani hidrojen molekülü, buhar ve sıvı formlar arasında bir dengenin olduğu kritik sıcaklığının (33 K) altına soğutulduğunda sıvı forma dönüşür. Bu şekilde sıvı hidrojen, kriyojenik

tanklarda depolanabilir. Kriyojenik tanklarda sıvı hidrojen depolama oranı yüksektir[31]. Kriyojenik tanklarda depolamada yöntemi için en önemli şey tanklar ve çevreleri arasındaki ısı alışverişini önlemektir. Başka bir deyişle, kriyojenik tanklar, hidrojenin düşük kritik sıcaklığı nedeniyle çevrelerinden izole edilmelidir [30], [32]. Hidrojenin sıvılaştırılması ile hidrojen depolama konusunda tankın yüksek fiyatı, proses için büyük miktarda enerji ihtiyacı ve tersinir hidrojen salınımının zorluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır.

Hidrojen atomlarını veya moleküler hidrojeni kimyasal veya fiziksel olarak tutabilen veya istenilen koşullarda hidrojen molekülü üretebilen karbon, bor-nitrür, silikon bazlı nanomalzemeler gibi malzemeler vardır. Kimyasal hidrojen depolama, kimyasal işlem sırasında hidrojen molekülü veren bir yöntemdir. Amonyak (ve türevleri), metal olmayan hidrürler (karbonhidrat, formik asit) ve metal hidrürler gibi hidrojen atomları üreten çeşitli kimyasal hidrojen depolama malzemeleri vardır.

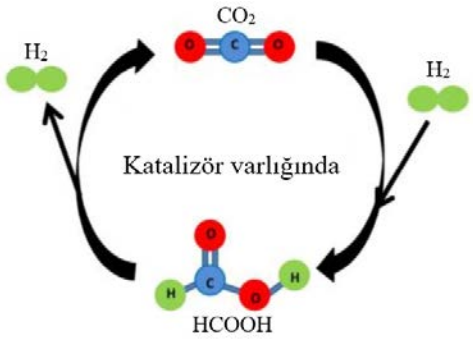
Amonyak (NH_3), nitrojen (N_2) ve H_2 moleküllerinden üretilen kimyasal bir bileşiktir. Amonyak, kötü kokulu, renksiz bir gazdır ve gıda, ilaç ve temizlik ürünleri gibi endüstrilerde birçok alanda kullanılmakta ve bu nedenle dünyada yaygın olarak üretilmektedir [30]. Amonyağın üretimi (2.4) eşitliği ile sağlanabilmektedir. Ayrıca amonyak son derece tehlikeli bir maddedir.

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \tag{2.4}$$

Alternatif bir enerji kaynağı olarak amonyağın çeşitli avantajları arasında en çok üretilen kimyasal olduğu için NH_3'ün işlenmesi endüstri tarafından iyi bilinmektedir ve halihazırda bir altyapı mevcut olduğundan amonyak hidrojen depolaması için caziptir. Bir diğer avantajı da amonyağın mevcut yakıtlarla karıştırılabilmesi ve verimli bir şekilde yakılabilmesidir. H_2'nin amonyaktan salınma süreci için yüksek bir enerji harcanması gereklidir [30]. Diğer avantajları arasında hidrojen üretebilen basit bir ayrışma, yüksek hidrojen verimi ve düşük maliyet bulunmaktadır. Sıvı amonyak ve su karışımı maksimum hidrojen kapasitesine sahiptir. Amonyaktan hidrojen, son derece yüksek sıcaklıkta amonyağın ayrışması yardımıyla üretilir. Amonyak ve türevleri iyi bir hidrojen depolama kapasitesine sahip olmasına rağmen, hidrojenin güvenli taşınması halen araştırılmaktadır [31].

Diğer bir hidrojen depolama malzemesi, metanoik asit olarak bilinen, keskin kokulu ve oda sıcaklığında renksiz sıvı olan formik asittir (HCOOH, FA). FA üretim yöntemleri Bölüm 3' te anlatılmıştır.

Son zamanlarda araştırmacılar formik asidi hidrojen depolama malzemelerinden biri olarak görmektedir. Formik asidin ayrışması, hidrojen üretimi için iki ana prensibi içerir. Bu ilkelerden biri istenen bir reaksiyon olan ve (2.5)'de verilen CO_2' yi üretirken, diğeri ise istenmeyen bir reaksiyon olan ve (2.6)'da verilen CO' yu üretir.



Şekil 2.6 Formik asit döngüsü [31]

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (2.5)$$

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.5'de görüldüğü gibi, formik asit bir hidrojen depolama malzemesidir ve hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %4.4'tür. Formik asitten, H_2 ve CO_2 moleküllerini elde etmek için çeşitli katalizörler kullanılır. Oluşan CO_2, formik aside geri dönüştürmek için kullanılabilir ve bu sayede CO_2 emisyonunun azalmasına sağlanabilir. Formik asit döngüsü Şekil 2.6' da gösterilmektedir.

Metal hidrürler (MH_x), bir hidrojen atomuna bağlı metal atomu/atomları içeren bileşiklerdir. Hidrojen molekülü kimyasal olarak metal hidrürler tarafından kimyasal olarak emilir. Yaklaşık ağırlıkça %6 gibi yüksek hidrojen depolama kapasitelerine sahip oldukları için hidrojen ekonomisi için çok önemli bileşiklerdir. Metal hidrürler, metal ve hidrojen atomları arasında gözeneklere sahip oldukları için hidrojen moleküllerini emebilir [31]. Hidrojen, metal organik çerçeve, klatratlar, karbon, boron-nitrür, alüminyum nitrür, silikokarbon nanomalzemeler gibi diğer bazı malzemeler tarafından da adsorbe edilebilir [33].

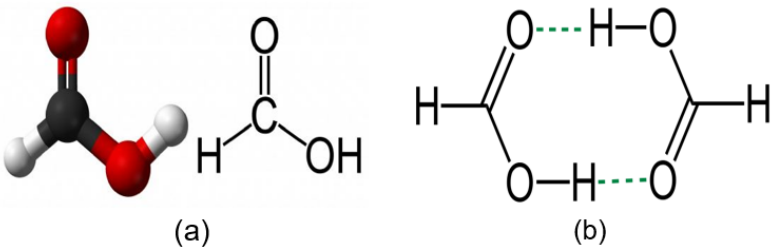
3
FORMİK ASİT

Formik asit (HCOOH, FA) diğer bir adıyla metanoik asit en basit karboksilik asittir. FA, bazı böceklerin özellikle karıncaların zehir veya savunma sistemlerinde doğal formda bulunur ve aynı zamanda petrol arıtma, biyokütle işleme ve çok sayıda endüstriyel organik sentezlerin önemli bir yan ürünüdür.

1488'den itibaren karınca yuvalarının üzerindeki buharın asit olduğu bilinmesine rağmen bunun nedeni 17. yüzyıla kadar bilinmemekteydi. 1671'de İngiliz doğa bilimci John Ray asidik buharın kaynağını ararken sıvı üretmek için çok sayıda ölü karınca toplayarak damıtmıştır. Bu sayede asit olduğu kanıtlanmıştır ve bu asite ilgili karıncaların adı olan Formica adını vermiştir. Formik asitin hidrosiyanik asitten ilk sentezi 1855 yılında Fransız kimyacı Joseph Gay-Lussac tarafından yapılmıştır. 1856 yılında modern üretim şekli olarak karbon monoksit kullanılarak formatların hazırlanması ise Fransız kimyacı olan Marcellin Berthelot tarafından icat edilmiştir [34], [35].

3.1 Özellikleri

FA, su ve birçok polar çözücü ile tamamen karışabilen, ancak hidrokarbonlarla sadece kısmen karışabilen, keskin kokulu, renksiz, dumanlı, çok aşındırıcı bir sıvıdır. Temel fiziksel özellikleri ve yapısı Şekil 3.1 (a) ve Tablo 3.1'de verilmiştir. FA, sıvı fazda tekli molekül şeklinde bulunmasına rağmen buhar faza geçtiğinde hidrojen bağları oluşturması sebebiyle Şekil 3.1 (b)'de gösterilen dimer hale gelmektedir.



Şekil 3.1 FA'nın molekül ve dimer yapısı [36]

FA, örneğin esterleşme ve amidasyon gibi alifatik karboksilik asitlerin tipik kimyasal özelliklerinin çoğunu sergiler, ancak homolog bir serinin ilk üyesi için yaygın olduğu

gibi, formik asit ile daha yüksek homologları arasındaki özelliklerde belirgin farklılıklar vardır.

Tablo 3.1 FA fiziksel özellikleri [37]

Genel	
Sistematik Adı	Metanoik Asit
Diğer Adları	Formik Asit Hidrojen Karboksilik Asit
Molekül Formülü	CH_2O_2 HCOOH
Molekül Ağırlığı	46.0254 g/mol
Görünüm	Renksiz, dumanlı sıvı
CAS No	[64-18-6]
Özellikler	
Yoğunluk ve Faz	1,22 g/cm^3 , sıvı
Suda Çözünürlük	Karışabilir
Erime Noktası	8.4°C (281.5 K)
Kaynama Noktası	100.8°C (373.9 K)
Asidite (pK_a)	3.75
Viskozite	1.57 cP (26 °C de)
Yapı	
Moleküler şekli	Düzlemsel
Dipol Momenti	1.41 D (gaz)
Tehlikeler	
Ana tehlike	Korozif
NFPA 704	
Parlama Noktası	69 °C

Hidrojenin bir alkil grubuna kıyasla daha küçük endüktif etkisi, örneğin formik asidin (pKa = 3.74) asetik asitten (pKa = 4.77) çok daha güçlü bir asit olmasına ve aslında basit, sübstitüe edilmemiş karboksilik asitlerin en güçlüsüne yol açar. Formil hidrojen ayrıca

bazı aldehidik karakter veren olarak da görülebilir ve örneğin formik asit, metalik gümüş üretmek için sulu gümüş nitratı azaltır. Formik asit, birincil, ikincil ve üçüncül alkollerle esterler oluşturur. Formik asidin yüksek asitliği, basit esterleştirmelerde gereksiz olan olağan mineral asit katalizörlerinin kullanılmasını sağlar. Formik asit, formilamino bileşikleri oluşturmak için çoğu amin ile reaksiyona girer. Bazı diaminlerle, sentetik kullanıma sahip bir reaksiyon olan imidazol oluşumu meydana gelir. Formik asit ya dehidrasyon, $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ (ΔG^0 = -30.1 kJ/mol; ΔH^0 = 10.5 kJ/mol) ya da dehidrojenasyon, $HCOOH \rightarrow H_2O + CO_2$ (ΔG^0 = -58.6 kJ/mol; ΔH^0 = -31.0 kJ/mol) ile ayrışabilir. Bu reaksiyonların kinetiği kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Gaz fazında metalik katalizörler dehidrojenasyonu desteklerken, oksit katalizörleri dehidrasyonu destekler. Dehidrasyon, sıvı fazdaki baskın ayrışma modudur ve güçlü asitler tarafından katalize edilir [34].

Formil katyonunun, HCO^+ 'nın, Koch reaksiyonunun modifikasyonunda, formik asidin karboksilik asitler vermek üzere olefinlerle reaksiyona girdiği bir ara madde olması da muhtemeldir:

Formik asidin anhidridi izole edilmemiştir, ancak karışık anhidrürler, asetik asit ile ikinci formilasyon ajanları olarak faydalı olduğu bilinmektedir. Bilinen tek formil halojenür -29 $^{\circ}$C kaynama noktasına sahip olan florürdür [34].

Günümüzde uygulanan formik asit işlemleri esas olarak metil format hidrolizi ve serbest formik asidin formatlardan hazırlanması olarak iki ana yola dayanmaktadır. Metil format temelli üretim yöntemi tüm üretimin yaklaşık %90'ıdır [35].

Metil formatın hidrolizi yoluyla formik asit sentezi iki aşamalı bir işleme dayanır. İlk aşama sodyum veya potasyum metoksit ($NaOCH_3$ veya $KOCH_3$) gibi bir bazik katalizör varlığında metanolün karbonilasyonunu, ikinci aşama üretilen metil formatın hidrolizini içerir. Bu işlemden elde edilen metanol ilk aşamaya geri döndürülür.

Metanolün Karbonilasyonu: Birinci aşama, (3.1) eşitliğinde verilen metanolün sıvı fazda karbon monoksit ile bazik bir katalizör varlığında karbonilasyonunu içerir. Reaksiyon şartları 40 atm (4MPa) basınç, 80 °C sıcaklıktır. Katalizör olarak genel olarak sodyum veya potasyum metoksit kullanılmaktadır [35].

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3 \qquad (3.1)$$

Metil Formatın Hidrolizi: İkinci aşamada elde edilen metil format (3.2)'de verildiği gibi hidrolize edilmektedir. Metil formatın verimli hidrolizi, büyük miktarda su gerektirir. Bu şekilde seyreltik bir sulu formik asit çözeltisi elde edilir ve formik asitten mümkün olduğunca az enerji harcanarak fazla suyun uzaklaştırılması gerekmektedir [35].

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightarrow CH_3OH + HCOOH \quad (3.2)$$

Metil formattan formik asit elde edilmesinin diğer bir yolu ise (3.3)'de verilen formamide hidrolizidir. İlk olarak metanol karbonilasyon ile metil format elde edilmektedir.

$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3 \quad (3.3)$$

İkinci olarak metil format amonyak ile formamid oluşturmak üzere (3.4) reaksiyonu ve daha sonra formamidin sülfürik asit varlığında (3.5) yardımıyla hidroliz gerçekleştirilerek formik asit üretilmektedir. Yan ürün olarak amonyum sülfat oluşmaktadır.

$$HCOOCH_3 + NH_3 \rightarrow HCONH_2 + CH_3OH \quad (3.4)$$

$$HCONH_2 + \frac{1}{2}H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HCOOH + \frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4 \quad (3.5)$$

Bu yöntem yan ürün amonyum sülfatın bertaraf edilmesi gerektiği için tercih edilmemektedir. Bu nedenle bazı üreticiler, son zamanlarda, formik asidi suyun oldukça aşırısını kullanarak hidroliz yöntemiyle oluşturup ortamdan ayırmak suretiyle üretmektedirler. Bu ayırma yöntemlerinden biri formik asidin organik bir bazla sudan ekstraksiyonudur (sıvı ekstraksiyonu) [35].

Sodyum formatın veya kalsiyum formatın sülfürik ve nitrik asitler gibi güçlü mineral asitlerle (3.6) ve (3.7)'de verilen reaksiyonu, ticari olarak formik asit üretmek için bilinen en eski işlemdir. Format tuzlarının formik asit eldesi teknik olarak basittir, ancak sodyum ve kalsiyum sülfat gibi yan ürünlerin üretilmesi bu yöntemin dezavantajıdır.

$$CO + NaOH + H_2O \rightarrow HCOONa \quad (3.6)$$

$$2HCOONa + H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH + Na_2SO_4 \quad (3.7)$$

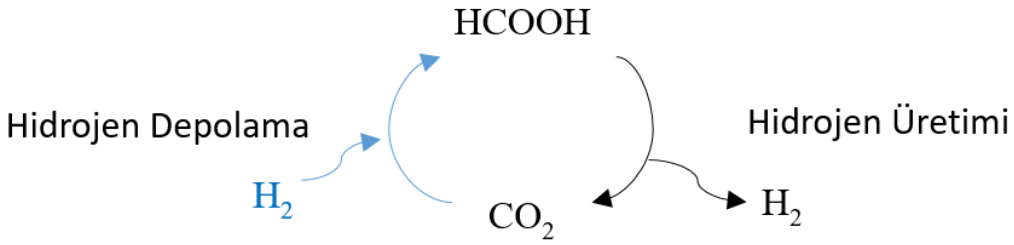
Formik asit üretmenin teorik olarak mümkün olan en basit yöntemi, (3.8)'de verilen karbon monoksitin suyla reaksiyona sokulmasıdır.

$$H_2O + CO \rightarrow HCOOH \quad (3.8)$$

Karbondioksit kimyasında ilginç gelişmeler, formik asit sentezini sağlamıştır, ancak şu ana kadar endüstriyel olarak kullanılmamıştır. Bu yöntem (3.9)'de verilen karbondioksitin suyla reaksiyona sokulmasıdır.

$$H_2O + CO_2 \rightarrow HCOOH \quad (3.9)$$

Sürdürülebilir bir şekilde formik asit üretimi, uygun katalizörlerin varlığında CO_2 hidrojenasyonu ile gerçekleştirilebilir. Formik asitten hidrojen üretimi, aynı zamanda hidrojenin formik asitte depolanma verimliliğini sağlayan bir katalizör gerektirir. Her iki reaksiyon da, bir hidrojen pilinin şematik bir temsili olan ve Şekil 3.2'de gösterilen tersinebilir hidrojen depolaması için formik asit/karbon dioksit döngüsünün iki yarısıdır[38].



Şekil 3.2 Tersinir hidrojen depolaması/üretimi için formik asit/karbon dioksit döngüsü [38]

Formik asit, moleküler oksijen veya hava kullanarak ıslak biyokütlenin sulu katalitik kısmi oksidasyonu ile de elde edilebilir. Glikoz gibi basit bir şeker için genel reaksiyon (3.10) aşağıdaki gibi özetlenebilir.

$$C_6H_{12}O_6 + wO_2 \rightarrow xHCOOH + yCO_2 + zH_2O \quad (3.10)$$

3.2 Kullanım Alanları

Asitliği, aldehidik yapısı ve indirgeyici özellikleri nedeniyle formik asit çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Mineral asitlerin aksine, formik asit kalıntı bırakmadan buharlaşır. Formik asit temel olarak, hayvan yemlerinde koruyucu ve anti-bakteriyel madde olarak kullanılmaktadır. Silolarda bulunan hayvan yemlerinin ya da samanlarının üzerine püskürtüldüğünde çürüme sürecini yavaşlatır ve besin değeri kaybını azaltır.

En büyük kullanım alanlarından biri balık endüstrisinde parçalanmış veya kıyılmış balık veya balık işleme atıklarına formik asit eklenerek balık silajı elde etmek için kullanılır. Elde edilen balık silajı direkt olarak hayvan besini ya da yağların ayrılması için ve protein konsantrasyonlarının evaporasyonu için işlenebilir [39].

Formik asidin dünyadaki en büyük kullanıcılarından biri deri işleme yöntemi olan tabaklama endüstrisidir. Tabaklama, derinin fiziksel ve kimyasal işlemlere tabi tutulup endüstriyel bir ürün olarak kullanılacak hale getirilmesidir. Deri boyamada formik asit, boyanın derinin bir bölgesinden diğerine daha düzgün ve pürüzsüz boya dağılımı sağlayan boyama maddesi olarak kullanılır.

Tekstil endüstrisinde formik asit, yün, naylon ve diğer doğal ve sentetik liflerin asit ve krom boyalarla boyanmasında pH düzenleyici bir ajan olarak kullanılır. Ayrıca, alkali çözeltileri nötralize etmek ve çamaşır yıkama sırasında durulamayı kolaylaştırmak için formik asit kullanılır.

Organik asitler ve tuzlar yem endüstrisinde koruyucu olarak kullanımı 2006'dan günümüze Avrupa birliğinin antibiyotik büyüme destekleyicilerini yasaklaması sebebiyle yemlerde organik asit kullanımı artmıştır [35]. Formik asit, güçlü bir asitlendirme etkisine sahip olmakla birlikte, yem ve içme suyunu bakteriyel enfeksiyona karşı korumak için antimikrobiyal etkilere karşı kullanılmaktadır.

Formik asit, sentetik insülin (rekombinant insülinin saflaştırılması), kafein, aspartam ve B1 vitamini dahil olmak üzere çeşitli farmasötikler ve gıda kimyasalları için sentetik bir ara madde olarak kullanılır. Ayrıca çeşitli kimyasalların üretimi sırasında pH ayarlaması için de yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrobik bozunmayı önlemek için gıdalarda koruyucu olarak kullanılır ve böylece ürünün raf ömrünü uzatır. Ayrıca Formik asidin bazı format esterler suni tatlandırıcı ve koku verici olarak kullanılırlar [40].

Formik asit, sulu bir ortamda mikroskobik doğal kauçuk parçacıklarının (poliizopren) bir süspansiyonu olan lateksin pıhtılaşması için tercih edilen seçimdir. İşlem sonrasında yüksek kaliteli doğal kauçuk ürünler elde edilir [41].

Formik asit, kömürle çalışan enerji santralleri için baca gazı kükürt giderme işleminde kükürt giderme katalizörü olarak kullanılır. Kükürt giderme döngüsüne formik asit eklenmesi, kükürt ayırmanın etkinliğini arttırır [42].

Formik asit kireç çözücüler, pas sökücüler, çok amaçlı temizleyiciler ve yağ çözücüler ve çamaşır yıkama ürünleri gibi ticari temizlik ürünlerinde aktif bileşen olarak bir miktar kullanıma sahiptir [35], [43], [45].

3.3 Formik Asitte Enerji Depolama

Artan dünya nüfusuna paralel olarak artan enerji talebini karşılamak önemli sorunlardan biridir. Petrol, gaz ve kömür gibi fosil yakıtların yanı sıra nükleer santraller için radyoaktif maddeler sınırlı kaynaklardır ve güvenilir değildir. Bu durumun aksine güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, gelgit enerjisi ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları artan enerji taleplerini karşılamak için umut verici alternatiflerdir. Bununla birlikte, bu enerji formunun toplu olarak depolanması zordur, ayrıca güneş ışığı ve rüzgar sürekli olarak mevcut değildir. Bu kritik sorunun çözümü, elektriğin ikincil bir kimyasal enerji taşıyıcısına dönüştürülmesidir. Bu bakımdan, moleküler hidrojen (H_2) temiz bir alternatif enerji kaynağıdır.

Metal hidrürler, kompleks hidrürler, sorbent veya kimyasal hidrürler kullanılarak hidrojeni güvenli ve verimli bir şekilde depolamak ve ihtiyaç halinde salmak için çeşitli cazip alternatifler geliştirilmiştir. Bunlar arasında, kimyasal hidrürler büyük ilgi görmüştür, çünkü bu tür sistemler, özellikle sıvı faz hidrojeni, gerektiğinde normal koşullar altında kolayca taşınabilir, depolanabilir ve yeniden doldurulabilir ve hidrojeni serbest bırakabilir. Sıvı faz hidrojen depolama ortamları arasında amonyak boran (NH_3BH_3), borohidrürler ($NaBH_4$), hidrazin (N_2H_4), formik asit (FA, HCOOH) veya format (HCOO) bulunur [44].

FA hidrojen için yüksek gravimetrik kapasiteye (ağırlıkça %4.4) sahip olması, nispeten toksik olmaması ve ortam koşullarında yanıcı olmayan bir sıvı olması, depolanması, taşınması ve işlenmesinin kolay olması nedeniyle en umut verici hidrojen depolama bileşiklerinden biri olarak ortaya çıkmaktadır. FA, diğer birçok kimyasal hidrojen depolama sisteminden daha ilginç ve avantajlı özelliklere sahiptir. FA ısıtıldığında karbon monoksit ve su (dehidrasyon) üretir. Bununla birlikte, FA katalizöre maruz kaldığında, hidrojen ve karbon dioksite (dehidrojenasyon) ayrışabilir. FA, tek yan ürün olarak karbondioksitin (CO_2) salınması gibi çeşitli avantajları nedeniyle bir hidrojen depolama bileşiği olarak büyük ilgi görmüştür. Bu nedenle, hidrojen depolamanın, özellikle yakıt

hücrelerinde olduğu kadar yeşil ve temiz teknolojilerde de küresel enerji talebini karşılaması umut verici olarak kabul edilmektedir [8].

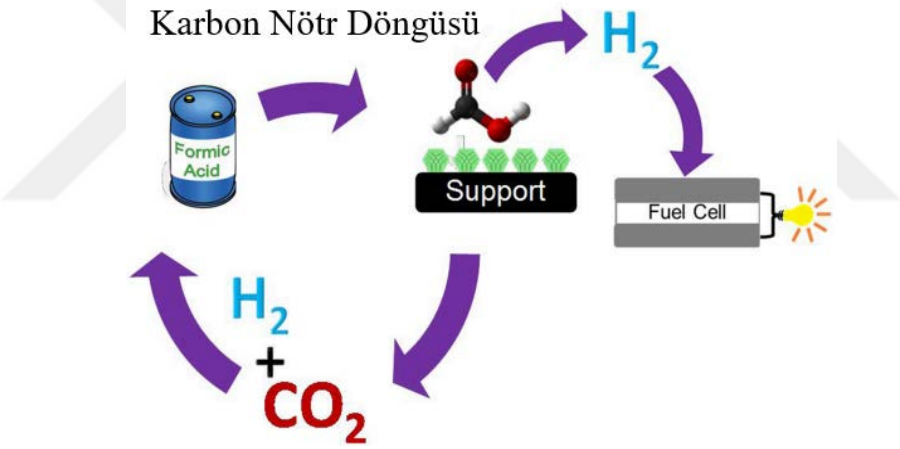
3.4 Formik Asitten Katalitik Hidrojen Üretimi

Gelecek için en önemli zorluklardan biri yeterli enerjiye ulaşabilmek olacaktır. Mevcut enerji kaynakları temel olarak çok sayıda soruna neden olan fosil yakıtlara dayanmaktadır. Fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğal gaz) küresel enerji arzının ana kaynağıdır ancak giderek azalmaktadır [2]. Artan enerji tüketimi ve tükenen fosil yakıt kaynakları ile mevcut enerji tedarik sistemi, sürekli artan enerji talebini karşılamayacaktır. Fosil yakıtların yoğun kullanımı sera gazlarında hızlı bir artışa neden olmaktadır. Artan sera etkisi küresel sıcaklıklarda artış, okyanusların asitlenmesi, kutuplardaki buzullarının erimesi, mahsul veriminin azalması, insan hastalıkları ve ölümleri gibi istenmeyen sonuçlara yol açmaktadır. Bu nedenle, Uluslararası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) tarafından, yıkıcı iklim değişikliğini önlemek için fosil yakıt kullanımının kademeli olarak azaltılması ve enerji kullanımının %80' inin 2050 yılına kadar yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi gerektiği belirtilmiştir [45]. Büyüyen ve gelişen dünya nüfusunun taleplerinin karşılanması için mevcut küresel enerji ortamında fosil yakıtların sürdürülebilir ve yenilenebilir tekniklerle değiştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Daha sürdürülebilir bir enerji ortamına geçiş, onlarca yıl sürecek bir projedir ve teknik sınırlamaların üstesinden gelmekten farklı ülkelerin karşıt siyasi çıkarlarına kadar uzanan çeşitli zorlukları vardır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve iyileştirilmesinin yanı sıra, en büyük teknik zorluklardan biri de yeni enerji depolama ve dağıtım sistemlerinin geliştirilmesidir [10].

Güneş, rüzgar, gelgit, hidroelektrik, biyokütle ve jeotermal kaynaklar dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklar temiz, atıksız, geri dönüştürülebilir ve muazzam bir gelişme potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, yenilenebilir enerjinin sürekli olmaması onun büyük ölçekli kullanımını engellemektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğası gereği enerjinin sürekli olamama durumunun üstesinden gelmek için hidrojen bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir [46]. Hidrojen ara enerji depolaması için umut verici bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Yeni enerji sistemlerinde ikincil yakıt ve enerji taşıyıcısı olarak önemli bir rol oynaması beklenmektedir [47]. Hidrojenin güvenli depolanması ve taşınması için sıvı organik hidrojen taşıyıcılar (LOHC'ler)

kullanılmaktadır. Formik asit, böyle bir LOHC'nin bir örneğidir [48]. Kimyasal hidrojen depolama, geleneksel fiziksel depolama yöntemlerine uygun bir alternatif olarak öne çıkmaktadır ve formik asit hidrojen enerjisi elde edilmesi hususunda büyük umut vaat etmektedir [45].

Formik asidin ağırlıkça %4.4, hacimsel olarak 53.4 $g.L^{-1}$ H_2' lik bir hidrojen içeriğine sahip olması, orta derecede aşındırıcı olması, düşük uçuculuğu ve toksisitesinin yanı sıra standart koşullar altında yanıcı olmaması onu H_2 depolama uygulamaları için çekici kılmaktadır [10], [47]. Ayrıca formik asidin oda sıcaklığında sıvı halde olup yoğunluğu 1.22 $g.cm^{-3}$ olduğundan kolay nakliye, yakıt ikmali ve elleçleme için uygundur [2]. Moleküler hidrojen, formik asit formunda geri dönüşümlü olarak depolanabilir. Uygun katalizörlerin varlığında formik asit seçici olarak hidrojen ve karbon dioksite ayrıştırılabilir [10]. Formik asitten elde edilen hidrojen daha sonra elektrik enerjisine dönüştürülebilir (Şekil 3.4) [48].

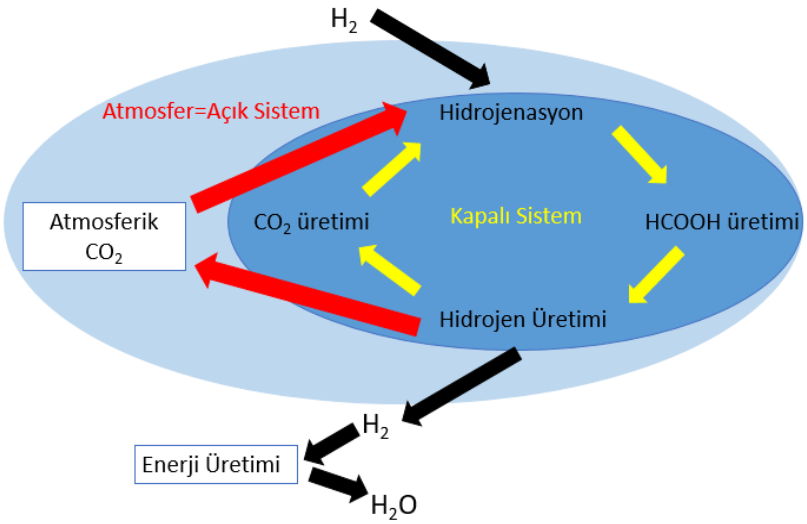


Şekil 3.3 Hidrojen taşıyıcı molekül olarak formik asit kullanan karbon nötr enerji depolaması [45]

Kullanım yerinde formik asidin basit katalitik ayrışması hidrojen verir ve tek yan ürün olarak gaz halinde karbon dioksit üretilir. Sadece hidrojen ve karbondioksit oluştuğu için yan ürünlerin birikmesi önlenir [2]. Karbondioksite formik asit dehidrojenasyonu ve bunun tersi işlemi, karbon dioksit hidrojenasyonu, uygun bir katalizör kullanılarak gerçekleştirilebilir ve bu da Şekil 3.3'te verilen bir "karbon nötr döngüsü" ile sonuçlanır [46].

Tersinir hidrojen depolaması, hidrojen ve karbon dioksit ile sonuçlanan FA'nın katalitik dehidrojenasyonu ile elde edilir. Bu, sistemin hidrojen ile boşaltma aşamasına karşılık gelir. Hidrojen depolama döngüsü daha sonra karşılık gelen ters reaksiyonla, karbon dioksitin FA'ye katalitik hidrojenasyonuyla kapatılır, bu da sistemi hidrojenle doldurmaya eşdeğerdir. Bu kavram Şekil 3.4'de sistematik olarak görselleştirilmiştir ve sıradan pillerle olan benzerliğinden dolayı genellikle hidrojen pili olarak anılır. Burada sistemin/pilin enerji ile doldurulması hidrojenasyon adımına karşılık gelir ve sistemin/bataryanın boşaltılması dehidrojenasyon adımına eşdeğerdir. Elektrik enerjisi yerine hidrojen sisteme yüklenir, sistemde depolanır ve isteğe bağlı olarak salınır [10].

Bu hidrojen depolama döngüsünün iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir. İlk seçenek kapalı bir sistemdir, Şekil 3.4'de gösterilen sarı çevrim hidrojen üretim aşamasının yan ürünü olarak oluşan CO_2' nin sistemde depolanması ve ardından tekrar hidrojenlenmesini ifade etmektedir. Alternatif olarak, Şekil 3.4'deki kırmızı oklarla gösterilen açık bir sistem de düşünülebilir. Bu durumda, CO_2 atmosfere salınabilir ve atmosferik CO_2, FA üretimi için başlangıç malzemesi olarak hizmet ettiği sürece, genel süreç CO_2-nötr olarak kabul edilebilir. Böyle bir sistemde, yayılan CO_2 miktarı başlangıçta bağlanan miktara eşit olduğundan, CO_2 dengesi nötrdür. FA'nın ayrışmasından elde edilen hidrojen daha sonra yakıt hücrelerinde veya yanmalı motorlarda enerji üretmek için kullanılabilir ve enerji depolama döngüsünün tek yan ürünü olarak suya (H_2O) yol açar [10].



Şekil 3.4 CO_2 hidrojenasyonuna ve FA dehidrojenasyonuna dayalı hidrojen depolama [10]

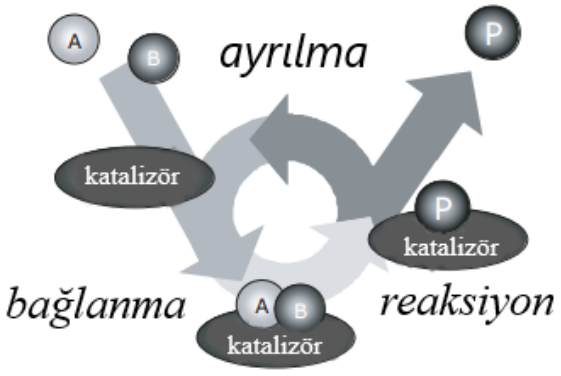
Formik asidin ayrışması, katalitik yüzeye, formik asit konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olan iki olası yolu izleyebilir: Dehidrojenasyon ya da dekarboksilasyon olarak adlandırılan $HCOOH \rightarrow H_2+CO_2$ reaksiyon hidrojen ve karbondioksit üretirken, dehidrasyon ya da dekarbonilasyon olarak adlandırılan $HCOOH \rightarrow H_2O+CO$ reaksiyon karbonmonoksit ve su üretir [43]. Formik asidin katalitik ayrışması kullanılan katalizörlerin tipine ve reaktan konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi çalışma koşullarına bağlı olarak dehidrojenasyon veya dehidrasyon yolları ile gerçekleştirilebilir [49] . Yakıt hücrelerine dayalı H_2 depolama uygulamaları için seçici dehidrojenasyon reaksiyonları esastır. CO_2/H_2'de az miktarda karbon monoksit (CO) bulunması, CO bir yakıt katalizörü zehiri olarak hareket ettiğin için yakıt hücresi performansları ve yaşam süreleri üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir. Bu nedenle pratik uygulamalar için CO seviyelerini ppm veya hatta ppb seviyelerine en aza indirmek esastır. Bu da, FA'den hidrojen üretimi için oldukça seçici katalizörler ve katalitik işlemler gerektirir [10].

Son zamanlarda, FA'nın seçici dehidrojenasyonu için homojen katalizörlerin geliştirilmesi konusunda kapsamlı çalışmalar yapılmıştır ve bu katalitik sistemlerden bazıları tarafından belirgin katalitik performanslar elde edilmiştir. Ancak homojen katalizörler, reaksiyon sistemlerinde katalizörlerin ayrılması, kontrol edilmesi ve geri dönüştürülmesinde zorluklara yol açmaktadır. Bu durum göz önünde bulundurarak, katalitik FA dehidrojenasyonu ile bağlantılı son çalışmalar, yüksek seçicilik, kolay ayrılma, geri dönüşüm, düşük çalışma sıcaklıklarında çalışabilme ve stabilite yetenekleri ile belirgin aktivite ortaya koyan heterojen katalizörlerin gelişmelerine odaklanılmıştır [49], [50].

Formik asit dehidrojenasyonunda yüksek performans elde etmek için Paladyum (Pd), Rutenyum (Ru), İridyum (İr), Demir (Fe), Bakır (Cu), Altın (Au), Platin (Pt) bazlı katalizörler kullanılmaktadır [51].

4
KATALİZÖR

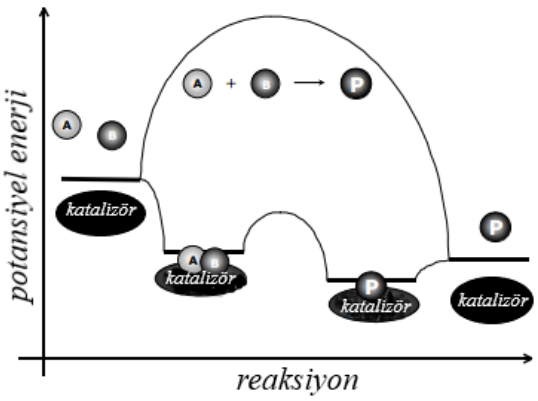
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tanımına göre, "katalizör, reaksiyondaki genel standart Gibbs enerji değişimini değiştirmeden aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyon hızını artıran bir maddedir". Katalizör, reaktif moleküllerle geçici bağlar oluşturarak kimyasal dönüşümleri hızlandırır. Böylece reaktanlar, ürün molekülleri üretmek için reaksiyona girebilir. Daha sonra üretilen moleküller katalizörle olan bağları koparır ve katalizör reaksiyondan tüketilmeden ve değiştirmeden çıkar. Bu kimyasal işleme "Kataliz" denir ve katalitik reaksiyon döngüsü Şekil 4.1'de gösterilmektedir. [52], [53]. Aslında katalitik reaksiyonu, katalizörün katıldığı ve çevrim sonunda orijinal formunda geri kazanıldığı çevrimsel bir olay olarak tanımlanabilir. Bir P ürünü elde etmek için iki A ve B molekülü arasındaki katalitik reaksiyon ele alınırsa Şekil 4.2'deki döngü A ve B moleküllerinin katalizöre bağlanmasıyla başlar, akabinde A ve B daha sonra bu kompleks içinde reaksiyona girerek yine katalizöre bağlı olan bir P ürününü verir. Son aşamada P katalizörden ayrılır, böylece reaksiyon döngüsünü orijinal durumunda bırakır [54].



Şekil 4.1 Katalitik reaksiyon döngüsü [54]

Kataliz terimi, Berzelius tarafından 150 yıldan uzun bir süre önce, "fermentler" adı verilen az miktarda belirli türle temas ettiğinde maddelerdeki değişiklikleri fark ettiğinde ortaya atılmıştır. Yıllar sonra 1895'te Ostwald, bugüne kadar kullandığımız tanımı ortaya koymuştur. Bu tanım; katalizör, kimyasal reaksiyon hızını, ürünlerde görünmeden

değiştiren bir maddedir. Günümüzde kullanılan tanım ise katalizör, kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını, kendisi kalıcı olarak dahil olmadan artıran bir maddedir [55].



Şekil 4.2 Kataliz reaksiyonun potansiyel enerji değişimi [54]

Kimyasal endüstriyel ürünlerin %90'ından fazlası katalizörlerin yardımıyla üretilir [56]. Modern endüstriyel ekonomide kataliz, kimya ve petrol endüstrilerinin temel taşını oluşturur [53]. Plastiklerin, reçinelerin, farmasötiklerin, pigmentlerin, gübrelerin, boyaların ve sentetik liflerin üretimi yalnızca katalitik işlemlerle mümkündür. Benzer şekilde, ham petrol işleme ve petrokimyadaki süreçlerin çoğu katalitik süreçleri içerir [52].

Kimya ve petrol endüstrilerinde üretilen çoğu ürün için reaksiyon hızını ve istenen ürünlere seçiciliği arttırmak için katalizörler kullanır. Katalizörler ayrıca çevresel uygulamalarda zararlı yan ürün kirleticilerini en aza indirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Oldukça seçici bir katalizör kullanıldığında neredeyse hiç istenmeyen yan ürün olmadan büyük hacimlerde istenen ürünler üretilir [57].

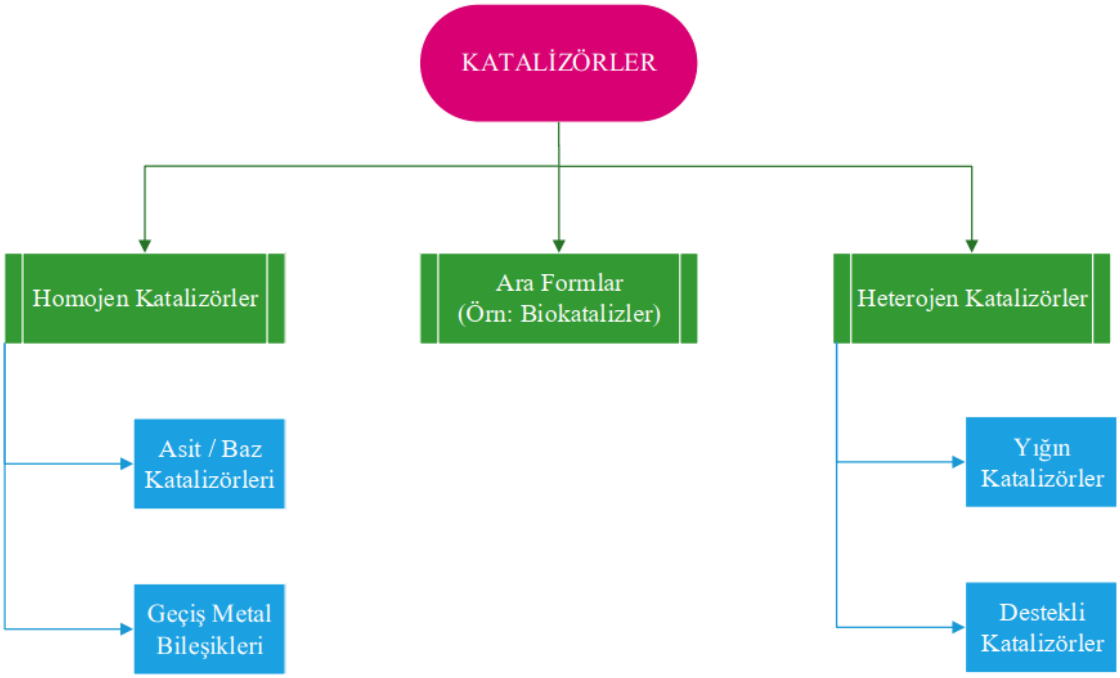
İşlem çıktıları büyüktür ve bu nedenle katalizör performansındaki küçük iyileştirmelerin bile önemli bir ekonomik getirisi olabilir. Bir katalizörün kullanışlılığı esas olarak aktivite, seçicilik ve yaşam süresi gibi bazı faktörlere bağlıdır [53]. Katalitik aktivitede belirli reaksiyon koşulları altında elde edilen reaktan dönüşümü veya ürün verimi, reaksiyon hızı gibi ölçüler bulunmaktadır. Katalitik aktiviteyi devir frekansı veya devir sayısı kavramını kullanarak tanımlamak mümkündür. Katalitik devir sayısı (TON), katalizörün molü başına ürün mol sayısıdır; bu sayı, belirli bir işlem için katalitik döngülerin sayısını, katalitik devir frekansı (TOF) ise, birim zaman başına katalitik devirdir; birim zamanda katalizörün molü başına ürün mol sayısını belirtir.

(4.1) eşitliğinde verilen A'nın Q tarafından katalize edilen ve ν hızıyla B'ye dönüşümünü düşünülürse, katalitik devir sayısı (4.2) kullanılarak ve devir frekansları (4.3) kullanılarak hesaplanabilir.

$$A \xrightarrow{Q} B \qquad \nu = \frac{d[B]}{dt} \tag{4.1}$$

$$TON = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{ürün mol sayısı}}{\text{katalizör mol sayısı}} \tag{4.2}$$

$$TOF = \frac{\nu}{[Q]} = \frac{\text{ürün mol sayısı}}{\text{katalizör mol sayısı x zaman}} \tag{4.3}$$



Şekil 4.3 Katalizörlerin sınıflandırılması [52]

İyi bir katalizör hem yüksek aktiviteye hem de uzun vadeli stabiliteye sahip olmalıdır. Ancak en önemli özelliği, reaktan ya da reaktanların belirli bir yol boyunca doğrudan dönüşüm kabiliyetini yansıtan seçiciliğidir. Katalizör ömrü, belirli bir minimum aktiviteye ulaşmak için geçen süre ile tanımlanabilir. Ekonomik olarak uygulanabilir olması için az miktarda katalizör çok sayıda döngü boyunca aktif olmalıdır. Bununla birlikte, bir katalizör, ana katalitik döngüye yan reaksiyonlarla veya başlangıç malzemelerinde küçük miktarlarda safsızlıkların mevcudiyeti ile yok edilebilir [53].

Genel olarak katalizörler, Şekil 4.3'te gösterildiği gibi katalitik malzemeye göre tepkenin fazına bağlı olarak homojen veya heterojen olarak sınıflandırılır ancak ara bir form da vardır.

Homojen bir katalizör, reaktanlarla ve ürünlerle aynı fazda (gaz ya da sıvı) bulunur. Metal kompleksleri, metal iyonları, organometalik kompleksler, organik moleküller ve enzimler dahil olmak üzere çok çeşitli homojen katalizörler bilinmektedir.

Heterojen bir katalitik süreç birden fazla faz içerir; genellikle katalizör bir katıdır ve reaktanlar ya sıvı ya da gaz fazlarındadır. Birçok reaksiyon homojen veya heterojen katalizörlerle desteklenebilse de, ikincisi genellikle daha az atık, daha az toksik reaktif ve katalizörün daha kolay elde edilmesine ve geri dönüştürülmesine izin verdiği bilinmektedir [56].

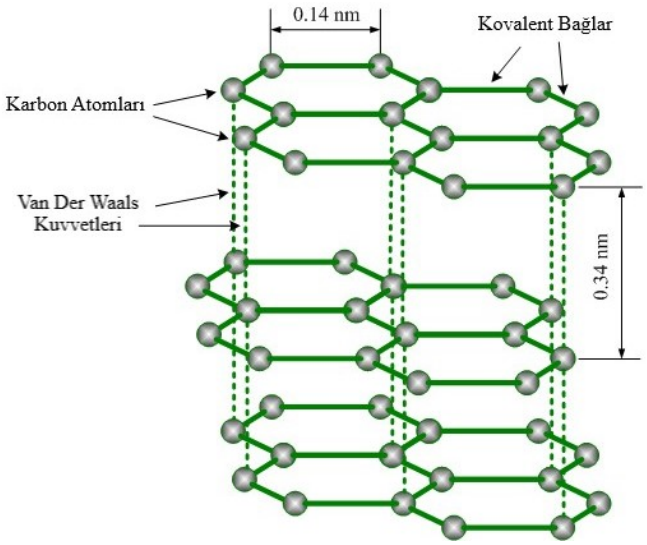
Destekli karalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluşturmaktadırlar. Destekli katalizörler katalitik olarak aktif materyaller içerirler ve bunların büyük bir bölümünü metaller oluşturmaktadır. Destekler yalnız başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert maddeler olup aktif fazın bir dağıtım etkenidir [58]. Aktif katalizör fazının alumina, silica, karbon gibi destek üzerine yayılmasının avantajı katalizörün gözenekli bir yapı üzerine yayılması ile daha geniş yüzey alanları elde etmektir. Karbon destekli katalizörler hazırlanırken grafit, aktive edilmiş karbon, karbon siyahı, karbon ile çevrilmiş alumina, grafit eklenmiş bileşenler, polimer türevli karbon, fullerene, nanotüpler vb. kullanılmaktadır [59].

Formik asitten katalitik hidrojen elde ederken katalizörün yüzey alanında artış sağlayacak ve yüksek oranda dağılmış metal nanoparçacıklar elde etme imkanı vermeyi sağlayacak karbon temelli destek malzemeleri kullanılmasına literatürde çokça rastlanmaktadır. Literatürde Pd/C [60], Pd/MSC30 [61], PdAu/C, PdAg/C [62], C-AuPd [63], C-AgPd [64], PdNiAg/C [65], AuAgPd/Grapene [66], Ag/N-rGO, PdAg/N-rGO [67] gibi C destekli katalizörler üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Tez kapsamında katalizör hazırlamada kullanılan destek malzemeleri aşağıda açıklanmaktadır.

4.1 Grafen

Altıgen petek örgü biçiminde birbirine bağlanan, grafitten ayrılmış karbon atomlarının tek katmanına grafen adı verilir. 2004 yılında grafen malzemeleri Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından grafitten Scotch Tape

yöntemiyle izole edilmiştir ve Geim ve Novoselov' un bilime katkıları ile 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü' ne layık görülmüşlerdir [68]. "Grafen" terimi, altıgen bir kafes içerisinde düzenlenmiş sp^2 hibritleşmesine sahip karbon atomlarının tek atom kalınlığında (~0,335 nm) iki boyutlu (2D) tek bir grafit tabakasını ifade eder [69], [70]. İki boyutlu kristalin yapı özelliği gösterir. Oda sıcaklığında sergilediği Kuantum Hall etkisi, ambipolar elektrik alanı ve balistik iletim özelliği saçılmadan etkilenmeyen yük taşıyıcıların mevcudiyetini göstermektedir. Böylelikle üstün yük taşıyıcı hareketliliği sayesinde üstün elektriksel ve termal iletkenlik ile elektronik özellikler ve kimyasal kararlılık sergilemektedir [71]. Grafenin şematik yapısı Şekil 4.4'te gösterilmektedir.

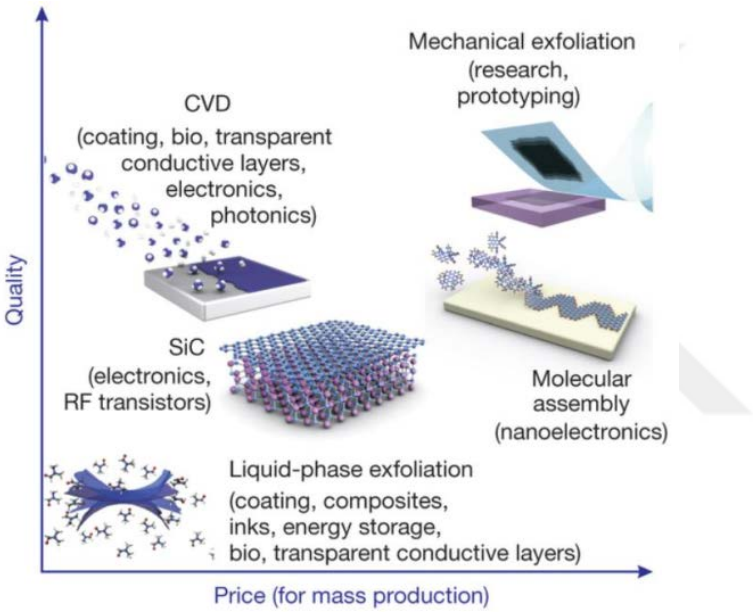


Şekil 4.4 Grafit ve grafenin yapısı [72]

Bilinen en ince malzeme olmasına rağmen mekanik olarak ölçülen en güçlü malzemedir. Yüksek ısıl iletkenlik ve sertlik göstermektedir. Gazlara karşı geçirimsizdir ve kırılganlık ve süneklik gibi birbiriyle karşıt özellikleri bir arada göstermektedir [73].

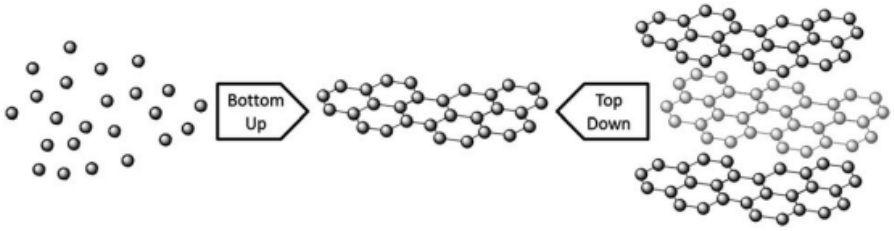
Grafen sahip olduğu yüksek esneklik, gelişmiş mekanik özellikler, güçlü termal iletkenlik, iyi elektrik iletkenliği, şeffaf oluşu, yüksek optik geçirgenlik ve iyi bir kimyasal dayanım, geniş yüzey alanları, yüksek hidrofobik özellik ve gözenekli yapıları gibi üstün özellikleri ile çok çeşitli kimyasal, çevresel, tıbbi, endüstriyel ve elektronik uygulamalara sahip çok yönlü bir nanomalzemedir. Grafenin sahip olduğu bu üstün özellikler sayesinde, son yıllarda tıp, fizik, kimya, tekstil, biyoloji, biyomedikal, elektronik, enerji, malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında yoğun laboratuvar ölçekli araştırmalara dayanan endüstriyel uygulama için umut verici bir malzemedir. Grafen üzerindeki araştırmalar artarak devam etmektedir [68], [74], [75].

Grafen Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından yapışkan bant metodu ile keşfedildiği günden günümüze grafen üretmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Grafen sentezi yönteminin maliyet, üretim süreci, proses şartları, verim, ölçeklenebilirlik, ürün kalitesi, tekrar edilebilirlik gibi temel kriterlere sahip olması önem gerekmektedir. Endüstride başarılı bir şekilde uygulanabilmesi için grafenin mevcut malzemelerle rekabet edebilecek bir maliyetle üretilmesi gerekmektedir [76]. Grafen üretimi için yaygın olarak kullanılan yöntemler ve kalite/fiyat ilişkisi Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Ayrıca grafen üretimi için uygulama alanı önceden belirlenmeli ve ardından uygulama alanına uygun yöntemle üretim yöntemine karar verilmesi gerekmektedir.



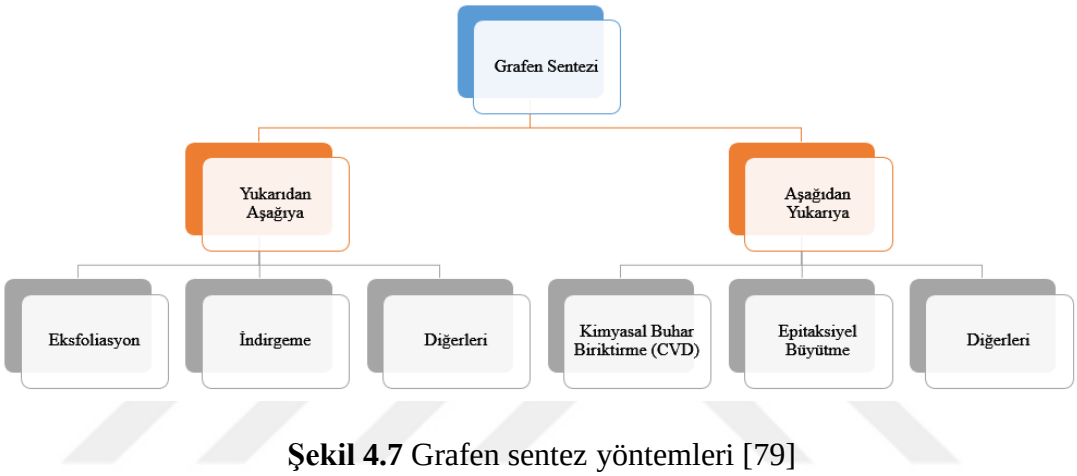
Şekil 4.5 Farklı sentez yöntemlerinin fiyat/kalite ilişkisini gösteren grafik [77]

Grafen sentezi Şekil 4.6'da gösterildiği gibi yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya olmak üzere iki farklı yaklaşım ile gerçekleşmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar, tek grafen tabakaları elde etmek için yığılmış grafit katmanlarını parçalamayı içerirken, aşağıdan yukarıya yöntemler, alternatif karbon içeren kaynaklardan grafen sentezlemeyi içermektedir [78].



Şekil 4.6 "Aşağıdan yukarıya" ve "yukarıdan aşağıya" grafen sentez şeması [76]

İki genel yukarıdan aşağıya uygulanan yöntem, mekanik, kimyasal, termal veya elektrokimyasal araçlar kullanarak eksfoliasyon ve indirgemedir. Şekil 4.7'de ayrıntılı oalrak verilmektedir.



Şekil 4.7 Grafen sentez yöntemleri [79]

Grafen elektronik, fotonik, enerji depolama, sensörler, kompozitler, iletken mürekkepler, kaplamalar ve biyo-uygulamalar gibi çok çeşitli uygulama alanları için ilgi çekici bir malzemedir [70], [80].

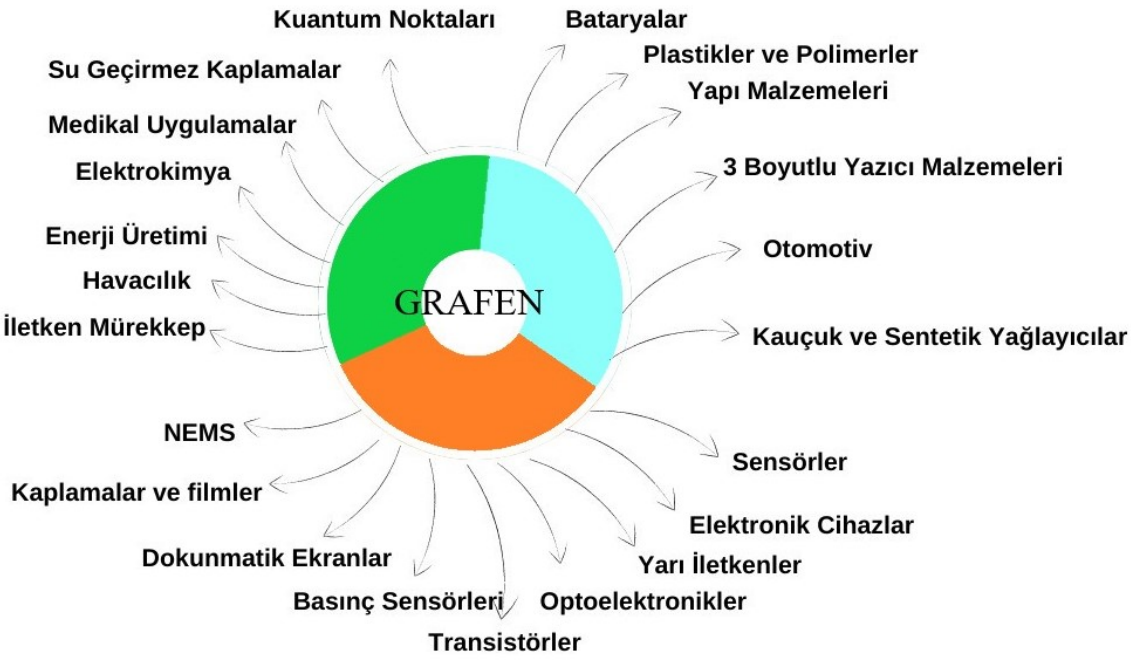
Grafen yüksek taşıyıcı hareketliliği, atomik kalınlığı ve kararlılığı nedeniyle yüksek frekanslı transistörler gibi elektronik uygulamalar için uygundur. Ayrıca, bir bant aralığının olmaması, yüksek açma/kapama oranlarının gerekli olduğu yerlerde dijital bir anahtar olarak kullanılabilir. Grafenin bir başka uygulama alanı, yüksek geçirgenlik ve esneklik gerektiren dokunmatik ekranlar ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) gibi esnek elektroniklerdir (şeffaf iletken kaplamalar) [68], [81].

Grafenin üstün ısı iletim özellikleri, termal dağılım için önerilen tüm elektronik cihazlar için faydalıdır. Saydam birkaç katmanlı grafen elektrotlar, aydınlatma altında sıcaklığının azaltılması yoluyla fotovoltaik güneş pillerinin verimliliğini arttırmaktadır. Kompozitlerin termal iletkenliğinin arttırılması, termal arayüz malzemesi uygulamaları

için kullanılabilmektedir. Üstün elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinin yanı sıra iki boyutlu doğası ve yüksek özgül yüzey alanı kombinasyonuna sahip grafenin ilgi çekici kullanım alanlarından birisi de çok işlevli özelliklere sahip polimer ve seramik matrisli nanokompozitlerdir [68], [81], [82].

Grafenin elektriksel özellikleri sayesinde kimyasal ve biyolojik sensörler de grafenin kullanıldığı uygulamalar arasındadır. Grafen, süper kapasitörler ve piller gibi enerji depolama uygulamaları için kullanılabilmektedir. Ayrıca giyilebilir elektronik tekstil uygulamalarında, katalitik olarak, yüksek mukavemet/ağırlık oranı nedeniyle grafen, otomotiv, havacılık ve inşaat uygulamaları için yeni nesil katkı maddesi olarak, geniş yüzey alanları, yüksek hidrofobik özellik ve gözenekli yapıları ile su saflaştırmada, doku mühendisliği, fototerapi, kanser tedavisi, ilaç ve gen taşıyıcı sistemle gibi biyomedikal uygulamalarda grafen üzerine çalışmalar devam etmektedir [70].

Farklı uygulamalar farklı derecelerde grafen bazlı malzemeler gerektirdiğinden, belirli bir uygulama için doğru malzemenin (kalite, katman sayısı, yanal boyut, maliyet, ölçeklenebilirlik, vb. açısından) kullanılması kritik önem taşır. Elektronik uygulamalar, grafenin düşük kusurlu ve geniş alanlı en yüksek kalitede grafen gerektirirken; daha düşük kaliteli, ölçeklenebilir grafen bazlı malzemeler nanokompozitlerde dolgu maddesi, iletken mürekkepler, şeffaf iletken filmler ve enerji depolama uygulamaları (örneğin, boya, güneş pilleri, kapasitörler ve piller) olarak yer bulabilir [78]. Optik uygulamalar için grafenin saflığı önemlidir. Böylece, grafen bazlı malzemenin doğru derecedeki seçimi ve büyük ölçekte üretimi, grafenin potansiyel uygulamalarının ticari pazardaki yerini almasını hızlandırır [81]. Grafenin çeşitli uygulama alanları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 Grafenin çeşitli uygulama alanları [83]

4.2 Aktif Karbon

Aktif kömür olarak da bilinen aktif karbon (AC), son derece gözenekli hale getirmek ve böylece adsorpsiyon veya kimyasal reaksiyonlar için çok geniş bir yüzey alanına sahip olmak için işlenen bir karbon şeklidir [84].

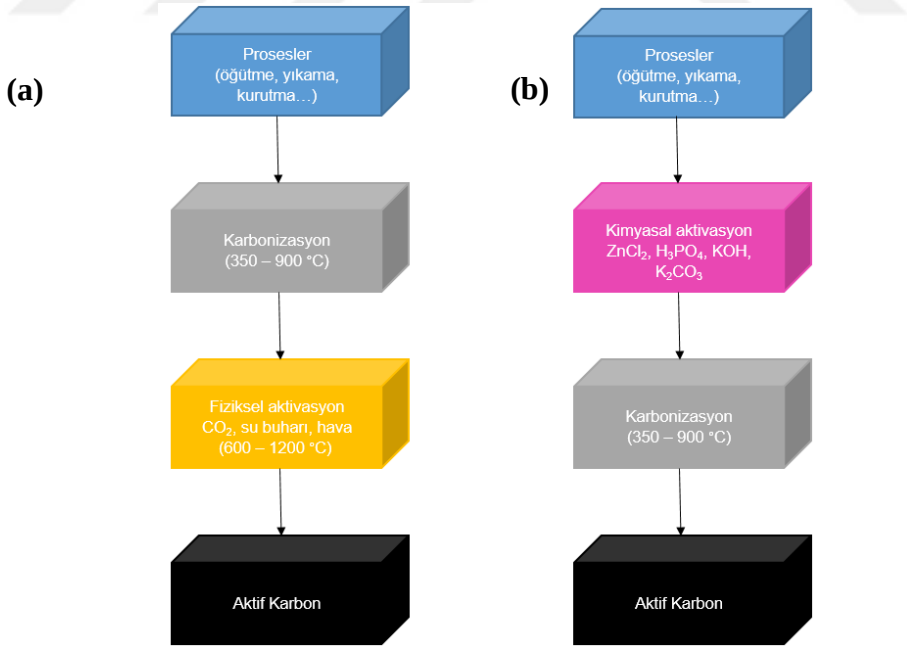
AC tarihinin antik çağlara kadar uzandığına inanılmaktadır. AC icadından bu yana, insanlığın yaşamını etkileyen çok geniş uygulama alanları bulmuştur. AC, iki bin yıldan fazla süredir gıda, eczacılık, kimya, petrol, maden, nükleer, otomobil, atık gaz ve suların temizlenmesi gibi oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Tarih boyunca uygulanmasının nedeni, elde edilmesi nispeten kolay olan benzersiz ve çok yönlü özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Tıbbın babası Hipokrat'ın sindirim problemlerinde AC kullandığı ve bu uygulamanın halen modern tıpta kullanıldığı bilinmektedir. Ancak modern anlamda, AC' nin mucidi, 1900-1901 yıllarında aktif karbon patentleri alan bir Rus araştırmacı olan Raphael Ostrejko olarak kabul edilir [85].

Aktif karbon; fındık kabuğu, odun, hindistancevizi, linyit, kömür, petrol, plastik ve lastikler gibi bitkisel kökenli, mineral kökenli ve polimerik maddelerden elde edilebilmektedir. AC en çok kömürden elde edilmektedir. Günümüzde aktif karbon

üreticileri, esas olarak iki aşamalı bir karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde elde edilen aynı ilkeleri kullanmaktadır [84]. Birincisi, karbon içeriğini zenginleştirmek ve aynı zamanda başlangıç gözenekliliğini geliştirmekteir. İkincisinde, gözenek yapısının geliştirilmesi gerçekleşir ve nihai ürün olarak oldukça gözenekli bir katı yapısı oluşur. AC'nin ortaya çıkan fizikokimyasal özellikleri, aktivasyon sıcaklığından, aktivasyon süresinden, emprenye oranından, ısıtma koşullarından, karbonizasyon koşullarından, nitrojen akış hızından, aktivasyon ajanından vb. etkilenen fiziksel veya kimyasal aktivasyonlar gibi kullanılan yöntemlere bağlıdır. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal aktivasyon proses basamakları Şekil 4.9'da verilmektedir.

Karbonizasyon, oksijenin yokluğunda (genellikle argon ve azot gibi inert ortamda) yüksek sıcaklıklarda (350 - 900°C'ye kadar) ısıtma yoluyla oksijen, hidrojen, azot ve kükürt dahil olmak üzere neredeyse bütün karbon olmayan elementlerin uçucu gazlar halinde ayrılmasını ifade eder. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etki etmektedir [1]. Geriye kalan katı tortuda serbest halde yarık/çatlaklar bulunmaktadır bu açıklıklar aktif karbona düşük absorbent özellikler katmaktadır. Bu nedenle çarın gözenekliliğini iyileştirmek için aktivasyon aşaması uygulanması gerekmektedir [86].



Şekil 4.9 Aktif karbonun aktivasyon çeşitleri: (a) fiziksel, (b) kimyasal aktivasyon prosesi basamakları [1]

Aktivasyon (oksidasyon) fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olarak 2'ye ayrılır. Fiziksel aktivasyon; karbonizasyon sonrası yüksek karbon içeriğine sahip madde genellikle 600–1200 °C sıcaklık aralığında aktive edici atmosferlere (karbon monoksit, oksijen veya buhar) maruz bırakılır. Bu sayede karbonize malzeme aktive edilerek, gözenekli yapının oluşumu sağlanmaktadır [84], [86].

Kimyasal aktivasyonda; ham maddesi öncelikle bir kimyasal aktivasyon aracı ile etkileştirilmektedir. Bu kimyasal aktivasyon aracının tipik olarak bir asit, kuvvetli bir baz veya bir tuz (fosforik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, çinko klorür) olması gerekmektedir. Ardından inert ortamda ve yüksek sıcaklıkta (450–900 °C) aynı anda hem karbonizasyon hem de aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyona göre daha basit bir yöntem olduğundan daha düşük sıcaklıkta gerçekleşebilir. AC' nin kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlanması genellikle fiziksel aktivasyona kıyasla daha yüksek bir karbon verimi ve gözenek yapısının daha iyi gelişmesini sağlar [87].

Aktif karbon, gaz arıtma, altın arıtma, metal ekstraksiyonu, su arıtma, ilaç, kanalizasyon arıtma, gaz maskeleri ve solunum cihazlarındaki hava filtreleri, basınçlı hava filtreleri ve diğer birçok uygulamada kullanılır.

Önemli bir endüstriyel uygulama, metal kaplama alanında aktif karbon kullanımını içerir. Galvanik çözeltilerin saflaştırılması için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, parlak nikel kaplama çözeltilerinden organik safsızlıkları gidermek için ana saflaştırma tekniğidir. Kaplama çözeltilerine, çökeltme niteliklerini iyileştirmek ve parlaklık, pürüzsüzlük, süneklik vb.özellikleri arttırmak için çeşitli organik kimyasallar eklenir. Doğru akımın geçişi ve anodik oksidasyon ve katodik indirgemenin elektrolitik reaksiyonları nedeniyle, organik katkı maddeleri çözeltide istenmeyen parçalanma ürünleri üretir. Aşırı birikimleri, biriken metalin kaplama kalitesini ve fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Aktif karbon arıtımı bu tür safsızlıkları giderir ve kaplama performansını istenen seviyeye getirir.

Çevre alanında aktif karbon adsorpsiyonunun hem sahada hem de endüstriyel proseslerde dökülme temizleme, yeraltı suyu iyileştirme, içme suyu filtrasyonu, hava temizleme, boyama, kuru temizleme, benzin dağıtım işlemleri ve diğer işlemlerden elde edilen uçucu organik bileşikler gibi hava veya su akımlarından kirleticilerin uzaklaştırılmasında çok sayıda uygulaması vardır.

Tıbbi uygulamalarda aktif karbon, ağızdan alındıktan sonra zehirlenmeleri ve aşırı dozları tedavi etmek için kullanılır. Zehire bağlandığı ve gastrointestinal sistem tarafından emilimini önlediği düşünülmektedir. Aktif kömür, zehirlenmiş hastaların kan dolaşımından zararlı ilaçları filtrelemek için yoğun bakımda nadir olarak kullanılır. Aktif kömür birçok zehirlenme için tercih edilen tedavi haline gelmiştir ve ıpecac (ipeka) kaynaklı kusma veya mide yıkama gibi diğer dekontaminasyon yöntemleri artık nadiren kullanılmaktadır [84], [88].

Şeker endüstrisinde şeker ve mısır şekerinin arıtılması, suyun tadını, kokusunu ve rengini iyileştirmek için içme suyu arıtımı, yiyecek ve içecek endüstrisinde safsızlığın giderilmesi, farmasötik proseslerde kullanımı ve solvent geri kazanımı, kataliz, gaz depolama için aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbonun uygulama alanları Şekil 4.10'da verilmiştir.

Ayrıca üreticiler, aktif karbonların uygulamalarını sadece ayırma ve saflaştırma kabiliyetlerini geliştirerek değil, aynı zamanda karbonları kapasitörlerde enerji depolama ortamı olarak kullanmak gibi yenilikçi uygulama alanları bularak genişletmek için hala özel ürünler geliştirmektedirler [89].

Şekil 4.10 Aktif karbonun çeşitli uygulamaları [86], [1], [87]

5
DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Geçtiğimiz yıllarda formik asit dehidrojenasyonuna yönelik yüksek performanslı homojen katalizörlerin geliştirilmesi için büyük çaba sarf edilmiştir. 1967'de Coffey, çözünür platin, rutenyum ve iridyum fosfin kompleksleri formik asidin H_2 ve CO_2'ye seçici olarak ayrıştırılmasında etkili olduğunu bildirmiştir [90]. O zamandan beri, yüksek verimli soy metal rutenyum ve iridyum kompleksinin geliştirilmesi üzerinde yoğun araştırma yapılmıştır. Bu arada, demir ve bakır gibi asal olmayan metal kompleksine dayalı katalizörlerle ilgili kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

FA dehidrojenasyonu için gözle görülür derecede yüksek katalitik aktivite ve seçicilik, $[RuH_2(PPh_3)_3CO]$ [91], $Fe(BF_4)_2[P(CH_2CH_2PPh_2)_3]$ [92], $[Rh(cp^*)(bipy)(H_2O)](SO_4)$ [93] ve $[Ru_2H(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}CO)(CO)_2(\mu\text{-}dppm)_2]$ [94], [95] gibi homojen katalizörler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir . Homojen katalizörler için gereken uzun ve karmaşık sentez süreçleri, katkı maddeleri ve ek çözücülerin kullanılması ihtiyacı homojen katalitik FA dehidrojenasyon yaklaşımlarının önemli dezavantajlarından bazılarıdır [63], [96]. Ayrıca katalizörün yeniden kullanılabilirliğindeki düşük verimler ve komplikasyonlar, homojen katalizörlerin kullanımının FA dehidrojenasyonu için ideal bir yaklaşım olmayabileceğini göstermektedir. Bu durum özellikle ek alan sınırlamaları getiren taşınabilir cihazlar (cep telefonu, laptop vb.) için yerleşik uygulamalar ve yardımcı güç uygulamaları için geçerlidir.

FA'nın heterojen katalizörlerin varlığında ayrışmasının 1930'lara kadar uzandığı bildirilmiştir. Gaz fazında metaller, metal oksitler ve karbon veya metal oksitler üzerinde desteklenen metal dahil olmak üzere katalizörler üzerinde birçok heterojen sistem bildirilmiştir. Bununla birlikte, reaksiyon genellikle formik asidin kaynama noktasını aşan ve böylece reaksiyonun gaz fazında meydana gelmesine neden olan yüksek sıcaklıkta (373 K) gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle, daha sonra yürütülen araştırmalar, esas olarak, düşük sıcaklıklarda sıvı faz formik asit dehidrojenasyonunu katalize etmek için verimli heterojen katalizörler geliştirmeye odaklanmıştır. 1970'lerin sonlarında, Williams ve çalışma arkadaşları, oda sıcaklığında formik asit dehidrojenasyonu için heterojen katalizör olarak Pd/C'yi başarıyla kullanmışlardır [97].

FA'nın dehidrojenasyonu için heterojen katalizörler birçok durumda sodyum format (HCOONa), birincil aminler (NH_2R) ve Lewis asitleri ($LiBF_4$) gibi katkı maddelerinin katalitik süreci başlatmak için gerekli olduğunu ve hatta bu tür katkı maddelerinin varlığının gerekli olduğunu göstermektedir [98], [61], [99], [62], [100]. Herhangi bir katkı maddesi olmadan FA dehidrojenasyon reaksiyonunu seçici olarak katalize edebilen heterojen katalizörler çok azdır ve performansları homojen katalizörlere kıyasla daha düşüktür. Bu tür heterojen katalizörler diğer metaller ve metal oksit promotörleri ile alaşımlar veya çekirdek/kabuk nanoyapıları formunda birincil aktif metal olarak Pd'yi kullanır.

Alümina ve silika destek yüzeylerinde FA'nın adsorpsiyon ve ayrışma mekanizmasının araştırılması 1960'lara kadar uzanmaktadır [101], [102], [103]. Pd(100) [104], Ni(111) [105], Ni(110) [106], Al(111) [107], Ru(001) [108], Pt(111) [109], Cu(110) [110], [111] [112], Cu/SiO2 [113], Ag(111) [114], Mo(100) [115] gibi model katalizör tek kristal yüzeylerde FA aktivasyonu ile ilgili çok sayıda Ultra Yüksek Vakum (UHV) yüzey bilimi çalışması da mevcuttur. Ayrıca Pd/C [60], Pd/MSC30 [61], PdAu/C, PdAg/C [62], C-AuPd [63], C-AgPd [64], PdNiAg/C [65], AuAgPd/Grapene [66], Ag/N-rGO, PdAg/N-rGO [67] gibi C destekli katalizörlerin çok sayıda türevini içeren yüksek yüzey alanlı toz katalizörler de sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve aktivite ölçümleri yapılmıştır. En aktif metallerden bazıları Rh, Pt, Au/TiO_2 [116], Au/ZrO_2 [100], $Pd\text{-}CeO_2$ [117] , Pd/SiO_2 [96], [118] gibi farklı destek malzemeleriyle incelenmiş ve $Pd@SiO_2$ [96], Ag@Pd [119], Au@Pd/N-mrGO [120] çekirdek-kabuk yapıları da dikkat çekmiştir.

Katalizörün fiyatını düşürebilecek yeni bir multimetalik alaşım tasarlamak bir soy metal ile bir geçiş metalinin kombinasyonundan doğabilir [121]. Ancak asidik FA çözeltisi, ilk sıra geçiş metallerini aşındırır ve kullanımlarını sınırlar. Wang ve diğerleri katkı maddeleri ve yüzey aktif maddeler olmadan %91 dönüşüm ve %100 H_2 seçiciliği ile 80 sa^{-1} TOF sağlayan CoAuPd/C katalizörü elde etmişlerdir [122]. Zahmakıran ve diğerleri tarafından $CrAuPd/N\text{-}SiO_2$ katalizörü ile yüksek bir dönüşüm (>%99) ve aktivite (730 mol H_2 mol $katalizör^{-1}$ sa^{-1}) elde etmişlerdir [123].

Navlani-García ve diğerleri, Pd bazlı katalizörlerin aktivitesini değerlendirerek formik asidin ayrışmasında nanoparçacık boyutunun etkisini araştırmaışlardır. Bu çalışmada, katalitik destek olarak ticari aktif karbon kullanmışlardır. 2.7-5.5 nm arasında değişen

değişen Pd/C katalizörler üreterek en iyi dehidrojenasyon sonucu veren katalizör boyutunun 3.9 nm olduğu tespit edilmiştir [124].

Oda sıcaklığında FA ayrışması için PdAg bildiren ilk çalışmalardan biri Tedsree ve ark. tarafından yayınlanmıştır. Arzu edilen Pd yüzey özelliklerini korurken, elektronik olarak modifiye edilmiş Pd NP'ler üretmek için çekirdek kabuk bimetalik NP'leri sentezleme stratejisini kullanmışlardır. Bu bimetalik sistem için gözlemlenen geliştirme, format ara maddelerinin adsorpsiyonunu güçlendiren Ag çekirdeğinden Pd kabuğuna yük transferine bağlanmıştır [119].

İlk kez, Cai ve ark. formik asit ve format çözeltilerinden hidrojen üretimini hızlandırmak için bor katkılı bir Pd nanokatalizörü araştırmıştır. Bor katkılı Pd katalizörü, 303 K'da 1184 h^{-1}'e kadar TOF ile mükemmel katalitik performans göstermiştir. Küçük Pd partikül boyutlarına sahip Pd/C katalizörlerinin, oda sıcaklığında pH 3.5 olan bir FA ve SF çözeltisinden hidrojenin serbest bırakılması için oldukça aktif olduğunu bulmuşlardır [125].

Zhao ve diğerleri 2020 yılında indirgenmiş grafen oksit (rGO) üzerine sabitlenmiş yeni bir bor katkılı PdAg alaşımı, indirgeyici ajan olarak NaBH4 kullanılarak kolay bir sulu kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlemişlerdir. $Pd_{0.90}Ag_{0.10}B$/rGO'nun üstün performansı, tasarlanmış alaşım nanoyapısının ve bor türlerinin elektronik modifikasyon etkisinin kombinasyonuna bağlanabileceğini belirtmişlerdir.

Luque-Gómez ve diğerleri formik asitin solventsiz dehidrojenasyonunda iridyum bazlı katalizörlerin aktif olduklarını göstermişlerdir [126].

Gao ve diğerleri bir yüzey aktif madde olarak polivinilpirolidon yardımıyla Pd*CeO_2 katalizörlerini sentezlemek için biriktirme-çöktürme yöntemi kullanarak düşük sıcaklıkta formik asit dehidrojenasyonu gerçekleştirmişlerdir. Pd miktarının artmasıyla ve CeO_2 destek malzemesinin sağladığı geniş yüzey alanı sayesinde yüksek aktivite elde edildiği belirtilmiştir. FA'nın yakıt hücresi uygulamalarında bir hidrojen depolama malzemesi olarak pratik uygulamasını teşvik edebileceği şeklinde yorumlanmıştır [127].

Tamarany ve diğerleri, azot katkılı karbon üzerinde desteklenen bimetalik $PdNi_x$ alaşımlarının, formik asidin dehidrojenasyonuna yönelik Pd/N–C'den daha yüksek aktiviteler sergilediğini göstermişlerdir. Pd ve Ni arasındaki elektronik etkileşimleri

durum yoğunluğu analizi ile ortaya çıkarılarak FA dehidrojenasyonu için yeni aktif bölgeleri ortaya çıkarmışlardır [128].

Cao ve diğerleri, Pd nanoparçacıkları, fıstık kabuğu ve kavun tohumundan elde ettikleri karbon üzerine yüklemişlerdir ve $ZnCl_2$ ile aktive edilerek formik asit dehidrojenasyonunda kullanmışlardır. $ZnCl_2$' nin varlığı ile katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının iyileştiği kaydedilmiştir [129].

Bugüne kadar yapılmış formik asit çalışmalarına ait TOF değerleri Tablo 5.1' de özetlenmektedir ve TOF değerlerinin 3.763 - 20.6 sa^{-1} aralığında değiştiği görülmektedir.

Tablo 5.1 Literatürde bulunan bazı çalışmalar

Katalizör	**T**	**TOF* (sa^{-1})**	**Ref.**
CrAuPd/N-SiO_2	298	707	[123]
Pd/C-$NaBH_4$	298	304	[125]
Pd/rGO	298	20.6	[130]
Pd/mpg-C_3N_4	298	144	[131]
PdAgB/rGO	298	164	[132]
AuPd/C	323.15	230	[133]
AuPd/C	298	274	[133]
PdAu/HBC-NH_2	298	3763	[134]
Pd/KCC-1-PDETA	323	332	[135]
Pd/NHPC-NH_2	298	1265	[136]
Pd/NMC-400	298	913	[137]
AgPd	298	415	[138]

* $TOF_{initial}$, FA' in %20 dönüşümü ile hesaplanan değerdir.

6
DENEYSEL KISIM

6.1 Kimyasallar ve Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Tablo 6.1'de verilmekte olup deneysel çalışmalarda geldiği saflıkta kullanılmış ve herhangi bir işleme tabi tutulmamışlardır.

Tablo 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Adı	**Formülü**	**Markası**
Adipik asit	$C_6H_{10}O_4$	Merck
Aktif karbon	C	KMC Filtre
Altın (III) klorid trihidrat	$HAuCl_4.3H_2O$	Aldrich
Bakır(II)klorür dihidrat	$CuCl_2.H_2O$	Sigma-Aldrich
Formik asit	HCCOH	Chem Pure
Glisin	$NH_2CH_2CO_2H$	KMC filter
Grafen nano partikül	C	Nanografi
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	Merck
Hekzakloro platin (IV) asit hekzahidrat	$H_2(PtCl_6).6H_2O$	Merck
İridyum (III) klorid hidrat	$IrCl_3 \cdot xH_2O$	Sigma-Aldrich
Oksalik asit dihidrat	$C_2H_2O_4.2H_2O$	Merck
Paladyum (II) klorid	$PdCl_2$	Merck
Rutenyum (III) klorid hidrat	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	Merck
Sitrik asit monohidrat	$C_6H_8O_7.H_2O$	Merck
Sodium format	HCOONa	Sigma-Aldrich
Sodyum klorür	NaCl	Merck

6.2 Ekipmanlar

6.2.1 Manyetik Karıştırıcı

Katalizörlerin sentezlenmesi ve sonrasında aktivasyon testlerinin gerçekleştirilmesi için homojen sıcaklık dağılımı HeidolpH Mr Hei-Standard marka sıcaklık kontrollü manyetik ısıtıcı kullanılarak sağlanmıştır.

6.2.2 Ultrases Banyosu

Ultrases yöntemi ile katalizörlerin sentezlenmesinde Tehtnica Centric 150 marka sıcaklık kontrollü ultrases banyosu kullanılmıştır.

6.2.3 Laboratuvar Malzemeleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler, teraziler, desikatörler, vb. laboratuar araç ve gereçleri yetkinliği olan bir firma tarafından kalibre edilmişlerdir.

6.3 Enstrümental Analiz Cihazları

6.3.1 X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuKα tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 2θ° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kristal parçacık boyutu (6.1)'de verilen Scherrer-Debye kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D_p = \frac{0.9\lambda}{\beta_{1/2}.\cos\theta} \tag{6.1}$$

Bu eşitlikte Dp parçacık boyutu (nm), λ X-ışını dalga boyu (0.1542 nm), β (°) ve θ (°) ifade etmektedir.

6.3.2 Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

Numunelerin BET yüzey alanları, yüzey alanı analizleri Quantachrome marka BET cihazında belirlenmiştir. 180 ºC, 3 saatlik gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür.

6.3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM Cihazı)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Ürün kristalleri, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve Au ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz için hazır hale gelmiştir.

6.3.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometre (ICP-MS) Cihazları

Tez kapsamında üretilen katalizörlerin paladyum içeriği kalitatif ve kantitatif olarak Agilent 7700 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler analiz öncesinden mikro dalga tekniği kullanılarak asidik ortamda çözümlendirmeye tabi tutulmuştur. Her numune üç paralel olacak şekilde hazırlanmış ve üç kez okuma yapılarak elde edilen sonuçların ortalaması alınarak % bileşim değerleri hesaplanmıştır.

6.3.5 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Cihazı

Üretilen katalizörlerin fonksiyonel bağ grup özellikleri Perkin Elmer Spektrum One marka Fourier dönüşümlü kızılötesi spestoskopisi ile 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında 4 tekrarla yapılarak analiz edilmiştir.

6.3.6 X – Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

Üretilen katalizörlerin yüzeyleri hakkında bilgi Specs-Flex marka XPS cihazı ile belirlenmiştir. X ışını kaynağı kullanılarak Al Kα (1000 eV), 0.1 eV çözünürlük, 1 s aralıklarla ölçülmüştür.

6.3.7 Geçirimli Elektron Miskroskopisi (TEM)

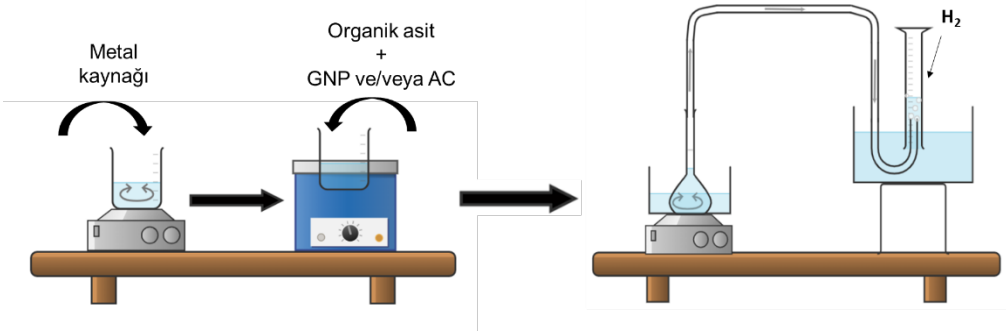
Numunelerin morfolojik, yapısal ve elemental özellikleri 120 kV' de çalışan Hitachi HT-7700 marka TEM cihazı ile belirlenmiştir. Numuneler 300 mesh üzerine hazırlanarak karakterize edilmiştir.

6.4 Deneysel Yöntem

"Formik asitten eş-anlı hidrojen üretiminin katalitik olarak incelenmesi" adlı tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda katalizör hazırlanması ve formik asitten hidrojen üretimi eş-anlı olarak gerçekleştirilmiş. İkinci aşama olarak en yüksek katalitik hidrojen üretim etkinliğine sahip katalizör karakterize edilmiştir.

6.4.1 Formik Asitten Eş-Anlı Hidrojen Üretiminin Katalitik Olarak İncelenmesi

Deneysel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1 Formik asitten eş-anlı katalizör ve H_2 üretimine ait deneysel sistem

Deneysel çalışmalaın ilk aşamasında metal klorür (Ag, Au, Cu, Fe, Ir, Pd, Pt, Ru) tuzları oda sıcaklığında 1 M olacak şekilde çözülmüştür. Bir sonraki aşamada 10 ml, 1 M metal klorür çözeltisi alınarak 95 mg karbon temelli destek malzemesi eklenerek 30 dk ultrasonik banyoda 35 kHz frekansla oda sıcaklığında homojenize edilmiştir. Hedeflenen aktif metal içeriği %ağ. 0.5965'dir. Karbon temelli destek malzemesi olarak grafen nanopartikül (GNP) ve/veya aktif karbon (AC) kullanılmıştır. Heterojen karışım içerisine 16.51 mM olacak şekilde organik asit ilave edilerek 10 dk ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Elde edilen siyah renkli karışım Şekil 6.1'de verilmekte olan hidrojen üretim düzeneğine aktarılarak katalizör üretim ve katalitik hidrojen üretim testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, 60 ºC sıcaklıkta 20 ml iç hacme sahip cam reaktörde sıcaklık kontrollü (±2 ºC) manyetik karıştırıcıda (500 rpm) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. DOE kriterlerine göre 60 °C'deki H_2 üretim özelliklerinin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu sebepten dolayı katalizörlerin formik asitten hidrojen üretim aktivite testleri 60 ºC' de gerçekleştirilmiştir. Katalitik aktivite testlerinde FA (1 M) : SF (1 M) çözeltileri 1:1 oranda karıştırılarak hazırlanmıştır. H_2 gazının miktarı, serbest kalan H_2 gazının eşit hacimde su ile yer değiştirme prensibi kullanılarak kalibre edilmiş ölçülü mezür ile belirlenmiştir. H_2 üretim reaksiyonu kronometre ile takip edilmiş ve üretilen gaz miktarı zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Her bir deneme üç defa gerçekleştirilmiş olup, kullanılan veriler denemelerin ortalamasıdır. Katalizörlerin aktivitesinin belirlemek amacıyla TOF değerleri (6.2) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{TOF} = \frac{\text{H}_2 \text{ mol sayısı}}{\text{Aktif metal mol sayısı x zaman}} \quad (6.2)$$

FA' dan eş-anlı katalitik hidrojen elde edilmesi amacıyla deneysel çalışmalarda katalizör tasarım aşamasında organik asit, aktif metal, katkı ajanı ve karbon temelli destek malzeme çeşidi olmak üzere 4 farklı bileşen incelenmiş olup ayrıntılar aşağıda verilmektedir.

1. Organik asitin eş-anlı hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla glisin, adipik asit, oksalik asit, sitrik asit olmak üzere 4 farklı organik asit kullanılmıştır. Bu çalışmaların ilk aşamasında sadece aktif metal olarak Pd metali kullanılarak eş-anlı hidrojen üretimi incelenmiştir. İkinci aşamasında ise, katalizör bileşimine karbon temelli destek malzemesi olarak GNP katılarak çalışmalar tekrarlanmıştır.

2. Aktif metal çeşidinin eş-anlı hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla Ag, Au, Cu, Fe, Ir, Pd, Pt, Ru gibi farklı metal tuzları kullanılarak, organik asit olarak sitrik asit ve karbon temelli destek malzemesi olarak grafen nano partikül ile hazırlanmış ve eş-anlı hidrojen üretim özellikleri yukarıda anlatıldığı gibi incelenmiştir.

3. Metal katkı ajanının eş-anlı hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla organik asit olarak sitrik asit ve karbon destek malzemesi olarak GNP kullanılarak hazırlanan katalizörün aktif Pd metali molce %10 Ag, Au ve Pt ile katkılandırılarak eş-anlı hidrojen üretim özellikleri yukarıda anlatıldığı gibi incelenmiştir.

4. Karbon destek malzemesinin eş-anlı hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla organik asit olarak sitrik asit, aktif metal olarak Pd'nin kullanıldığı bileşimde üç farklı destek içeriği (GNP:AC=1:0, 0:1, 1:1) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

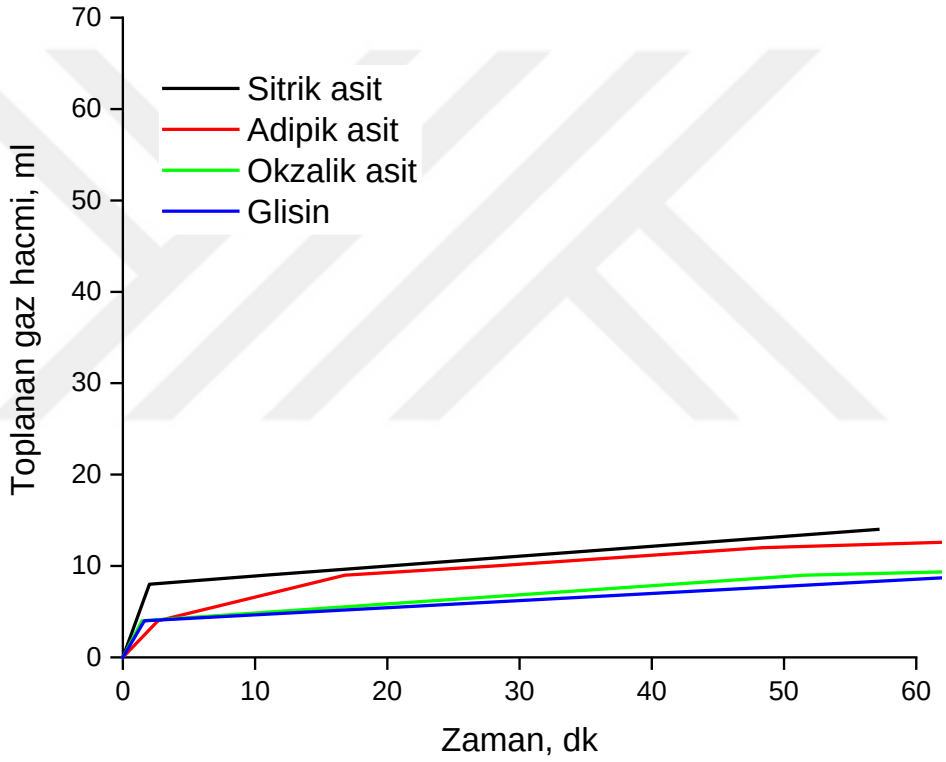
6.4.2 En Aktif Katalizörün Karakterizasyonu

Formik asitten eş-anlı katalitik hidrojen üretim reaksiyonunda en yüksek katalitik aktiviteye sahip olan katalizör santrifüj işlemi sonrasında (5000 rpm, 10 dk) vakum etüvünde 40 °C'de ve (0,8) bar basınç altında kurutularak karakterizasyon işlemlerine hazır hale getirilmiştir. Başlık 6.3'te tanımlanan tekniklerle katalizör karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

7
DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Formik Asitten Eş-Anlı Hidrojen Üretiminin Katalitik Olarak İncelenmesi

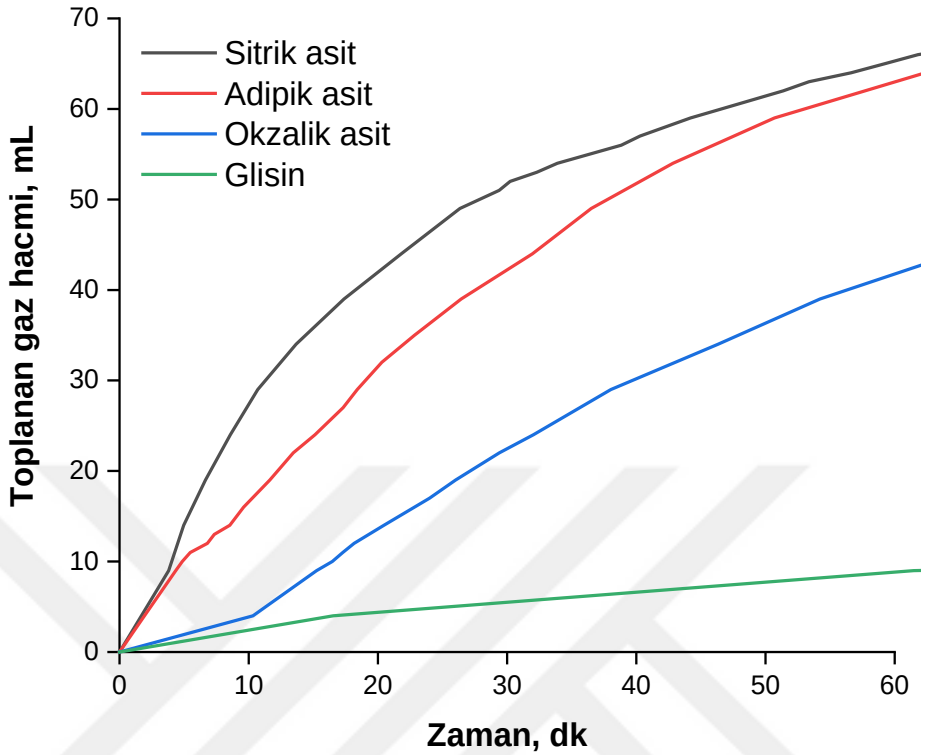
Tez çalışması kapsamında formik asitten eş-anlı katalitik hidrojen üretimi farklı bileşimlerde hazırlanan katalitik karışımların kullanılmasıyla incelenmiş, bunun sonucunda hidrojen üretim profilleri oluşturularak aktiviteleri değerlendirilmiştir.



Şekil 7.1 Pd katalizör üzerine organik asit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi

Eş-anlı hidrojen üretiminde ilk olarak organik asit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda Pd aktif metalli katalizör GNP varlığında sitrik asit, adipik asit, okzalik asit ve glisin kullanılarak eş-anlı hidrojen üretim profilleri oluşturulmuştur. Şekil 7.1'de görüldüğü üzere okzalik asit ve glisin en düşük katalitik etkiye sahiptir. Bununla birlikte organik asit olarak sitrik asit kullanıldığında hidrojen üretim profilinde gelişme olduğu belirlenmiştir. Organik asitin eş-anlı hidrojen üretimine olan etkisi sitrik asit>adipik asit>okzalik asit>glisin olarak belirlenmiştir.

Deney esnasında kullanılan tüm organik asitler teorik olarak yaklaşık 75 ml elde edilmesi gereken gaz hacmine ulaşamamışlardır.



Şekil 7.2 Pd@GNP katalizör üzerine organik asit çeşidinin katalitik aktiviteye olan etkisi

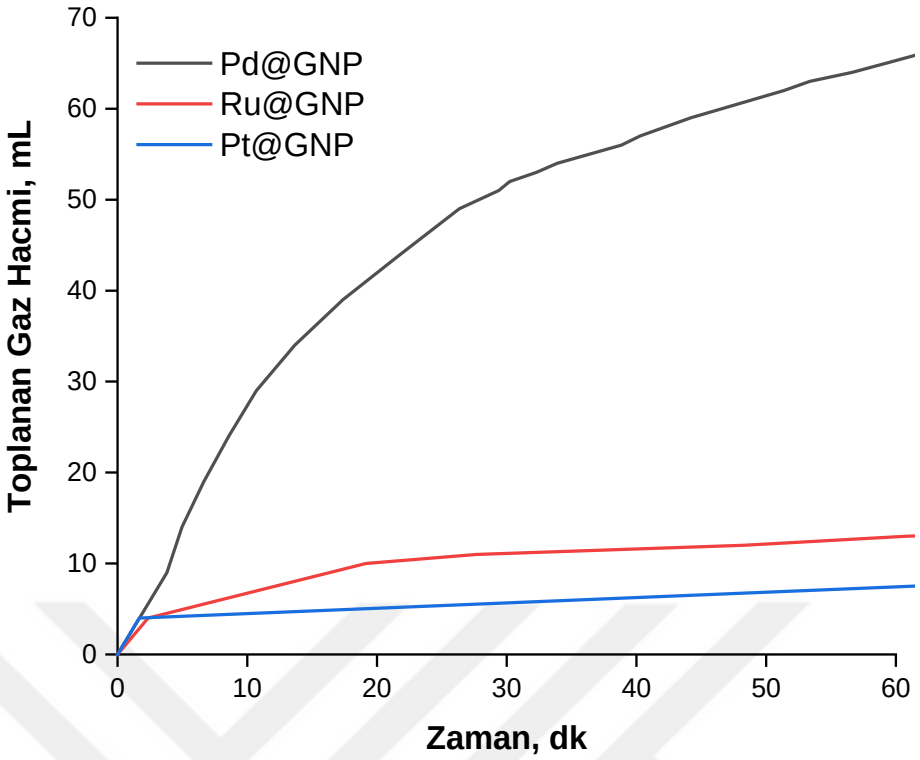
Organik asitin eş-anlı hidrojen üretim aktivitesine etkisinin incelenmesi amacıyla Pd aktif metal içerikli katalizör (Pd@GNP) GNP karbon destek malzemesi varlığında hazırlanmış elde edilen hidrojen üretim profilleri Şekil 7.2'de verilmiştir. Katalizör bileşimine karbon temelli destek malzemesinin ilave edilmesi FA'dan hidrojen üretim profillerinin gelişmesine neden olmuştur ve teorik olarak yaklaşık 75 ml elde edilmesi gereken gaz hacmine ulaşmasında destek olmuştur. Sitrik asit karbon destek malzemesi üzerinde Pd metal parçacıklarının dağılımı ve büyümesine yardımcı olmakla birlikte katalizör zehirlemesine yol açan karbonmonooksitie karşı da seçicilik göstermektedir ayrıca, sitrik asit aktif metallerin kümeleşmesini engelleyerek homojen dağılıma destek olmaktadır [139]. Destek malzemesinin kullanımı aktif metalin kümeleşmelerinin engellediğinden dolayı Şekil 7.2'de görüldüğü üzere üretilen toplam gaz hacmi artış gösterilmiştir. Bununla birlikte, destek malzemesinin varlığından bağımsız organik asitlerin eş-anlı hidrojen üretim aktivitesine alan etkisi, Şekil 7.1'deki profillere benzer olarak sitrik asit>adipik asit>okzalik asit>glisin şeklinde belirlenmiştir.

Aktif metal çeşidinin FA'dan eş-anlı katalitik hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla organik asit olarak sitrik asit ve karbon temelli destek malzemesi olarak GNP kullanılarak farklı metallerin (Ag, Au, Cu, Fe, Ir, Pd, Pt, Ru) hidrojen üretim profilleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar' de verilmiştir. Çalışmada incelenen metaller arasında Pd en yüksek katalitik etkiye sahiptir. Bunun sebebi Pd'nin formik asitin dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu oluşan CO_2'e karşı diğer metallerden daha yüksek seçiçiliği olmasıdır [45].

Tablo 7.1 Metal içeriğinin katalitik aktiviteye etkisi

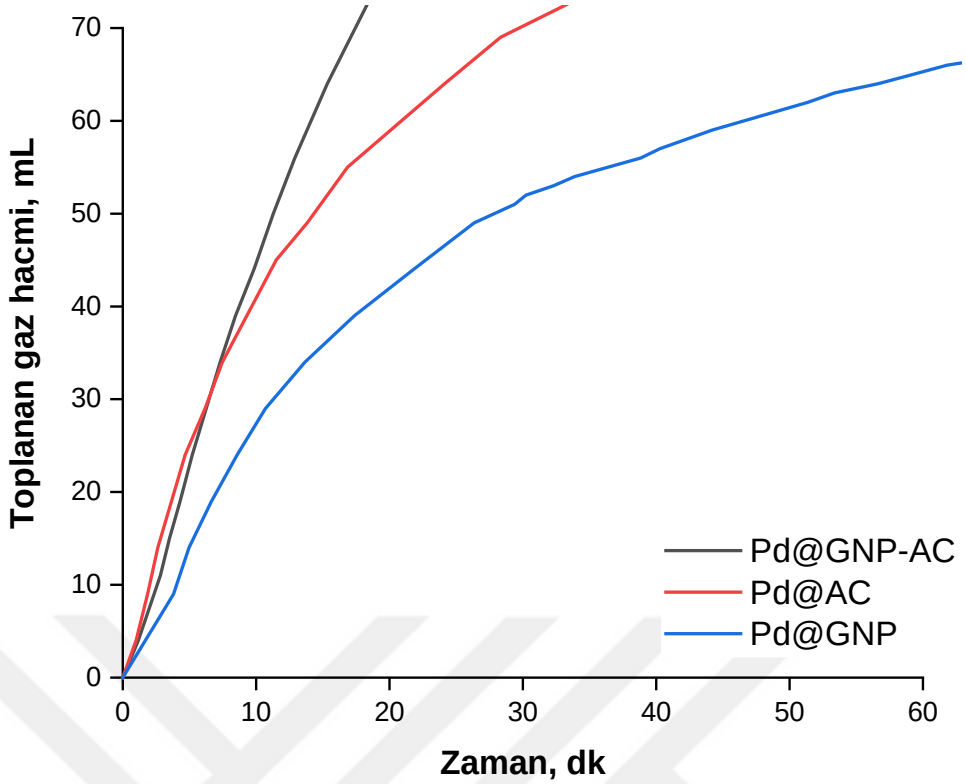
Katalizör adı	**Metal içeriği**	**Katalitik aktivite**
Ag@GNP	Ag	Pasif
Au@GNP	Au	Pasif
Cu@GNP	Cu	Pasif
Fe@GNP	Fe	Pasif
Ir@GNP	Ir	Pasif
Pd@GNP	Pd	Aktif
Pt@GNP	Pt	Aktif
Ru@GNP	Ru	Aktif

60 ºC'de formik asitten hidrojen üretim aktiviteleri incelendiğinde Ag@GNP, Au@GNP, Cu@GNP, Fe@GNP, Ir@GNP katalitik aktivite sergilemedikleri tespit edilmiştir. Pd@GNP, Pt@GNP ve Ru@GNP kodlu katalizörler varlığında H_2 gaz üretimi gerçekleşmiş olup en yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörün Pd@GNP olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.3'de verilen çeşitli metal içerikli aktif katalizörlerin gaz üretim profilleri incelendiğinde ilk 60 dk' da Pd@GNP kodlu katalizör 64 ml gaz üretirken Ru@GNP ve Pt@GNP kodlu katalizörlerin 13 ml'nin altında toplam gaz üretim performansına sahip olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.3 Metal çeşidinin formik asitten hidrojen üretim katalitik aktiviteye etkisi

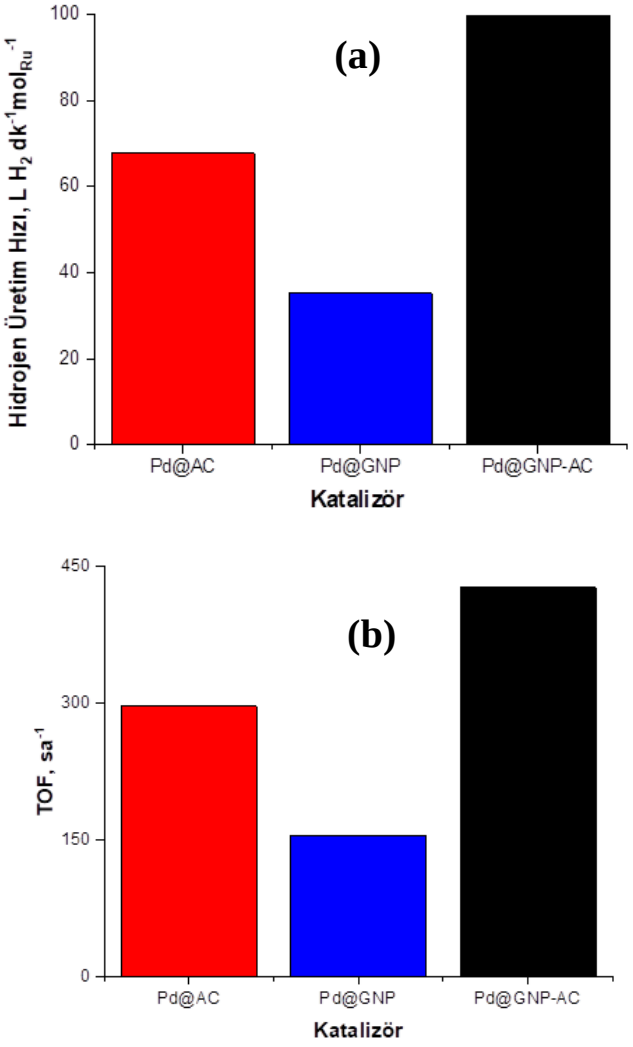
Pd@GNP kodlu katalizörün katalitik aktivitesinin geliştirilmesi amacıyla farklı metaller (Ag, Au, Pt) %10 mol oranında katkılandırılmıştır. Katalizörün farklı bir metal ile katkılandırılmasının katalitik aktiviteyi geliştirmediği belirlenmiştir.Karbon destek malzemesinin eş-anlı hidrojen üretimine etkisinin incelenmesi amacıyla organik asit olarak sitrik asit, aktif metal olarak Pd'nin kullanıldığı bileşimde üç farklı destek içeriği (GNP:AC=1:0, 0:1, 1:1) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 7.4'de verilmektedir. GNP, AC ve GNP-AC destekleri üzerine hazırlanan katalizörler içerisinden en kısa sürede (32 dk) gaz üretimini tamamlayan katalizörün Pd@GNP-AC kodlu katalizör olduğu tespit edilmiştir. Pd@GNP kodlu katalizör varlığında toplam gaz üretim 146 dk' da ve Pd@AC kodlu katalizör varlığında 133 dk' da tamamlanmıştır. GNP'ye ait partikül boyutu ve yüzey alanı AC'ye göre daha düşüktür. Karbon temelli destek malzemesi olarak GNP ve AC'nin birarada kullanılması ile hazırlanan katalizör sayesinde partikül boyutu küçük yüzey alanı geniş katalizörler hazırlanabilmiştir [140]. Ayrıca Pd metali GNP üzerinde kümelenme eğiliminde olduğu için AC kullanımı bu sorunu da engellemektedir [141], [142].



Şekil 7.4 Karbon destek malzemesinin katalitik aktiviteye olan etkisi

Şekil 7.5'de görüldüğü üzere kullanılan karbon temelli destek malzemesinin katalitik aktivite üzerine etkisi yüksektir. Aktif karbon desteği ile sentezlenen Pd@AC kodlu katalizörünün katalitik aktivitesi yaklaşık olarak 2 katına çıkmışken, GNP ve AC'nin birlikte kullanılması ile beraber bu etkinin yaklaşık olarak 3 katına çıktığı görülmektedir.

Pd@GNP kodlu katalizör ile formik asitten hidrojen üretimi 35 L H_2/dk.mol_{Pd} ve Pd@AC kodlu katalizör ile formik asitten hidrojen üretimi 68 L H_2/dk.mol_{Pd} iken her iki destek malzemesinin birlikte kullanıldığı Pd@GNP-AC kodlu katalizör ile formik asitten hidrojen üretimi 100 L H_2/dk.mol_{Pd} olarak elde edilmiştir. Ayrıca Pd@GNP kodlu katalizörün çevrim frekansı 156 sa^{-1} ve Pd@AC kodlu katalizörün çevrim frekansı 297 sa^{-1} iken her iki destek malzemesinin birlikte kullanıldığı Pd@GNP-AC kodlu katalizörünün çevrim frekansı (TOF) ise 427 sa^{-1} olarak hesaplanmıştır.. Daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalar incelendiğinde, TOF değerleri 1265-20 sa^{-1} değerleri aralığında değişmektedir [123-138]. Pd@GNP-AC kodlu katalizörün TOF değerleri literatür ile karşılaştırılabilir seviyededir



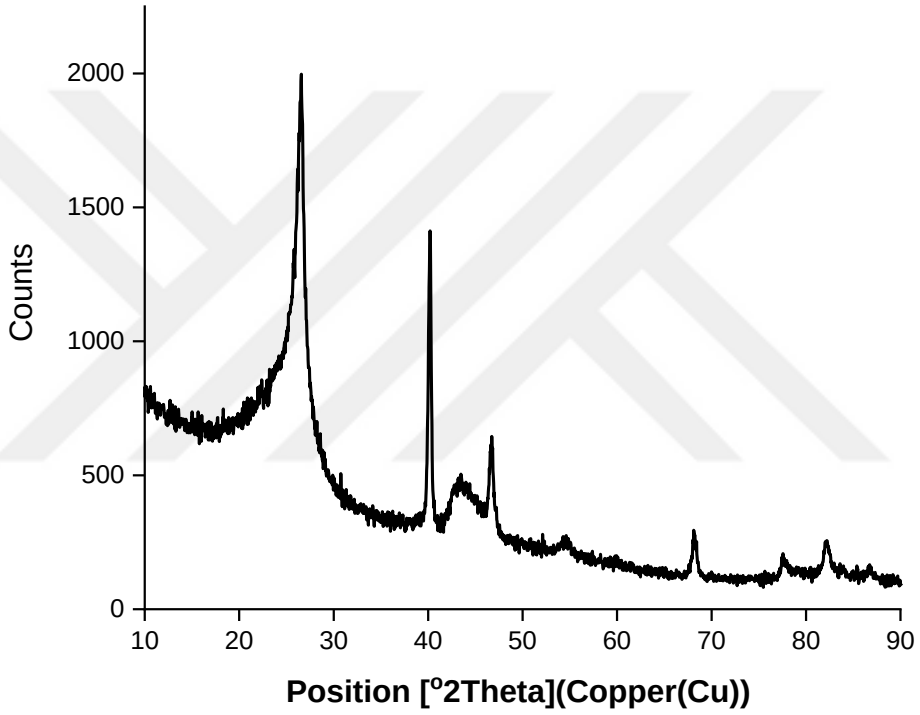
Şekil 7.5 Karbon temelli destek malzemesinin katalitik aktivite üzerine etkisi (a) hidrojen üretim hızı ve (b) TOF değerleri

7.2 En Aktif Katalizörün Karakterizasyonu

Paladyum temelli çeşitli katalizörler varlığında 60 °C'de gerçekleştirilen FA (1 M) : SF (1 M) çözeltisinden hidrojen üretim test sonuçlarına göre en etkin GNP-AC 1:1 oranında kullanılması ve sitrik asit indirgeyici ajanı ile yerinde eş- anlı indirgeme yöntemi ile sentezlenen Pd@GNP-AC kodlu katalizör olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen Pd@GNP-AC kodlu katalizörün fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, FT-IR, XPS, SEM/EDS, TEM, BET ve ICP-MS analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Şekil 7.6'da Pd@GNP-AC kodlu katalizörün XRD analiz sonuçları verilmiştir. Pd@GNP-AC kodlu katalizörün kristal faz analizi gerçekleştirildiğinde kübik fazlı Pd

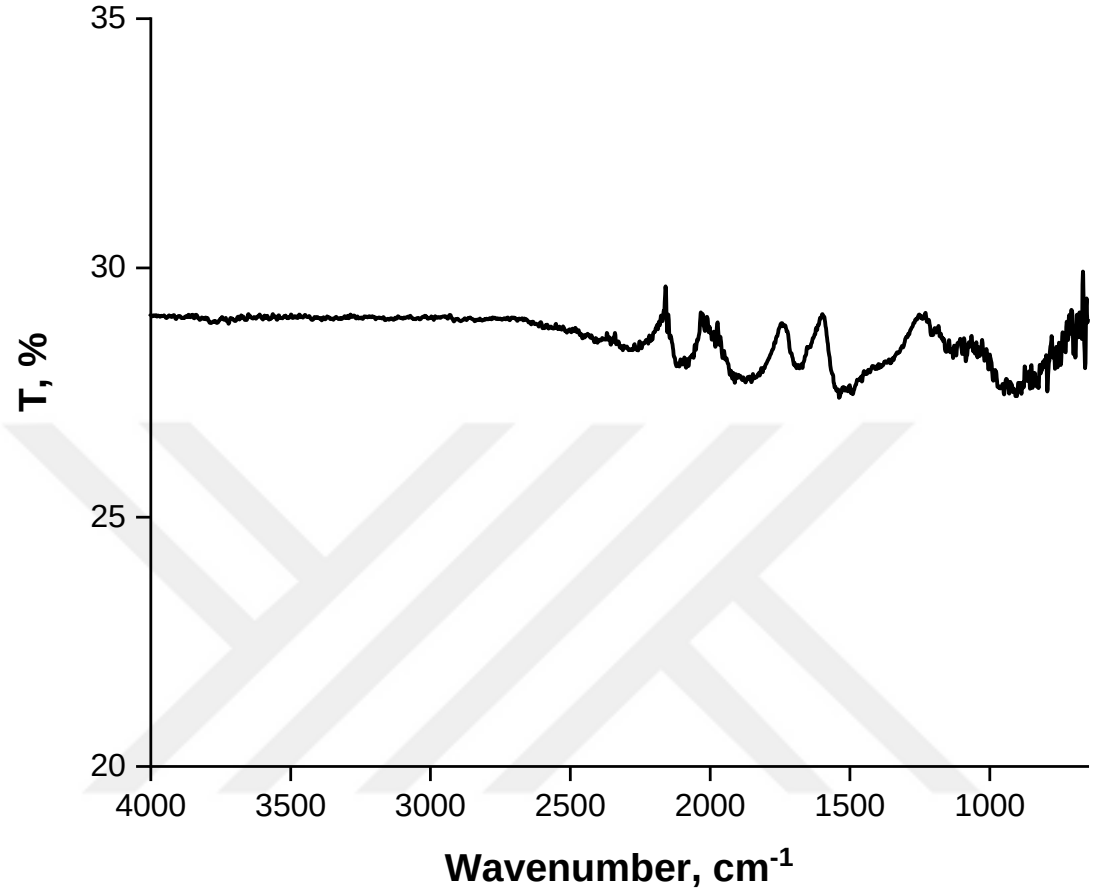
(JCPDS No: 98-007-7885) ve hekzagonal fazlı grafit (JCPDS No:98-003-1829) çift fazlı kristal yapılarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Pd fazına ait karakteristik pikler yaklaşık olarak 40.23, 46.79 ve 68.13° açılarında kaydedilmiş olup sırasıyla (1-1-1), (0-0-2) ve (0-2-2) kristal yapı parametrelerine sahip olduğu belirlenmiştir. Pd fazına ait kristal büyüklüğü Scherrer denklemi kullanılarak 44.23 nm olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte katalizör yapısında 26.57, 42.42 ve 46.79° açılarında GNP destek malzemesine (Şekil Ek-A.1) ait karakteristik pikler kaydedilmiş iken sentez sonrası 24° ve 43° açılarında AC'ye ait (Şekil Ek-A.2) iki adet geniş pik tespit edilmiş olup amorf yapıda karakteristiği sahip olduğu belirlenmiştir [143].



Şekil 7.6 Pd@GNP-AC katalizörüne ait XRD analiz sonucu

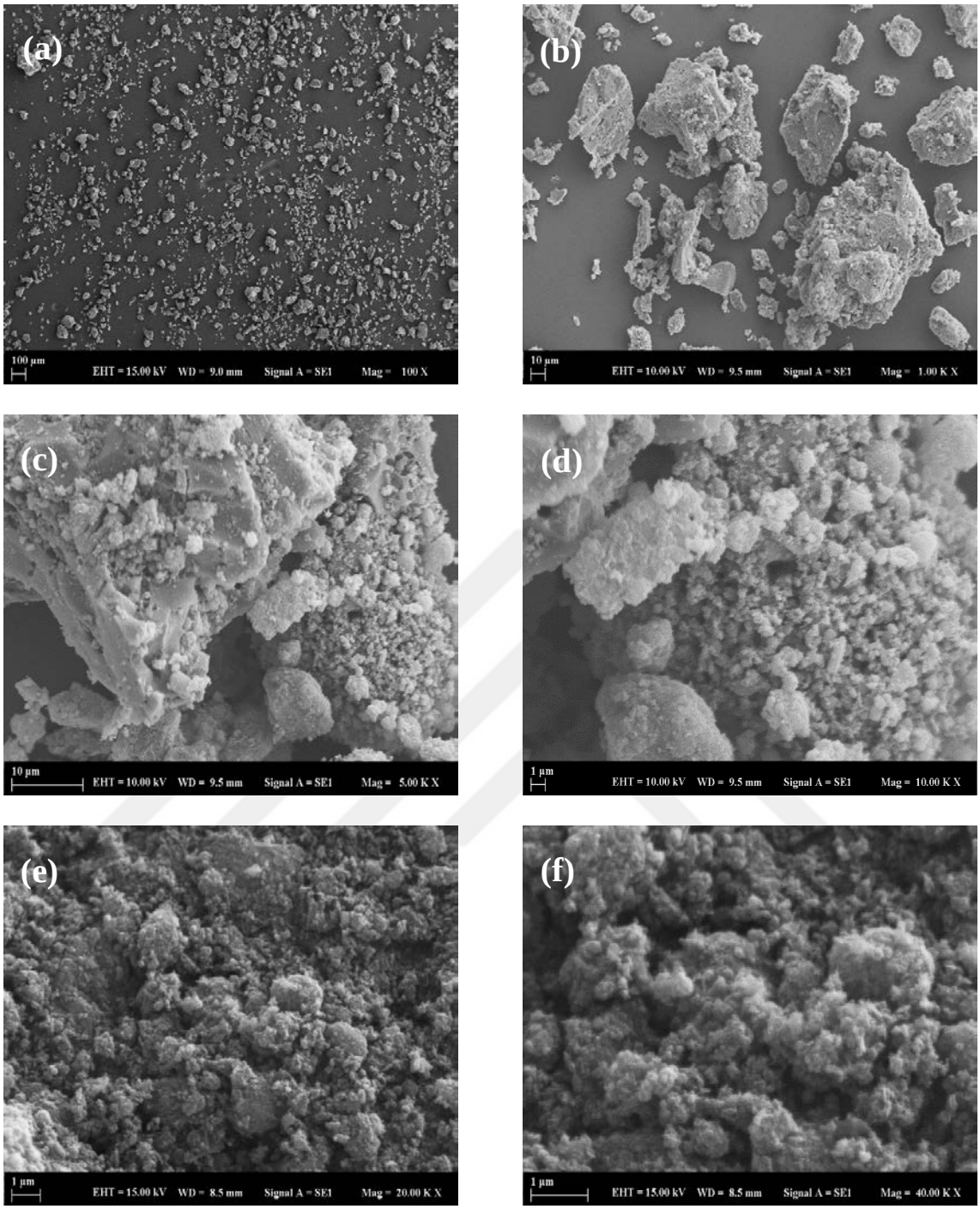
Şekil 7.7'de Pd@GNP-AC kodlu katalizörün 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FT-IR spektrum verilmektedir. Pd@GNP-AC kodlu katalizörün spectral incelemesi yapıldığında AC ve GNP kodlu destek malzemelerinden farklı fonksiyonel gruplar içerdiği görülmektedir. Katalizör sentez aşamasında dağıtıcı ajan olarak nanopartiküllerin modifikasyonunda kullanılan sitrik asit (CA) kaynaklı C=O (1900-1500 cm^{-1}), C-O esneme (1150-1950 cm^{-1}) dalga boylarında pikler kaydedilmiştir. AC destek malzemesine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1552 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} değerlerinde geniş pikler kaydedilmiş olup bunlar sırasıyla C=O gruplarına ve karboksilat gruplarına ait

absorpsiyon bantları oldukları belirlenmiştir [144]. 2270 cm^{-1} ve 2099 cm^{-1} dalga boylarında kaydedilen piklerin GNP destek malzemesinden kaynaklı olduğu görülmüştür [145].



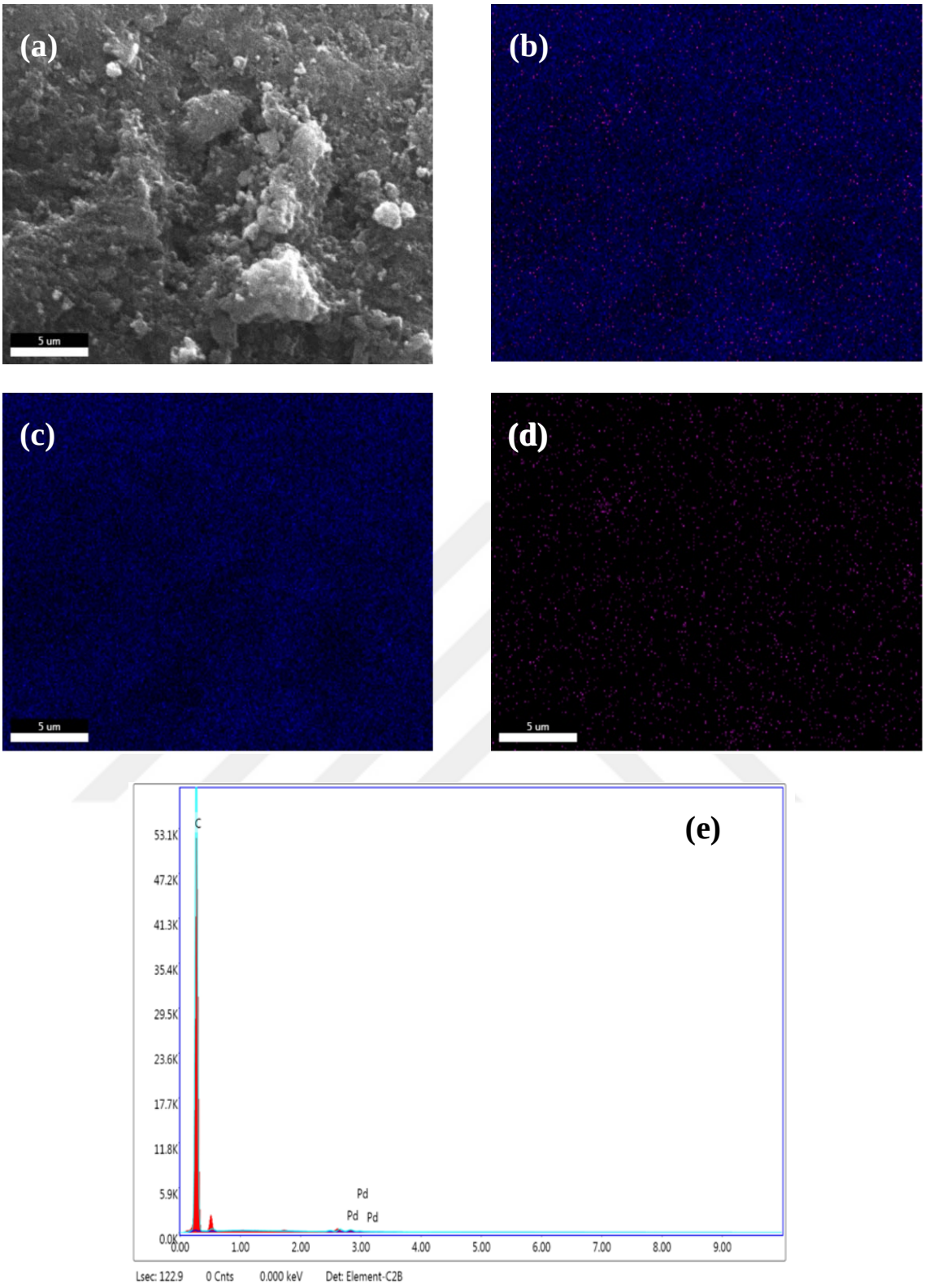
Şekil 7.7 Pd@GNP-AC katalizörüne ait FTIR analiz sonucu

Şekil 7.8'de Pd@GNP-AC numunesine ait farklı büyütmelerde alınmış SEM analiz görüntüleri sunulmaktadır. Şekil Ek-A.5 ve Şekil Ek-A.6' da AC ve GNP kodlu destek malzemelerinin farklı morfolojik yapıda olduğu görülmektedir. AC kodlu destek malzemenin aktif karbona özgü farklı şekil ve büyüklüklerde gözenekli yapıda olduğu görülmektedir. Bununla beraber GNP kodlu destek malzemesinin ortalama olarak 3.8µm boyutunda kümeleşmiş yapılardan oluştuğu belirlenmiştir. Pd@GNP-AC katalizörüne ait SEM görüntüsü incelendiğinde kullanılan üretim tekniği sonucunda elde edilen morfolojik yapının her iki destek malzemesinden farklılık göstermiştir. GNP ve Pd nanoparçacıkları AC yüzeyinde homojen bir şekilde dağılım sergilemektedir.



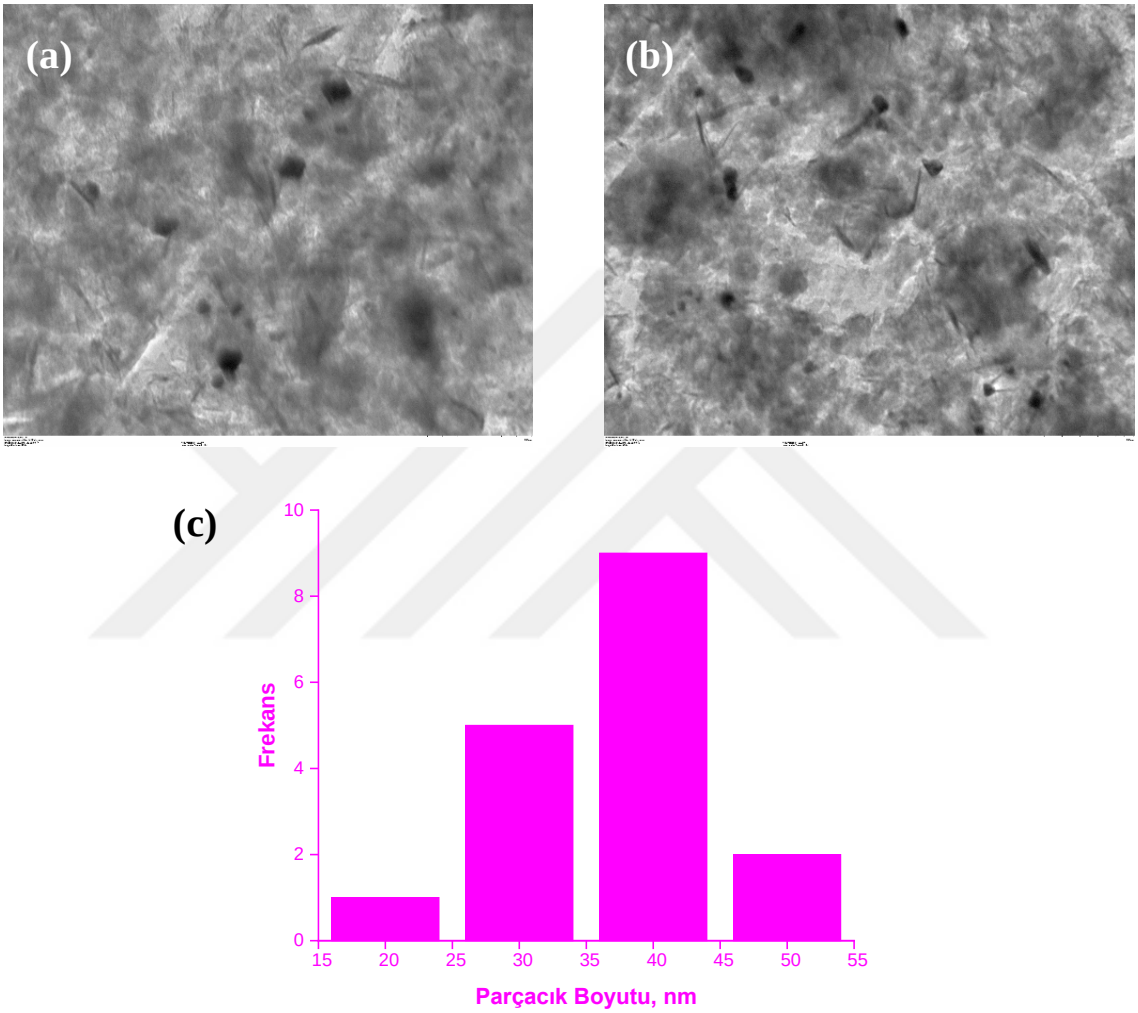
Şekil 7.8 Pd@GNP-AC katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM analiz görüntüleri: (a) 100x, (b) 1000x, (c) 5000x, (d) 10000x, (e) 20000x, (f) 40000x

Şekil 7.9'da Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait SEM/EDS analiz görüntüleri verilmektedir. Şekil 7.9 (a-d)'de görüldüğü üzere nanoboyuttaki Pd parçacıklarının AC-GNP destek malzemeleri yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Şekil 7.9 (e)'de verilmekte olan EDS analizine dair spektrum sonucu incelendiğinde numunenin Pd ve C' den oluştuğu teyit edilmektedir.



Şekil 7.9 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait SEM/EDS analiz sonuçları: (a) SEM görüntüsü, (b) Pd ve C, (c) C, (d) Pd elementlerine ait EDS harita görüntüleri, (e) EDS spectrum sonucu

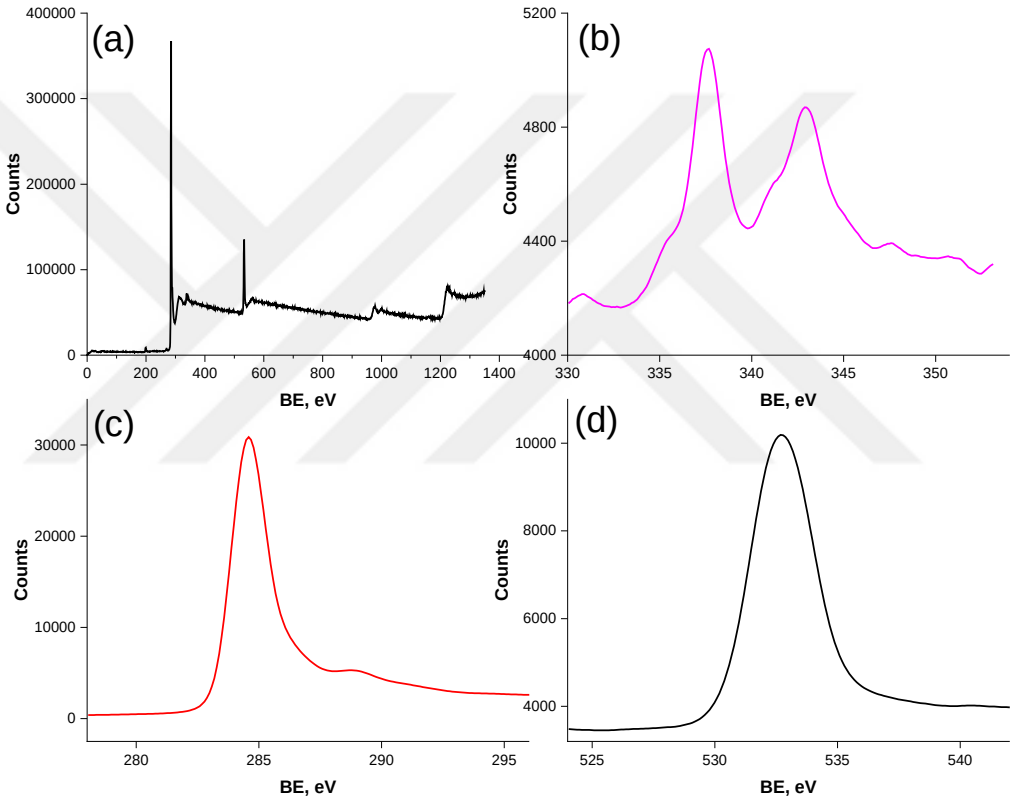
Şekil 7.10'da Pd@GNP-AC kodlu katalizörüne ait TEM analiz ve parçacık boyutu görüntüleri verilmektedir. Sitrik asit varlığında eş-anlı indirgeme yöntemi ile hazırlanan katalizörün TEM görüntüleri incelendiğinde indirgeme reaksiyonu esnasında oluşan nanopartiküllerin AC-GNP destek malzemesi üzerinde ortalama olarak 40 nm parçacık boyutu ile homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bununla birlikte parçacık boyut dağılımın 20-50 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 7.10 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait TEM analiz görüntüleri (a ve b) ve parçacık boyutu dağılım grafiği (c)

Şekil 7.11'de Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait tam (a) ve elemental (b-d) XPS analiz sonuçları verilmektedir. Pd 3d elementine ait XPS spektrumu incelendiğinde, 337.86 eV ve 342.86 eV değerlerinde okunan piklerin sırasıyla Pd^{2+} $3d_{5/2}$, Pd^{2+} $3d_{3/2}$ konfigürasyonuna ait olduğu belirlenmiştir [146]. Şekil 7.11 (c) incelendiğinde, C 1s elementine ait 284.8 eV değerinde keskin ve 288 eV değerinde küçük bir omuz şeklinde

iki adet pik kaydediliği görülmektedir. Bu pikler Pd@GNP-AC kodlu katalizörün yapısında bulunan sitrik asit ve iki farklı karbon içerikli destek malzemesinin varlığını göstermekte olup, katalizör yapısındaki sırasıyla C-C ve O-C=O bağları sebebiyle tespit edilmiştir [147]. Şekil 7.11 (d)'de verilmekte olan O 1s sepktrumunda elde edilen pik değeri 533.1 eV değerinde okunmuş olup yerinde indirgeme prosesi esnasında kullanılan sitrik asit yapısındaki C-H-O yapısından kaynaklandığı tespit edilmiştir [148]. Bununla birlikte ICP-MS analizi sonucunda Pd@GNP-AC kodlu katalizörün toplam Pd içeriğinin %ağ.0.593 ± 0.009 olarak belirlenmiş olup teorik olarak hedeflenen (%ağ. 0.5965) değerine ulaşıldığı belirlenmiştir.

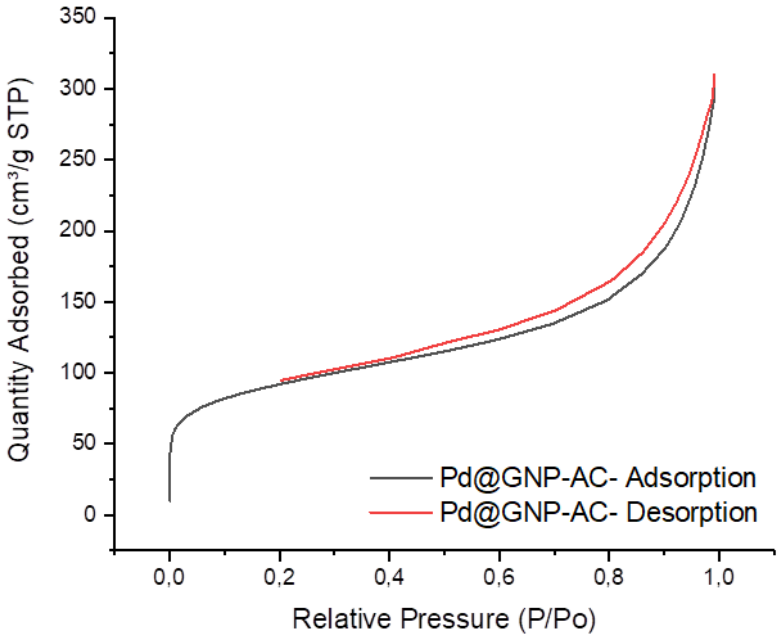


Şekil 7.11 Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait XPS analiz sonuçları: (a) tam spektrum, (b) Pd 3d, (c) C 1s, ve (d) O 1s elementlerine ait spektrumlar

Şekil 7.12'de Pd@GNP-AC katalizörüne ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri verilmektedir. İki farklı karbon temelli destek malzemesinin kullanımı ile hazırlanan Pd@GNP-AC kodlu ait izoterm incelendiğinde IUPAC standartlarına göre tip II-4H yapısında izoterme sahip olduğu görülmektedir. AC ve GNP destek malzemelerinin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon sonuçları incelendiğinde her ikisinin farklı yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmüştür. AC destek malzemesi, tip I izoterm- GNP destek malzemesi

tip 2 izoterm sahip iken her ikisi de tip 4 histerisine sahiptir. Bu sonuçlar, AC'nin gözenek boyutu gözenek genişliği ~ 1 nm'den küçük mikro gözeneklerden, GNP'nin ise gözeneksiz çok katmanlı yapıya sahip olduğunu belirtmektedir. H3 histerisizi karbonların mikro- ve mezo- gözenekli yapılarına ilişkin karakteristik yapılarıyla alakalıdır. Pd@GNP-AC katalizörünün yüzey özelliklerinin AC ile GNP ile benzerlik göstermesi, AC yüzeyinin GNP ile kaplandığını kanıtlar niteliktedir [149].

Pd@GNP-AC kodlu katalizörün yüzey özellikleri incelenmesi amacıyla BET analizi gerçekleştirildiğinde yüzey alanının 326 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber destek malzemesi olarak kullanılan AC ve GNP'nin analizleri gerçekleştirildiğinde yüzey alanlarının 1160 ve 809 m^2/g oldukları tespit edilmiştir. Pd@GNP-AC kodlu katalizörün AC ve GNP destek malzemelerinden daha düşük yüzey alana sahip olması Pd metalinin yüklendiğini göstermektedir.



Şekil 7.12 Pd@GNP-AC katalizörüne ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

8
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, formik asitten eş-anlı katalitik hidrojen üretimi incelenmiştir. Bu amaçla farklı bileşimlerde eş-anlı olarak indirgeme yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretim profilleri oluşturulmuş ve katalitik özellikleri değerlendirilmiştir. Buna göre ulaşılan sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıda verilmektedir:

- Organik asitin formik asitten eş-anlı hidrojen üretim aktivitesine olan etkisinin incelenmesi amacıyla Pd katalizörler destekli ve desteksiz olarak hazırlanmış olduğu her iki durumda sitrik asitin en yüksek aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Aktif metal çeşidinin formik asitten eş-anlı katalitik hidrojen üretim aktiviteye etkisinin incelenmesi amacıyla farklı metal içerikleri (Ag, Au, Cu, Fe, Ir, Pd, Pt, Ru) incelendiğinde en yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörün Pd@GNP olduğu belirlenmiştir.
- Aktif karbon ve grafen nanopartikül destekleri ile sentezlenen Pd@GNP-AC kodlu katalizörünün katalitik aktivitesinin Pd@AC ve Pd@GNP kodlu katalizörlerden daha yüksek olduğu tespit edimiştir.
- Pd@GNP-AC kodlu heterojen katalizörün XRD analiz sonuçlarına göre; kübik fazlı Pd (JCPDS No: 98-007-7885) ve hekzagonal fazlı grafit (JCPDS No:98-003-1829) çift fazlı kristal yapılarına sahip olduğu tespit edilmiştir.
- Pd@GNP-AC katalizörüne ait SEM görüntüsü incelendiğinde kullanılan üretim tekniği sonucunda elde edilen morfolojik yapının her iki destek malzemesinden farklılık gösterdiği GNP ve Pd nanoparçacıkları AC yüzeyinde homojen bir şekilde dağılım sergilediği tespit edilmiştir.
- EDS analizine dair spektrum sonucu incelendiğinde numunenin Pd ve C'den oluştuğu teyit edilmektedir.
- Pd@GNP-AC kodlu katalizöre ait TEM analiz sonuçları incelendiğinde indirgeme reaksiyonu esnasında oluşan nanopartiküllerin AC-GNP üzerinde ortalama olarak 40 nm parçacık boyutu ile homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

- ICP-MS analizi sonucunda Pd@GNP-AC kodlu katalizün toplam Pd içeriğinin %ağ. 0.5965±0.009 olarak belirlenmiş olup teorik olarak hedeflenen (%ağ. 0.5965) değerine ulaşıldığı belirlenmiştir.
- Hidrojen üretim hızı 100 L H_2/dk.mol_{Pd} ve 427 sa^{-1} ile TOF üzerine etkisinin Pd@GNP-AC nin en yüksek katalitik aktivite verdiği görülmüştür.

KAYNAKÇA

[1] İ. Gürten , «Çay Atığının Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi,» Ankara Üniversitesi , Ankara, 2008.

[2] S. Enthaler, «Carbon Dioxide—The Hydrogen-Storage Material of the Future?,» *ChemSusChem*, cilt 1, no. 10, pp. 801-804, 2008.

[3] T. J. Klee, «The European Green Deal An Analysis of How the European Commission Promises to Manage Climate Change,» University of Barcelona, Barcelona, 2019/2020.

[4] M. Brandt, «The European Union's Green Deal and the issue of Energy Poverty: How affected actors in times of energy transition interplay and may be compensated,» University of Twente, Enschede, 2021.

[5] J. O. Abe, A. I. Popoola, E. Ajenifuja ve O. M. Popoola, «Hydrogen Energy, Economy and Storage: Review and Recommendation,» *International Journal of Hydrogen Energy*, no. 44, pp. 15072-15086, 2019.

[6] K. Müller ve W. Arlt, «Status and Development in Hydrogen Transport and Storage for Energy Applications,» *Energy Technology*, cilt 1, no. 9, pp. 501-511, 2013.

[7] A. M. Abdalla, S. Hossain, O. B. Nisfindy, A. T. Azad, M. Dawood ve A. K. Azad, «Hydrogen Production, Storage, Transportation and Key Challenges with Applications: A Review,» *Energy Conversion and Management*, cilt 165, pp. 602-627, 2018.

[8] T. C. Jeyakumar ve C. Sivasankar, «Dehydrogenation of formic acid catalysed by M-embedded nitrogen-doped graphene (M = Fe, Ru, Os): a DFT study,» *New Journal Of Chemistry*, cilt 43, pp. 1440-1448, 2019.

[9] U. B. Demirci, «The Hydrogen Cycle eit the Hydrolysis of Sodium Borohydride: A Statistical Approach for Highlighting the Scientific/Technical Issues to Prioritize in the Field,» *International Journal of Hydrogen Energy*, cilt 40, no. 6, pp. 2673-2691, 2015.

[10] T. Zell ve R. Langer, «CO2-Based Hydrogen Storage-Formic Acid Dehydrogenation,» *Physical Sciences Reviews*, 2018.

[11] P. Table, «Periodic Table,» Royal Society of Chemistry, [Çevrimiçi]. Available: https://www.rsc.org/periodic-table/element/1/hydrogen#history. [Erişildi: 20 10 2021].

[12] İ. Dinçer, İ. Eroğlu ve M. Öztürk, Türkiye İçin Hidrojen Teknolojileri Yol Haritası, Hidrojen Teknolojileri Derneği, 2021.

[13] P. P. Edward, V. L. Kuznetsov, W. F. David ve N. P. Brandon, «Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future,» *Energy Policy*, cilt 36, no. 12, p. 4356–4362, 2008.

[14] U. Bossel ve B. Eliasson, «Alternative Fuels Data Center,» [Çevrimiçi]. Available: https://afdc.energy.gov/files/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf. [Erişildi: 21 10 2021].

[15] National Oceanic and Atmospheric Administration, «www.noaa.gov,» [Çevrimiçi]. Available: https://www.noaa.gov/education/resource-collections/climate/carbon-cycle. [Erişildi: 11 12 2021].

[16] G. Hamel, «Sciencing,» [Çevrimiçi]. Available: https://sciencing.com/the-effects-of-cutting-down-trees-on-the-ecosystem-12000334.html. [Erişildi: 11 12 2021].

[17] C. Zehnder, K. Manoylov, S. Mutiti, C. Mutiti, A. VandeVoort ve D. Bennett, «Introduction to Environmental Science,» GALILEO Open Learning Materials, Georgia, 2016.

[18] C. Lee, «www.arstechnica.com,» arstechnica, [Çevrimiçi]. Available: https://arstechnica.com/science/2007/05/solving-some-of-the-problems-in-the-hydrogen-economy/. [Erişildi: 11 12 2021].

[19] E. Toprak, «Karbon Döngüsü Nedir? Nasıl Gerçekleşir?,» 21 Haziran 2018. [Çevrimiçi]. Available: https://www.bilgitimi.com/karbon-dongusu-nedir.html. [Erişildi: 15 Ocak 2022].

[20] L. Barreto, A. Makihira ve K. Riahi, «The Hydrogen Economy In The 21st Century: A Sustainable,» *International Journal of Hydrogen Energy,* cilt 3, no. 28, pp. 267-284, 2003.

[21] UNDP Türkiye, «Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları Nelerdir?,» [Çevrimiçi]. [Erişildi: 15 Ocak 2022].

[22] International Energy Agency, «Global Hydrogen Review,» 2021.

[23] L. S. Strømholm ve R. A. S. Rolfsen, «Flexible Hydrogen Production,» Norwegian School of Economics, Bergen, 2021.

[24] C. Yıldırım, «Preparation And Characterization Of Highly Active Ruthenium Nickel Bimetallic Nanocatalyst For Dehydrogenation Of Ammonia Borane,» Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Ensitüsü, Kocaeli, 2020.

[25] E. Tezel, «Development Of Catalysts And Catalytic Gas Filters For Hydrogen Production,» Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019.

[26] A. G. Olabi, A. S. Bahri, A. A. Abdelghafar, A. Baroutaji, E. T. Sayed, A. H. Alami, H. Rezk ve M. A. Abdelkareem, «Large-vscale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions,» *International Journal Of Hydrogen Energy,* 2020.

[27] W. P. Siripala, «Hydrogen Energy and Photoelectrolysis of Water,» *Proceedings of the Technical Sessions,* cilt 20, pp. 67-73, 2004.

[28] R. Orozco-Pulido, «Hydrogen Production From Biomass By Integrating Thrmo-Chemical And Bıological Processes,» The University of Birmingham School of Biosciences, UK, 2011.

[29] «Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri,» [Çevrimiçi]. Available: https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/18480/mod_resource/content/0/YEN%C4%B0LENEB%C4%B0L%C4%B0R%20ENERJ%C4%B0%20KAYNAKLARI%20VE%20TEKNOLOJ%C4%B0LER%C4%B0%2010.pdf. [Erişildi: 21 10 2021].

[30] B. Sunden, «Hydrogen,» %1 içinde *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*, Elsevier, 2019, pp. 37-55.

[31] S. Sayhan, «Investigation Of Hydogen Storage Capabilities And Related Properties Of Various Nano-Materials By Using Computational Chemistry Methods,» Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enatitüsü, 2019.

[32] S. Er, «Hydrogen Storage Materials: A First-Principles Study,» University of Twente, Enschede, 2009.

[33] S. Luzan, «Materials for Hydrogen Storage and Synthesis of New Materials by Hydrogenation,» Umea University, Umea, 2012.

[34] D. J. Drury, «Formic Acid,» %1 içinde *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wileu & Sons, 2000.

[35] J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann ve H. Kıeczka, «Formic Acid,» %1 içinde *Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, 2016, pp. 1-22.

[36] B. Başlıoğlu, «Su-Karboksilik Asit Karışımı-Çözücü Dörtlü Sistemlerinin Sıvı-Sıvı Denge Verileri,» İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.

[37] «2007 Wikipedia Selection For Shools,» [Çevrimiçi]. Available: https://www.cs.mcgill.ca/~rwest/wikispeedia/wpcd/wp/f/Formic_acid.htm. [Erişildi: 21 10 2021].

[38] C. Fink, L. Chen ve G. Laurenczy, «Homogeneous Catalytic Formic Acid Dehydrogenation in Aqueous Solution using Ruthenium Arene Phosphine Catalysts,» *ZAAC Journal Of Inorganic And General Chemistry,* cilt 644, pp. 740-744, 2018.

[39] H. Gündüz, F. Öztürk, S. Hamzaçebi ve M. D. Akpınar, «Su Ürünleri İşleme Atıklarının Değerlendirilmesi,» *Aquatic Sciences And Engineering,* cilt 33, no. 1, pp. 1-5, 2018.

[40] Organic Acids Characteristics, Properties And Synthesis, use of formic acid in food preservation, 2017.

[41] «Formic Acid For The Rubber Industry,» [Çevrimiçi]. Available: file:///C:/Users/sedef.sanci/Downloads/BASF_Formic_Acid_for_the_Rubber_Industry.pdf. [Erişildi: 25 10 2021].

[42] B. Heidel, M. Hilber ve G. Scheffknecht, «Impact Of Additives For Enhanced Sulfur Dioxide Removal On Re-Emissions Of Mercury In Wet Flue Gas Desulfurization,» *Applied Energy,* cilt 114, pp. 485-491, 2014.

[43] F. A. Manzour, «Catalytic Conversion of Biomass for the Production Of Hydrogen; Decomposition of Formic Acid,» University Of Toronto, Toronto, 2014.

[44] K. Koh, «Design And Synthesis Of Nanocatalysts Enabling Hydrogen Storage, Release And Electrocatalysis,» The State Of New Jersey, New Jersey, 2017.

[45] M. Navlani-Garcia, K. Mori, D. Salinas-Torres, Y. Kuwahara ve H. Yamashita, «New Approaches Toward the Hydrogen Production From Formic Acid

Dehydrogenation Over Pd-Based Heterogeneous Catalysts,» *Frontier in Matariels*, cilt 6, no. 44, 2019.

[46] J. Guo, C. K. Yin, D. L. Zhong, Y. L. Wang, T. Qi, G. H. Liu, L. T. Shen, Q. S. Zhou, Z. H. Peng, H. Yao ve X. B. Li, «Formic Acid as a Potential On-Board Hydrogen Storage Method: Development of Homogeneous Noble Metal Catalysts for Dehydrogenation Reactions,» *ChemSusChem,* no. 14, pp. 2655-2681, 2021.

[47] J. Eppinger ve K.-W. Huang, «Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier,» *ACS Energy Letter,* cilt 2, pp. 188-195, 2017.

[48] D. A. Bulushev, «Progress in Catalytic Hydrogen Production from Formic Acid over Supported Metal Complexes,» *Energies,* cilt 14, no. 5, p. 1334, 2021.

[49] A. Bulut, M. Yurderi, M. Kaya, M. Aydemir, A. Baysal, F. Durap ve M. Zahmakıran, «Amine Functionalized Graphene Nanosheets Supported PdAuNi Alloy Nanoparticles: Efficient Nanocatalyst for the Formic Acid Dehydrogenation,» *New Journal Of Chemistry,* cilt 42, pp. 16103-16114, 2018.

[50] Z. Li ve Q. Xu, «Metal-Nanoparticle-Catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid,» *Accounts Of Chemical Research,* cilt 50, pp. 1449-1458, 2017.

[51] X. Wang, Q. Meng, L. Gao, Z. Jin, J. Ge, C. Liu ve W. Xing, «Recent Progres In Hydrogen Productin From Formic Acid Decomposition,» *International Journal of Hydrogen Energy,* cilt 43, no. 7055-7071, 2018.

[52] S. Nikazar, «Hydrogen Production From Methanol Steam Reforming In A Microwave Reactor,» Middle East Technical University, Ankara, 2019.

[53] E. Keçeli, «Ruthenium (III) Acetylacetonate; A Homogeneous Catalyst In The Hydrolysis Of Sodium Borohydride,» Middle East Technical University, Ankara, 2006.

[54] I. Chorkendorff ve J. W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.

[55] P. W. v. Leeuwen, Homogeneous Catalysis Understanding the Art, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

[56] C. Schoenbaum, «Controlling Catalyst Active Sites Using Self-Assembled Monolayers,» University of Washington, Washington, 2014.

[57] J. A. Kent, T. V. Bommaraju ve S. D. Barcinki, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, New York: Springer, 2017.

[58] G. Aslan, «Metal Oksitler ile İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması,» İstanul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.

[59] F. Rodriguez-Reinoso, «The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis,» *Carbon*, cilt 36, no. 3, pp. 159-175, 1998.

[60] R. Larsen, S. Ha, J. Zakzeski ve R. I. Masel, «Unusually Active Palladium-Based Catalysts for the Electrooxidation of Formic Acid,» *Journal of Power Sources*, cilt 157, pp. 78-84, 2006.

[61] Q. L. Zhu, N. Tsumori ve Q. Xu, «Sodium Hydroxide-Assisted Growth of Uniform Pd Nanoparticles on Nanoporous Carbon MSC-30 for Efficient and Complete Dehydrogenation of Formic Acid Under Ambient Conditions,» *The Royal Society of Chemistry*, cilt 5, pp. 195-199, 2014.

[62] X. Zhou, Y. Huang, W. Xing, C. Liu, J. Liao ve T. Lu, «High-Quality Hydrogen from the Catalyzed Decomposition of Formic Acid by Pd–Au/C and Pd–Ag/C,» *The Royal Society of Chemistry*, pp. 3540-3542, 2008.

[63] Ö. Metin, X. Sun ve S. Sun, «Monodisperse Gold-Palladium Alloy Nanoparticles and Their Composition-Controlled Catalysis in Formic Acid Dehydrogenation

Under Mild Conditions,» *he Royal Society of Chemistry,* cilt 5, pp. 910-912, 2013.

[64] S. Zhang, Ö. Metin, D. Su ve S. Sun, «Monodisperse AgPd Alloy Nanoparticles and Their Superior Catalysis for the Dehydrogenation of Formic Acid,» *Angewandte Chemie,* cilt 52, pp. 3681-3684, 2013.

[65] M. Yurderi, A. Bulut, M. Zahmakiran ve M. Kaya, «Carbon Supported Trimetallic PdNiAg Nanoparticles as Highly Active, Selective and Reusable Catalyst in the Formic Acid Decomposition,» *Applied Catalysis B: Environmental,* Cilt %1 / %2160-161, pp. 514-524, 2014.

[66] S.-j. Li, Y. Ping, J.-M. Yan, H.-L. Wang, M. Wu ve Q. Jiang, «Facile Synthesis of AgAuPd/Graphene with High Performance for Hydrogen Generation from Formic Acid,» *Journal of Materials Chemistry A,* pp. 1-5, 2015.

[67] Y. Huang, J. Xu, X. Ma, Y. Huang, Q. Li ve H. Qui, «An Effective Low Pd-Loading Catalyst for Hydrogen,» *International Journal of Hydrogen Energy,* cilt 42, pp. 18375-18382, 2017.

[68] R. Rudrapati, «Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries,» IntechOpen, 2020, pp. 9-22.

[69] R. S. Edwards ve K. S. Coleman, «Graphene synthesis: relationship to applications,» *The Royal Society Of Chemistry,* cilt 5, no. 1, pp. 38-51, 2013.

[70] N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. J. Botlhoko, K. Setshedi, M. Scriba, M. Masukume ve S. S. Ray, «Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review,» *Chemistry Of Flat Materials,* cilt 27, no. 100224, pp. 2452-2627, 2021.

[71] U. Şahintürk, «Grafen Sentezi Ve Elektrot Malzemesi Olarak Geliştirmesi,» Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2016.

[72] «www.substech.com,» [Çevrimiçi]. Available: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite&s=graphene. [Erişildi: 12 12 2021].

[73] A. K. Geim, «Graphene: Status and Prospects,» *Science,* cilt 324, no. 5934, pp. 1530-1534, 2009.

[74] B. Gürünlü, Ç. Taşdelen Yücedağ ve M. Bayramoğlu, «Graphene Synthesis by Ultrasound Energy-Assisted Exfoliation of Graphite in Various Solvents,» *Crystals,* cilt 10, no. 11, p. 1037, 2020.

[75] Ö. Doğan, «Development Of Graphene Oxide Based Aerogels,» Orta Doğu Teknik Üniversitesiğ, Ankara, 2017.

[76] X. J. Lee, B. Y. Z. Hiew, K. C. Lai, L. Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar ve S. Rigby, «Review On Graphene And Its Derivatives: SynthesisMethods And Potential Industrial Implementation,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 2018.

[77] J. I. Clough, «Production And Hydrogenation Of Graphene,» The University of Manchester , Manchester , 2018.

[78] R. S. Edwards ve K. S. Coleman, «Graphene Synthesis: Relationship To Applications,» *Nanoscale,* cilt 5, pp. 38-51, 2013.

[79] Y. Yan, Z. Nashath, S. Chen, S. Manickam, S. S. Lim, H. Zhao, E. Lester, T. Wu ve C. H. Pang, «Synthesis Of Graphene: Potential Carbon Precursors and Approaches,» *Nanotechnology Reviews,* no. 9, pp. 1284-1314, 2020.

[80] M. J. Allen, V. C. Tung ve R. B. Kaner, «Honeycomb Carbon: A Review of Graphene,» *Chemical Review,* cilt 1101, pp. 132-145, 2010.

[81] Y. Çelik, «Production Of Graphene Based Materials And Their Potential Applications,» Anadolu Üniversitesi and Université Toulouse III Paul Sabatier, 2015.

[82] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park ve W. R. Lee, «A Review on Carbon Nanotubes and Graphene as Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21*, pp. 11-25, 2015.

[83] Nanografi Nano Teknoloji A.Ş, «Nanografi,» www.nanografi.com.tr, [Çevrimiçi]. Available: https://www.nanografi.com.tr/grafen/. [Erişildi: 12 12 2021].

[84] S. Pradhan, «Production and Characterization of Activated Carbon Produced From a Suitable Industrial Sludge,» National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2011.

[85] G. Özsin, «Production and Characteriation of Activated Carbon From Pistachio-Nut Shell,» The Middle East Technical Universty, 2011.

[86] S. Sharifan, «A Comparative Optimisation Study of Activated Carbon Production from Hazelnut Shells bu Thermal and Microwave Heating Methods,» Imperial College London, London, 2013.

[87] A. F. Nicholas, M. Z. Hussein, Z. Zainal ve T. Khadiran, «Activated Carbon for Shape-Stabilized Phase Change Material,» Synthesis, Technology and Applications of Carbon Nanomaterials, 2019, p. 279–308.

[88] K.-D. Henning ve H. Kienle, «Carbon, 5. Activated Carbon,» %1 içinde *Ullmann's Encyclodia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH&KGaA, Weinheim, 2012, pp. 771-796.

[89] G. Özsin, «Productiobn and Characterization of activated Carbon from Pistachio-Nnut Shell,» The Middle East Technical University, 2011.

[90] R. S. Coffey, «A catalyst for the homogeneous hydrogenation of aldehydes under mild conditions,» *Chemical Communications (London),* cilt 18, p. 923, 1967.

[91] M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali ve M. Beller, «Efficient Hydrogen Production from Alcohols under Mild Reaction,» *Renewable Energy,* cilt 50, pp. 9593-9597, 2011.

[92] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig ve M. Beller, «Efficient Dehydrogenation of Formic Acid Using an Iron Catalyst,» *Science,* cilt 333, pp. 1733-1736, 2011.

[93] S. Ogo, R. Kabe, H. Hayashi, R. Harada ve S. Fukuzumi, «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,» *The Royal Society of Chemistry* , p. 4657–4663, 2006.

[94] Y. Gao, J. Kuncheria, G. P. A. Yap ve R. J. Puddephatt, «An Efficient Binuclear Catalyst for Decomposition of Formic Acid,» *Chemical Communications,* pp. 2365-2366, 1998.

[95] T. C. Johnson, D. J. Morris ve M. Wills, «Hydrogen Generation from Formic Acid and Alcohols Using Homogeneous Catalysts,» *The Royal Society of Chemistry,* cilt 39, pp. 81-88, 2010.

[96] M. Yadav, A. K. Singh, N. Tsumori ve Q. Xu, «Palladium Silica Nanosphere-Catalyzed Decomposition of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage,» *Journal of Materials Chemistry,* cilt 22, p. 19146–19150, 2012.

[97] R. Williams, R. S. Crandall ve A. Bloom, «Use of carbon dioxide in energy storage,» *Applied Physics Letters,* cilt 33, no. 5, p. 381, 1978.

[98] K. Mori, M. Dojo ve H. Yamashita, «Pd and Pd−Ag Nanoparticles Within a Macroreticular Basic Resin: An Efficient Catalyst for Hydrogen Production from

Formic Acid Decomposition,» *American Chemical Society,* cilt 3, pp. 1114-1119, 2013.

[99] M. Yadav ve Q. Xu, «Liquid-Phase Chemical Hydrogen Storage Materials,» *Energu&Environmental Science,* cilt 2, pp. 9698-9725, 2012.

[100] Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He ve K.-N. Fan, «Efficient Subnanometric Gold-Catalyzed Hydrogen Generation via Formic Acid Decomposition under Ambient Conditions,» *Journal of American Chemical Society,* cilt 134, pp. 8926-8933, 2012.

[101] Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi ve K. Tamaru, «Mechanism of Formic Acid Decomposition over Dehydrogenation Catalysts,» *Transactions of the Farada Society,* cilt 63, pp. 3081-3087, 1967.

[102] K. Fukuda, Y. Noto, T. Onishi ve K. Tamaru, «Mechanism of Dehydration Decomposition of Formic Acid over Alumina and Silica,» *Transactions of the Faraday Society,* cilt 63, pp. 3072-3080, 1967.

[103] Y. Noto, K. Fukuda, T. Onishi ve K. Tamaru, «Dynamic Treatment of Chemisorbed Species by Means of Infra-red Technique,» *Transactions of the Faraday Society,* cilt 63, pp. 2300-2308, 1967.

[104] B. Karakurt, Y. Koçak ve E. Özensoy, «Enhancement of Formic Acid Dehydrogenation Selectivity of Pd(111) Single Crystal Model Catalyst Surface via Brønsted Bases,» *The Journal of American Chemical Society,* 2019.

[105] W. Erley ve D. Sander, «The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Ni(111): The Identification of Formic Anhydride by Vibrational Spectroscopy,» *Journal of Vacuum Science & Technology A,* pp. 2238-2244, 1989.

[106] S. Haq, J. G. Love, H. E. Sanders ve D. A. King, «Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Ni{110},» *Surface Science,* cilt 325, pp. 230-242, 1995.

[107] J. E. Crowell, J. G. Chen ve J. T. Yates, «A Vibrational Study of the Adsorption and Decomposition of Formic Acid and Surface Formate on Al(111),» *The Journal of Chemical Physics,* cilt 85, pp. 3111-3122, 1986.

[108] M. D. Weisel, J. G. Chen, F. M. Hoffmann, Y. K. Sun ve W. H. Weinberg, «A Fourier Transforminfrared Reflection Absorption Spectroscopy Study of the Formation and Decomposition of Chemisorbed Formate on Clean and Potassium Modified Ru(001),» *The Journal of Chemical Physics,* cilt 97, pp. 9396-9411, 1992.

[109] M. R. Columbia, A. M. Crabtree ve P. A. Thiel, «The Temperature and Coverage Dependences of Adsorbed Formic Acid and Its Conversion to Formate on Pt(111),» *American Chemical Society,* cilt 114, no. 1, pp. 1231-1237, 1992.

[110] M. Bowker, E. Rowbotham, F. M. Leibsle ve S. Haq, «The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{110},» *Surface Science,* cilt 349, pp. 97-110, 1995.

[111] M. Bowker, S. Haq, R. Holroyd, P. M. Parlett, S. Poulston ve N. Richardson, «Spectroscopic and Kinetic Studies of Formic Acid Adsorption on Cu(110),» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions,* cilt 92, no. 23, pp. 4683-4686, 1996.

[112] M. Bowker, E. Rowbotham, F. M. Leibsle ve S. Haq, «The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{110},» *Surface Science,* cilt 349, pp. 97-110, 1996.

[113] G. J. Millar, C. H. Rochester ve K. C. Waugh, «An FTIR Studt of the Adsorption of Formic Acid and Formaldehyde on Potassium-Promoted Cu/SiO2 Catalysts,» *Journal of Catalysis,* cilt 155, pp. 52-58, 1994.

[114] W. S. Sim, P. Gardner ve D. A. King, «Multiple Bonding Configurations of Adsorbed Formate on Ag{111},» *Cu(110),* cilt 100, pp. 12509-12516, 1996.

[115] C. Xu ve D. W. Goodman, «Adsorption and Reaction of Formic Acid on the Mo(110) and O/Mo(110) Surfaces,» *American Chemical Society,* cilt 100, pp. 1753-1760, 1996.

[116] T. Kecskes, R. Nemeth, J. Rasko ve J. Kiss, «New Reaction Route of HCOOH Catalytic Decomposition,» *Vacuum Surface Engineering, Surface Instrumentation & Vacuum Technology,* cilt 80, pp. 64-68, 2005.

[117] S. Akbayrak, Y. Tonbul ve S. Özkar, «Nanoceria Supported Palladium(0) Nanoparticles: Superb Catalyst in Dehydrogenation of Formic Acid at Room Temperature,» *Applied Catalysis B: Environmental,* 2016.

[118] G. C. Cabilla, A. L. Bonivardi ve M. A. Baltanas, «Infrared Study of the Adsorption of Formic Acid on Clean and Ca-Promoted Pd/SiO2 Catalysts,» *Applied Catalysis A,* cilt 255, pp. 181-195, 2003.

[119] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan, K. M. K. Yu, P. A. J. Bagot, E. A. Marquis, G. D. W. Smith ve S. C. E. Tsang, «Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition at Room Temperature Using a Ag–Pd Core–Shell Nanocatalyst,» *Nature Nanotechnology,* cilt 6, pp. 302-307, 2011.

[120] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping ve Q. Jiang, «Au@Pd Core–Shell Nanoclusters Growing on Nitrogen Doped Mildly Reduced Graphene Oxide with Enhanced Catalytic Performance for Hydrogen Generation from Formic Acid,» *Journal of Materials Chemistry A,* cilt 1, pp. 12721-12725, 2013.

[121] Y. Karataş, A. Bulut, M. Yurderi, İ. Efecan Ertaş, O. Alal, M. Gülcan, M. Çelebi, H. Kıvrak, M. Kaya ve M. Zahmakiran, «PdAu-MnOx Nanoparticles Supported on Amine-Functionalized SiO2 for the Room Temperature Dehydrogenation of Formic Acid in the Absence of Additives,» *Applied Catalysis B: Environmental,* 2015.

[122] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, Y. Ping, H.-L. Wang, W.-T. Zheng ve Q. Jiang, «An Efficient CoAuPd/C Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid at Room Temperature,» *Angewandte Chemie,* cilt 125, pp. 4502-4505, 2013.

[123] M. Yurderi, A. Bulut , N. Caner, M. Çelebi, M. Kaya ve M. Zahmakiran, «Amine Grafted Silica Supported CrAuPd Alloy Nanoparticles: Superb Heterogeneous Catalysts for the Room Temperature Dehydrogenation of Formic Acid,» *Chemical Communications Journal,* cilt 51, no. 57, pp. 11417-11420, 2015.

[124] M. Navlani-Garcia, M. Kohsuke, W. Meicheng, Y. Kuwahara ve Y. Hiromi, «Size Effect of Carbon-Supported Pd Nanoparticles in the Hydrogen Production from Formic Acid,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* cilt 88, no. 10, pp. 1500-1502, 2015.

[125] K. Jiang, K. Xu, S. Zou ve W.-B. Cai, «B-Doped Pd Catalyst: Boosting Room-Temperature Hydrogen Production from Formic Acid−Formate Solutions,» *Journal of American Chemical Society,* cilt 136, pp. 4861-4864, 2014.

[126] A. Luque-Gomez, S. Garcia-Abellann, J. Munarriz, V. Polo, V. Passarelli ve M. Iglesias, «Impact of Green Cosolvents on the Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid: The Case of Iridium Catalysts Bearing NHC-phosphane Ligands,» *Inorganic Chemistry,* cilt 60, pp. 15497-15508, 2021.

[127] Y. Gao, E. Hu, G. Yin ve Z. Huang, «Pd nanoparticles supported on CeO2 nanospheres as efficient catalysts for dehydrogenation from additive-free formic acid at low temperature,» *Fuel,* cilt 302, p. 121142, 2021.

[128] R. Tamarany, D. Y. Shin, S. Kang, H. Jeong, J. Kim, J. Kim, C. W. Yoon ve D.-H. Lim, «Formic acid dehydrogenation over PdNi alloys supported on N-doped carbon: synergistic effect of Pd–Ni alloying on hydrogen release,» *Royal of Society Chemistry,* cilt 23, pp. 11515-11527, 2021.

[129] T. Cao, J. Cheng, J. Ma, C. Yang, M. Yao, F. Liu, M. Deng, X. Wang ve Y. Ren, «Facile Synthesis of Microporous Carbons from Biomass Waste as High

Performance Supports for Dehydrogenation of Formic Acid,» *Nanomaterials,* cilt 11, p. 3028, 2021.

[130] O. Grad, M. Mihet, M. Coros, M. Dan, M. D. Lazar ve G. Blanita, «Reduced Graphene Oxide Modifed With Noble Metal Nanoparticles for Formic Acid Dehydrogenation,» *Catalysis Today,* 2020.

[131] J. H. Lee, J. Ryu, Y. J. Kim, S.-W. Nam, J. H. Han, T.-H. Lim, S. Gautam, K. C. Chae ve C. W. Yoon, «Carbon dioxide mediated, reversible chemical hydrogen storage using a Pd nanocatalyst supported on mesoporous graphitic carbon nitride,» *Journal of Materials Chemistry A,* cilt 2, pp. 9490-9495, 2014.

[132] X. Zhao, D. Xu, K. Liu, P. Dai ve J. Gao, «Remarkable Enhancement of PdAg/rGO Catalyst Activity for Formic Acid Dehydrogenation by Facile Boron-Doping Through NaBH4 Reduction,» *Applid Surface Science,* cilt 512, p. 145746, 2020.

[133] Ö. Metin, X. Sun ve S. Sun, «Monodisperse Gold–Palladium Alloy Nanoparticles and Their Composition-Controlled Catalysis in Formic Acid Dehydrogenation under Mild Conditions,» *Nanoscale,* cilt 5, pp. 910-912, 2013.

[134] Z. Wang, S. Liang, X. Meng, S. Mao, X. Lian ve Y. Wang, «Ultrasmall PdAu alloy nanoparticles anchored on amine-functionalized hierarchically porous carbon as additive-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of formic acid,» *Applied Catalysis B: Environmental,* cilt 291, p. 120140, 2021.

[135] S. Zhang, Y. Qian ve W.-S. Ahn, «Catalytic dehydrogenation of formic acid over palladium nanoparticles immobilized on fibrous mesoporous silica KCC-1,» *Chinese Journal of Catalysis,* cilt 40, pp. 1704-1712, 2019.

[136] Z. Wang, C. Wang, S. Mao, Z. Gong, Y. Chen ve Y. Wang, «Pd nanoparticles anchored on amino-functionalized hierarchically porous carbon for efficient dehydrogenation of formic acid under ambient conditions,» *The Royal Society of Chemistry,* cilt 7, pp. 25791-25795, 2019.

[137] J. Sun, H. Qiu, W. Cao, H. Fu, H. Wan, Z. Xu ve S. Zheng, «Ultrafine Pd Particles Embedded in Nitrogen-enriched Mesoporous Carbon for Efficient H2 Production from Formic Acid Decomposition,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, cilt 7, no. 2, pp. 1963-1972, 2019.

[138] J. Liu, L. Lan, X. Liu, X. Yang ve X. Wu, «Facile Synthesis of Agglomerated Ag-Pd Bimetallic Dendrites with Performance for Hydrogen Generation from Formic Acid,» *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

[139] Z.-L. Wang, J.-M. Yan, H.-L. Wang, Y. Ping ve Q. Jiang, «Pd/C Synthesized with Citric Acid: An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Formic Acid/Sodium Formate,» *Scientific Reports*, cilt 2, 2012.

[140] Y.-l. Qin, J.-w. Wang, Y.-m. Wu ve L.-m. Wang, «Improved hydrogen production from formic acid under ambient conditions using a PdAu catalyst on a graphene nanosheets–carbon black support,» *Royal Society of Chemistry*, cilt 4, pp. 30068-30073, 2014.

[141] Y.-l. Qin, J. Wang, F.-z. Meng, L.-m. Wang ve X.-b. Zhang, «Efficient PdNi and PdNi@Pd-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition at room temperature,» *The Royal Society of Chemistry*, cilt 49, pp. 10028-10030, 2013.

[142] M. R. Nabid, Y. Bide ve B. Etemadi, «Ag@Pd nanoparticles immobilized on nitrogen doped graphene carbon nanotube aerogel as a superb catalyst for dehydrogenation of formic acid,» *The Royal Society of Chemistry*, 2017.

[143] M. Moyo, G. Nyamhere, E. Sebata ve U. Guyo, «Kinetic and Equilibrium Modelling of Lead Sorption From Aqueous Solution by Activated Carbon from Coat Dung,» *Taylor & Francis Group*, pp. 1-11, 2014.

[144] J. Hu, M. Y. Liu, W. Zhang, I. M. Lo, K. C. Lai ve D. C. Tsang, «Activated Carbon Produced from Waste Wood Pallets: Adsorption of Three Classes of Dyes,» *Water Air Soil Pollut*, cilt 184, pp. 141-155, 2007.

[145] A. M. Ozerova, V. I. Simagina, O. KomovaV., O. V. Netskina, G. V. Odegova, O. A. Bulavchenko ve N. A. Rudina, «Cobalt Borate Catalysts for Hydrogen Production via Hydrolysis of Sodium Borohydride,» *Journal of Alloys and Compounds,* cilt 513, pp. 266-272, 2012.

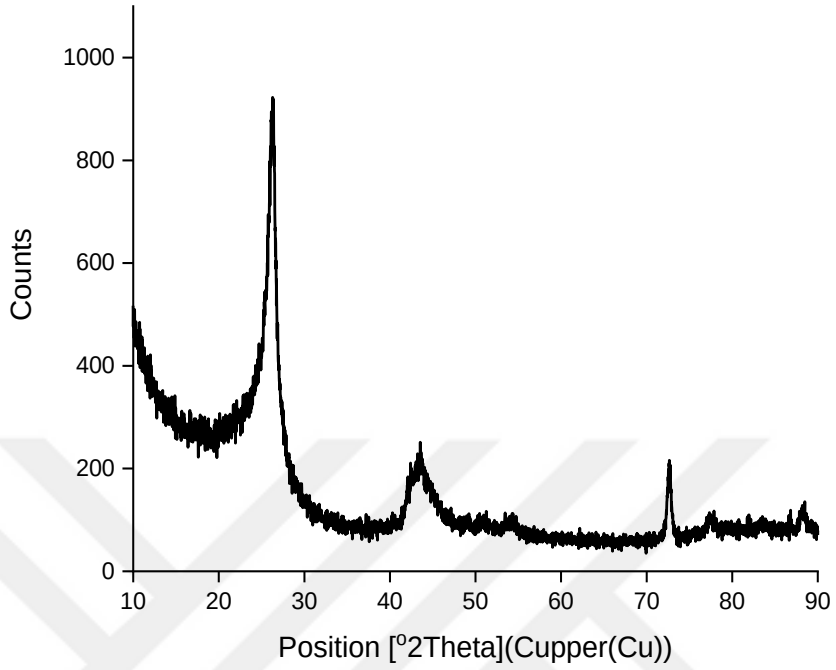
[146] D. P. Chen, X. C. Liu, X. D. Liu, L. Yuan, M. L. Zhong ve C. Y. Wang, «Pd Nanoparticles on Self-Doping-Defects Mesoporous Carbon Supports for Highly Active Ethanol Oxidation Glycol Oxidation,» *International Journal of Hydrogen Energy,* cilt 46, pp. 30345-30346, 2021.

[147] D. J. Morgan, «Comments on the XPS Analysis of Carbon Materials,» *Journal of Carbon Research,* cilt 7, no. 3, 2021.

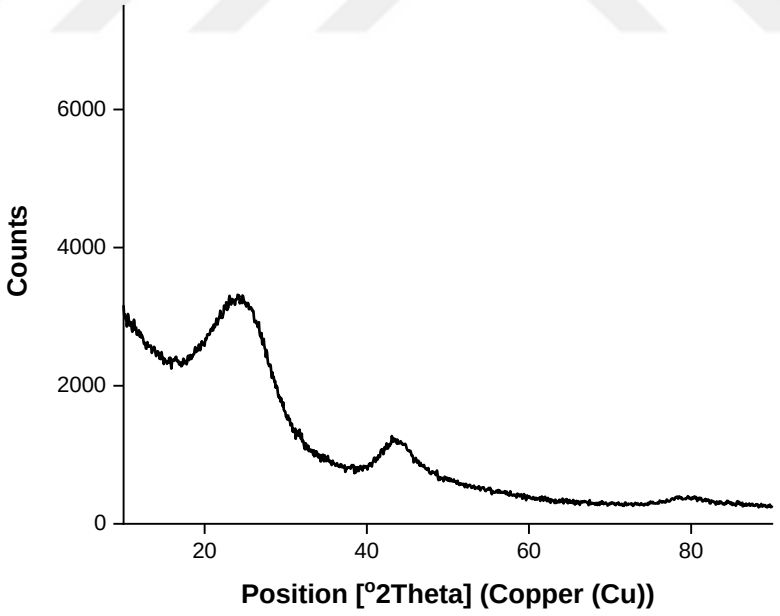
[148] Y. Wu, Y. Lin ve J. Xu, «Synthesis of Ag-Ho, Ag-Sm, Ag-Zn, Ag-Cu, Ag-Cs, AgZr, Ag-Er, Ag-Y and Ag-Co Metal Organic Nanoparticles for UV-Vis-NIR Wide-Range Bio-Tissue Imaging,» *Photochemical & Photobiological Sciences,* no. 5, 2019.

[149] K. S. Sing ve R. T. Williams, «Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials,» *Adsorption Science & Technology,* cilt 22, no. 10, pp. 773-782, 2004.

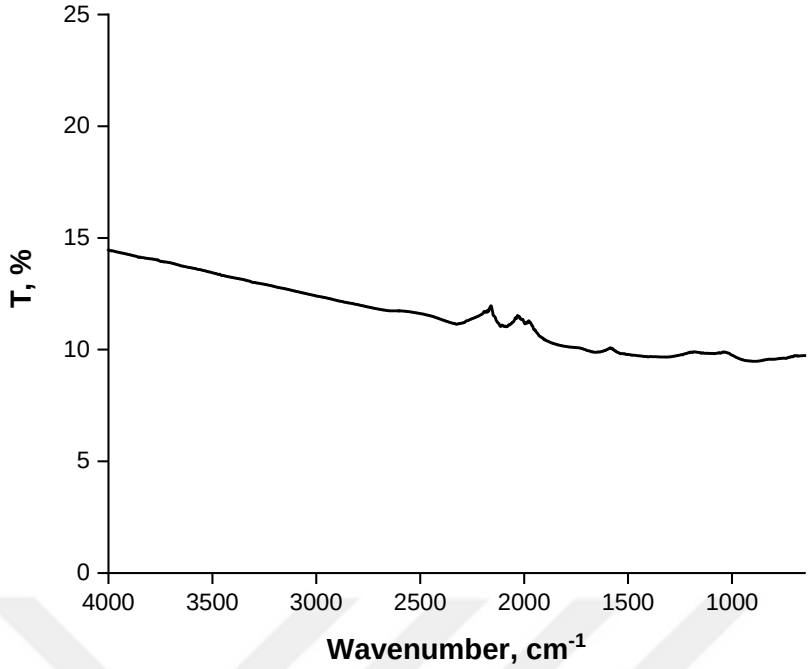
A
EKLER



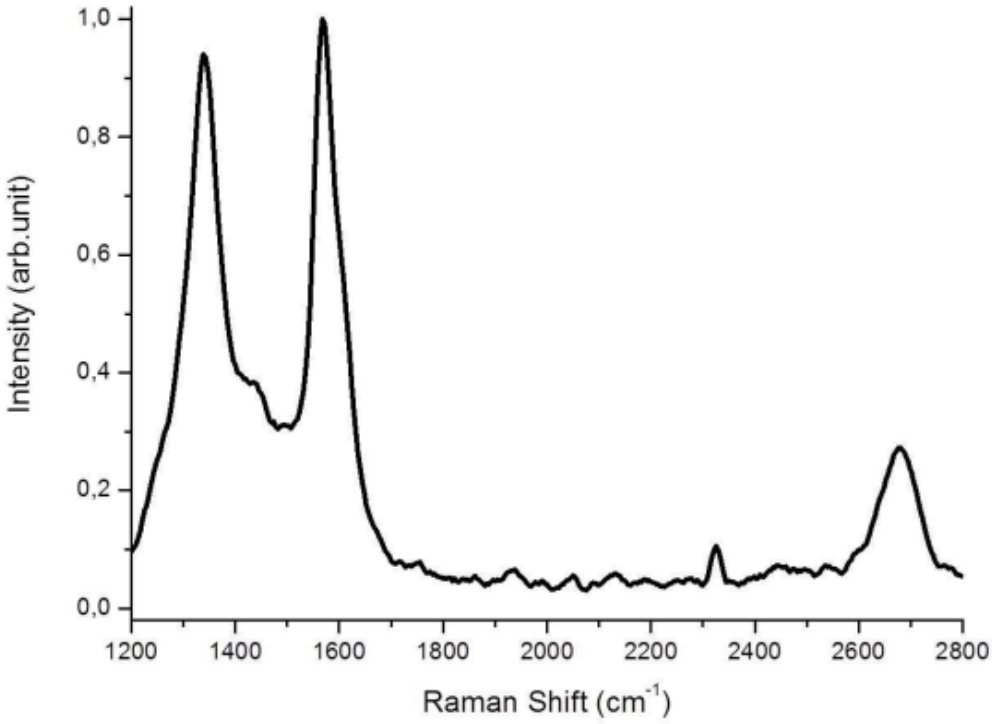
Şekil EK-A.1 GNP destek malzemesine ait XRD analiz sonucu



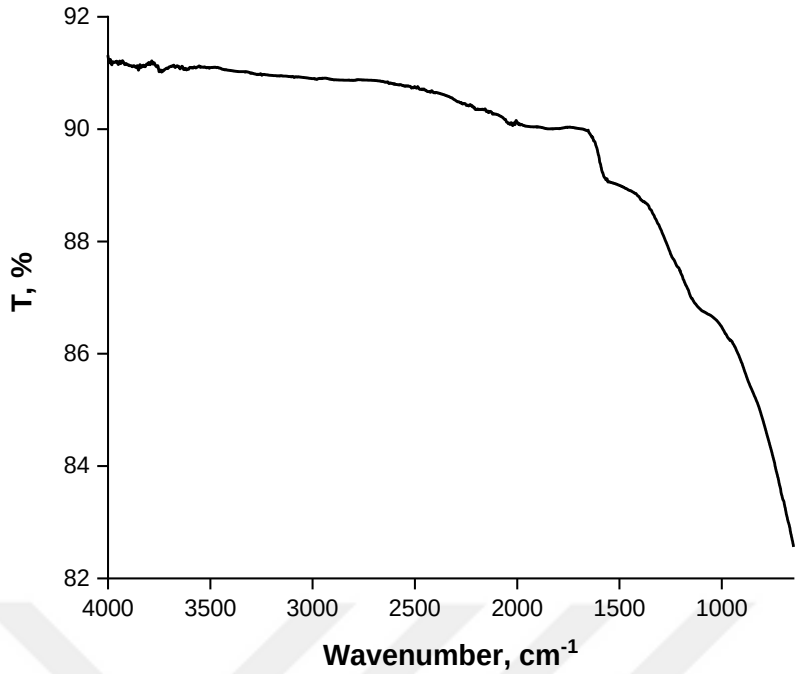
Şekil EK-A.2 AC destek malzemesine ait XRD analiz sonucu



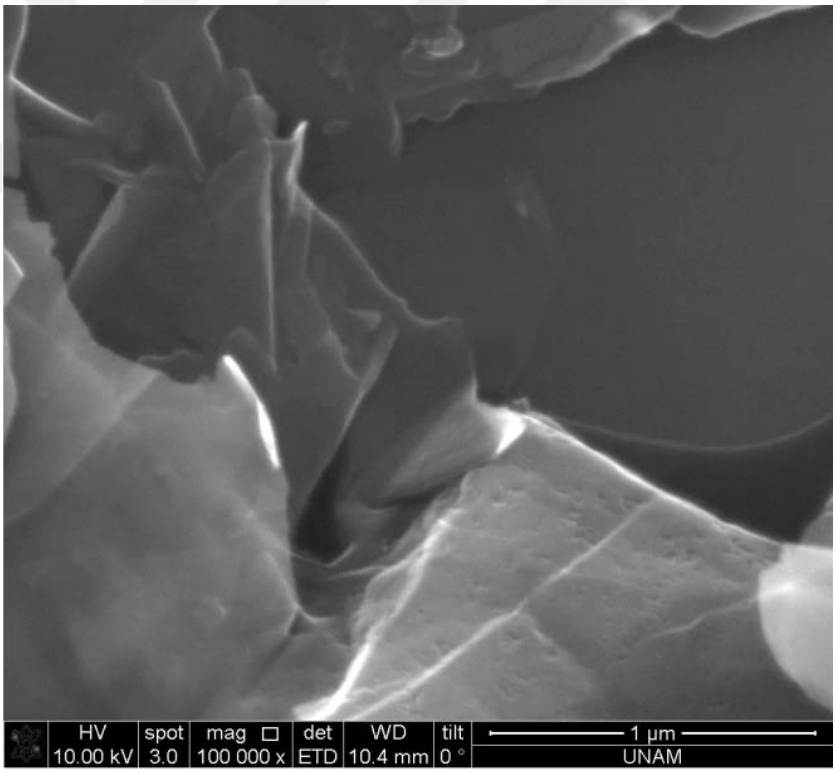
Şekil EK-A.3 (a) GNP destek malzemesine ait FTIR analiz sonucu



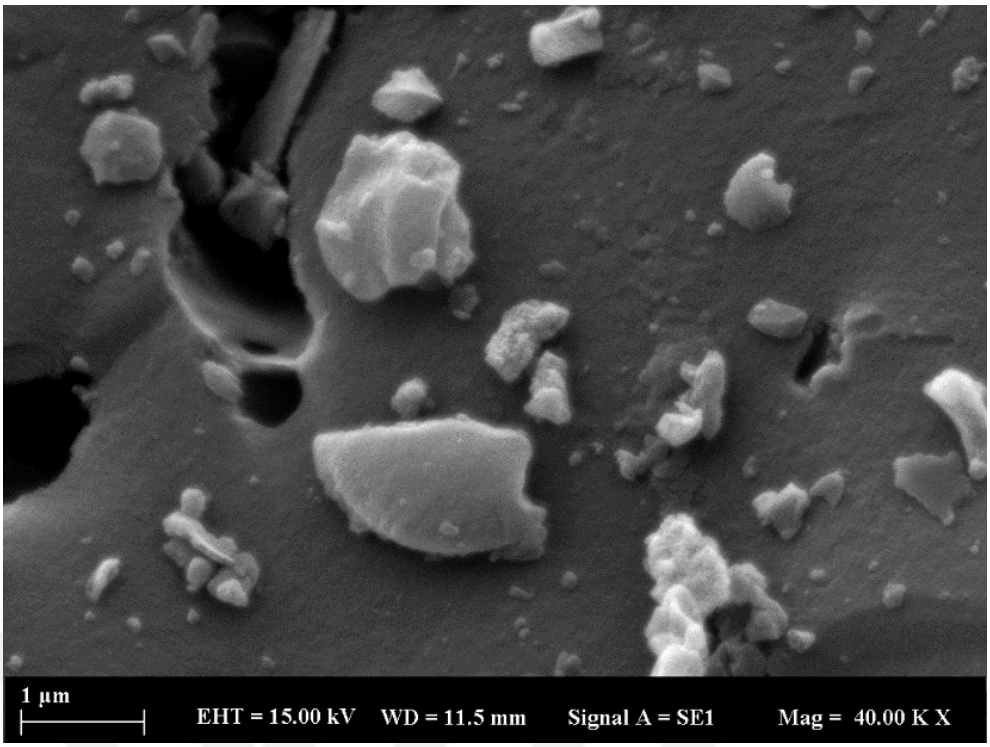
Şekil EK-A.3 (b) GNP destek malzemesine ait raman analiz sonucu



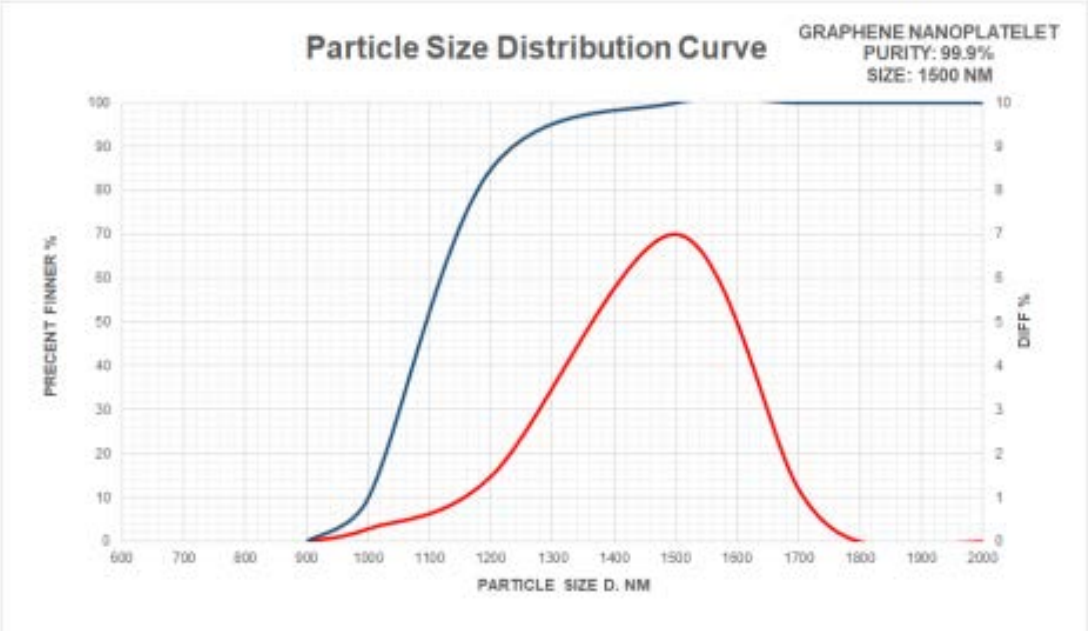
Şekil EK-A.4 AC destek malzemesine ait FTIR analiz sonucu



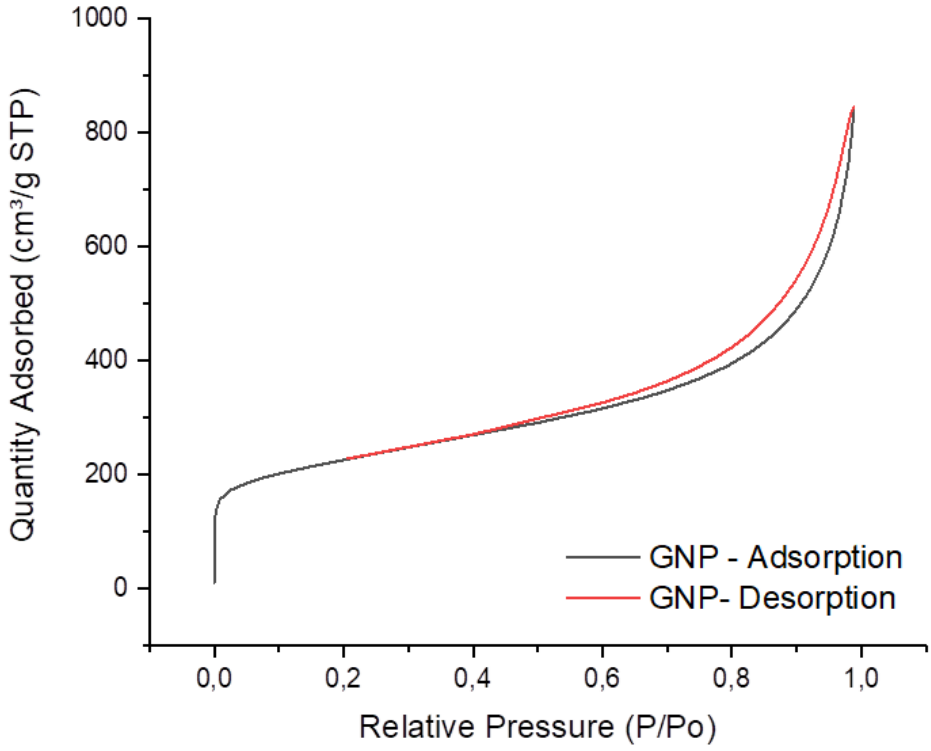
Şekil EK-A.5 GNP destek malzemesine ait 100.000x büyütmede SEM analiz görüntüsü



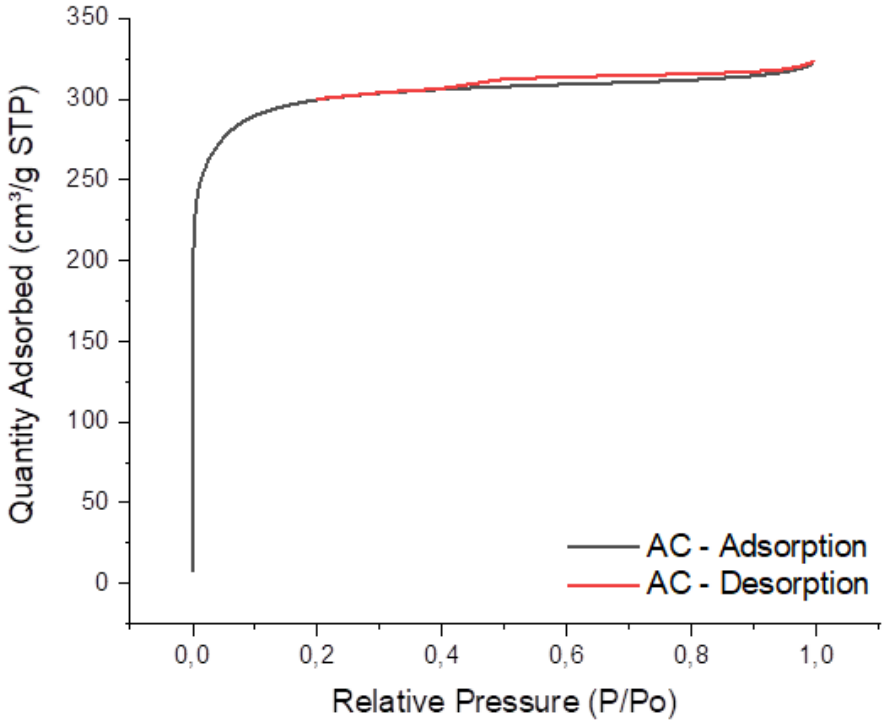
Şekil EK-A.6 AC destek malzemesine ait 40.000x büyütmede SEM analiz görüntüsü



Şekil EK-A.7 GNP destek malzemesine ait partikül boyutu dağılımı



Şekil EK-A.8 GNP destek malzemesine ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri



Şekil EK-A.9 AC destek malzemesine ait azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermleri

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. 33.Ulusal Kimya Kongresi: "Formik Asitten Katalitik Hidrojen Üretim Profillerinin İncelenmesi", Sedef SANCI, Bilge COŞKUNER FİLİZ, Aysel KANTÜRK FİGEN.