



Geçiş Metali Katalizörleriyle Karbon Modülasyonu

Mehmet Pişkin^{1,2}

¹Gıda İşleme Bölümü /Çanakkale Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye

²Ş Sağlık ve Güvenliği Anabilim Dalı/ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye

mehmetpiskin@comu.edu.tr Başlıca yazarın mail adresi

Özet – Karbon içeren kaynakların dönüştürülmesi için yüksek verimliliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi, enerji ve çevre sorunlarının başlıca çözümlerinden biridir. Dönüştürme işlemleri sırasında karbon, yalnızca reaksiyonlarda anahtar element olması bakımından değil, aynı zamanda katalizörlerin kimyasal yapısının modifikasyonuna da neden olabilmesi açısından önemli bir rol oynar. Özellikle, katalitik malzemelerin yapı-performans ilişkisinin anlaşılması, katalizör geliştirmenin temelidir. Karbon içeren kaynakların dönüştürülmesi sırasında karbonun katalizör yapıları üzerindeki modüle edici rolü artan ilgiyi çekmiştir. Bu çalışmada, Fe-, Co-, Ni- ve Mo bazlı katalizörlerin karbonla modülasyonunu sistematik olarak incelenmiştir. Geçiş metali katalizörlerinin (Fe, Co, Ni, Mo ve diğer geçiş metalleri) aktif fazları, morfolojileri, yüzey yapıları, elektronik özellikleri ve katalitik performanslarına odaklanılarak, bu katalizörlerin karbon ile modülasyonu katalizör karbürizasyonu ve karbonla ilgili yüzey reaksiyonları açısından karbonun davranışının ayarlanması araştırılmıştır. Karbon içeren kaynakların dönüşümü için katalizörlerin daha fazla tasarlanması ve geliştirilmesi ve ayrıca aktif karbon bölgeleri ve midilli büyüklüğünde iyi sarılmış metal türleri dahil olmak üzere çok sayıda diğer aktif merkezin aktivite katkısı için sistematik ve temel bilgiler sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler – Karbon, Geçiş Metalleri, Katalizör, İnorganik Karbon Bileşikleri, Karbonlama

I. GİRİŞ

Karbon, benzersiz atomik yapısı dış kabuğundaki dört elektron ve periyodik tablodaki diğer tüm elementlerden daha fazla bileşik oluşturmasını sağlayan uygun bir atomik yarıçap nedeniyle özel ve ilgi çekicidir. Karbon içeren enerji kaynakların çoğu, kararlı C–H bağları veya C–O çoklu bağları olan hidrokarbonlardır. Dönüşümleri, tipik olarak geçiş metallerinden yapılmış katalizörler gerektirir. Karbon metallerle birleştiğinde karbürler oluşur. Mikroskobik olarak, karbürlerde üç karbon formu vardır [1]. Kaya tuzu yapıları ile tungsten karbür ve niyobyum karbür gibi metallerin boşluklarında izole edilmiş karbon atomları olabilirler. Sırasıyla, CaC₂ (alan grubu I4/mmm) ve Sc₃C₄ (alan grubu P4/mnc) ile örneklendiği gibi, bazen bağlantılı C₂ veya C₃

birimleri oluşturabilirler [2]. Diğer durumlarda, katılarda hapsolmuş karmaşık organometalik polimerler bile oluşturabilirler: örneğin, YCoC [3]. Metal türüne bağlı olarak, toprak alkali karbürler (AEC'ler) ve geçiş metali karbürler (TMC'ler) olarak sınıflandırılırlar. TMC'ler genellikle izole edilmiş karbon atomlarının ana metallerinin geçiş yerlerine dahil edilmesiyle oluşturulur. Karbonun dahil edilmesi, geçiş metallerinin yapısı, fiziksel özellikleri ve katalitik özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Ana metalle karşılaştırıldığında, TMC'ler yüksek sertlikleri ve son derece yüksek erime noktaları ile bilinirler. Birçok TMC, metalik muadillerine kıyasla çok daha düşük ısı iletkenliğine sahiptir, iletim elektronları tarafından saçılan fonon ile sınırlıdır [4]. İlk geçiş metali

monokarbürleri, ana metalin kafes yapısından ve atomik yarıçapından bağımsız olarak, bir kaya tuzu (NaCl) yapısına sahip olma eğilimindedir [5]. Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleri, çeşitli farklı yapılar oluşturabilir. Bağlanma argümanlarının uygulanmasıyla, birçok TMC'nin kristal kimyası, özellikle Hoffmann'ın genişletilmiş Hückel hesaplamalarına dayanan çalışmalarından anlaşılabilir [6,7]. TMC'ler, hidrojenasyon, dehidrojenasyon ve hidrojenoliz gibi birçok heterojen katalitik reaksiyon için soy metaller (Pt grubu) gibi davranır [8,9]. TMC katalizörlerinin aktivitesinin ve seçiciliğinin ayarlanması, ikinci bir malzeme ile ara yüzey oluşturma veya genellikle bir nadir toprak metal, ikinci bir geçiş metali veya ametal olmayan elementler gibi ek elementlerin katalizöre katılması gibi metotları içerebilir. Ayrıca, TMC katalizörlerinin içsel aktivitesi ve seçiciliği esas olarak TMC'lerin içsel yapısı tarafından yani geçiş metali ve karbon atomlarının katı yapılarında bağlanma şekliyle belirlenir. Ayrıca, karbon içeren kaynakların dönüşümünde, reaktif ortam genellikle yüksek bir karbon kimyasal potansiyeline sahiptir [10]. Bu tür karbon içeren atmosferler, metalürjide en sık kullanılan karbonlama koşullarıdır [11]. Metalik, oksit, sülfid veya diğer formlardaki birçok geçiş metali katalizörü, aktif yüzey bölgelerinin veya hatta katalizörlerin kütesinin kimyasal yapısını değiştiren belirli bir derecede karbonlaşmaya maruz kalacaktır [12]. Birçok karbürün yarı kararlı doğası nedeniyle, bu fazlar yalnızca yüksek karbon kimyasal potansiyeline sahip çalışma koşulları altında mevcut olabilir, bu da deneysel karakterizasyonlar için önemli bir zorluk teşkil eder. Geçiş metallerinin, karbon içeren kaynakların dönüştürülmesinde birçok endüstriyel katalizör olarak kullanıldığı dikkate alındığında, genellikle reaktif ortamlardan gelen karbonun geçiş metallerinin yapısını, morfolojisini ve katalitik performansını nasıl düzenlediğine dair atomik düzeyde bir anlayış geliştirmek oldukça arzu edilir. Fe, Co, Ni ve Mo gibi birkaç geçiş metali katalizörünün karbon tarafından modülasyonuna ilişkin teorik çalışmalarda şimdiye kadar önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu çalışmada, teorik çalışmaların karbonun geçiş metalleriyle etkileşimi ve karbon içeren kaynakların dönüştürülmesi için yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip geçiş metali katalizörlerinin tasarımı, ayrıca yüksek yoğunluklu atomik olarak dağılmış geçiş metali-heteroatom-

karbon katalizörlerinin mevcut temel sorunları ve uygulanabilir görünümü irdelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Karbonun geçiş metalleriyle etkileşimi ve karbon içeren kaynakların dönüştürülmesi için yüksek aktivite ve seçiciliğe sahip geçiş metali katalizörlerinin tasarımı ve yüksek yoğunluklu atomik olarak dağılmış geçiş metali-heteroatom-karbon katalizörlerle ilgili araştırmalar, sistematik inceleme metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

III. BULGULAR

A. Demir Bazlı Katalizörler

Demir bazlı katalizörler, FTS, su-gaz kayması (WGS) reaksiyonu ve CO₂ indirgemesi gibi bir dizi önemli endüstriyel süreçte kullanılmıştır. Demir ayrıca, katalitik kimyasal buhar biriktirme yoluyla karbon nanotüplerin (CNT'ler) veya karbon nano liflerin (CNF'ler) büyümesi için yaygın olarak kullanılan bir katalizördür [13]. Demir bazlı FTS'de, kömür, doğal gaz ve biyokütle gibi çeşitli kaynaklardan gelen CO ve H₂ (sentez gazı), hidrokarbonlara, çoğunlukla lineer parafin türleri, α -olefinler ve diğer oksijenli bileşiklere dönüştürülebilir [14]. Demir içeren katalizörler FTS sırasında kararlı değildir, ancak indüksiyon döneminde karbürlere dönüştürülürler [15]. Kompleks karbürlerin yerinde oluşumu demir için kolayca gerçekleşir. Bildirilen yerinde karakterizasyonların ışığında, çeşitli demir karbür fazlarının farklı reaksiyon koşullarındaki stabilitesi teorik yaklaşımlar kullanılarak tahmin edilmiştir. Demir yüzeylerin karbonlanması ilk aşaması, karbon difüzyonu, yüzey rekonstrüksiyonu, faz geçişi, morfolojik evrim ve elektronik özelliklerdeki değişim hakkında derin bir anlayış sağlayan simüle edilmiştir. Bunlara rağmen, karbon difüzyon kinetiği ve karmaşık yüzey rekonstrüksiyonlarının katkıları nedeniyle, çalışma koşulları altında ortaya çıkan demir karbür katalizörlerinin atomik düzeydeki yapıları tam olarak net değildir. Yüzeğe adsorbe edilmiş türlerin ve kafes kusurlarının girişimi ve hesaplama yöntemlerinin sınırlandırılması, oluşumları, daha fazla araştırma gerektiren karmaşık mekanizmaları gizler. Demir karbür yüzeylerin CO aktivasyonu ve CH₄ seçiciliğinin değerlendirilmesi teorik olarak makul basitleştirmelerle elde edilebilse de FTS'nin demir karbürler üzerindeki ayrıntılı mekanizması

belirsizliğini korumaktadır. Bu nedenle, teorik yaklaşımlar kullanılarak FTS'de demir karbürlerin yapı-performans ilişkisinin kurulması önemli bir zorluk olmaya devam etmektedir.

B. Kobalt Bazlı Katalizörler

Kobalt bazlı katalizörler, FTS ve doğal gaz reformasyonu gibi birçok reaksiyonda uygulama alanı bulmuştur. Demire kıyasla, kobalt bazlı FTS katalizörleri daha yüksek stabilite, uzun zincirli hidrokarbonlar için daha yüksek seçicilik ve rekabetçi su-gaz kayması (WGS) reaksiyonu için daha düşük aktiviteler gösterir [16]. FTS işlemi öncesinde, sırasında ve sonrasında aktif katalizörde her zaman tespit edildiğinden, metalik Co'nun kobalt bazlı FTS'de aktif faz olduğuna uzun bir süre inanılmıştır. Ayrıca, son zamanlarda yapılan birkaç yerinde çalışma, Co'nun CO [17] veya sentez gazı ile işlendiğinde karbür oluştuğunu göstermektedir [18,19]. Bir Co₂C nanoprizmasının belirli yönleri, düşük olefinlerin FTS üretimine göre üstün seçicilik bile gösterir [20]. Kobalt, karbürleşmeye demirden daha dirençli ve genellikle reaksiyon koşulları altında fraksiyonel kobalt karbür (Co₂C) bileşenleri oluşturur. Yüzeylerin karbon geçirgenliği ile çalışma koşullarının belirli bir karbon kimyasal potansiyel ($\Delta\mu_C$) değerleri arasındaki korelasyon kurulmuştur. Co nanoparçacıklarının denge morfolojisi, yüksek $\Delta\mu_C$ değerlerinde önemli ölçüde değişecek ve sıkı paketlenmiş yüzeylerin açığa çıkmasını güçlü bir şekilde destekleyecektir. Fischer-Tropsch reaksiyonu'nun (FTS) $\Delta\mu_C$ değeri Co₂C oluşumu için kritik değeri kapsadığından, Co yüzeylerinin kısmi karbürleşmesinin büyük ölçüde sentez gazı ön işleminin çalışma koşullarına bağlı olduğu tahmin edilmektedir. Co yüzeylerinin karbonlaşması, Fe'deki duruma benzer şekilde, yüzeylerin elektronik özellikleri ve tipik yüzey reaksiyonlarının bariyerleri üzerinde de derin bir etkiye sahiptir. Ayrıca, bu yüzeylerin ihmal edilebilir derecede maruz kalması nedeniyle, Co'nun yerinde hafif karbonlanmasının katalitik performanslar üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

Gelecekteki çalışmalar, karbonun modüle edici rolünü anlamak için FTS'deki saf faz Co ve Co₂C'nin farklı işleyiş mekanizmalarına ve diğer reaksiyonlara ayrılmalıdır.

C. Nikel Bazlı Katalizörler

Ni bazlı katalizörler, C-C birleştirme reaksiyonları [21] ve "Raney nikel" katalizörü ile elektron

açısından zengin karbon bağlarının indirgeme reaksiyonları dahil olmak üzere organik moleküllerin sentetik dönüşümlerinde iyi bilinmektedir [22]. Ayrıca metan ve CO₂'nin reforme edilmesi [23], metanın sentez gazına kısmi oksidasyonu [24], hidrojenasyon [25], dehidrojenasyonlar [26], ve halojenli alifatik hidrokarbonların karboksilasyonu gibi birçok diğer hidrokarbon dönüştürme işlemlerinde de kullanılırlar [27]. Yüksek metan seçiciliği ve aktif fazın kaybına neden olan bir CO atmosferi altında uçucu Ni(CO)₄ oluşumu nedeniyle, Ni genellikle FTS için iyi bir katalizör olarak kabul edilmez [28]. Diğer reaksiyonlar için, karbonun katalizör yapısı üzerindeki önemli bir etkisi, çoğunlukla metan [29] ve CO₂'nin yeniden biçimlendirilmesi sırasında deneysel olarak kapsamlı bir şekilde incelenen karbon biriktirme yoluyla kok oluşumudur [30]. Desteklenen Ni katalizörleri üç tür yüzey karbon türü karbür C_α, karbonlu C_β ve karbür kümeleri C_γ tanımlanmıştır [30]. Ni katalizörünü metanlaşma reaksiyonlarında karbon biriktirme davranışı incelenen mekanik bir çalışmada, karbonlama işleminin, C atomlarının Ni taneciklerinde kristal oluşturmadan çözünmesi, C atomlarının doygunluğu ve karbür fazının çökmesi ve 2D karbon yapılarının yüzeyde ayrışması, çok katmanlı üç boyutlu karbon yapıları oluşturmasıyla üç aşamaya ayrılabilmesi bildirilmiştir [31]. Metal atomlarının kaybına neden olan uçucu karbonların oluşumu nedeniyle nikel, sentez gazı dönüşümlerinde iyi bir katalizör değildir, ancak diğer birçok dönüşüm reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ni'nin yerinde karbürlenmesi, sıkı paketlenmiş yüzeylerin karbürleşmeye karşı güçlü direnci, yüksek $\Delta\mu_C$ değerlerinde denge morfolojisinin net gelişimi, karbonlama ürünü olarak kristal Ni₃C oluşumu ve karbür oluşumunun dış koşullara güçlü bağımlılığı birçok yönden Co'nunkine benzer. Gelecekteki çalışmalar, Ni katalizörlerinde biriken karbonun atomik yapısına ve Ni ve Ni₃C arasındaki yüzey reaksiyon mekanizması, aktivite ve karbon bazlı moleküllerin dönüşümündeki ürün seçiciliği arasındaki farka odaklanmalıdır.

D. Molibden Bazlı Katalizörler

Mo, doğal koşullar altında kararlı değildir ve doğada serbest bir metal olarak bulunmaz. Kolayca oksitler, sülfürler veya karbürler oluşturur. Mo ve C'nin etkileşimiyle oluşan en basit molekül, temel

elektronik durumu ve elektronik konfigürasyonu $1\sigma^2 1\pi^4 2\sigma^2 1\delta^2$ olan MoC'dir [32]. Artan boyutlardaki molibden karbür kümelerinin yapıları incelenmiştir [33]. Mo_2C_x ($x = 2-6$) kümeleri için, optimize edilmiş yapıların tümü, C atomlarının sayısı ile bağ uzunluğu artan bir Mo-Mo bağı korur. Benzer şekilde, Mo_4C_x ($x = 2-6$) kümelerinin optimize edilmiş yapıları, dört Mo atomunun tümü arasındaki bağları korur. Sayılarındaki artışla birlikte C atomları, Mo atomlarını birbirine bağlayan zincirler oluşturma eğilimindedir. Benzer şekilde, $n = 1-10$ olan $(\text{Mo}_2\text{C})_n$ kümeleri incelenen ve bu kümelerin büyümesiyle onu yapısındaki bozuklukları ortaya çıkarmak için metal filmi (kristalin) üzerine buharlaştıran C atomları ile bir Mo çerçevesi oluşturmasıyla ilgili genel bir eğilimde bildirilmiştir [33]. Bu yapıların çıplak Mo kümeleriyle karşılaştırılması, kaplanmamış metal kümelerinde gözlemlenen Mo çerçevesinin, stokiyometri Mo:C= 2:1 ile küçük molibden karbür kümelerinin yapılarına C atomları eklendiğinde korunduğunu da gösterir [34]. Bunlar, Mo-C etkileşimlerine kıyasla molibden karbür kümelerinde çok daha güçlü Mo-Mo etkileşimlerinin göstergeleridir. Elektron lokalizasyon fonksiyonunun (ELF) topolojik bir analizi, Mo-C bağının Mo_8C_{12} ve MoC gibi durumlarda oldukça iyonik olabileceğini ancak Mo_2C , Mo_3C ve $\text{Mo}_{28}\text{C}_{14}$ 'te önemli kovalent karakter gösterdiğini gösterir. Hidrokarbonlar ve molibden karbür kümeleri arasındaki kimyasal adsorpsiyon bağları, güçlü kovalent karaktere sahip çeşitli türlerde elektron paylaşımını içerir [35]. Molibden karbür kümeleri ve yığını, çok güçlü Mo-Mo metalik bağlarına sahiptir ve karbonlama, Mo çerçevesinde çok az yapısal bozulmaya neden olur. Molibden karbür fazlarının çoğunun oluşumu termodinamik olarak elverişlidir. Ayrıca, atomik yapısı hala belirsiz olan bir molibden oksikarbit oluşturan karbürlerin yerinde kısmi oksidasyonu meydana gelebilir. Sülfürler, nitrürler ve oksitler gibi diğer molibden katalizörleri, reaksiyon koşulları altında kısmen karbonlaşarak karmaşık aktif yüzey fazları da oluşturabilir. Çalışma koşulları altında Mo bazlı katalizörlerin gerçek aktif yüzey fazlarını çözmek için hem deneysel hem de teorik yönden çabalara ihtiyaç vardır. Molibden karbürlerin aktif yüzeyleri ve aktif bölgeleri üzerindeki belirsizlik nedeniyle, molibden karbürler için yapı-performans ilişkisinin gelecekteki araştırması aktif bölge seviyesinde yapılmalıdır.

E. İç Geçiş Metal Bazlı Katalizörler

Uranyum (U) gibi f bloğu iç geçiş metalleri genellikle nükleer malzemeler olarak kullanılır ve nadiren katalizör olarak kabul edilir. U komplekslerinin oksidatif ekleme ve temel d-blok geçiş metali reaktivitesini taklit eden reaksiyonları katalize edebildiği bildirilmiştir [36]. Yüksek sıcaklıkta karbonlanmış U'nun (UC_2) benzersiz yapısı ve elektronik yapısı da incelenmiştir [37]. Karbon kısmen doldurulmuş bir d alt kabuğu ile 3d ve 4d geçiş metallerinin yapısını, elektronik özelliklerini ve katalitik performanslarını modüle etmekle kalmaz, aynı zamanda U gibi kısmen doldurulmuş bir f alt kabuğuna sahip olan iç geçiş metalleri ile C2 birimlerini içeren alışılmadık yapılar oluşturabilir. Bağlanmanın doğası, yörünge etkileşim diyagramlarından iyi anlaşılabilir. Bu bulgular, f-blok elementleri ve karbon içeren yeni katalizörlerin keşfini tetikleyebilir [37].

IV. TARTIŞMA

Reaksiyon sırasındaki karbon geçirgenliği süreci, muhtemelen çalışma koşulları altında dinamik olarak oluşan kararlı durumdaki gerçek aktif bölgelerin doğasından büyük ölçüde sorumludur. Geleneksel statik yöntemler, karbon geçirgenliği işleminin ve müteakip katalitik fenomenin mekanik bir tanımını sağlayabilir. Ancak, dinamik yüzey rekonstrüksiyonu, kafes deformasyonu, karbon geçirgenliği sürecinin yol açtığı faz geçişi ve gerçek katalitik süreçlerin koşulları altında yüzey reaktanlarının ve ara maddelerin karmaşık rolleri gibi çok önemli fiziksel etkileri basitleştirirler. Bu tür faktörleri yeterince hesaba katmak için klasik moleküler dinamikler, önyargılı dinamikler, hızlandırılmış moleküler dinamikler ve Monte Carlo tabanlı yaklaşımlar gibi operando simülasyon yöntemleri gereklidir. Ayrıca, geçiş metallerinin C, O, H ve diğer elementlerle etkileşimi için, hem toplu karbür ve oksit (hatta karışık) fazları hem de yüzey reaksiyonlarını tanımlayabilen reaktif atomlar arası potansiyeller gereklidir. Karbürize katalizör yapılarının birçoğu yalnızca çalışma koşulları altında bulunduğundan, simüle edilmiş katalizör yapılarının doğrulanması, yerinde veya operando karakterizasyon yöntemlerine dayanır [38]. Co-bazlı FTS prosesi [39] gibi sistemlerde yığın fazını, morfolojisini ve yüzey kusurlarını ortaya çıkarmada bu tür yöntemlerin başarısına rağmen, FTS'deki demir bazlı katalizörlerin yüzey tabakasının ve aktif

bölgelerinin doğası, hatta en gelişmiş in situ/operando karakterizasyon teknikleri ile bile belirsizliğini koruyor [40]. Bu nedenle, karbon içeren kaynakların dönüştürülmesinde karbonun geçiş metalleriyle etkileşiminin atomik düzeyde anlaşılması, yerinde/operando karakterizasyon tekniklerinde daha fazla ilerleme gerektirir ve bu, yalnızca teorik modelleme ile gelişmiş deneysel karakterizasyonlar arasındaki bir sinerji ile elde edilebilir. Katalitik koşullar altında karbon geçirme işleminin karmaşıklığından dolayı, böyle bir işlemde oluşan aktif bölgelerin karmaşık olması beklenir. Karbonlanmış katalizörün aktivitesi ve seçiciliği, tüm aktif bölgelerin istatistiksel olarak iş birliğine bağlıdır. Hesaplamalı heterojen katalizde, malzemelerin yapısı ve katalitik aktivitesi arasındaki bağlantı genellikle veri odaklı bir hesaplamalı tarama yaklaşımı kullanılmaktadır [41]. Bu yaklaşımın geçiş metalleri ve geçiş metali alaşımları gibi basit sistemler için her malzeme için yalnızca birkaç temsili bölge kullanılarak başarılı olduğu kanıtlanmıştır [42]. Bununla birlikte, karbür yüzeylerin karmaşık yapısından dolayı, böyle bir taramanın aktif bölge seviyesinde yapılması gerekir [43]. Amorf karbür yüzeyler için makine öğrenimi yaklaşımları kullanılarak aktif bölgelerin uzamsal kümelenmesi de gerekli olabilir [44]. Ayrıca, birçok karbon kaynağı dönüştürme reaksiyonlarının mekanizmaları bir tartışma konusudur ve aktif bölgelerin hesaplamalı taraması için tanımlayıcıların seçimine gölge düşüren hız belirleme adımları bilinmemektedir. Aktif bölgelerin atomik yapısını doğru bir şekilde modüle etmek, farklı konfigürasyonlara sahip farklı tek atomlu katalizörleri incelemenin temeli olduğu için aktif merkezlerin atom tipini, koordinasyon sayısını ve kimyasal ortamını doğru bir şekilde değiştirmek için daha makul sentez yöntemlerine ihtiyaç vardır [45]. Örneğin, koordineli heteroatomlar ve periferik katkılı atomların tümü, karbon çerçevesindeki katkı maddeleridir. Birinci koordineli küre veya ikinci koordineli küredeki hassas doping, sentez için elzemdir. Öncü sentezi sırasında siteyi yerinde modüle etmek, piroliz sırasında ex-situ katkılama göre daha uygundur. Aktif merkezlerin konfigürasyon analizi, yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamaları için alan modelinin oluşturulmasının temelidir [45]. Mevcut spektroskopik analiz, koordineli bağ tipi ve koordinasyon numarası gibi tek atomlu katalizörlerin ortalama yapısını ortaya çıkarır, bu nedenle bölge yapısının homojenliği

elzemdir. Verilerin yerleştirilmesi gerektiğinden, nesnel ve doğru uydurma sonuçları, saha konfigürasyonunun rasyonelliğini ve doğruluğunu sağlar. Şu anda, son derece düşük yüklemeye sahip birçok geçiş metali-heteroatom-karbon katalizörü, esas olarak çerçevedeki potansiyel çoklu katalitik aktif merkezlerden dolayı mükemmel katalitik aktivite elde etmiştir [45]. Yüksek aktiviteyi yalnızca izole edilmiş geçiş metali-H_x bölgelerine atfetmek önyargılıdır. Buna rağmen, sınırlı yükleme hala geçiş metali-heteroatom-karbon malzemelerinin ana sorunudur ve izole edilmiş metal atomlarının sayısını artırmak, katalitik performansı iyileştirmenin teorik yoludur [45]. Düşük yükleme veya gerekli asit sonrası çözeltiye alınması (liç) göz önüne alındığında, yüksek yoğunluklu atomik dağılımı gerçekleştirmek için etkili stratejilerin hala geliştirilmesi gerekmektedir [45]. Tek atomlu katalitik alanlar, yüksek potansiyelde kümelere ve hatta nanopartiküllere dönüşebilir ve ayrıca bazı çalışmalarda elektrokimyasal testlerden sonra (muhtemelen geri kazanılmamış) atomik dağılımlarını geri kazanabilir [45]. Konfigürasyon stabilitesinin doğrulanması için çok önemli olan yapısal evrim üzerine bu tür yerinde araştırmalar şu anda eksiktir [45]. Geçiş metali-heteroatom-karbon katalizörleri, dönen disk elektrot altında alkalın ortamda mükemmel katalitik aktivite sergilerken, asidik ortamda performansları vasattır. Aslında, bu tür katalizörler, cansız güç yoğunlukları ve uzun vadeli kararlılıkları nedeniyle pratik Proton değişim membranlı yakıt hücresinde zorlukla kullanılabilir [45].

V. SONUÇLAR

Fe, Co, Ni ve Mo örneklerini kullanarak, karbonun rolü geçiş metallerinin performansını modüle etmede karbon içeren kaynakların katalitik dönüşümü teorik çalışmalarla incelenmiştir. DFT, klasik ve ab initio MD, global optimizasyon algoritmaları ve ab initio atomik termodinamiğin bir kombinasyonu aracılığıyla, karbon ara katkılı geçiş metali kümelerinin ve yüzeylerinin yapıları yaklaşık olarak tahmin edilebilir. Elde edilen yapıları dayanarak, karbon adsorpsiyon/geçirgenlik işleminin termodinamiği ve enerji engelleri anlaşılabilir ve karbonlanmış yüzeyler üzerindeki seçilmiş temel yüzey reaksiyonlarının elektronik yapıları (d-bant merkezi, atomik yük, manyetik moment, yörünge etkileşimleri, vb.) ve engelleri analiz edilerek katalitik performanslar

keşfedilebilir. Özellikle, katalizör karbürizasyon derecesini, katalizörün yüzey ve kütle yapılarını ve bileşimini ve partikül morfolojisini belirleyen karbon kimyasal potansiyellerinin katalitik süreçlerdeki önemli rolü ortaya çıkar. Yüksek karbon kimyasal potansiyeli, yalnızca bir sentez gazı atmosferi ile değil, aynı zamanda CO, CO₂, CH₄ ve C₂H₄ gibi karbon içeren moleküllerin neredeyse tamamı ve bunların H₂, H₂O ve N₂ gibi diğer türlerle karıştırılmasıyla elde edilebilir. Gaz fazındaki ($\mu\text{C Gas}$), katalizör yüzey bölgesindeki ($\mu\text{C Surf}$) ve kütledeki ($\mu\text{C Bulk}$) karbon kimyasal potansiyelleri arasındaki ilişkiye özel dikkat gösterilmelidir. Tüm 3 boyutlu geçiş metalleri arasında (Sc'den Ni'ye), karbür oluşturma eğilimleri farklıdır, ancak net bir eğilim izler. Periyodik tablonun solundan sağına doğru gidildikçe karbon ve metal arasındaki p-d bağı genellikle zayıflar ve metalik bağ güçlenir. Tek istisna, p-d bağında maksimum güce sahip olan Ti'dir. Bu nedenle, karbon içeren kaynakların katalitik dönüşümünde karbon modülasyonunun Fe, Co, Ni ve Mo metalleri ile sınırlı olmayıp, ilk geçiş metalleri için daha önemli olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Hoffmann, R. Marginalia: Carbides. *Am. Sci.* 2002, 90 (4), 318–320.
- [2] Hoffmann, R.; Meyer, H.-J. The Electronic Structure of Two Novel Carbides, Ca₃Cl₂C₃ and Sc₃C₄, Containing C₃ Units. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, 607 (1), 57–71.
- [3] Hoffmann, R.; Li, J.; Wheeler, R. A. Yttrium Cobalt Carbide (YCoC): A Simple Organometallic Polymer in the Solid State with Strong Cobalt-Carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109 (22), 6600–6602.
- [4] Williams, W. S., Thermal Conductivity of Transition Metal Carbides. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*; Freer, R., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 1990; pp 625–637.
- [5] Rundle, R. A New Interpretation of Interstitial Compounds-Metallic Carbides, Nitrides and Oxides of Composition MX. *Acta Crystallogr.* 1948, 1 (4), 180–187.
- [6] Wijeyesekera, S. D.; Hoffmann, R. Transition Metal Carbides. A Comparison of Bonding in Extended and Molecular Interstitial Carbides. *Organometallics* 1984, 3 (7), 949–961.
- [7] Jansen, S. A.; Hoffmann, R. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides: A Theoretical Analysis. *Surf. Sci.* 1988, 197 (3), 474–508.
- [8] Prats, H.; Piñero, J. J.; Viñes, F.; Bromley, S. T.; Sayós, R.; Illas, F. Assessing the Usefulness of Transition Metal Carbides for Hydrogenation Reactions. *Chem. Commun.* 2019, 55 (85), 12797–12800.
- [9] Levy, R. B.; Boudart, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science* 1973, 181 (4099), 547–549.
- [10] Mittemeijer, E. J.; Slycke, J. T. Chemical Potentials and Activities of Nitrogen and Carbon Imposed by Gaseous Nitriding and Carburising Atmospheres. *Surf. Eng.* 1996, 12 (2), 152–162.
- [11] Khan, R. U. *Vacuum Gas Carburizing - Fate of Hydrocarbons*; KIT Scientific: 2008.
- [12] Zhao, S.; Liu, X.-W.; Huo, C.-F.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. Determining Surface Structure and Stability of α -Fe₂C, χ -Fe₅C₂, θ -Fe₃C and Fe₄C Phases under Carburization Environment from Combined DFT and Atomistic Thermodynamic Studies. *Catal., Struct. React.* 2015, 1 (1), 44–60.
- [13] He, Z.; Maurice, J.-L.; Gohier, A.; Lee, C. S.; Pribat, D.; Cojocaru, C. S. Iron Catalysts for the Growth of Carbon Nanofibers: Fe, Fe₃C or Both? *Chem. Mater.* 2011, 23 (24), 5379–5387.
- [14] Storch, H. H. The Fischer-Tropsch and Related Processes for Synthesis of Hydrocarbons by Hydrogenation of Carbon Monoxide; Academic Press: 1948; Vol. 1, pp 115–156.
- [15] Raupp, G. B.; Delgass, W. N. Mössbauer Investigation of Supported Fe and FeNi Catalysts: II. Carbides Formed Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.* 1979, 58 (3), 348–360.
- [16] Schulz, H.; Vein Steen, E.; Claeys, M., Selectivity and Mechanism of Fischer-Tropsch Synthesis with iron and Cobalt Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Curry-Hyde, H. E., Howe, R. F., Eds.; Elsevier: 1994; Vol. 81, pp 455–460.
- [17] Weststrate, C. J.; van Helden, P.; van de Loosdrecht, J.; Niemantsverdriet, J. W. Elementary Steps in Fischer-Tropsch Synthesis: CO Bond Scission, CO Oxidation and Surface Carbiding on Co(0001). *Surf. Sci.* 2016, 648, 60–66.
- [18] Lin, Q.; Liu, B.; Jiang, F.; Fang, X.; Xu, Y.; Liu, X. Assessing the Formation of Cobalt Carbide and its Catalytic Performance under Realistic Reaction Conditions and Tuning Product Selectivity in a Cobalt-Based FTS Reaction. *Catal. Sci. Technol.* 2019, 9 (12), 3238–3258.
- [19] Claeys, M.; Dry, M. E.; van Steen, E.; du Plessis, E.; van Berge, P. J.; Saib, A. M.; Moodley, D. J. In situ Magnetometer Study on the Formation and Stability of Cobalt Carbide in Fischer-Tropsch Synthesis. *J. Catal.* 2014, 318, 193–202.
- [20] Zhong, L.; Yu, F.; An, Y.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Li, Z.; Lin, T.; Lin, Y.; Qi, X.; Dai, Y.; Gu, L.; Hu, J.; Jin, S.; Shen, Q.; Wang, H. Cobalt Carbide Nanoprisms for Direct Production of Lower Olefins from Syngas. *Nature* 2016, 538 (7623), 84–87.
- [21] Diccianni, J.; Lin, Q.; Diao, T. Mechanisms of Nickel-Catalyzed Coupling Reactions and Applications in Alkene Functionalization. *Acc. Chem. Res.* 2020, 53 (4), 906–919.
- [22] Kleiderer, E. C.; Kornfeld, E. C. Raney Nickel as An Organic Oxidation-Reduction Catalyst. *J. Org. Chem.* 1948, 13 (3), 455–458. (116) Fan, M.-S.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S. Catalytic Technology for Carbon Dioxide

- Reforming of Methane to Synthesis Gas. *ChemCatChem* 2009, 1 (2), 192–208.
- [23] Fan, M.-S.; Abdullah, A. Z.; Bhatia, S. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. *ChemCatChem* 2009, 1 (2), 192–208.
- [24] Alvarez-Galvan, C.; Melian, M.; Ruiz-Matas, L.; Eslava, J. L.; Navarro, R. M.; Ahmadi, M.; Roldan Cuenya, B.; Fierro, J. L. G. Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Nickel-based Catalysts: Influence of Support Type, Addition of Rhodium, and Preparation Method. *Front. Chem.* 2019, 7, 104.
- [25] Adkins, H.; Cramer, H. I. The Use of Nickel as A Catalyst for Hydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* 1930, 52 (11), 4349–4358.
- [26] Metin, Ö.; Mazumder, V.; Özkar, S.; Sun, S. Monodisperse Nickel Nanoparticles and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (5), 1468–1469.
- [27] Julia-Hernandez, F.; Moragas, T.; Cornella, J.; Martin, R. Remote Carboxylation of Halogenated Aliphatic Hydrocarbons with Carbon Dioxide. *Nature* 2017, 545 (7652), 84–88.
- [28] Enger, B. C.; Holmen, A. Nickel and Fischer–Tropsch Synthesis. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* 2012, 54 (4), 437–488.
- [29] Chen, Z.; Yan, Y.; Elnashaie, S. S. E. H. Catalyst Deactivation and Engineering Control for Steam Reforming of Higher Hydrocarbons in a Novel Membrane Reformer. *Chem. Eng. Sci.* 2004, 59(10), 1965–1978.
- [30] Ding, R. G.; Yan, Z. F.; Qian, L., Studies on Carbon Deposition of the Nickel-based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. Financial support by the Young Scientists Award Foundation of Shandong Province and China National Petroleum Corporation are appreciated. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Spivey, J. J., Roberts, G. W., Davis, B. H., Eds.; Elsevier: 2001; Vol. 139, pp 101–108.
- [31] Ji, K.; Meng, F.; Xun, J.; Liu, P.; Zhang, K.; Li, Z.; Gao, J. Carbon Deposition Behavior of Ni Catalyst Prepared by Combustion Method in Slurry Methanation Reaction. *Catalysts* 2019, 9 (7), 570.
- [32] Li, X.; Liu, S. S.; Chen, W.; Wang, L.-S. The Electronic Structure of MoC and WC by Anion Photoelectron Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 1999, 111 (6), 2464–2469.
- [33] Cruz-Olvera, D.; Calaminici, P. Investigation of Structures and Energy Properties of Molybdenum Carbide Clusters: Insight from Theory. *Comput. Theor. Chem.* 2016, 1078, 55–64.
- [34] Elliott, J. A.; Shibuta, Y.; Wales, D. J. Global Minima of Transition Metal Clusters Described by Finnis–Sinclair Potentials: A Comparison with Semi-Empirical Molecular Orbital Theory. *Philos. Mag.* 2009, 89 (34–36), 3311–3332.
- [35] Liu, X.; Salahub, D. R. Application of Topological Analysis of the Electron Localization Function to the Complexes of Molybdenum Carbide Nanoparticles with Unsaturated Hydrocarbons. *Can. J. Chem.* 2016, 94 (4), 282–292.
- [36] Gardner, B. M.; Kefalidis, C. E.; Lu, E.; Patel, D.; McInnes, E. J. L.; Tuna, F.; Wooles, A. J.; Maron, L.; Liddle, S. T. Evidence for Single Metal Two Electron Oxidative Addition and Reductive Elimination at Uranium. *Nat. Commun.* 2017, 8 (1), 1898.
- [37] Wen, X.-D.; Rudin, S. P.; Batista, E. R.; Clark, D. L.; Scuseria, G. E.; Martin, R. L. Rotational Rehybridization and the High-Temperature Phase of UC₂. *Inorg. Chem.* 2012, 51 (23), 12650–12659.
- [38] Janbroers, S.; Louwen, J. N.; Zandbergen, H. W.; Kooyman, P. J. Insights into the Nature of Iron-based Fischer–Tropsch Catalysts from Quasi in Situ TEM-EELS and XRD. *J. Catal.* 2009, 268 (2), 235–242.
- [39] Böller, B.; Durner, K. M.; Wintterlin, J. The Active Sites of a Working Fischer–Tropsch Catalyst Revealed by Operando Scanning Tunnelling Microscopy. *Nat. Catal.* 2019, 2 (11), 1027–1034.
- [40] de Smit, E.; Swart, I.; Creemer, J. F.; Karunakaran, C.; Bertwistle, D.; Zandbergen, H. W.; de Groot, F. M. F.; Weckhuysen, B. M. Nanoscale Chemical Imaging of the Reduction Behavior of a Single Catalyst Particle. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48 (20), 3632–3636.
- [41] Greeley, J. Theoretical Heterogeneous Catalysis: Scaling Relationships and Computational Catalyst Design. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2016, 7 (1), 605–635.
- [42] Norskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. Towards the Computational Design of Solid Catalysts. *Nat. Chem.* 2009, 1 (1), 37–46.
- [43] Cao, J.; Song, N.; Chen, W.; Cao, Y.; Qian, G.; Duan, X.; Zhou, X. Role of C-Defective Sites in CO Adsorption over ϵ -Fe₂C and η -Fe₂C Fischer–Tropsch Catalysts. *Chem. - Asian J.* 2020, 15 (23), 4014–4022.
- [44] Min, E.; Guo, X.; Liu, Q.; Zhang, G.; Cui, J.; Long, J. A Survey of Clustering with Deep Learning: From the Perspective of Network Architecture. *IEEE Access* 2018, 6, 39501–39514.
- [45] Zhu, J.; M., Shichun. Active site engineering of atomically dispersed transition metal–heteroatom–carbon catalysts for oxygen reduction. *Chem. Commun.*, 2021, 57, 7869–7881.