

Dış Kaynaklı Proje Bilgileri

2017-2018 yılında tamamlanan projeler ve devam eden projeler

| | |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Proje Başlığı | Süperkritik depozisyon yöntemi ile katı destekli paladyum hidrür nano tanecik hazırlanması; katalitik, manyetik, elektronik ve hidrojen depolama özelliklerinin incelenmesi |
| Öğretim Üyesi Ünvan Ad Soyad | Prof. Dr. Bilgehan Güzel |
| Proje No ve destek veren kurum | 118Z289 TÜBİTAK |
| Projedeki görev | Yürütücü |
| Proje süresi (ay) ve başlama/bitiş tarihleri | 24 ay 01.11.2018 -01.11.2020 |
| Proje Bütçesi | 384.000 |

Proje özet :

Metallerin katı destek üzerine nano ölçekli depozisyonu ile oluşturulan kompozit materyaller hidrojen gazı eldesi, mikroelektronik sanayi, sensör hazırlama, liflerin güçlendirilmesi, elektrokimya, çevre temizliği, ilaç, petrol saflaştırma, yakıt hücreleri ve heterojen katalizör gibi birçok alanda uygulama bulması nedenleriyle konuya duyan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır. Metalik nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin; destek üzerindeki dağılım, yüzey alan oranı, kristal yapısı, boyutu bağlı olarak değişmesi çalışmaların ana konularını oluşturmaktadır. Bu özelliklerin, katı destekli metallerin katalitik uygulamalarında katalizörün aktivitesi ve seçiciliği üzerine büyük etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda yapılan çalışmalar bilimsel çevrelerde yarış halinde devam etmektedir. Katalitik uygulamalarda Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, W, Ni gibi metaller kullanılmakla birlikte bu metallerden Pd, hidrojenasyon, dehidrojenasyon, hidrokraking, indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları, karbonilasyon ve diğer birçok karbon-karbon eşleşme reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesi ve aynı işlevleri gösteren Pt, Ru ve Rh metallerinden daha ekonomik olması nedenleriyle araştırmacılar tarafından daha fazla tercih edilmektedir. Literatürlerde paladyumun hidrürlerinin katalitik aktiviteyi artırma gibi olumlu etkilerinin yanı sıra malzemenin manyetik, elektronik, iletkenlik ve hidrojen depolama özelliklerini de etkilediği yönünde çalışmalara rastlanmaktadır. Teknikte paladyum hidrür, maliyetli ve özel koşullar gerektiren elektrokimyasal yöntemle veya çok yüksek basınçtaki hidrojen gazı altında (12000 bar) hazırlanmaktadır. Paladyum hidrür formuna ilişkin yapılan literatür taramalarımızda, katı destek üzerinde paladyum nanopartikül hazırlama çalışmalarında paladyum hidrür oluşturma veya paladyum hidrürün varlığını gösterir bir tartışmaya rastlanmamıştır.

Metallerin katı destek üzerine depozisyonunda impregnasyon, depozisyon-çöktürme, mikroemüzyon, sol-jel, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), elektrokimyasal yükleme, organik çözücü ortamında depozisyon ve süperkritik akışkan içerisinde depozisyon (SCFD) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Son yıllardaki literatürler incelendiğinde bu yöntemler içerisinde SCFD ve CVD yöntemlerinin ön plana çıktığı görülmektedir. SCFD yönteminde çevreci olması, küçük basınç değişiklikleri ile çözümlerin büyük ölçüde değişmesi, reaksiyon ortamında kalıntı bırakmaması ve kritik sıcaklık ve basıncının düşük olması nedenleriyle çoğunlukla süperkritik karbondioksit (scCO₂) kullanılmaktadır. Depozisyon çalışmalarında katı destek olarak alümina, silika, aktif karbon, grafit, grafen, karbon nanotüpler ve silika türevleri gibi materyaller kullanılmaktadır. Son yıllarda grafen nano duvar sentezleri ve karakterizasyonuna ilişkin çalışmalara literatürlerde yer almaya başlamıştır. Tepecik ve çukurcuklu yüzeyi, gözenekli yapısı ve gofretimsi katmanlarıyla ideal bir destek materyali görünümlü bu malzemenin destek materyali olarak kullanımına ilişkin hiçbir çalışma bulunmamaktadır.

Grubumuzun tarafından başarıyla tamamlanan 111T153 ve 214Z097 no'lu projelerde *vic*-dioksim ve Schiff bazı türevi ligandlarla hazırlanan metal komplekslerin SCF depozisyon yönteminde kullanılabilirliklerinin ve oluşan katı destekli paladyum nanopartiküllerin Suzuki-Miyaura tepkimesinde katalitik uygulamalarının çalışıldığı görülecektir. 111T153 no'lu projemiz çerçevesinde katalizör olarak kullanılmak üzere hazırladığımız katı destekli paladyum nanopartiküllerde paladyum hidrür varlığı proje sonrası yapmış olduğumuz TPD/TPR ölçümlerinde fark edilmiş ve bu malzemenin proje çerçevesinde incelenen katalitik özelliklerine ek olarak, hidrojen depolama ve süperiletkenlik özelliklerine ilişkin ön denemeler yapılmıştır. Hidrür oluşumu gözlemlenmesinin yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen başarılı ön deneme sonuçları bu projenin temelini oluşturmuştur.

Proje kapsamında grubumuz tarafından 111T153 nolu proje kapsamında sentezlenmiş olan ligantlar ve bu ligatların paladyum kompleksleri öncül olarak kullanılacaktır. Seçilen öncüllerin ortak özelliği, bu öncüllerden elde edilen katı destekli paladyum nano partiküllerin TPR/TPB ile yapılan çalışmalarda (proje sonrası) palladyum hidrür varlığını göstermeleri olup, önerilen proje kapsamında yüksek paladyum-hidrojen oranı elde edebilmek için optimum koşulların belirlenmesi hedeflenmiştir. Literatürlerde katı destekli paladyum nano partiküllerde hidrür oluşumu ve hidrür oluşumunun kontrolü konularında çalışma bulunmazken, saf paladyumun hidrürlerin hazırlanması konusunda az sayıda çalışma rastlanmakta yüksek maliyetleri nedeniyle uygulanabilir yöntemler olmadığı bildirilmektedir. Bu bilgiler ışığında depozisyon işleminde impregnasyon sonrası indirgeme işlemi daha yüksek hidrojen basınçlarında ve daha düşük sıcaklıkta yapılarak destek üzerinde paladyum-hidrojen oranının artırılması hedeflenmiştir. Bu doğrultuda seçilen anti-vic-dioksim türevi ligantlarla hazırlanmış öncüller ile 70, 90 °C sıcaklık, 100, 150, 200, 250 psi hidrojen basıncı ve 3000, 3500, 4000 psi karbondioksit basınçlarında depozisyon çalışmaları yapılarak bu parametrelerin paladyum hidrür oluşumuna etkileri incelenecektir. Paladyum hidrür oluşumu FT-IR ve XRD analizleri ile incelenecektir. Paladyum hidrür oluşumunun yanı sıra paladyum nano taneciklerin boyutları, boyut dağılımları ve kristal yapıları, destek-metal oranı XRD, SEM-EDX, HR-TEM, BET, ICP-OES gibi spektroskopik tekniklerle incelenecektir. Depozisyon çalışmalarında destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp ve literatürlerde bu amaçla hiç kullanılmamış olan grafen nanoduvar kullanılarak paladyum hidrür oluşumu ve diğer özelliklere katı desteğin etkisi olup olmadığı araştırılacaktır. Hazırlanan katı destekli Pd nanopartiküllerin katalitik etkinliği Suziki-Miyaura tepkimesi üzerinde incelenecektir. Ayrıca sıcaklığa bağlı hidrojen absorplama-desorplama özellikleri TPD/TPR ölçümleri ile belirlenecektir. Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ile alana karşı manyetizasyon (M-H), sıcaklığa karşı manyetizasyon (M-T) ve manyetik doyumluk analizleri yapılarak hazırlanan malzemenin manyetik ve süperiletken özellikleri araştırılacaktır.