



**YÜKSEK KALİTEDE Ni_xPt_{1-x} NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE B-N-H
TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİNDEN
HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Fatma KAPLAN

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

2019

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜKSEK KALİTEDE Ni_xPt_{1-x} NANOPARTİKÜLLERİNİN
SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE B-N-H TABANLI
HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİNDEN HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Fatma KAPLAN

**NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**YÜKSEK KALİTEDE Ni_xPt_{1-x} NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL
TANIMLAMALARI VE B-N-H TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA
MALZEMELERİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK
ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM danışmanlığında, Fatma KAPLAN tarafından hazırlanan bu çalışma 02/08/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Önder METİN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Ebru BOZKURT

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 08./08./2019 tarih ve 32.59..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK KALİTEDE Ni_xPt_{1-x} NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE B-N-H TABANLI HİDROJEN DEPOLAMA MALZEMELERİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma KAPLAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM

Bu tez çalışmasında, Ni_xPt_{1-x} alaşım nanopartiküllerinin kompozisyon kontrollü sentezi, karakterizasyonu gerçekleştirilerek, ticari bir destek malzemesi olan Ketjen Black'e, laboratuvar ortamında sentezlenen grafitik karbon nitrür (mpg- C_3N_4) ve indirgenmiş grafen oksit'e (iGO) desteklenerek, hidrojen üretiminde etkinlikleri incelendi. Nikel (II) asetat tetra hidrat ($Ni(ac)_2 \cdot 4H_2O$) ve Platin (II) asetilasetonat ($Pt(acac)_2$) metal tuzları kullanılarak boran tersiyer bütülamın (BTB) ile oleyilamin (OAm) ve 1-oktadesen (ODE) içerisinde eş zamanlı olarak indirgenmesi ile sentezlenip ve Ketjen Black'e (KB) desteklendikten sonra KB- Ni_xPt_{1-x} katalizörleri elde edildi. Elde edilen bu katalizörler hidrojen üretimi için amonyak boran'ın (AB) dehidrojenlenmesinde kullanıldı ve hidrojen üretimindeki katalitik etkinlikleri araştırıldı. Hazırlanan katalizörler içinde en etkili katalizörün $Ni_{70}Pt_{30}$ olduğu tespit edildi. Bu katalizör hidrojen üretiminde AB'nin hidrolizinden 1479 min^{-1} TOF değeri ile etkin bir çevrim sağladı. Katalizörün AB hidroliz kinetiği farklı sıcaklıklarda, farklı katalizör miktarlarında, farklı substrat miktarlarında, farklı destek malzemelerinde denendi. Çalışmanın sonunda katalizörün etkinliğinin devamlılığı araştırılması için tekrarlanabilirliği incelendi.

2019, 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nikel, platin, dehidrojenlenme, hidrojen üretimi, bimetalik nanopartiküller, alaşım nanopartiküller, amonyak boran.

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESIS OF MONODISPERSE $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ NANOPARTICLES, THEIR STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND THEIR CATALYSIS IN THE HYDROGEN GENERATION FROM B-N-H BASED CHEMICAL HYDROGEN STORAGE MATERIALS

Fatma KAPLAN

Atatürk Üniversitesi
Institute of Natural and Principles Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nanomaterials Science

Supervisor: Assist. Prof. Melike SEVİM

In this thesis, the composition-controlled synthesis and characterization of $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy nanoparticles is supported by Ketjen Black, a commercial support material, synthesized graphitic carbon nitride (mpg- C_3N_4) and reduced graphene oxide (iGO). the controlled mono-disperse $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloy nanoparticles were synthesized by co-reduction of Nickel (II) acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and Platinum (II) acetylacetonate with using borane-tert-butylamine as a reducing agent in oleylamine (OA) and 1-octadecene (ODE). Subsequently, KB- $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ catalysts were prepared after supporting on Ketjen Black (KB). These prepared catalysts were used for dehydrogenation of ammonia borane (AB) and their catalytic activities on hydrogen production were studied. Among these prepared catalysts, KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ showed the highest performance with 1479 min^{-1} from AB hydrolysis for hydrogen production. The kinetics of this KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ catalysts were investigated depending on different temperatures, different amount of catalyst, different supporting materials, and different substrate amount.

2019, 65 pages

Keywords: Nickel, platinum, dehydrogenation, hydrogen production, bimetallic nanoparticles, alloy nanoparticles, ammonia borane.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamda tecrübelerini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Melike SEVİM'e teşekkür ederim. Ayrıca grubunda yer almaktan son derece mutlu olduğum ve öğrencilerine daima destek olan hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e teşekkür ederim.

Sevgili çalışma arkadaşlarıma yardımları ve tüm diğer arkadaşlarıma ise yanımda oldukları için teşekkür ederim. Özellikle Ümmügülsüm SOYKAN'a yardımları için teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, verdiğim kararları daima destekleyen, bu süreçte benimle birlikte üzülen ve yine benimle birlikte sevinen sevgili babam Cevdet, annem Aynur, kardeşlerim Zehra ve Ahmet KAPLAN'a teşekkür ederim. Son olarak çalışmamın tamamlanma aşamasında destek olan sevgili nişanlım Emrah TUYLİ'ye teşekkür ederim.

Fatma KAPLAN

Ağustos, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri	2
1.1.1. Kömürün gazlaştırılması	3
1.1.2. Buhar reformasyonu	3
1.1.3. Kvaerner yöntemi	4
1.1.4. Ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu	4
1.1.5. Suyun termal bozulması	4
1.1.6. Suyun elektrolizi.....	4
1.1.7. Fotovoltaik hücrelerden hidrojen üretimi.....	5
1.1.8. Biyokütleden hidrojen üretimi.....	6
1.2. Hidrojen Ekonomisi	6
1.3. Hidrojen Depolama	7
1.3.1. Fiziksel tabanlı	8
1.3.1.a Sıkıştırılmış gaz	8
1.3.1.b. Soğuk sıkıştırma	9
1.3.1.c. Sıvı hidrojen	9
1.3.2. Materyal tabanlı.....	9
1.3.2.a. Kimyasal soğurma	10
1.3.2.b. Fiziksel soğurma.....	14
1.4. Katalizör	14
1.5. Geçiş Metal Nanopartikülleri	18
1.5.1. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri	19
1.5.1.a. Sterik kararlılaştırma	22

1.5.1.b. Elektrostatik kararlaştırma	22
1.5.2. Bimetalik geçiş nanopartükülleri.....	23
1.6. Geçiş Metal Nanopartüküllerin Tanımlanması	24
1.7. Destek Malzemeleri.....	25
1.7.1. Grafen	25
1.7.2. Grafitik Karbon Nitrür.....	26
1.7.3. Ketjen Black EC-300J	27
2. KAYNAK ÖZETLERİ	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	36
3.1. Kimyasallar	36
3.2. Cihazlar	36
3.3. NiPt Alaşım Nanopartüküllerin Kontrollü Sentezi	37
3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) Sentezi.....	39
3.5. Grafitik Karbon Nitrür (mpg-C ₃ N ₄) sentezi	42
3.6. Ni ₇₀ Pt ₃₀ Alaşım Nanopartüküllerinin KB'ye desteklenmesi	43
3.7. KB- Ni ₇₀ Pt ₃₀ Katalizörlerinin AB Hidrolizinde Kullanımı	44
3.8. KB-NiPt Katalizörlüğünde AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Salıverme Kinetiği	45
3.9. KB-NiPt Katalizörünün AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Gazı Elde Etmede Tekrar Kullanılabilirliği	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	46
4.1. NiPt Alaşım Nanopartüküllerinin Sentezi ve Tanımlanması	46
4.2. KB-NiPt Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları	53
5. SONUÇLAR.....	60
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BH ₃	Boran
BTB	Boran Tersiyer Bütülamın
CeO ₂	Seryum (IV) Oksit
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CoCu	Kobalt Bakır
Cr	Krom
Cu	Bakır
Ni(acac) ₂	Nikel(II) asetilasetonat
NiPt	Bakır Platin
E _a	Aktivasyon Enerjisi
Fe	Demir
K	Kelvin
K _{gözlenen}	Gözlenen Hız Sabiti
Mo	Molibden
mpg-C ₃ N ₄	Grafitik Karbon Nitrür
N ₂ H ₄	Hidrazin
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ni	Nikel
Ni(ac) ₂ .4H ₂ O	Nikel (II) asetat tetra hidrat
NiPt	Nikel Platin
Pd	Paladyum
Pt	Platin
Pt(acac) ₂	Platin(II) asetilasetonat
Ru	Rutenyum
RuCo	Rutenyum Kobalt
SiO ₂	Silisyum dioksit
TiO ₂	Titanyum dioksit

Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
AC	Aktif karbon
DMF	N;N Dimetilformamid
HRTEM	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma - Kütle Spektrometresi
KB	Ketjen Black (Karbon Karası)
MIL-101	Metal-organik Kafes (MOF)
NC	Nanokompozit
nm	Nanometre
NP	Nanopartikül
OAm	Oleyilamin
ODE	Oktadesen
iGO	İndirgenmiş grafen oksit
SEM	Taramalı Tünelleme Mikroskobu
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X ışınları fotoelektron spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X ışınları kırınımı spektroskopisi)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler	2
Şekil 1.2. Karbon monoksit prosesi şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Suyun farklı elektroliz tiplerinin şematik gösterimi	5
Şekil 1.4. Fotovoltaik hücre ile hidrojen üretiminin şematik diyagramı	5
Şekil 1.5. Hidrojen depolama yöntemleri.	8
Şekil 1.6. Hidrojenin gönderilmesi ve gemi ile kıtalararası hidrojen transferi	9
Şekil 1.7. Materyal tabanlı depolama	10
Şekil 1.8. Amonyak Boran kompleksinin molekül yapısı	12
Şekil 1.9. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşmesi	15
Şekil 1.10. Katalizör çeşitlerinin şematik gösterimi	16
Şekil 1.11. Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farkların şematik gösterimi..	16
Şekil 1.12. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik boyutu arasındaki ilişki	18
Şekil 1.13. Nanopartikül sentez metotları şematik gösterimi.	19
Şekil 1.14. Nanopartiküllerin kimyasal indirgenme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen sentezinin şematik gösterimi	20
Şekil 1.15. Kararlılaştırma işleminin şematik gösterimi.....	21
Şekil 1.16. A) Metal nanopartiküllerin sterik etkileşimi B) Nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılması ile ilgili şematik gösterim.....	22
Şekil 1.17. Elektrostatik kararlılaştırma şematik gösterimi (sitrat ve asetat ligantları) ..	23
Şekil 1.18. a) Alaşım ve b) Çekirdek/kabuk bimetalik nanopartikül formlarının gösterimi.....	24
Şekil 1.19. Grafen	26
Şekil 1.20. Grafitik karbon nitrür'ün s-Triazine (a) ve tri-s-triazin (b) esaslı blokları...	27
Şekil 1.21. KB'nin porlu yapısının gösterimi	28
Şekil 2.1. (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-CeO}_2$ ve (b) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ NC in TEM görüntüleri; (c) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-CeO}_2$ ve (b) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ NC in. HRTEM görüntüleri ve karşılık gelen SAED şablonları	29
Şekil 2.2. $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 'ün (a) TEM (b) HRTEM; ve (c) HAADF-STEM görüntüsü ve $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerin uygun haritalama görüntüsü.	

(d) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ TEM görüntüsü. (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ parçaçık dağılımı	30
Şekil 2.3. NiPtP/iGO katalizörlerinin hazırlanmasına dair şematik bir gösterim	31
Şekil 2.4. (a–d) farklı büyütme oranlarında alınmış $\text{Ni}_{37}\text{Pt}_{63}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ farklı büyütme oranlarında alınmış TEM görüntüleri	32
Şekil 2.5 (a, b) SEM görüntüleri, (c–e) TEM görüntüleri, (f, g) (e)’deki büyütülmüş HRTEM görüntüleri	33
Şekil 2.6. SEM görüntüleri: Ni (sol), $\text{Ni}_{40}@\text{Pt}$ (orta) and $\text{Ni}_5@\text{Pt}$ (sağ).	34
Şekil 2.7. (a, b) $\text{Ni}_{84}\text{Pt}_{16}$ kompozisyonunun TEM görüntüleri	35
Şekil 3.1. Cam reaktör düzeneği	37
Şekil 3.2. $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP’lerin sentezini gösteren şematik düzen	38
Şekil 3.3. Grafitin ön oksidasyon akış şeması	40
Şekil 3.4. Grafit oksit sentezi şematik gösterimi	41
Şekil 3.5. İndirgenmiş grafit oksit sentezi şematik gösterimi	42
Şekil 3.6. Katalitik AB hidrolizi sonucu açığa çıkan H_2 gazının hacminin ölçüldüğü sistemin şematik gösterimi	44
Şekil 4.1. Hekzan içerisindeki $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP’lerine ait TEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.2. $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}\text{-rGO}$ ve $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}\text{-mpg-C}_3\text{N}_4$ nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri	47
Şekil 4.3. KB destekli A) $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ B) $\text{Ni}_{13}\text{Pt}_{87}$ C) $\text{Ni}_{78}\text{Pt}_{22}$ nanokompozitleri.....	47
Şekil 4.4. KB’ye destekli (a) Pt NP (b) $\text{Ni}_{78}\text{Pt}_{22}$ (c) $\text{Ni}_{13}\text{Pt}_{87}$ (d) $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ NP’lerine ait XRD desenleri	49
Şekil 4.5. KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörüne ait XPS spektrumları (A) Genel tarama (B)Ni(2p) (C) Pt(4f) çekirdek-seviyesi kısmi tarama.....	50
Şekil 4.6. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış olan KB-NiPt alaşım NP’lerinin AB hidrolizinde zamana karşı çıkan $\text{H}_2(\text{g})$ ’nin mol miktarı	51
Şekil 4.7. KB, iGO, ve mpg- C_3N_4 gibi materyallere desteklenmiş $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP’lerinin AB’nin hidrolizi üzerine etkisi	53
Şekil 4.8. Farklı KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörleri derişimlerinde 100 mM AB’nin $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilen hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği	54
Şekil 4.9. $\ln[\text{H}_2]$ ’a karşı $\ln[\text{NiPt}]$ grafiği	55
Şekil 4.10. Oda sıcaklığında KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörlüğünde farklı AB	

derişimlerdeki hidroliz tepkimleri sonucu salınan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiğı	56
Şekil 4.11. $\ln [\text{Hız}]$ 'a karşı $\ln[\text{AB}]$ grafiğı	56
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda yapılan KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörü varlığında 100 mM AB'nin hidrolizini sonucu açığa çıkan hidrojen gazının miktarının zamana karşı grafiğı	57
Şekil 4.13. Arrhenius eğrisi ($\ln K$ 'ya karşı $1/T(\text{K}^{-1})$).....	58
Şekil 4.14. KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörünün AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Maksimum Depo Kapasiteleri.	11
Çizelge 1.2. Çeşitli Bor bileşikleri ve içerdikleri kütlece hidrojen oranları	12
Çizelge 4.1. Literatürde AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri	52



1. GİRİŞ

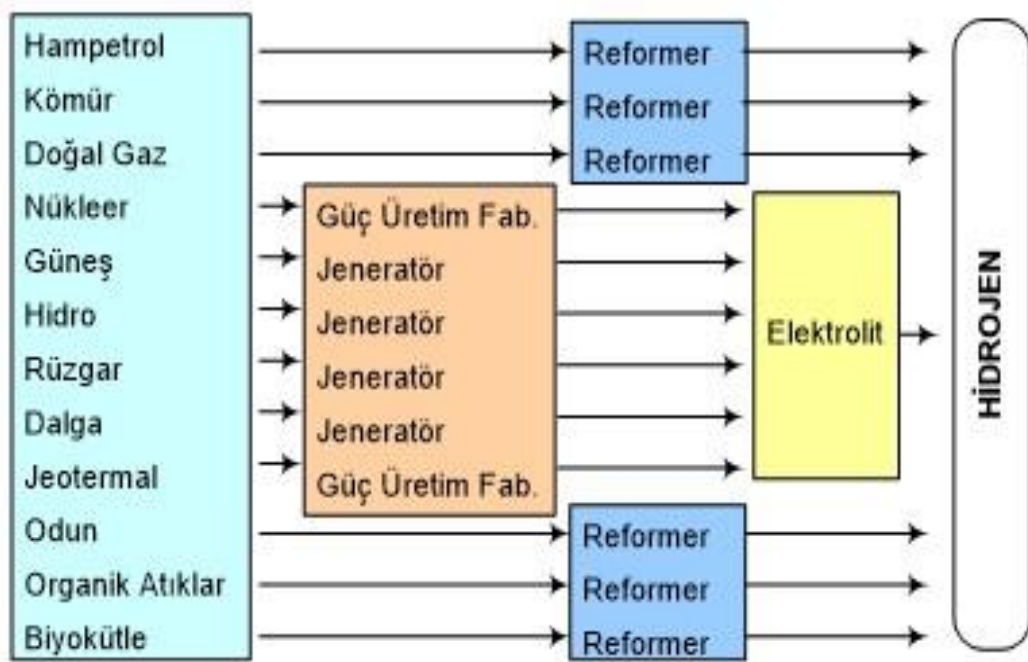
Dünya genelinde en önemli konulardan biri enerji kaynaklarıdır. Artan nüfus ile birlikte doğan pek çok problemden biri de hızla tüketilen enerji kaynakları için alternatifler geliştirmektir. Bu enerji problemi bilim insanları için önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Küresel ısınmayla beraber fosil yakıtların Dünyamıza verdiği zararın büyüklüğü iyice açığa çıkmaktadır. Doğaya oldukça zararı bulunan fosil yakıtlar yerine en iyi alternatiflerden biri de hidrojenidir. Hidrojen yenilenebilir enerji kaynaklarından biri ve çevre dostu olması ile ilgi çekmektedir. Çevre dostu olması büyük avantaj iken en büyük dezavantajı ise çok az enerji sağlamasıdır. Bu nedenle hidrojen üretiminin yanı sıra depolanması da oldukça zor ve hala daha üzerinde çalışılan bir alan oluşturmaktadır. Hidrojenin doğada fazla bulunması ise avantajlı özelliklerinden biridir. Pek çok şekilde üretimi ve farklı şekillerde depolanması mümkündür. Üretimini ve depolanmasını da içerisine alan bu sektör “Hidrojen Ekonomisi” döngüsünü oluşturur.

Hidrojen ekonomisinin yanı sıra bilim dünyasında her zaman yer edinmiş bir konu da katalizörlerdir. Katalizörler çok farklı alanlarda kullanıma sahip olduğu gibi Hidrojen ekonomisinde de yer edinmiştir. Özellikle hem heterojen hem homojen katalizörlerin özelliklerini taşıyan nano-katalizörler bu alanda da sıkça kullanılmaktadır. Hidrojen üretimini destekleyerek hidrojen depo malzemelerinden daha etkin bir şekilde hidrojen eldesine destek olmaktadır.

Bu tez çalışmasında ise hidrojen depo malzemelerinden hidrojen üretiminde yüksek kalitede $N_{ix}Pt_{1-x}$ nanopartiküllerinin katalizör olarak kullanılması ve bu katalizörün katalitik etkisi incelenmiştir. Katalizör farklı destek maddelerine dekore edilmiş ve hidrojen üretiminde oldukça etkin olabilecek en uygun katalizör tasarımı oluşturulmaya çalışılmıştır.

1.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen; çevreye zararlı olmama, yanma verimi yüksek olma, yenilenebilir ve depolanabilir olma, evrende çokça bulunma ve fosil yakıtlara alternatif olma gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çeken bir kaynaktır (Johnston *et al.* 2005). Hidrojen enerji dönüşümü için hammadde olmasının yanında aynı zamanda enerji taşıyıcı olarak temel direklerden biridir. Farklı hidrojen kaynakları kullanılarak üretimi yapılmıştır. 1970’lerden bu yana ise pek çok çalışmada hidrojen üretiminin fosil ve yenilenebilir kaynaklardan üretimi ekonomisine odaklanılmıştır (El-Emam *et al.* 2019). Şekil 1.1’de çeşitli hidrojen üretim kaynakları ve prosesler şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1.1. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler (Beşergil 2017).

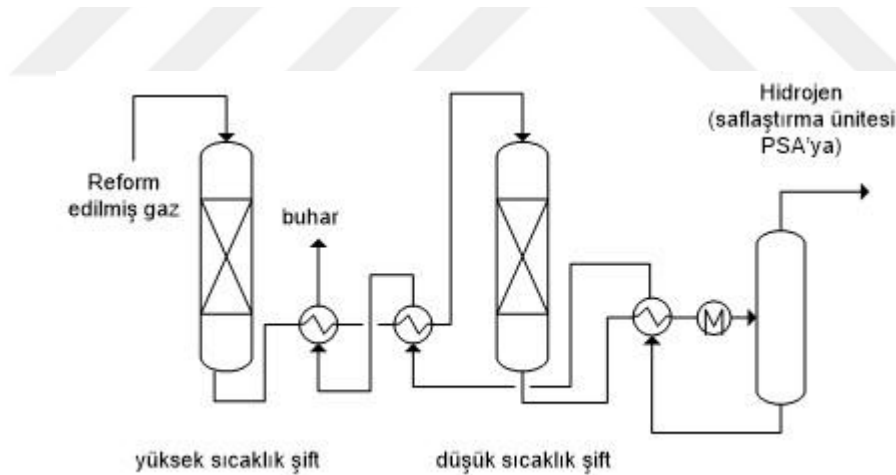
Hidrojen üretim metotları olarak kullanılan en yaygın yöntemler aşağıda incelenmiştir.

1.1.1. Kömürün gazlaştırılması

500°C’de organik maddelerin gazlaştırılması sırasında karbon, gazlar ve katran elde edilmektedir. Karbon yüksek sıcaklık ve basınç uygulandığında su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H₂ üretilir (Besancon *et al.* 2009).

1.1.2. Buhar reformasyonu

Hidrojen üretiminde en sık kullanılan bir yöntemde buhar reformasyonudur. Temel olarak çeşitli hidrokarbonların bir katalizör yardımı ile hidrojen elde edilmesine dayanır. Hidrojen yanında açığa çıkan karbon monoksit, karbon dioksit gibi gazları uzaklaştırmak içinde çeşitli yöntemler kullanılır. Örneğin, CO- şift prosesi ile CO CO₂’ye dönüştürülür ve daha fazla bir verimle hidrojen üretimi gerçekleştirilir (Şekil 1.2) (Beşergil 2007).



Şekil 1.2. Karbon monoksit prosesi şematik gösterimi



1.1.3. Kvaerner yöntemi

Hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda elektrik akımı vasıtasıyla hidrojen üretimi yapılan yöntemdir. CO₂ oluşmaması bu yöntemin avantajlarından biridir. Süreç sonunda aktif karbon, su buharı ve hidrojen oluşmaktadır (Güngörmez 2015).

1.1.4. Ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu

Hidrokarbonların buhar veya oksijen ile düşük basınç altında ısıya ihtiyaç duyulmadan reaksiyona girmesidir (Anonymous 2019).



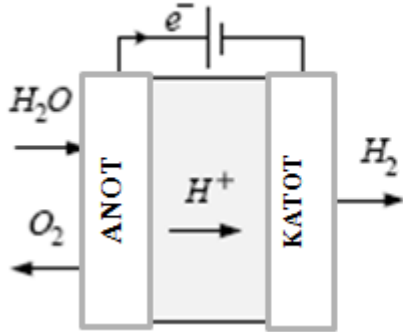
1.1.5. Suyun termal bozulması

Su buharını hidrojen ve oksijene ayırma işlemidir. Yaklaşık 3400 K sıcaklığa çıkılıp ayrışma gerçekleştirilir (Dincer 2002).

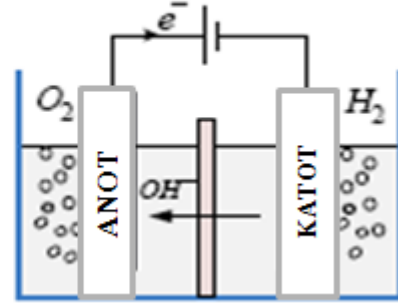
1.1.6. Suyun elektrolizi

Bu yöntem ise redoks reaksiyonu devam ettirecek direk bir elektrik akımının etkisi altında suyun dekompozisyon prosesidir. Bu proses sırasında su hidrojen ve oksijene ayrıştırılır. Elektrolit çeşidine göre beş farklı tipte gerçekleştirilir. Bunlar: Polimer elektrolit membran elektrolizi (PEM), alkalın elektrolizi, katı oksit elektrolizi (Solid Oxide Electrolyzer-SOE), proton iyon etkileşimli katı oksit elektrolizi (Şekil 1.3) ve hibrit sistemler (El-Emam *et al.* 2019).

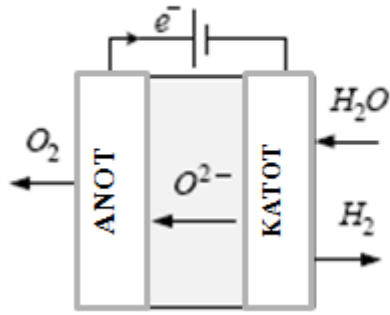
PEM



Alkalın

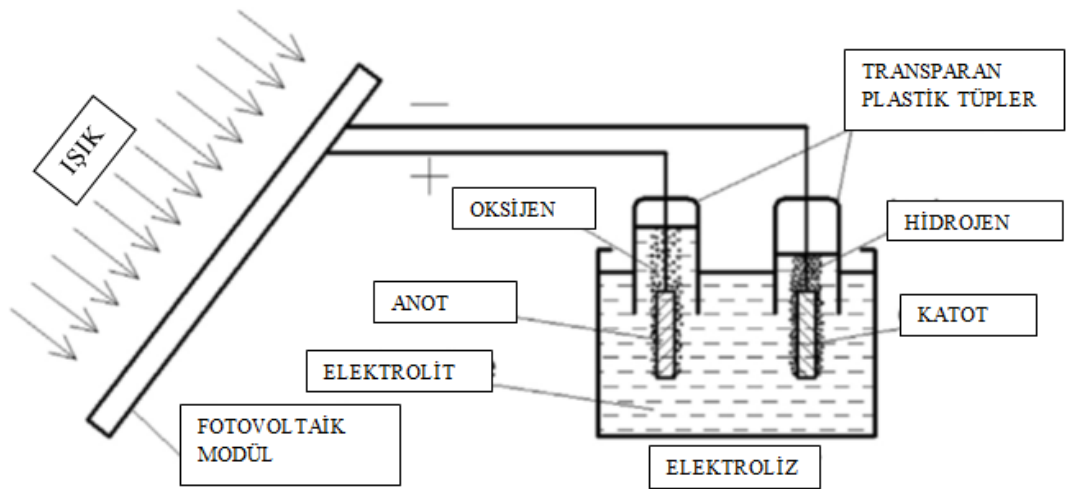


SEO(O) Katı Oksit Elektrolizi



Şekil 1.3. Suyun farklı elektroliz tiplerinin şematik gösterimi (El-Emam *et al.* 2019).

1.1.7. Fotovoltaik hücrelerden hidrojen üretimi



Şekil 1.4. Fotovoltaik hücre ile hidrojen üretiminin şematik diyagramı (Fereidooni *et al.* 2018).

Bu yöntem fotovoltaiik hücrelerden elde edilen elektrik enerjisi ile hidrojen üretmek için en yaygın teknolojilerden biridir. Bu metotta, bir fotovoltaiik güç ünitesi suyun elektroliz prosesi için elektrik üretiminden sorumludur (şekil 1.4). Bu üniteyi kullanmak daha yüksek bir verim alınmasını sağlamaktadır ve özellikle çevre dostu olması dikkat çekmektedir (Fereidooni *et al.* 2018).

Ayrıca bu metot yüksek maliyetli yöntemlerdendir. Fosil yakıtlardan 25 kat daha yüksek bir maliyet gerektiren bu yöntemin gelecekte daha düşük maliyetlerde gerçekleştirilebileceği yapılan çalışmalarda gösterilmektedir (Joshi *et al.* 2010).

1.1.8. Biyokütleden hidrojen üretimi

Ormandaki ağaç, yaprak, tarım, hayvan, okyanus ve katı atıklar gibi biyokütle olarak adlandırdığımız organik atık olan kaynaklardan piroliz yöntemi ile hidrojen elde edilmektedir. Bu yöntemde önce gazlaştırma işlemi uygulanır. Ardından hidrojen, karbonmonoksit, metan, karbondioksit, su buharı ve diğer hidrokarbonlar oluşturulur (Cipriani *et al.* 2014).

Oldukça umut vadeden yenilenebilen bir kaynak olarak düşünülmektedir. Sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Özellikle sülfür miktarının daha az olması asit yağmurlarının azalmasını sağlamaktadır. Sonuç olarak fosil yakıtlar yerine biyokütle kullanımı tamamen sera gazı emisyonunu azaltacaktır (Salam *et al.* 2018).

1.2. Hidrojen Ekonomisi

1970'lerde petrol krizi esnasında yeni enerji sistemlerinin keşfi artmış ve iklim değişikliğine sebep olan atmosferdeki karbon dioksit seviyesi yükselmiştir. Dahası yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklardan yeni enerji sistemlerinin geliştirilmesi ilgi çekmeye başlamıştır (Abdalla *et al.* 2018). Hidrojen küresel ısınmayı da içerisine alan ve artan küresel enerji ihtiyacı ile ilgili olarak enerji açısından etkili bir çözüm, sosyal olarak avantajlı, finansal olarak umut vadeden ve ekonomik olarak uygulanabilir bir

potansiyele sahiptir (Dutta 2014). Ayrıca yapılan çalışmalar hidrojenin geleneksel sistemlerden yeni ve sürdürülebilir alternatiflere enerji geçişini başlatacağını ve hızlandıracağını göstermiştir (Shafiei *et al.* 2017).

Hidrojen sistemleri enerji geçişi sırasında sekiz önemli role sahip olabilir. Bunlar;

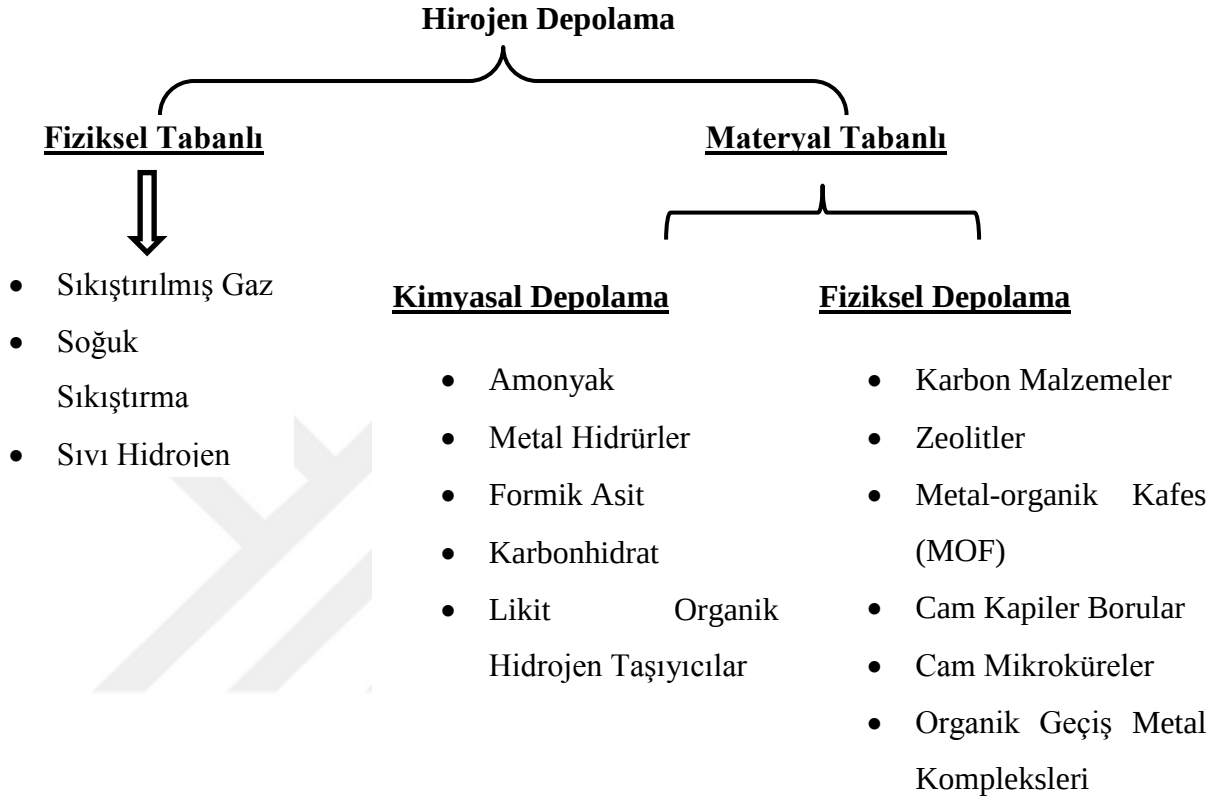
- Var olan enerji altyapısına büyük oranlarda yenilenebilir enerji entegrasyonu,
- Tüm sektörler ve bölgeler için ulaşılabilir, güvenilir, güvenli, temiz ve satın alınabilir bir enerji,
- Oldukça esnek enerji sistemleri,
- Düşük kayıplarla değerde yüksek ürünler elde etmek için çoklu sistemlere entegrasyonu,
- Yakıt hücreleri ve hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlar ile daha temiz taşıma,
- Endüstri, binalar vb. için daha temiz enerji kaynağı,
- Daha temiz ısıtma, soğutma kurutma ve güç,
- Daha temiz endüstriyel hammadde (Dincer and Acar 2016).

Hidrojen ekonomisi hidrojen kaynaklarından hidrojen üretmek, üretilen hidrojeni depolamak ve hidrojenin kullanıldığı yakıt hücreleri geliştirmek olarak üç ana başlık altında toplanabilir (Schlapbach and Züttel 2001).

1.3. Hidrojen Depolama

Hidrojen küresel olarak sosyoekonomik ihtiyacı karşılayabilecek olan sürdürülebilir ve temiz bir enerji çeşididir. Yüksek saflıkta hidrojen üretimi ve güvenli depolama yöntemleri ise hidrojen enerjisi uygulamalarının temel bileşenleridir. Bu nedenle hidrojen depolama materyalleri geliştirmek ana çalışma konularından biridir. Hidrojen depo malzemelerinin döngüsel kullanımı yine temel konulardandır. Son on yılda; Metal-organik Kafes (MOF), karbon malzemeler, metal hibridler ve kimyasal hibridler gibi farklı türlerde depolama depo potansiyeli olan malzemeler yoğun ilgi çekmektedir

(Wang *et. al* 2019). Aşağıda Şekil 1.5’de çeşitli hidrojen depolama yöntemlerinin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 1.5. Hidrojen depolama yöntemleri (Moradi and Groth 2019).

1.3.1. Fiziksel tabanlı

1.3.1.a Sıkıştırılmış gaz

Hidrojeni gaz halde depolamak için çok büyük hacimler gerekmektedir. Çeşitli şekillerde depolama işlemi gerçekleştirilebilir. Tamamen metalik, çelikten ya da farklı kompozit malzemelerden oluşturulmuş tanklarda depolama yapılır. Depolama yüksek basınç ile gerçekleştirilir bu nedenle tanklar büyüktür. Bu durumda hidrojen alınacak verimin maliyet de düşünüldüğünde daha da az olmasına sebep olur (Karaca 2018)

1.3.1.b. Soğuk sıkıştırma

Soğuk sıkıştırılmış hidrojen süper kritik dondurulmuş gazdır. Sıvılaştırma gerçekleşmez ve gaz haldeki hidrojen yaklaşık 233°C 'de sıkıştırılmıştır (Moradi and Groth 2019).

1.3.1.c. Sıvı hidrojen

Sıvılaştırılmış hidrojen 250°C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Sıvılaştırma hem zaman hem de enerji tüketir ve proses süresince %40'a kadar enerji kaybolabilir. Bu yöntem genellikle geniş çaplı depolama için kullanılır (Moradi and Groth 2019). Şekil 1.6'da hidrojen taşınmasına ait görseller verilmiştir.

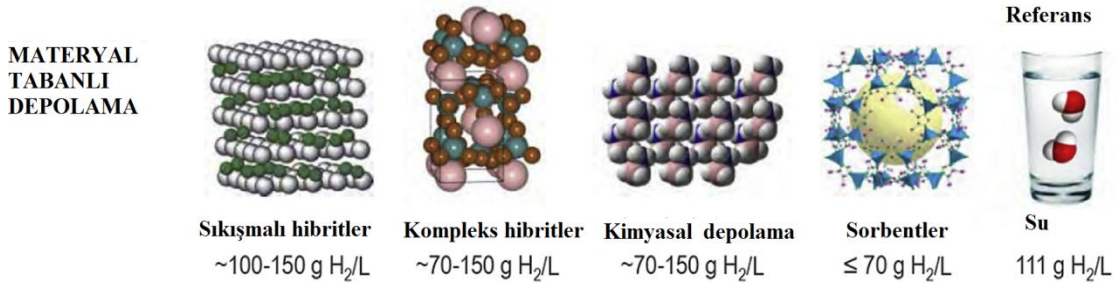


Şekil 1.6. Hidrojenin gönderilmesi ve gemi ile kıtalararası hidrojen transferi (Moradi and Groth 2019).

1.3.2. Materyal tabanlı

Hem fiziksel hem kimyasal soğurma ile depolama için temel materyallerin bazıları toz bazıları sıvı formdadır. Hidrojen ısısını yükleme ve salınım prosesi gerçekleştirilir ve toz formundaki materyal ısı iletimi söz konusu olduğunda etkili bir form değildir. Bu nedenle temel malzemeler kaplama, köpürtme, tek eksenli basınçlama gibi çeşitli yöntemlerle önceden hazırlanır. Sonra hazırlanmış materyal içeriğe eklenir. Hidrojen gazı giriş ve çıkışları ile kontrollü bir şekilde hidrojen akışına bağlanır (Moradi and

Groth 2019). Aşağıda materyal tabanlı depolamaya ait birkaç örnek Şekil 1.7’de verilmiştir.



Şekil 1.7. Materyal tabanlı depolama (Ren *et al.* 2017).

1.3.2.a. Kimyasal soğurma

Kimyasal soğurmada hidrojen molekülleri atomlara bölünür ve kullanılacak malzemenin kimyasal yapısına entegre edilir. Bunların arasında metal hidrürler kullanılan malzemelerin en ünlülerindendir. Maliyeti, ağırlığı ve sıcaklığı düşürme; yükleme ve salınma kinetiği artırma ve istenmeyen gazların üretiminin kontrolü bu yöntemin ana zorluklarındandır (Moradi and Groth 2019). İçlerinde Likit Organik Hidrojen taşıyıcılar özellikle umut vadedenler arasındadır. Bu sistemlerde hidrojen dayanaklı moleküllerle kimyasal bağlanma tarafından depolama yapılır ve katalitik dehidrojenasyon vasıtasıyla yürütülerek salınır (Preuster *et al.* 2016). Bu depolama sistemleri oda koşullarında kolaylıkla yönetilebileceğinden oldukça ilgi çekicidir, depolama ve salınım prosesleri karbon bulundurmaz, ve taşıyıcı likit tüketilmez ve tekrar tekrar kullanılabilir. Bu taşıyıcılar toksik değildir ve depolama basıncı düşüktür. Fakat düşük hidrojen depo kapasitesine sahiptirler (Moradi and Groth 2019).

Çizelge 1.1. Maksimum Depo Kapasiteleri (Moradi and Groth 2019).

Farklı fiziksel ve kimyasal hidrojen depo yöntemlerinin bildirilmiş maksimum depo kapasiteleri (Ağırlıkça yüzde)		
	Materyal Tabanlı Depo Yöntemi	Maksimum Depo Kapasitesi
Kimyasal	Amonyak Boran	19.4
	Karbohidrat	14.8
	Metal Hibritler	12.6
	Alanetler	9.3
	Likit Organik Hidrojen Taşıyıcılar	7.2
	Formik Asit	4.4
Fiziksel	Cam Küreler	14
	Cam Kapiler Boru	10
	Zeolitler	9.2
	Karbon Materyaller	8

Kimyasal hidrürler

Hidrojenin depolanması için öncelikli ihtiyaçlardan biri daha küçük hacimde daha fazla hidrojen depolamadır. Çözüm ise hidrojeni bileşik halinde depolamaktan geçmektedir. Bu şekilde hidrojen kimyasal olarak bir bileşiğe tutunur. Bu bileşiklerde termodinamik, ekonomik, molekül ağırlığı düşük, geri dönüşüm, yüksek hidrojen kapasitesi, hızlı kinetik gibi özellikler aranmaktadır (Ma and Zhou 2010).

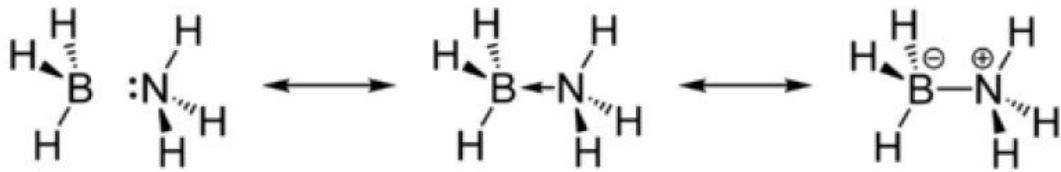
Bor, azot ve hidrojen tabanlı malzemeler olan Hidrazin Boran (HB, $N_2H_4.BH_3$) ve Amonyak Boran(AB, $H_3N.BH_3$) hacimsel ve gravimetrik olarak yüksek oranda hidrojen bulundurlar. Özellikle Bor elementi hafifliği ve hidrür bileşiklerinin kararlılığından ötürü tercih edilmektedir. Çizelge 1.2’de bazı bor bileşikleri ve içerdikleri hidrojenin kütlece yüzdesi verilmektedir. Örneğin Amonyak Boran %19,6 oranında hidrojen bulundurmaktadır. Fakat bu bileşik maliyette yüksek olması ve salınım esnasında amonyak gazı açığa çıkarmasından dolayı kullanımı kısıtlanmaktadır.

Çizelge 1.2. Çeşitli Bor bileşikleri ve içerdikleri kütlece hidrojen oranları (Karaca 2018)

Kimyasal	Hidrojen oranı(%)
Amonyak boran (%97)	19,6
Dimetilamin boran (%97)	17,1
Trimetilamin boran (%97)	16,6
Tert-butilamin boran (%97)	16,2
Trietilamin boran (%97)	15,8
Hidrazin boran	15,4
Pridin boran ~8 M BH ₃	8,8
Sodyum diyanoborhidrür (%95)	4,8

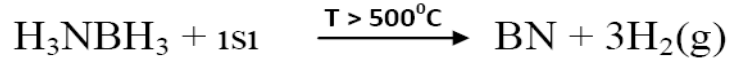
a. Amonyak Boran

Elektronegativite farkı yaratan B-N bağı, hidritik özellikteki B-H bağı ve protonik olan N-H bağı bulundurması en önemli özelliklerindendir. Amonyak boran bu özellikleri sayesinde belirli bir sıcaklık aralığında ve oda sıcaklığında katı ve en önemlisi kararlı haldedir. Toksik değildir. Amonyak borandan farklı şekillerde hidrojen salınımı gerçekleştirilebilir. Şekil 1.8.'de Amonyak boran'ın molekül yapısı verilmiştir.

**Şekil 1.8.** Amonyak Boran kompleksinin molekül yapısı**a.1. Termoliz**

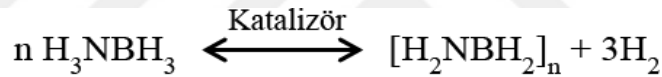
Kimyasal olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen parçalanmadır. Bu yöntemle amonyak borandan hidrojen salınması denklemi aşağıdaki gibidir. Ancak bu yöntem ile

3 mol hidrojen salınımı için 500°C gibi bir sıcaklık gerekmektedir (Sit *et al.* 1987; Keaton *et al.* 2007; Hamilton *et al.* 2009).



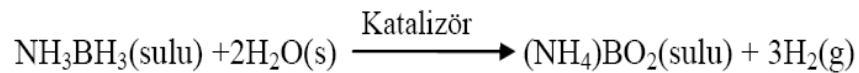
a.2. Dehidroketenlenme

Hidrojenli bir bileşikten hidrojenin koparılması işlemine verilen isimdir. (Stephens *et al.* 2007). Susuz organik çözücüler ve uygun katalizör varlığında amonyak boran yapısındaki hidrojeni salmaktadır. Fakat bu işlem oldukça yavaş bir prosestir. Aşağıda amonyak boranın dehidrojenlenme tepkime denklemi verilmiştir.



a.3. Hidroliz

Bir bileşiğin su içerisinde yapısının bozunması olayına hidroliz denir. Bileşik çözücü molekülleri ile etkileşir. Amonyak boranda bulunan 3 mol hidrojen bu şekilde oda sıcaklığında hidrojenini salabilir (Xu and Chandra 2007; Metin *et al.* 2010). Amonyak boranın hidrolizi:



Amonyak borandan hidrojen salınması uygun katalizör varlığında oda sıcaklığında ve su içerisinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle taşınabilir sistemler için kolayca uygulanabilir ve avantajlı bir yöntemdir.

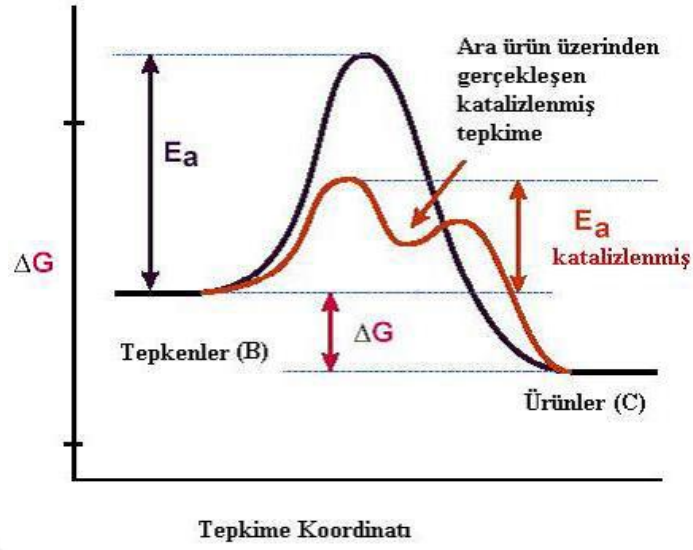
1.3.2.b. Fiziksel soğurma

Porlu malzemeler dayanaklı depo sistemleri yüksek kapasite ve güvenilir depo üniteleri için potansiyeli olan bir yöntemdir. Tüm porlu malzemeler arasında metal organik iskeleler (MOFs) ve porlu karbon materyaller en umut vadeden malzemeler olarak bilinir. Bu metodun kullanılması geniş yüzey alanı, düşük hidrojen bağlanma enerjisi, yükleme ve salınım da daha hızlı bir kinetik, malzemelerin düşük maliyeti avantaj sağlayacaktır. Ayrıca fiziksel soğurma da depolama ünitesinin yükleme ve salınım sırasındaki sıcaklık yönetimi sağlanır (Moradi ve Groth 2019).

1.4. Katalizör

Katalizör termodinamik olarak gerçekleşebilir ancak kinetik olarak inert olan bir tepkimeyi, aktivasyon enerjisi daha düşük bir yolu takip etmesini sağlayarak hızlandıran ve tepkime sonunda geri kazanılabilen maddelerdir. Gerçekleştirdiği işleme ise 'kataliz' denmektedir. Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşen tepkimeler arasındaki enerji durumu aşağıda Şekil 1.9'da verilmiştir.

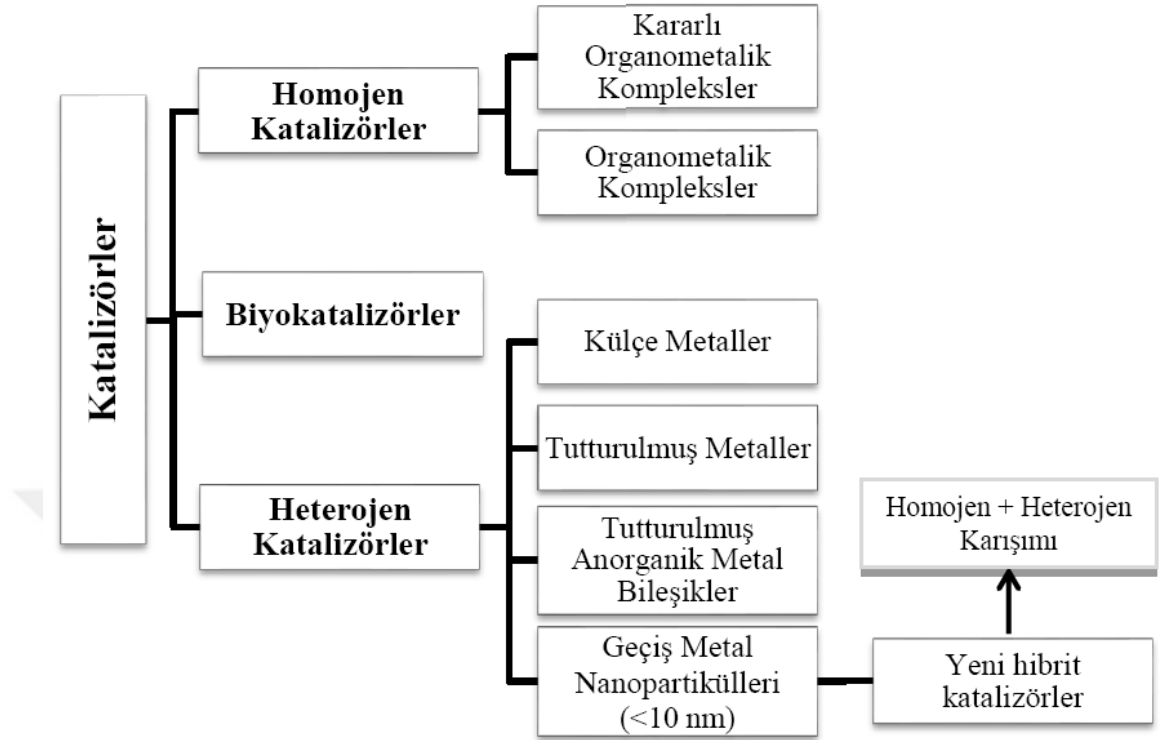
Reaksiyon sıcaklığı reaksiyon hızını etkileyen önemli faktörlerden biridir fakat her zaman reaksiyon sıcaklığını artırmak mümkün olmayabilir veya maliyet çok fazla artabilir. Ayrıca bu durum verimin azalmasına ve yan ürünlerin oluşmasına sebep olabilir. Özetle reaksiyon hızını artırmak için katalizör kullanmak en makul yollardan biridir (Huheey *et al.* 1993).



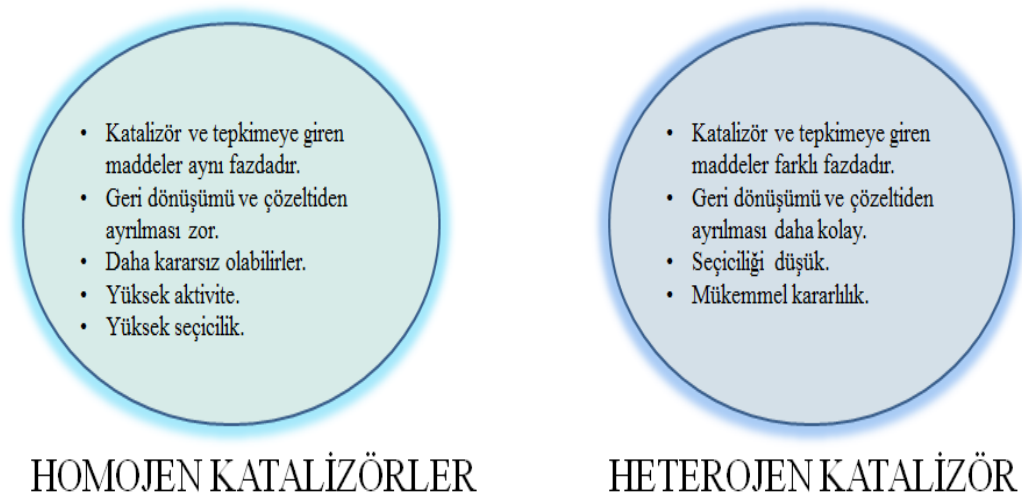
Şekil 1.9. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşmesi (Güngörmez 2015).

Kimya sanayisi içinde katalizörler oldukça önemli bir yer tutmaktadır ve her geçen gün katalizörlere olan ilgi de paralel bir şekilde artmaktadır. Çünkü katalizörler bir reaksiyonun verimini artıran ve daha pratik bir şekilde gerçekleşmesini sağlayan malzemelerdir. Ayrıca katalizörler seçici malzemelerdir; yani her reaksiyonda aynı etkiyi göstermezler ve belirli reaksiyonlarda aktivite gösterirler (Ebbing and Gammon 1999).

Katalizörler 3 ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Katalizör çeşitlerinin şematik gösterimi



Şekil 1.11. Homojen ve heterojen katalizörler arasındaki farkların şematik gösterimi

Tepkime karışımı ile aynı fazda bulunan katalizörler 'homojen katalizörler' olarak tanımlanır. Bu katalizleme sisteminde katalizör ve substrat arasında faz farkı yoktur.

İşleme de 'homojen katalizleme' adı verilir. Diğer taraftan heterojen katalizörler ise katalizörlerin ve substratın farklı fazlarda bulunduğu katalizör çeşitleridir. Bu işleme de 'heterojen katalizleme' denmektedir. Genelde katı fazda katalizör ve sıvı veya gaz fazında ise substrat bulunur. Bu iki katalizör çeşidi farklı özelliklere sahiptir (Şekil 1.11) ve bu iki çeşit kıyaslanırsa homojen katalizörler heterojen katalizörlere göre daha seçicidirler. Ayrıca homojen katalizörlerde faz farkı bulunmadığından katalizörü tepkimeden almak zordur. Faz farkı olmamasının homojen katalizörler için avantajı ise etkileşimin daha kolay olmasının aktiviteyi artırıyor olmasıdır. Heterojen katalizör kullanıldığında ise faz farkının katalizörün çözeltiden ayrılmasını kolaylaştırması avantaj sağlamaktadır. Uygulanabilirliği kolay ve tekrar kullanımı mümkündür. İlâveten heterojen katalizörler daha düşük maliyetli ve daha az toksiklerdir (Çetinkaya 2002).

Biyolojik katalizörler ise genelde protein içeren organik moleküllerdir. Enzimler bu katalizör türünün başında gelmektedir.

Son yıllarda ise hem heterojen hem de homojen katalizörlerin özelliklerini taşıyan geçiş metal nanopartikülleri hibrit katalizörler veya nanokatalizörler kullanılmaktadır. Küçük parçacık boyutları sayesinde bu katalizörler oldukça avantajlıdır. (Narayanan and Sayed 2005)

Katalizörlerin katalitik etkinliklerini belirlemek için TON (toplam çevirim sayısı) ve TOF (toplam çevirim frekansı) değerlerine ihtiyaç vardır. Bir mol katalizör başına ürün miktarı TON değerini oluşturur. TON değeri bir katalizör için katalitik ömür anlamına gelmektedir. TOF değeri ise aşağıda verilen eşitlikten yola çıkarak hesaplanabilir ve birim zamadaki çevirimi ifade etmektedir (Van 2004). Denklemden bulunan; $[Q]$ katalizörün mol sayısı ve v 'de tepkimenin hızı olarak ifade edilir (Çiftci 2015).



$$TOF = \frac{U}{[Q]} = \frac{\text{Ürünün mol miktarı} / \text{Zaman}}{\text{Katalizörün mol miktarı}} = dk^{-1}$$

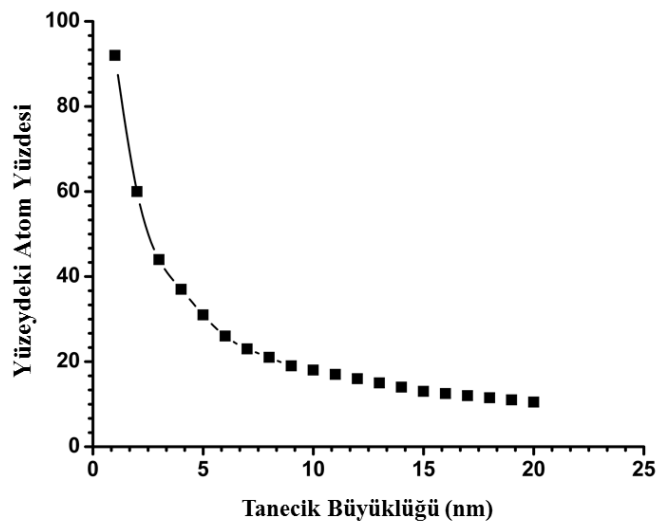
TON değeri ise aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır.

$$TON = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{Ürünün mol sayısı}}{\text{Katalizörün mol sayısı}}$$

1.5. Geçiş Metal Nanopartikülleri

Nanobilimin ilerlediği bu çağda bilim insanları tüm cihazlara ve teknolojilere daha da küçültebilmek ve daha geliştirilmiş özellikler katabilmek amacıyla çalışmalar yürütmektedir. Katalizleme ise uygulama alanlarından biridir (Chaturvedi *et al.* 2011).

Nanopartiküllerden meydana gelen katalizörlerin avantajları öncelikle yüzey alanı ve hacim oranı ile belirtilmektedir. Daha küçük objeler daha geniş yüzey alanına sahiptirler. Bu ise nanopartiküllerin kimyasal reaksiyonlarda kullanılmasının en önemli sebeplerinden biridir (Chaturvedi *et al.* 2011). Bu partiküller yüksek yüzey enerjisine sahiptir ve bu özellik onlara katalitik açıdan önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca nano boyutta pek çok fiziksel ve kimyasal özelliklerde değişmektedir.



Şekil 1.12. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik boyutu arasındaki ilişki (Klabunde *et al.*

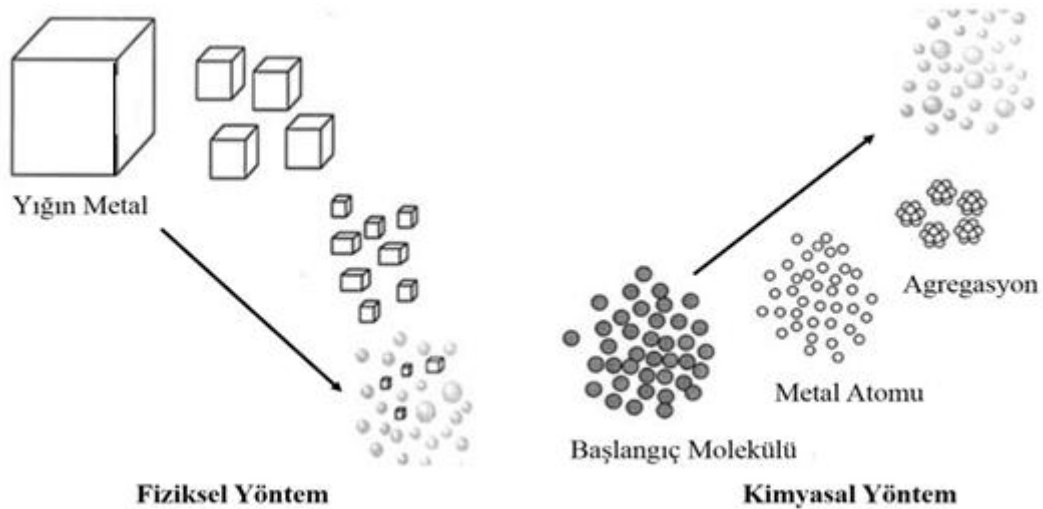
1996).

Boyutu 1-10 nm arasında değişen ve kolloidal halde, gözle görülmeyen tanecikler geçiş nanopartikülleri olarak bilinmektedir. Bu partiküller aktivite mekanizması göz önünde bulundurulduğunda heterojen katalizörlerin, çözelti içerisindeki kararlı ve çözünebilir olmalarından dolayı homojen katalizörlerin özelliklerini taşımaktadırlar.

10 nm'den küçük ve tekdüze, iyi tanımlanmış bir kompozisyon, sentezi her seferinde mümkün olan nanopartiküllerin katalizör olarak kullanımı daha mümkündür (Çelik 2012).

1.5.1. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri

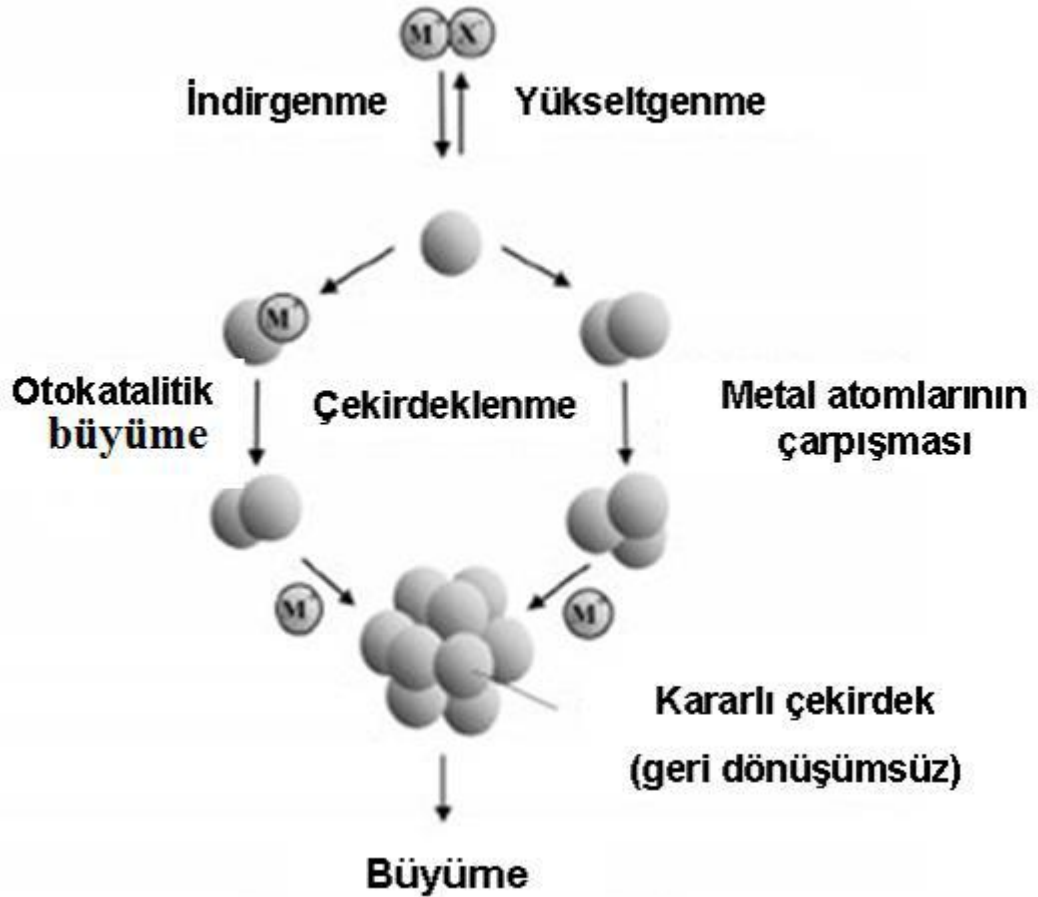
Yukarıda bahsedilen nanopartiküllerin sentezlenmesi için pek çok metot bulunmaktadır. Bu metotlar genel olarak fiziksel ve kimyasal olarak iki ana başlıkta toplanır. Fiziksel yöntemler yukarıdan aşağıya (Top Down) ve kimyasal yöntemler aşağıdan yukarıya (Bottom Up) olarak adlandırılır (Roucoux *et al.* 2002).



Şekil 1.13. Nanopartikül sentez metotları şematik gösterimi (Roucoux *et al.* 2002).

Fiziksel yöntem olan top-down yönteminde geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi; makro boyuttaki metaller öğütülerek mekanik yollarla gerçekleştirilir.

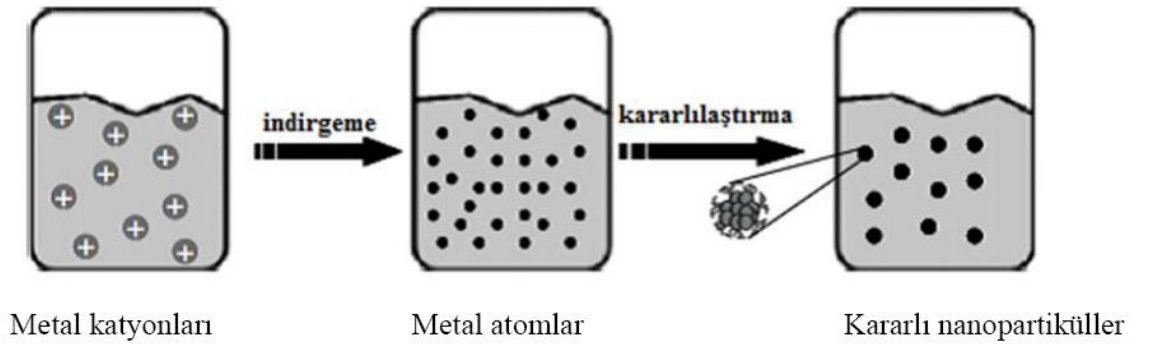
Kimyasal yöntem olan bottom-up metodunda ise nanopartiküllerin sentezi metal tuzlarından radyolitik, fotolitik, termolitik ve kimyasal indirgeme ile gerçekleştirilir. Bu tuzlar bu işlemlerle nanoboyuta dönüştürülür. Bu metotlar kullanıldığında başlangıç metal tuzu, indirgeme ve kararlaştırma için reaktif ve çözücü bulunur. Bu kimyasallar ve sıcaklık nanopartiküllerin boyutunu etkilemektedir (Bönnemann and Nagabhushana 2008).



Şekil 1.14. Nanopartiküllerin kimyasal indirgenme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen sentezinin şematik gösterimi (Maase 1999).

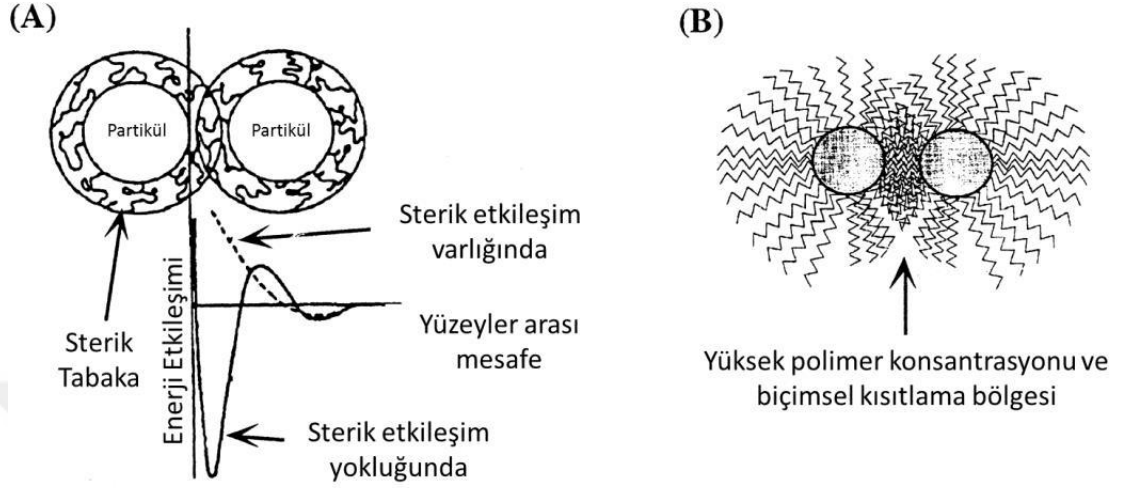
Nanopartikül sentezlerken en önemli adım indirgeme adıdır. Reaksiyon sulu ortamda gerçekleşiyorsa in situ olarak adlandırılır ve susuz sistemlerde indirgeyici reaktif hem çözücü hem de indirgeyici görevi görebilir (Schmid 2010). Nanopartikül sentezlenirken çekirdek aşamasında kısa kalınması hem parçacıkların boyutunun küçük olmasını hem de tek düze yani monodispers bir dağılımda olmalarını sağlar.

Elektrokimyasal yöntemle nanopartiküllerin sentezi ise anotta külçe metalin oksidatif çözünmesi, katotta metal iyonları toplanması, katotta sıfır değerlikli metal atomlarının indirgenmesi, çekirdek büyümesi, nanopartiküllerin büyüme sürecinin bitirilmesi ve kararlılaştırma işlemleri ile yapılır (Pachón and Rothenberg 2008). Ayrıca metal nanopartiküllerin kararlılaştırılması da önemli bir konudur. Bu işlemin uygulanma sebebi nanopartiküllerin çözelti içerisinde termdinamik açıdan kararsız olmalarıdır. Amaç nanopartiküllerin topaklanmasını önlemektir. Sterik veya elektrostatik olarak metal nanopartiküllerin kararlılaştırılabilir (Schmid 1992).



Şekil 1.15. Kararlılaştırma işleminin şematik gösterimi (Pachón and Rothenberg 2008)

1.5.1.a. Sterik kararlılaştırma

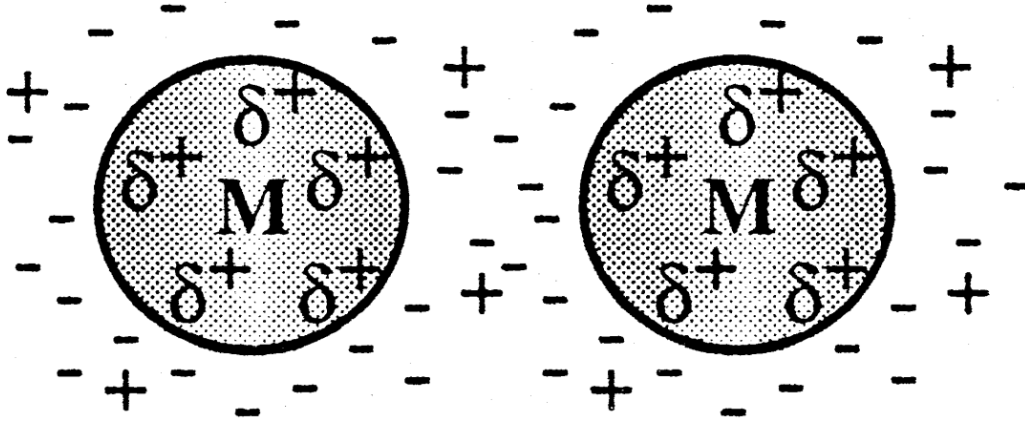


Şekil 1.16. A) Metal nanopartiküllerin sterik etkileşimi B) Nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılması ile ilgili şematik gösterim (Aiken and Finke 1999)

Polimerik kararlılaştırıcı kullanımı ile partiküllerin belirli bölgelerinde daha az sayıda güçlü bağlanma yerine yüzeyde daha çok sayıda zayıf bağlanma oluşturulur. Bu işlem parçacığın etrafının sarılmasına sterik olarak engellenmiş olur. Örnek olarak oleyilamin polimer parçacıkların ve uzun zincirli ligantların kararlılaştırılmasında da kullanılır.

1.5.1.b. Elektrostatik kararlılaştırma

Bu yöntemde partikül yüzeyinde katyon ve anyon etkinleştirilir ve elektriksel bir yapı oluşturulur. Partiküller arasında itme ve çekme kuvveti oluşur. Bu elektriksel etkileşim partiküllerin birbirleri ile kümeleşmesini engellemiş olacaktır (Şekil 1.17) (Kılıç 2012).

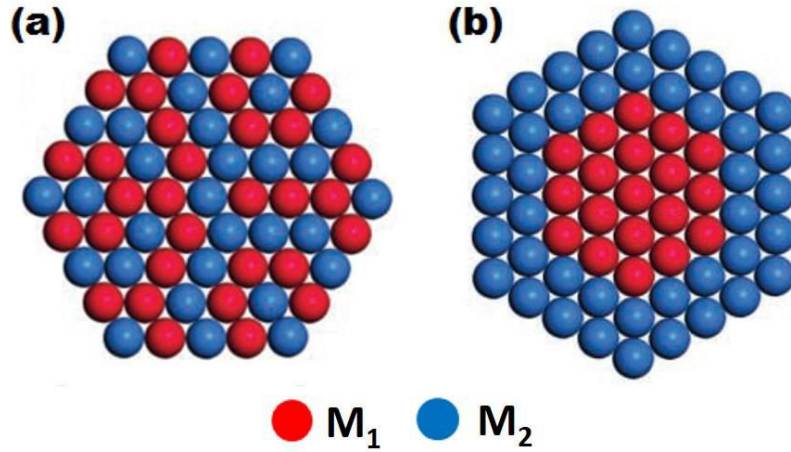


Şekil 1.17. Elektrostatik kararlılaştırma şematik gösterimi (sitrat ve asetat ligantları)

1.5.2. Bimetalik geçiş nanopartükülleri

En az iki farklı metalin bir araya gelmesi ile bimetalik geçiş nanopartükülleri hazırlanır. Monometalik nanopartüküllere göre avantajı ise aradaki sinerjistik etkiden dolayı daha yüksek bir katalitik aktivite göstermesidir. Ayrıca bu partiküllerin seçiciliği monometalik partiküllere göre de daha fazladır. Kimyasal, elektriksel ve optiksel özellikleri ile alışılmışın dışında olduğundan oldukça ilgi çekmektedirler (Thulasirammaraju *et al.* 2012). Sentezleri ise bottom-up veya top-down olarak gerçekleştirilebilir. Sentezlenen bimetalik nanopartüküller alaşım (alloy) ve çekirdek/kabuk (core/shell) olmak üzere iki formda karşımıza çıkmaktadırlar. Alaşım halde sentezlemek için genellikle metal tuzları eş indirgeme sayesinde hazırlanabilir. Çekirdek/kabuk yapısı ise uygun kararlastırıcılar kullanılarak ardışık bir şekilde indirgenme olayının gerçekleşmesi ile hazırlanır. Bu yöntemde önce bir metal iyonu ardından diğeri indirgenir ve ikinci olarak indirgenen metal birinci metalin yüzeyine güçlü bir metalik bağ ile tutunur. Yüzeydeki atomlar substrat maddesine bağlanabilir ve bu nedenle kabuk kısmı katalitik etki için önemli bir kontrol mekanizması oluşturur. Ayrıca birbirine bağlanan ve kabuğu oluşturan element çekirdeğinde bazı özelliklerini değiştirir ve kendi özellikleri ile çekirdek/kabuk nanopartikülünü yapısal özellikler açısından zenginleştirir. Bu durum da elementlerin birlikte olduklarında katalizör

aktivitesinin değiştirmesine sebep olmaktadır. Bu özelliğe sinerjitik etki denilmektedir (Lackmann *et al.* 1977).



Şekil 1.18. a) Alaşım ve b) Çekirdek/kabuk bimetallik nanopartikül formlarının gösterimi

Yukarıdaki Şekil 1.18’de alaşım formu metaller arasında hetero bağ (hetero bond M_1 - M_2) kurularak oluşturulmuştur. Çekirdek/kabuk formu ise metaller arasında homo bağ (homo bond M_1 - M_1 ya da M_2 - M_2) oluşturularak sentezlenmiştir (Toshima *et al.* 2008).

1.6. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması

Katalizör olarak geçiş metal nanopartiküllerinin kullanılması için bu partiküllerin fiziksel ve kimyasal olarak tanımlanmaları gerekmektedir. Bu tanımlamanın bu kadar önemli olmasının sebebi ise nanoboyuta inildiğinde parçacıkların yığın halinden daha farklı özellikler sergilemesidir. Bu özellikler her yönde değiştiğinden pek çok farklı yöntem ve cihaz bu tanılamaları yapmak için kullanılır. Genellikle; X Işınları Kırınımı, X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi, X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskobu, Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu ve İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma- Kütle Spektrometresi yöntemleridir.

XRD yani X Işınları Kırınımı analizi kristal yapı hakkında bilgi vermektedir.

XPS yani X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi ile yüzey analizi hakkında bilgi edinilmektedir.

SEM yani Taramalı Tünelleme Mikroskobu ise topografi hakkında bilgi vermektedir.

TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) ve HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu) ile boyut, dağılım, yapı ve morfoloji hakkında bilgi edinilmektedir.

ICP-MS yani İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma- Kütle Spektrometresi ise katı ve sıvı örneklerde çok sayıda elementin hızlı, hassas ve doğru biçimde ölçülmesine olanak sağlayan bir analiz tekniğidir. ICP-MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda ve çok düşük derişimlerde (nanogram-pikogram/l) hassas ve hızlı bir şekilde analiz edilebilmektedir (Anonymous 2019).

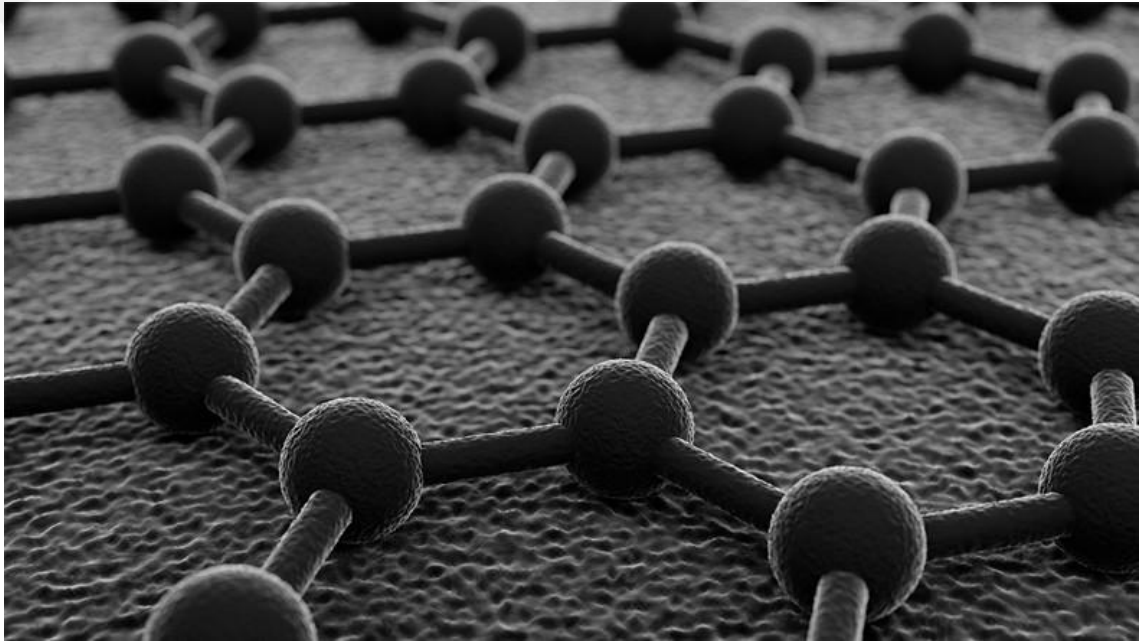
1.7. Destek Malzemeleri

Katalizörler için destek malzemeleri genellikle geniş yüzey alanı, kimyasal kararlılık, geniş bir yüzeye metal parçacıklarını dağıtma gibi özellikler gösterirler. Ayrıca yüzeyin kimyasal ve fiziksel özellikleri metal katalizörlerin göstereceği aktivasyon için karakteristik özelliklerini de etkiler. Temel olarak çeşitli oksitler ve karbon bileşiklerinin uygulaması mevcuttur (Sakata *et al.* 2006) . Bu bölümde destek malzemesi olarak kullanılabilecek grafen, grafitik karbon-nitrür ve ketjen black'den bahsedilmiştir.

1.7.1. Grafen

Karbon teknoloji ve bilim alanında pek çok uygulamaya sahip temel bir elementtir. Genel olarak sp^2 hibritleşmesine sahip karbon yapılar hekzagonal düzende organize olmuşlardır, fakat pek çok farklı potansiyel yapı, morfoloji ve özellik mevcuttur (Şekil 1.19). Temel olarak dört kategori vardır: sıfır (Örn. Fulleren, Quantum Dots), bir (Örn.

Nanotüpler), iki (Örn. Grafen) ve üç boyutlu (Diğer karbon yapıların birleşimi olan yapılar). Grafen en ince ve en güçlü materyaldir. Temel olarak 10 nm kalınlığından daha az kalınlıkta iki boyutlu düzlemde oluşur. Bal peteği örgüsü halinde bulunur. Pek çok uygulaması mevcuttur. Elektriksel iletkenliği, transparan yapısı, biyo-uyumluluğu, üstün mekanik özellikleri ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri grafenin en belirgin özelliklerindendir (Tahrir *et al.* 2019). Bu nedenlerden dolayı kimyacılar ve malzeme çalışan bilim insanları için grafen kolay hazırlanması ve işlenebilirliği nedeniyle tercih edilmektedir (Kim *et al.* 2012).



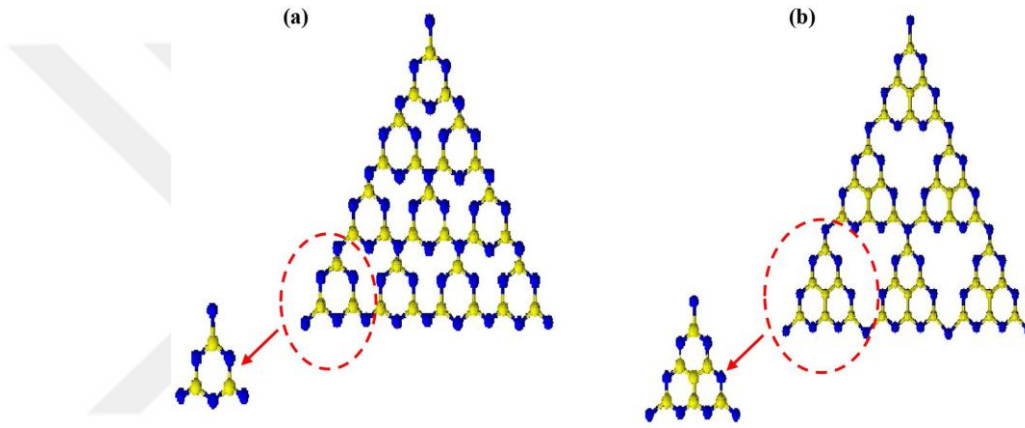
Şekil 1.19. Grafen

1.7.2. Grafitik Karbon Nitrür

Grafitik karbon nitrür ($g-C_3N_4$) fotokatalist olarak fazlaca ilgi çeken bir malzemedir. Metalsiz bir yarı iletkenidir ki bu onu üstün bir fotokatalist yapmaktadır. π - konjuge elektronik yapısı ve band gap değeri sayesinde görünür ışığı absorbe edebilir. Işık altında herhangi bir pH değerine sahip çözeltilerde bile termal kararlılığı ile birlikte kimyasal olarak da karardır. Düşük maliyetlidir ve N içeren üre gibi organik başlatıcılardan üretilir. Katalizör, su ayrıştırma, CO_2 indirgeme, $Cr(IV)$ indirgeme,

organik kirliliklerin fotokatalitik bozulması gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2019).

Asidik ve bazik gruplara sahiptir. Triazin (s-triazin, C_3N_3 halkası) ve heptazin esaslı yapıdadırlar. Grafitik karbon nitrür tabakaları çok sayıda aktif bölge, daha büyük alan ve avantajlı taşıma özelliği gibi özellikler sergilemektedir (Şekil 1.20) (Karaca 2018).

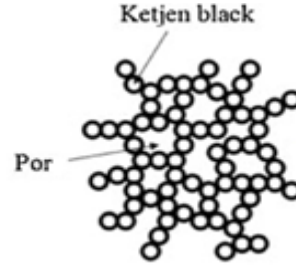


Şekil 1.20. Grafitik karbon nitrür'ün s-Triazine (a) ve tri-s-triazin (b) esaslı blokları (Mousavi *et. al* 2018)

1.7.3. Ketjen Black EC-300J

Düşük dozaj-yüksek performans, kolay dağılabilmesi, elektroiletkenlikte en az oranda azalma ve kokusuz olması bu malzemeyi avantajlı kılmaktadır. Bu özellikleri ile eşsiz bir kullanıma sahip bu malzeme elektro-iletken karbon karasıdır. Çok az miktarda kullanılması en çekici özelliğidir. Diğer malzemelere kıyasla üçte bir oranında kullanılması aynı iletkenliğe ulaştırabilir (Karaca 2018).

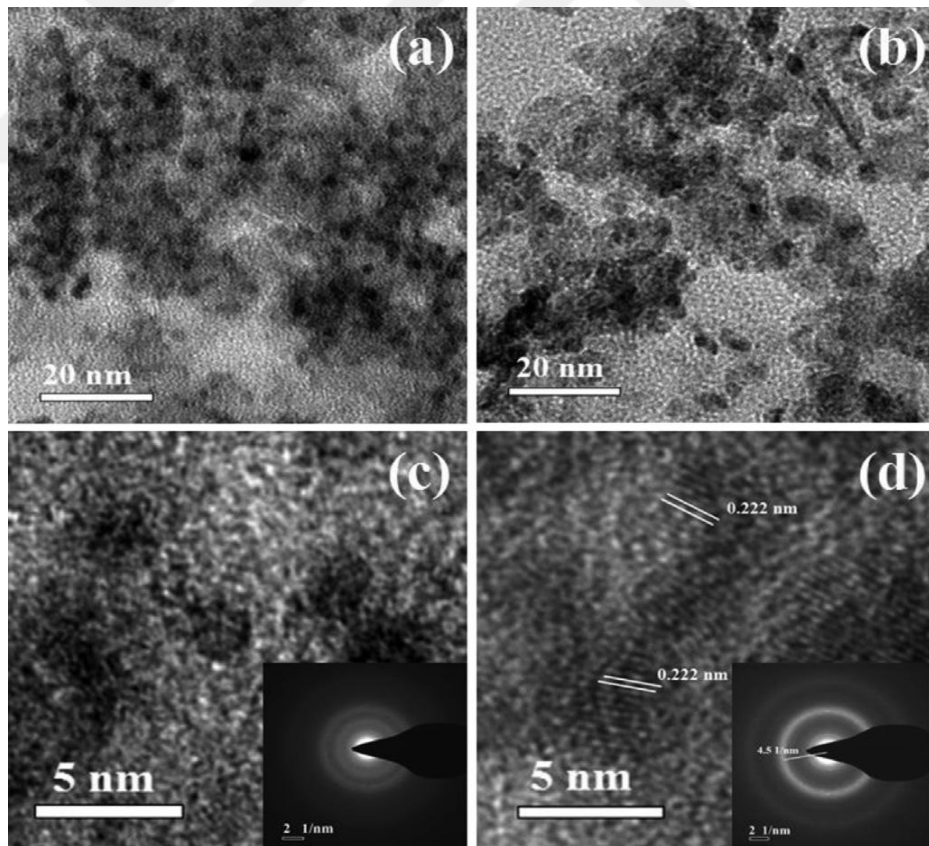
Ketjen Black $1270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ genişliğinde özel bir yüzey alanına sahiptir. Üstün bir iletkenlik ve dar bir çapta por dağılımına sahiptir. Bu nedenle hem hacim genişletme hem de iletkenliği iyileştirmek için kullanılır (Dong *et al.* 2015)



Şekil 1.21. KB'nin porlu yapısının gösterimi (Dong *et al.* 2015)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

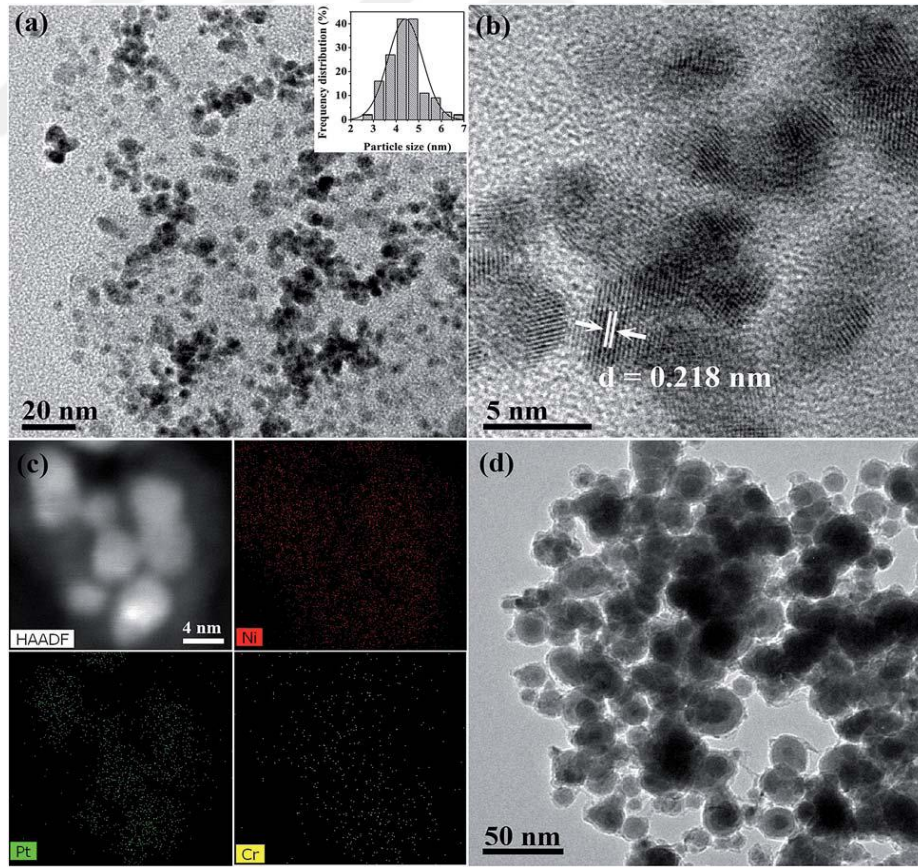
Zhang ve grubu NiPt-CeO₂ nanokompozitleri eş zamanlı indirgeme yolu ile kolay bir şekilde hazırlamışlardır. Karakterizasyonlar sonucunda 3 nm parçacık boyutlu NiPt-CeO₂ nanokompozitlerin amorf durumda ve iyi dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Aktivite testleri yapıldığında Hidrazin boranın dehidrojenasyonunda oldukça etkili bir katalizör olduğu görülmüştür. Bu çalışmada amorf yapının kristal NiPt katalizörüne göre çok iyi çalıştığı görülmüştür. TOF değeri 234 h⁻¹ olan bu katalizör NiPt ve CeO₂ arasındaki sinerjistik etkileşim ve NaOH desteği sayesinde çok iyi bir katalitik performans göstermiştir. Özellikle Ni_{0.9}Pt_{0.1}-CeO₂ nanokompozitlerin yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.(Zhang *et al.* 2015).



Şekil 2.1. (a) Ni_{0.9}Pt_{0.1}-CeO₂ ve (b) Ni_{0.9}Pt_{0.1} NC in TEM görüntüleri; (c) Ni_{0.9}Pt_{0.1}-CeO₂ ve (b) Ni_{0.9}Pt_{0.1} NC in. HRTEM görüntüleri ve karşılık gelen SAED şablonları. (Zhang *et al.* 2015).

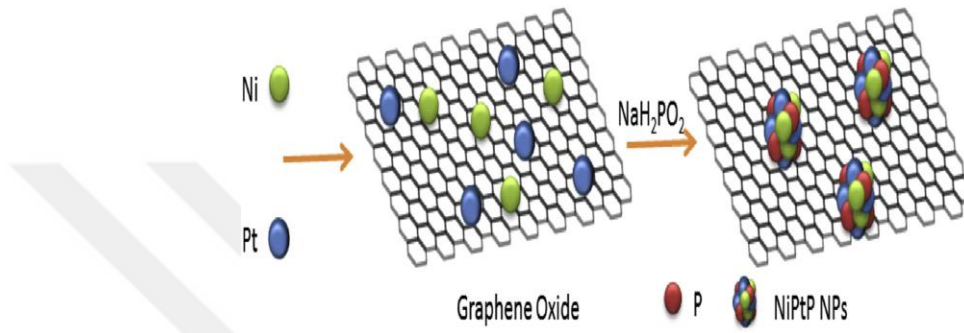
Şekil 2.1 incelendiğinde CeO_2 ile ve CeO_2 olmadan hazırlanan iki örneğin benzer morfolojiye ve parçacık boyutuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fakat diğer gözlem sonuçları da değerlendirildiğinde amorf fazın oluşumu CeO_2 'nin varlığına dayandırılmıştır (Zhang *et al.* 2015).

Chen *et al.* Cr_2O_3 katkılı NiM (M =Pt, Rh, ve Ir) hibrid nanoparçacıklarını oda sıcaklığında eşindirmeye yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Cr_2O_3 eklenmesi nanoparçacıkların boyutunu azaltırken önemli bir oranda da BET yüzeyini de artırdığı gözlemlenmiştir. $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ hibrid nanoparçacıkların hidrazin borandan dehidrojenasyonunda 50°C de TOF değeri 1200 h^{-1} olarak belirlenmiş ve bu değere göre saf $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ nanoparçacıklarına göre 20 kat daha fazla katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. (Chen *et al.* 2018)



Şekil 2.2. $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 'ın (a) TEM (b) HRTEM; ve (c) HAADF-STEM görüntüsü ve $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ nanopartiküllerin uygun haritalama görüntüsü. (d) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ TEM görüntüsü. (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{-Cr}_2\text{O}_3$ parçacık dağılımı. (Chen *et al.* 2018)

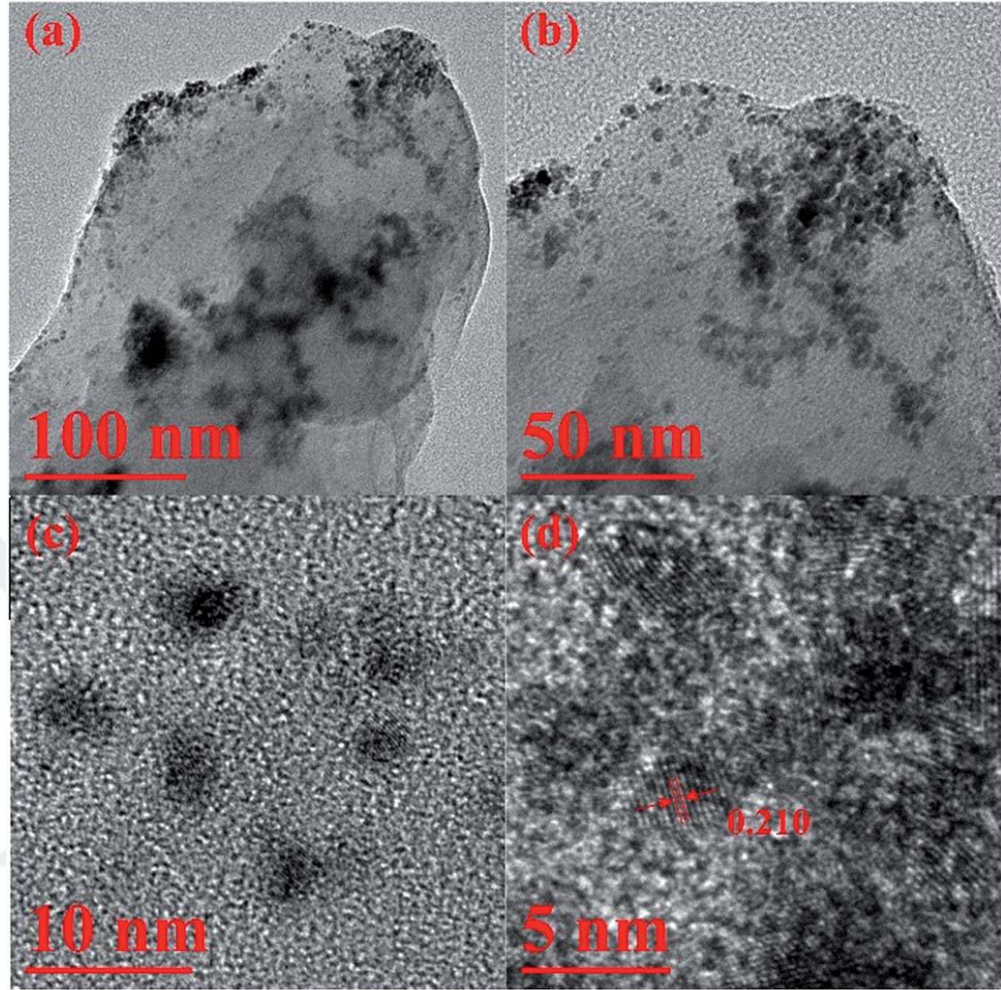
Liu ve grubu indirgenmiş grafen oksit üzerine ultra seviyede iyi olan NiPtP nanoparçacıklar dekore etmişlerdir. Bu katalizörü hazırlarken metalik olmayan fosfat kaynağı olarak sodyum hipofosfit (NaH_2PO_2) kullanılarak eşindirme rotasını izlemişlerdir. Metalik fosfatın etkisini de araştırmış olan çalışma yaklaşık 2 nm boyutunda ve iyi dağılmış olan NiPtP nanoparçacıklar elde etmişlerdir. (Liu *et al.* 2017)



Şekil 2.3. NiPtP/iGO katalizörlerinin hazırlanmasına dair şematik bir gösterim (Liu *et al.* 2017)

Liu ve grubunun sentezlediği bu katalizör yüksek oranda seçicilik ve mükemmel bir katalitik aktivite göstermiştir. Aktivasyon çalışmalarında $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dekompozisyonu gerçekleştirmişlerdir. Metalik olmayan fosfatın hidrazin hidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dekompozisyonu sırasında yüksek bir TOF değerine katkıda bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada TOF değerleri 298 K’de 224 h^{-1} ve 323 K’de 742 h^{-1} olarak hesaplanmıştır (Liu *et al.* 2017).

Xu ve grubu grafitik karbon nitrür desteğinde hazırladıkları NiPt alaşım kombinasyonu ile hidrojen üretimini amaçlamışlardır. Katalizörün performansının NiPt kompozisyonuna bağlı olduğunu ifade etmişlerdir. Test edilen heterojen katalizörler içinde en yüksek aktiviteyi $\text{Ni}_{37}\text{Pt}_{63}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ katalizörü göstermiştir. Bu katalizör ile yapılan deneyler sonucunda TOF değeri 323 K’de 570 h^{-1} bulunmuştur. Lixin ve grubu çalışmalarında hidrojen üretiminde alkalik çözeltide hidrazin hidrat kullanmışlardır (Xu *et al.* 2016).

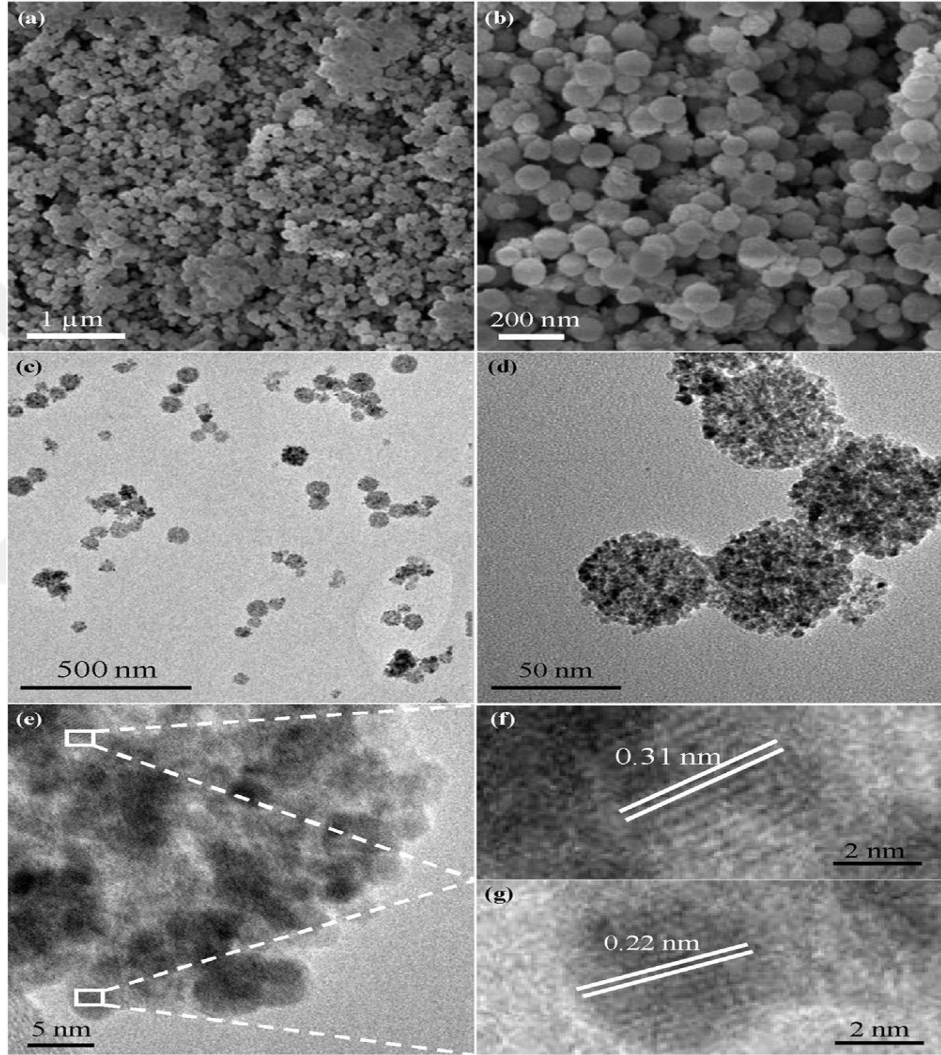


Şekil 2.4. (a–d) farklı büyütme oranlarında alınmış $\text{Ni}_{37}\text{Pt}_{63}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ farklı büyütme oranlarında alınmış TEM görüntüleri (Xu *et al.* 2016)

Sonuç olarak, Xu ve grubu basit bir eşindirme metodu kullanarak grafitik karbon nitrür üzerien NiPt nanoparçacıkları immobilize etmişlerdir. Grup katalizörün %100 bir hidrojen seçiciliğine ve maksimum TOF değeri ile kayda değer bir katalitik performansa sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Xu *et al.* 2016).

Men ve grubu oda sıcaklığında alkalın çözeltisinden hidrojen üretimi amaçlamışlar ve bu amaç için NiPt nanoparçacıkları CeO_2 nanoküreler üzerine depolanmışlardır. Katalitik etkilerini araştırdıkları CeO_2 üzerine depo edilen NiPt nanoparçacıkların sentezi basit bir şekilde ve insitu olarak eşindirme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. NiPt ve CeO_2 arasındaki atomik hareket ve destek-metal etkileşimindeki sinerjistik

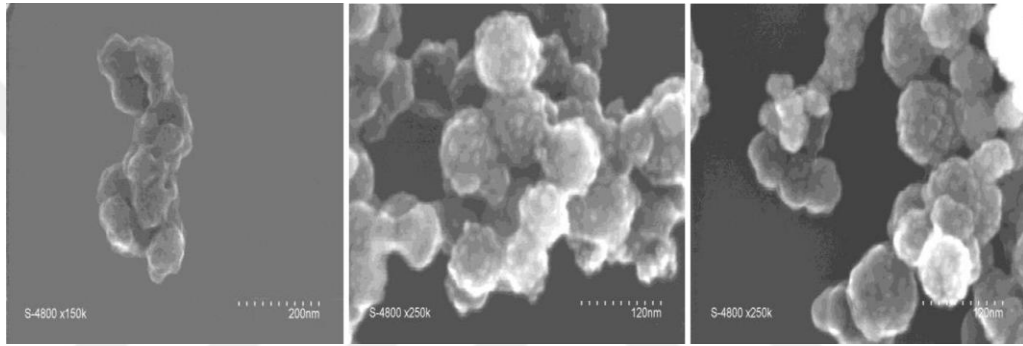
etkiden kaynaklanan güçlü elektronik etkileşim sayesinde son derece etkili bir katalizör elde etmişlerdir. Elde edilen $\text{Ni}_5\text{Pt}_5\text{-CeO}_2$ katalizörü oda sıcaklığında 416 h^{-1} TOF değeri ile %100 bir hidrojen seçiciliği ve muazzam bir katalitik performans sergilemiştir (Men *et al.* 2019)



Şekil 2.5 (a, b) SEM görüntüleri, (c–e) TEM görüntüleri, (f, g) (e)’deki büyütülmüş HRTEM görüntüleri (Men *et al.* 2019)

Özetle, Men ve grubu insitu ortamda sentezledikleri $\text{Ni}_5\text{Pt}_5\text{-CeO}_2$ katalizörünün şimdiye kadar hazırlanmış katalizörlerin pek çoğundan daha yüksek bir TOF değerine sahip olduğunu ve hidrazin hidrat dehidrojenasyonunda en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiğini belirtmişlerdir (Men *et al.* 2019).

Cl men on ve grubu Nikel ve platin 50 C’de sulu hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) dehidrojenasyonu için katalizör olarak kullanılmışlardır. Hazırlanan katalizörler core@shell olarak hazırlanmıştır. Grup hidrazin boran’ın hidrazin(N_2H_4) kısmının dekompozisyonu ile 3 mol gaz elde etmeyi amaçlamıştır. Çalışmaların gerçekleştirildiği şartlarda Ni@Pt core@shell’i için en etkili kompozisyonun 5 atom nikel ve 1 atom platinden oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu katalizleme işlemi 4,5 mol $\text{H}_2 + \text{N}_2$ üretimini sağlamıştır (Cl men on *et al.*2014).

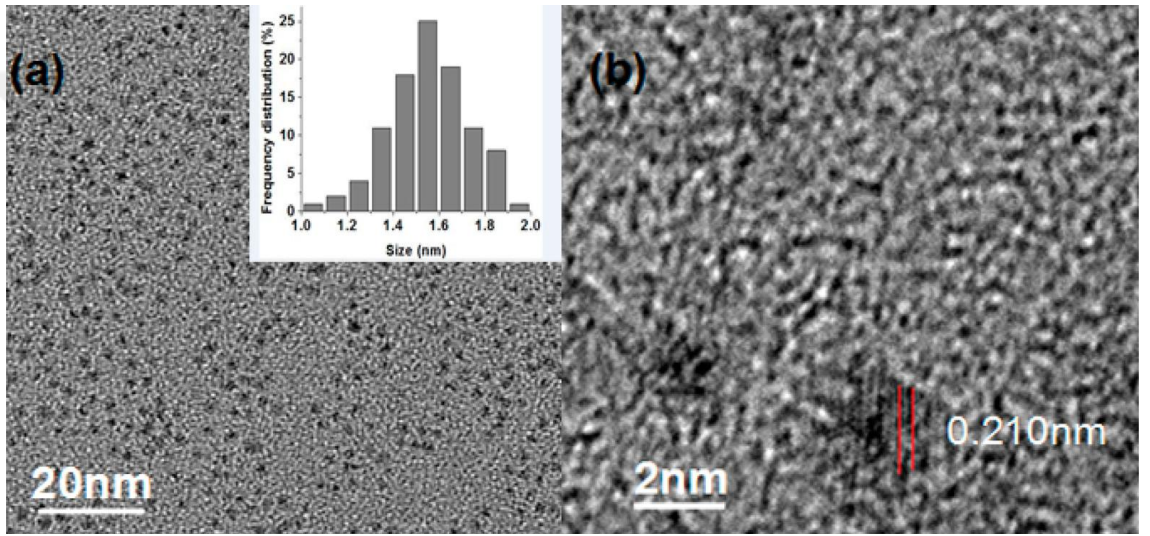


şekil 2.6. SEM görüntüleri: Ni (sol), Ni40@Pt (orta) and Ni5@Pt (sağ). (Cl men on *et al.*2014)

Çalışmada hem nikel hem de platinin ayrı ayrı B-H bağının hidrolizinde etkili olduğu belirtilmiş ve deney şartlarında nikelin 3 mol H_2 gazı üretemediği, fakat küçük bir platin eklemesi ile oldukça etkili sonuçlar alındığı gözlemlenmiştir. Ni@Pt katalizörüne daha fazla platin eklendiğinde HB’nin her mol nden 3 molden daha fazla gaz üretebildiğini saptamışlardır. Yüzey karakterizasyonu ile katalizörün etkisinin yüzeyde bulunan her iki metalinde varlığından kaynaklandığını göstermiştir (Cl men on *et al.* 2014).

Du ve grubu oleyilamin içerisinde boran-tert-b tilamin ile nikel asetilasetonat ve platin asetilasetonat’ın birlikte eşindirilmesi ile farkı kompozisyonlarda tek düze olarak dağılmış bimetalik NiPt nanoparçacıklar hazırlamışlardır. Farklı kompozisyonlar metal içeren tuzların farklı mollerde alınan tuz oranları ile hazırlanmıştır. Test edilen katalizörler arasında $\text{Ni}_{84}\text{Pt}_{16}$ /grafen katalizörünün %100 hidrojen seçiciliği ve 50 C’de 415 h^{-1} , 25 C’de 133 h^{-1} TOF değerleri ile yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Üretilen katalizörler hidrazinin alkali çözeltisinden hidrojen üretiminde kullanılmıştır.

NiPt nanoparçacıkları grafen üzerine destekleyen grup elde ettikleri katalizörlerin katalitik aktivitesinde hidrazinin alkali çözeltisinin dehidrojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Metal bileşimin dar boyut dağılımlı alaşım oluşturan nanoparçacıkların sentezini kontrol ettiğini belirtmişlerdir. Elde edilen katalizörün hidrojen depo materyali olarak hidrazin hidrat uygulamalarında pratik bir kullanım labileceğini ifade etmişlerdir (Du *et al.* 2015).



Şekil 2.7. (a, b) Ni₈₄Pt₁₆ kompozisyonunun TEM görüntüleri (Du *et al.* 2015)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Çalışmada sırasıyla; %98'lik Nikel (II) asetat tetra hidrat ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), %97'lik Platin (II) asetilasetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), %97'lik Boran tert bütülin (BTB), >%70'lik Oleyil amin (OAm), %90'lık 1-Oktadesen (ODE), %99'luk hekzan (C_6H_{14}), %99'luk etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), %99'luk aseton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), %97 Amonyak boran (AB), Ketjen Black (KB), Grafen oksit sentezi için %99'luk potasyum permanganat (KMnO_4), %99'luk sodyum nitrat (NaNO_3), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30), %95-98'luk sülfirik asit (H_2SO_4), doğal grafit tabakaları, H_2O_2), LUDOX-HS-40, Guadinin Hidroklorür (Gnd-HCl) kimyasalları kullanıldı.

Kimyasallar Sigma-Aldrich ve Alfa Aesar firmalarından temin edildi.

3.2. Cihazlar

Hazırlanan numunelerin analizleri TEM, XRD, ICP-MS, ile yapıldı. TEM görüntüleri FEI Tecnai G2 Ruh BioTwin (120 kV) cihazı ile ve numuneler hekzan ya da etil alkol ile çözüldükten sonra birer damla ızgaraya damlatılarak analiz gerçekleştirildi. X-ışını kırınım desenleri ise Rigaku Miniflex XRD cihazı ile alındı. Katalizörlerin metal içerikleri Leiman serisi indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi kullanılarak ve her numune kral suyu il çözüldükten sonra belirlendi.

Karakterizasyon için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) NP'lerin boyutu, yapı, dağılımı ve morfolojisi ile ilgili oğrudan görsel bilgi sağlamaktadır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yarı-kantitatif yüzey kimyasal özelliklerinin tespiti için kullanılmaktadır. Metal nanoyapılarda bir metal atomunun oksidasyon durumu çok önemli bir sorundur ve bu durumun tespiti XPS ile

belirlenebilir. X-ışını difraksiyonu; örneklerin kristalografik yapılarını ve kırılma analizi, kristalin boyutuna ilişkin ilgili bilgileri, kristalografik kusurları yanı sıra kompozisyon ve kimyasal heterojenlik hakkında bilgi vermektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yine yüzey morfolojisi hakkında bilgi vermektedir.

3.3. NiPt Alaşım Nanopartiküllerin Kontrollü Sentezi

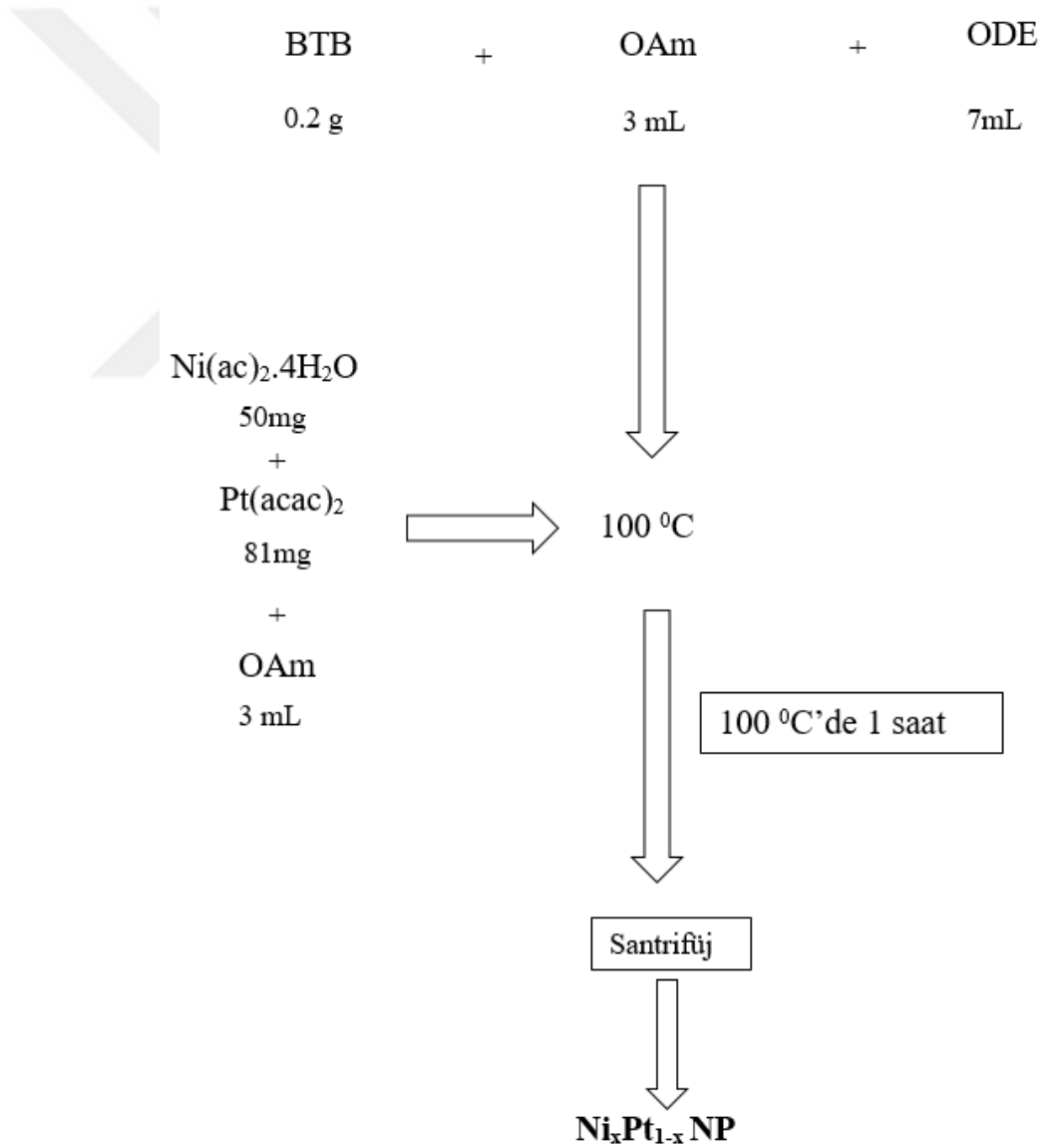
NiPt alaşım nanopartiküllerinin sentezi öncelikle 4 boyunlu cam reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Cam reaktör sistemi içerisinde inert gaz geçirildi ve deney kimyasalları eklenmeden önce inert bir ortam oluşması sağlandı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Cam reaktör düzeneği

Daha sonra cam reaktör içerisine indirgeyici görevi görecekt olan 0,2 gram BTB, kararlılığı arttıracak olan 3mL OAm ve çözücü olarak da 7 mL ODE eklendi. Isıtıcı çalıştırıldı ve 100°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 100°C'ye geldiğinde eklenecek olan tuz çözeltisi hazırlamak için küçük bir vial cam içerisine 50 mg Ni(ac)₂·4H₂O ve 81 mg Pt(acac)₃ eklenip 3mL OAm ilave edilerek çözünme sağlandı. Reaksiyon sıcaklığı 100°C'ye ulaştığında hazırlanmış olan Nikel ve Platin tuzlarını içeren çözelti cam reaktör içerisine bir enjektör yardımı ile hızlı bir şekilde enjekte edildi. Çözelti içerisinde tuzları halinde bulunan ve +2 değerlikli olan nikel ve platin enjeksiyonla

beraber eş zamanlı olarak metalik hale indirgendi. Metal tuzlarının eklenmesiyle çözelti koyu kahve bir renk aldı. İlave işlemi tamamlandıktan sonra 100°C’de 1 saat karıştırıldı. Reaktör soğuduktan sonra iki ayrı santrifüj tüpüne bölünen karışım önce aseton ardından etanol ile 10 dk. 8500 rpm de santrifüj edildi. Ardından yoğunluk tayini yapıldı. Bu işlem farklı kompozisyonlarda katalizör elde etmek için çeşitli oranlarda çalışıldı. Başlangıç metal tuzlarının oranında değişiklikler yapılarak Ni: Pt=(0,3:0,1) mmol oranı ile Ni₇₈Pt₂₂, Ni: Pt=(0,2:0,3) ile Ni₁₃Pt₈₇, Ni: Pt=(0,2:0,2) ile Ni₇₀Pt₃₀ kompozisyonlarına sahip alaşım nanopartikülleri elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Ni_xPt_{1-x} NP’lerin sentezini gösteren şematik düzen

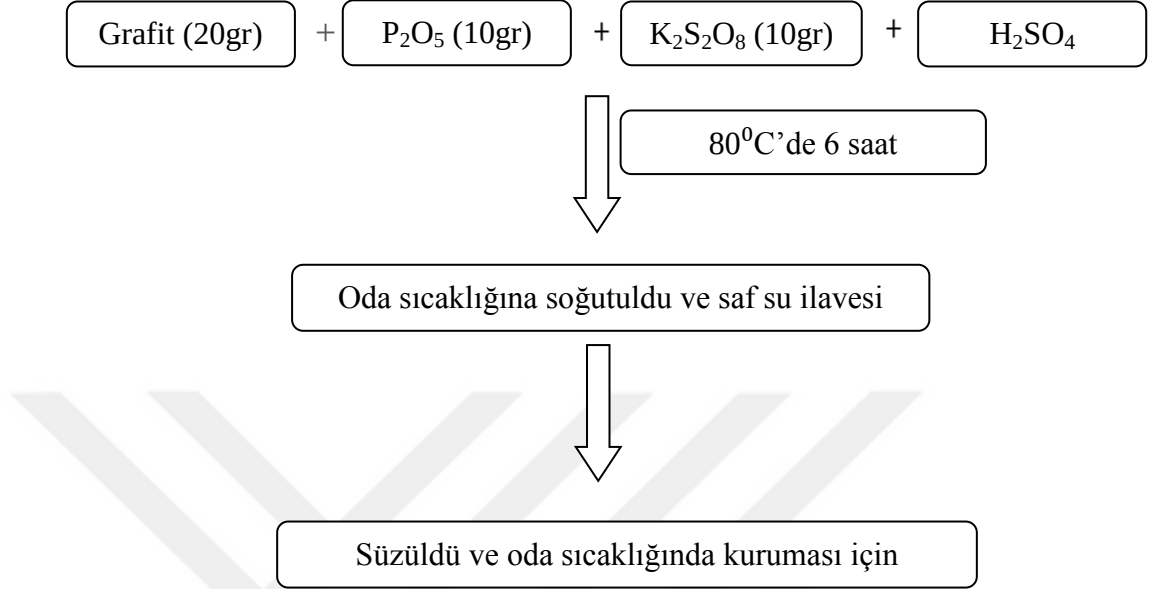
3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit (iGO) Sentezi

iGO sentezi 3 basamakta gerçekleşir. Öncelikle grafit, Hummer's metodu ile oksitlenir.

Grafitin ön oksidasyonu için, 250 mL lik erlen içerisinde 20 g grafit, 10 g P_2O_5 , 10 g $K_2S_2O_8$ eklendi ve 50 mL H_2SO_4 çözüldü. 6 saat $80^\circ C$ 'de reaksiyona tabi tutuldu. Ürün soğutulularak saf su eklendi. Süzülen ürün parlak gri renk aldı ve soğumaya bırakıldı. Ardından Grafit oksit sentezi için Hummer's metodu izlendi. Bu yöntemde Manyetik karıştırıcı üzerinde 250 mL'lik erlene 1 gram ön oksidasyondan elde edilen ön oksidasyon ürünü grafit, 1 gram $NaNO_3$ ve 50 mL H_2SO_4 alındı. Buz banyosunda $0-3^\circ C$ 'ye düşmesi beklenen karışıma tepkime egzotermik olduğundan sıcaklığın artış göstermemesi için çok yavaş bir şekilde 6 gram $KMnO_4$ eklendi. Buz banyosu içerisinde 30 dakika karıştıktan sonra 3 saat $35^\circ C$ karıştırıldı. Yoğun bir malzeme elde edildi ve yine buz banyosunda damla damla 50 mL su eklendi. Koyu kahve renge dönüşen karışım 30 dakika daha karıştırıldı ve üzerine 100 mL saf su eklendi. Son olarak %30'luk 8 mL H_2O_2 damla damla ilave edildi. Sarı renge dönüşen karışım bir süre daha karıştırıldı, süzölmeye bırakıldı. Saf su ile karışımın rengi tekrar kahve bir renk alıncaya kadar saf su ile yıkandı. Süzmeye bırakılan karışım bir gece bekletildi. Ardından karışım 8 saat boyunca $80^\circ C$ 'de etüv içerisinde kurumaya bırakıldı. Grafit oksit bu deney sonucunda elde dilmiş oldu.

Son olarak indirgenmiş grafen oksit sentezi için 400 mg grafit oksit ve 400 mL DMF cam balon içerisinde sonikasyon yardımı ile çözüldü. Cam balon ısıtıcı ceket içine alındı ve $150^\circ C$ 'de 6 saat refluks işlemine tabii tutuldu. Ardından oda sıcaklığına soğutulduktan sonra süzöldü. DMF'yi uzaklaştırmak için etanol ile yıkandı ve çözücü uzaklaştırıldı. Bu şekilde indirgenmiş grafen oksit eldesi üç basamakta tamamlanmış oldu.

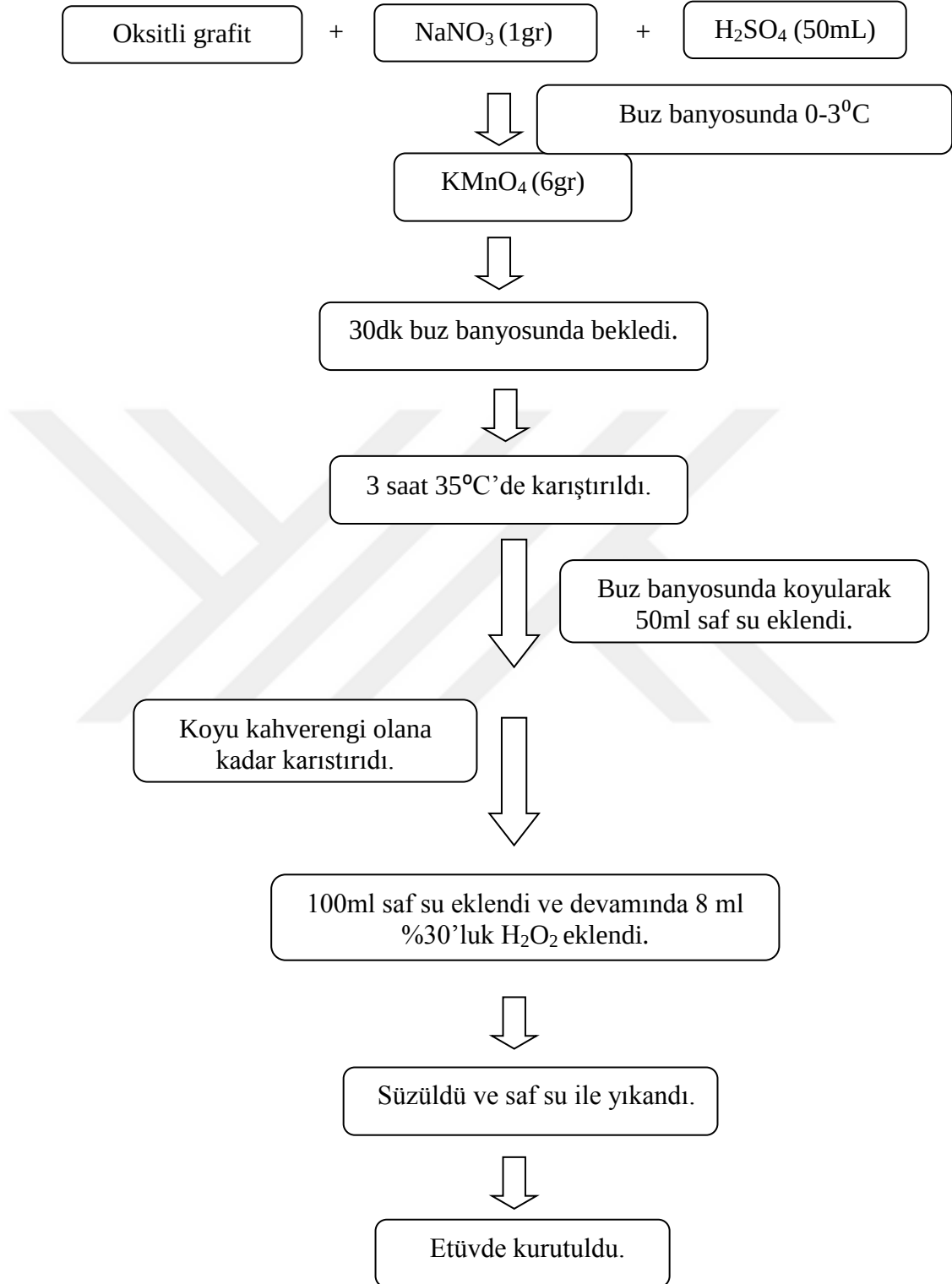
1. Basamak: Grafitin ön oksidasyonu



Şekil 3.3. Grafitin ön oksidasyon akış şeması

2. Basamak: Grafit oksit sentezi

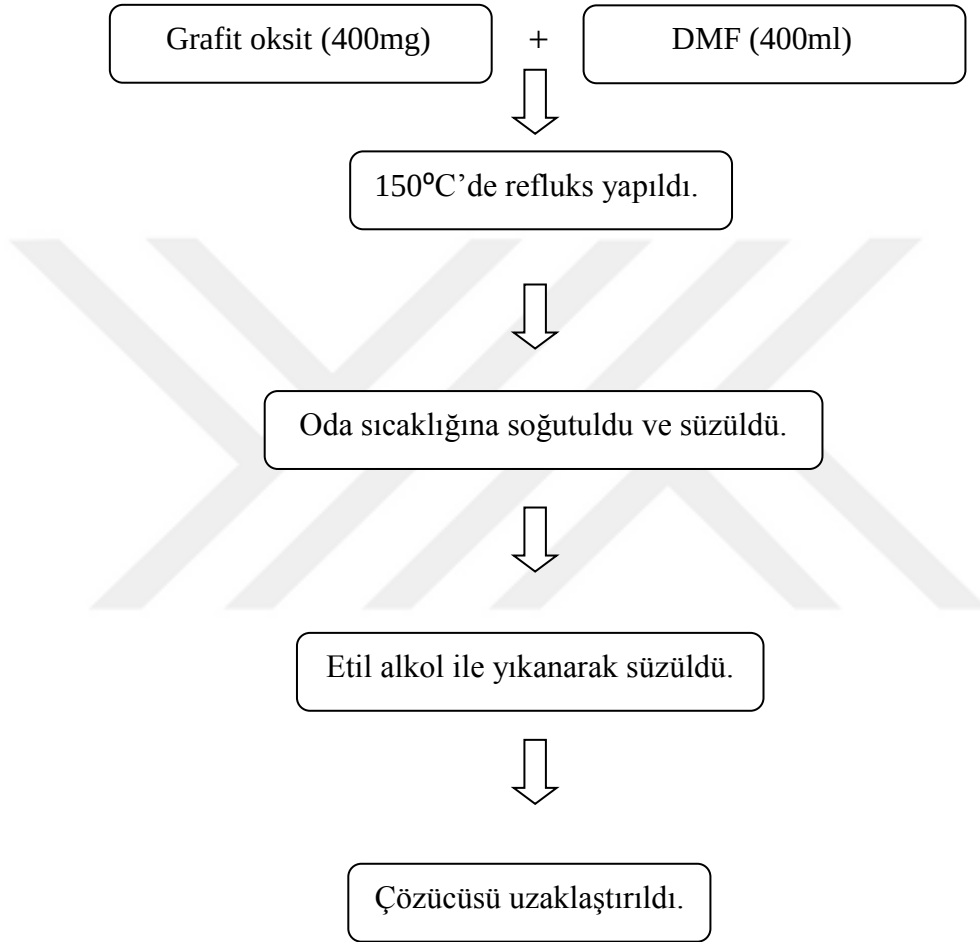
Birinci basamakta elde edilen ön oksidasyona uğramış grafiti kullanarak modifiye Hummer's metodu ile grafit oksit sentezlendi.



Şekil 3.4. Grafit oksit sentezi şematik gösterimi

3. Basamak: İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Bu aşamada modifeye Hummer's metodu ile elde edilen grafit oksit kullanarak İGO sentezlendi.



Şekil 3.5. İndirgenmiş grafen oksit sentezi şematik gösterimi

3.5. Grafitik Karbon Nitrür (mpg-C₃N₄) sentezi

4 gram guadinin hidroklorür 4 mL saf su içerisinde çözüldü. 10 gram LUDOX-HS-40 100 mL'lik balona alındı. Sıcaklık 50°C'ye ayarlandı. Sonra saf su içerisinde çözünen guadinin hidroklorür yağ banyosundaki balon içerisine damla damla eklendi. Katılma gözlemlendikten sonra karıştığından emin olarak gece boyu kurumaya bırakıldı. Ertesi gün oluşan madde havanda toz olana dek dövüldü. Toz haline getirilen madde cam küvete

konuldu ve argon atmosferi altında tavlama işlemi için 2 saat 550°C’de tavlama fırınına yerleştirildi ve 2 saat 550°C’de kalındı. Toplamda 4 saat tavlandı. Bir piset içerisine 44,8 gram NH_4HF_2 alındı ve 200 mL suda çözüldü. Tavlama fırınından çıkarılan $\text{SiO}_2\cdot\text{C}_3\text{N}_4$ (sarı madde) bu pisetin içine alındı. Ve tam olarak 2 gün süreyle beklendi. Bu işlem SiO_2 ’nin ortamdan uzaklaştırılması için yapıldı. 2 günün ardından madde 6 santrifüj tüpüne bölündü ve bir kez bu halde santrifüj edildi. Daha sonra iki kez saf su ile ve bir kez de etanol ile olmak üzere 6000 rpm’de her defasında 10 dakika olmak koşuluyla toplamda 4 kez santrifüj edildi. Bu işlemden sonra bir balona alınıp çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra mpg- C_3N_4 elde edildi.

3.6. $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ Alaşım Nanopartiküllerinin KB’ye desteklenmesi

$\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP’leri hazırlandıktan sonra yapılan yoğunluk tayinine göre kullanılacak KB miktarı 200mg olarak belirlendi. Kullanılacak miktar belirlendikten sonra destek malzemesi etanolde çözüldü. Ardından hekzan içerisinde çözülmüş kolloidal haldeki $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ nanopartikülleri balon içerisindeki destek malzemesi içeren çözeltiye yavaş yavaş eklendi. Sonikatörde 1 saat süre boyunca sonike edildi. 1 saatin ardından iki ayrı tüpe alınan çözelti 10 dk. 7500 rpm’de santrifüj edildi. Ardından tüplerdeki malzeme tüpler yıkanarak balona alındı. Etanol ile yıkanıp cam balona alınan malzemeden etanol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Bu aşamadan sonra KB’ye desteklenmiş $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ nanopartikülleri hazırlanmış oldu. Aynı zamanda bu yöntemle nanopartiküller grafitik karbon nitrür(mpg- C_3N_4) ve indirgenmiş grafen oksit(iGO)’e desteklendi.

içerisine 1mmol AB alındı ve 3mL su da çözündü. Çözünmeler tamamlandıktan sonra AB bir enjektöre çekildi ve hızlı bir şekilde içerisinde katalizör bulunan reaktöre enjekte edildi. Reaktörün hava almadığından emin olundu ve kronometre çalıştırıldı. Gaz çıkışı tamamlanıp, aktivite ölçümü bittikten sonra sistem kapatıldı.

3.8. KB-NiPt Katalizörlüğünde AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Salıverme Kinetiği

Katalizör konan rasyonu, AB konsantrasyonu ve farklı sıcaklık denemeleri yapıldı. Hız kanunu ve aktivasyon enerjisi hesaplandı. Öncelikle $25,0\pm0,5^{\circ}\text{C}$ 'de 100mM AB miktarları sabit tutuldu ve katalizör miktarı değiştirildi. Elde edilen hidrojen gazı miktarı grafik edildi. Daha sonra $25,0\pm0,5^{\circ}\text{C}$ 'de 5 mg katalizör miktarı ile değişken AB konsantrasyonları hidroliz işlemine tabii tutuldu. Elde edilen hidrojen gazı grafik edildi. Son olarak bu kez 10 mg katalizör miktarı ve 100mM AB ile hidroliz işlemi 288-303 K arasındaki farklı sıcaklıklarda çalışıldı ve elde edilen hidrojen gazı miktarı grafik edildi.

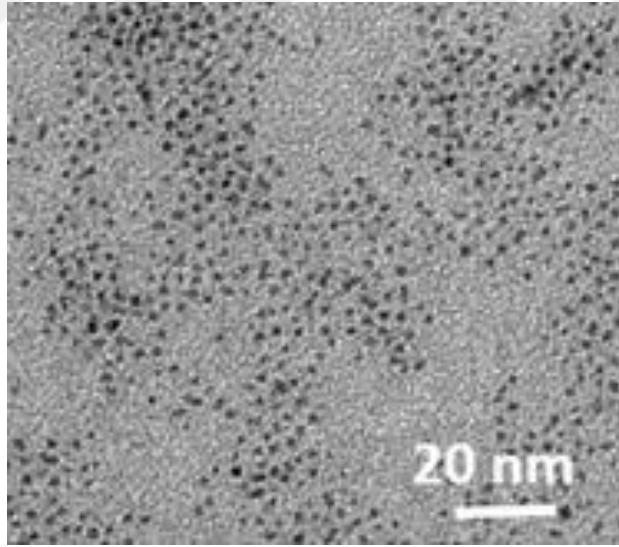
3.9. KB-NiPt Katalizörünün AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Gazı Elde Etmede Tekrar Kullanılabilirliği

KB-Ni₇₀Pt₃₀ katalizörü için tekrarlanabilirlik deneyleri oda sıcaklığında AB dehidrojenasyonu ile test edildi. 5 mg katalizör 7 mL su içerisinde çözündükten sonra reaktöre alındı ve vial içerisinde 3mL destile suda çözünmüş 1mmol AB reaktör içerisine enjekte edildi. Reaktör kapağı kapatıldı ve kronometre belirli aralıklarla çıkan hidrojen gazı çıkışını takip etmek için başlatıldı. Reaktörün içerisindeki karışım 900rpm'de 10 dk santrifüj edildi. Çöken kısım alındı ve tekrar 7 mL suda çözülerek reaktöre alındı ve ikinci kez AB hidrolizinde kullanıldı. Bu işlem toplamda beş kez gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. NiPt Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

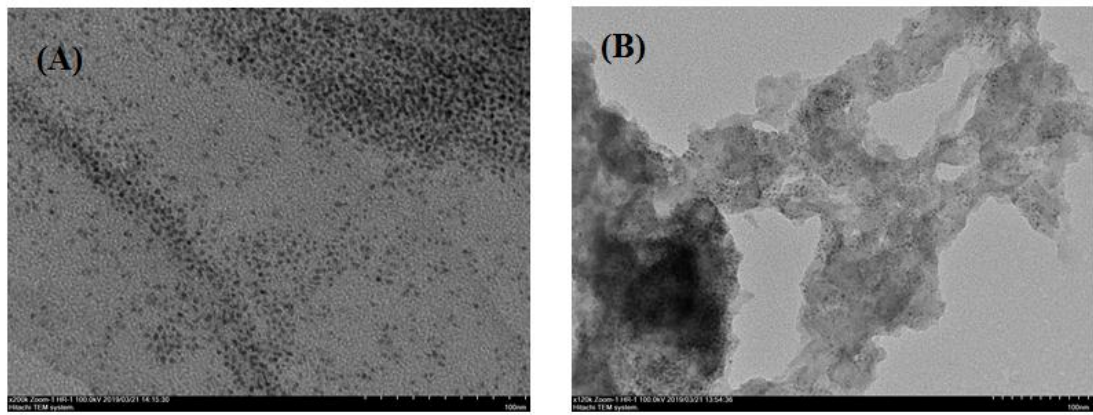
NiPt alaşım NP'leri, $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 'ın OAm ve ODE çözeltisi içerisinde indirgeyici olarak kullanılan BTB ile eş zamanlı indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Sterik kararlaştırıcı olarak OAm kullanıldı ve NP'lerin bir araya gelip yığın oluşturmaları engellendi. ODE ise çözücü olarak kullanıldı. Sentezlenen $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'lerinin yapısal olarak tanımlanması için TEM, HRTEM, XRD, XPS ve ICP-MS gibi karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç duyuldu. Şekil 4.1'de sentezlenen NiPt NP'lerinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntülerinde homojen parçacık dağılımı oldukları ve ortalama parçacık boyutunun 2.4 ± 0.4 nm olduğu belirlendi. Sentezlenen koloidal NiPt'lerin ICP-MS analizinden kompozisyonun $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.1. Hekzan içerisindeki $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'lerine ait TEM görüntüleri

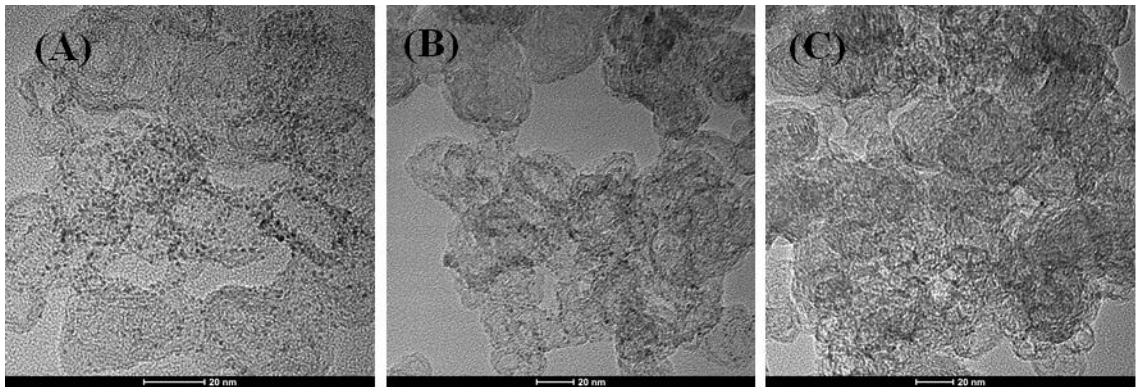
NiPt alaşım NP'leri için oluşturulan reçete ile $\text{Ni}_{78}\text{Pt}_{22}$, $\text{Ni}_{13}\text{Pt}_{87}$ ve $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ olmak üzere başlangıç metal tuzlarının derişiminin değiştirilmesi ile farklı kompozisyonlarda nanopartikül alaşımları hazırlandı. Ardından koloidal $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ alaşım NP'leri sıvı fazda kendiliğinden biriktirme yöntemi ile mpg- C_3N_4 ve indirgenmiş grafen oksit'e

desteklendi. Şekil 4.2.a’da indirgenmiş grafen oksit destekli $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ nanopartikülleri görülmektedir. Grafen yaprakları arasına homojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir. Şekil 4.2.b’de ise grafitik karbon nitrür destekli $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ nanopartikülleri görülmektedir. Bulutumsu yapılar mpg- C_3N_4 ’ü temsil ederken, yine nanopartiküllerin herhangi bir aglomerasyon olmadan destek malzemesi üzerine dekore oldukları görülmektedir.



Şekil 4.2. $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ -rGO ve $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ -mpg- C_3N_4 nanokompozitlerine ait TEM görüntüleri

Şekil 4.3’de Ketjen Black’e desteklenmiş $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$, $\text{Ni}_{13}\text{Pt}_{87}$, $\text{Ni}_{78}\text{Pt}_{22}$ ve alaşım NP’lerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntüleri NiPt alaşım NP’lerinin kompozisyonlarının oluşturulan reçete ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Yine TEM görüntüleri NP’lerin homojen bir parçacık boyutu dağılımında olduğunu göstermektedir.

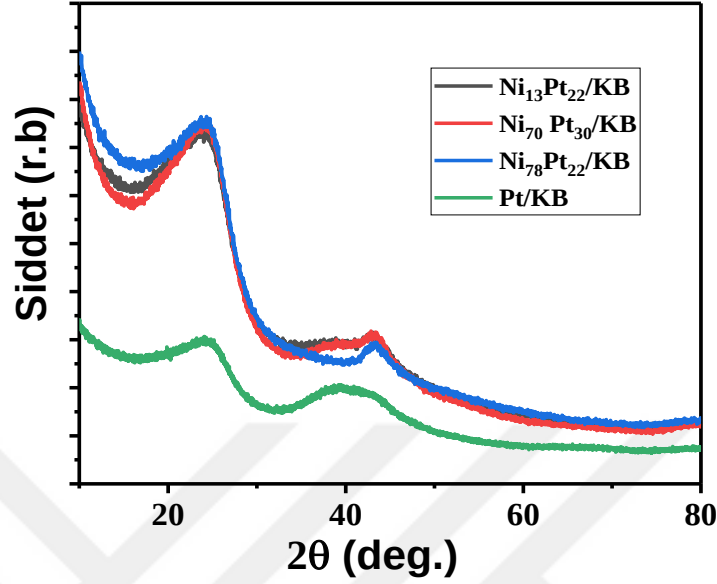


Şekil 4.3. KB destekli A) $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ B) $\text{Ni}_{13}\text{Pt}_{87}$ C) $\text{Ni}_{78}\text{Pt}_{22}$ nanokompozitleri

Şekil 4.3'teki TEM görüntüleri KB üzerine desteklenmiş NiPt alaşım NP'lerin homojen bir şekilde dağıldığı ve ilk parçacık boyutlarını koruduklarını göstermektedir. KB-Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlerinin Pt metalik yüzdesi yapılan ICP-MS analizlerinden kütlece yaklaşık %7.6 olarak görüldü.

Elde edilen desteklenmiş Ni_xPt_{1-x} alaşım NP'leri (mpg-C₃N₄, iGO, KB) hidroliz deneyinde ön teste tabii tutuldu ve KB destekli olan NP'ler en yüksek etkinliği gösterdi.

KB destekli bimetallik Ni₇₀Pt₃₀ ile kompozisyonlarının (Ni₇₈Pt₂₂, Ni₁₃Pt₈₇ ve Ni₇₀Pt₃₀) ve monometallik Pt nanopartiküllerinin kristal yapısı ve alaşım oluşumunu hakkında bilgi edinmek için toz XRD analizleri gerçekleştirildi (Şekil 4.4). Pt ve bütün NiPt NP'lerinin yüzey merkezli kübik kristal örgüsünde olduğu ve (111) kırınım yüzeyinin belirgin olduğu belirlendi. NiPt alaşım NP'lerinin (111) düzleminde gözlemlenen genişleme NP'lerin polikristal yapıda olduklarını ve daha küçük kristal boyuta sahip olduklarını işaret etmektedir. Monometallik Pt NP'lerinin (111) düzlemine ait pik 2θ=39.4°'de gözlenirken, sadece Nikel piki ise 2θ=44,5°'de gözlenmektedir. NiPt alaşım NP'lerinin farklı kompozisyonlarına ait (111) düzleminde Pt'ye kıyasla net bir kayma olduğu görülmektedir. Ayrıca NiPt alaşım NP'lerinin (111) düzleminde Ni içeriği arttıkça piklerdeki kaymanın şiddeti artmaktadır. XRD desenlerinde Ni ile Pt arasındaki alaşım yapısı kanıtlanmaktadır. 27.5°'de gözlenen pik ise Ketjen Black'e ait pik olarak görülmektedir.

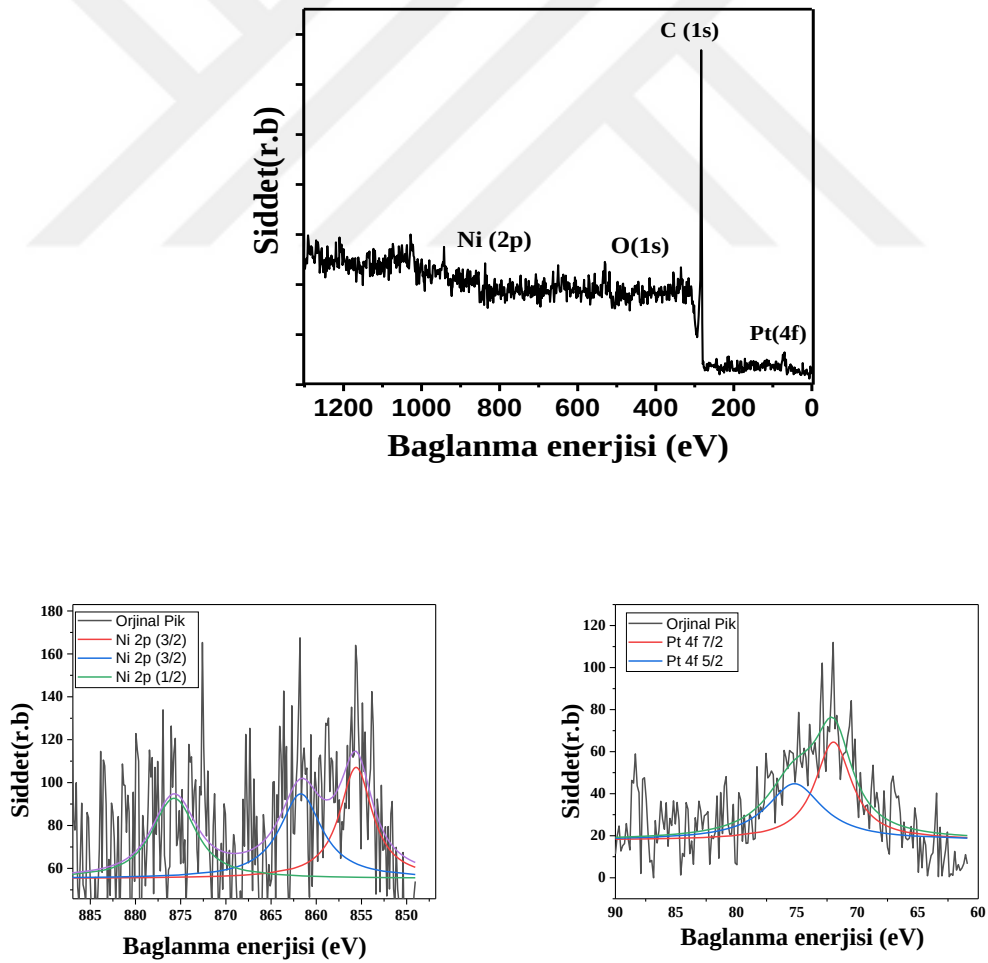


Şekil 4.4. KB'ye destekli (a) Pt NP (b) Ni₇₈Pt₂₂ (c) Ni₁₃Pt₈₇ (d) Ni₇₀Pt₃₀ NP'lerine ait XRD desenleri

XPS analizleri sentezlenen KB- Ni₇₀Pt₃₀ metal atomlarının kimyasal yükseltgenme basamakları, katalizör örneğinin yüzey yapısı ve kompozisyonu hakkında bilgi edinmek için gerçekleştirildi. Şekil 4.5 KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizör örneği genel tarama XPS spektrumu (Şekil 4.5.A), Pt(4f) (Şekil 4.5.B) ve Ni(2p) (Şekil 4.5.C) çekirdek-seviyeleri için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu verilmektedir. Genel tarama XPS spektrumundan katalizörün beklendiği gibi C, O, Pt ve Ni atomlarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Pt4f çekirdek seviyesinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumundaki bağlanma enerjilerinde (BE) 70,6 ve 73,9 eV'de iki büyük tepe noktasının varlığı (Şekil 4.4.B), Pt atomlarının metalik olduğunu göstermektedir. Nikel 2p çekirdek seviyesinin 855 ve 872 eV'de tepe noktaları görülmektedir. Bununla birlikte, metalik Pt tarafından hazırlanan monometalik Pt NP'lere kıyasla metalik Pt 4f çekirdek seviyelerinin zirvelerinde gözlemlenebilir düşük BE'lere doğru belirgin bir kaymanın olması ve bu da Ni'den Pt'ye elektron aktarımının varlığını göstermektedir.

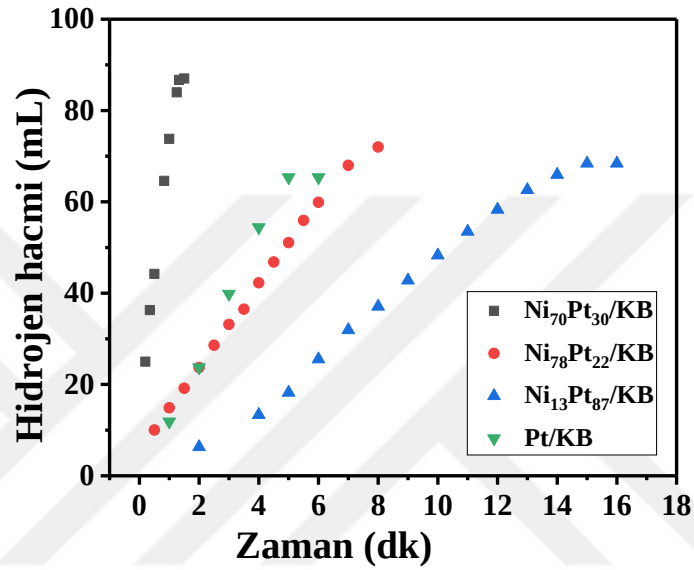
Ni atomlarının ise küçük oksitlenmiş türlerle beraber metalik durumda bulundukları sonucuna varılmıştır; bu durum muhtemelen örnek hazırlama sırasında gerçekleşen yüzey oksidasyonuna bağlıdır.

Şekil 4.5. Ni 2p çekirdeği seviyelerinin doruk noktalarında, alaşım yapısındaki Ni'den Pt'e elektron transferi ile ilgili sonucumuzla tutarlı olan, daha yüksek bağlanma enerjisine doğru bir kayma da gözlemlenebilir. XPS analizi sonucunda, Ni ve Pt'nin, elektronun Ni'den Pt'e aktığı katı bir çözelti alaşım yapısı oluşturduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.5. KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörüne ait XPS spektrumları (A) Genel tarama (B)Ni(2p) (C) Pt(4f) çekirdek-seviyesi kısmi tarama

KB-Ni₇₀Pt₃₀ nanokatalizörünün yapısal karakterizasyonları tamamlandıktan sonra başlangıç metal tuzlarının farklı derişimleri ile birbirinden farklı kompozisyonlarının (Ni₇₈Pt₂₂, Ni₁₃Pt₈₇ ve Ni₇₀Pt₃₀) KB'ye desteklenmelerinin ardından AB'nin hidrolizinde katalitik etkinlikleri incelendi.



Şekil 4.6. Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış olan KB-NiPt alaşımlarının AB hidrolizinde zamana karşı çıkan H₂(g)'nin mol miktarı

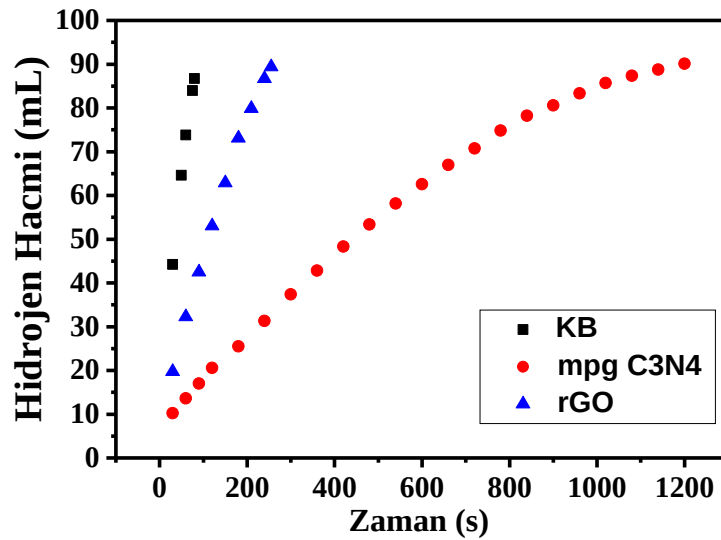
Şekil 4.6'da KB'ye desteklenmiş farklı kompozisyonlarda olan NiPt alaşımlarının 25°C'de 1 mmol AB ile hidrolizi çalışıldı ve sonuçlar grafik edildi. NiPt alaşımlarının her bir kompozisyonu ile AB'nin hidrolizinden hidrojen eldesi gerçekleştirildi ve içlerinde en yüksek etkinliği 3 mol H₂'i yalnızca 5 dk içinde 1479dk⁻¹ gibi bir çevrim frekansı (TOF) ile KB- Ni₇₀Pt₃₀ alaşımlarının gösterdiği belirlenmiş oldu.

Çizelge 4.1. Literatürde AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri

Katalizör	Sıcaklık	TOF dk ⁻¹	Referans
Rh/CeO ₂	298	2010	Akbayrak <i>et al.</i> 2016
KB/NiPt	298	1479	Bu çalışma
PdRh@PVP	298	1333	Rakap 2015
RuNi/TiO ₂	298	914	Mori <i>et al.</i> 2016
RuCo/Ti ₃ C ₂ X ₂	298	896	Li <i>et al.</i> 2015
Cu ₆₈ Pt ₃₂ /KB	298	859	Karaca <i>et al.</i> 2017
RuNi/Ti ₃ C ₂ X ₂	298	825	Li <i>et al.</i> 2015
PtNi@PVP	298	511	Wang <i>et al.</i> 2014
PtAuNi	298	496	Kang <i>et al.</i> 2016
CoRu _{0.25} @N-C	298	457.8	Wei <i>et al.</i> 2019
PtCo/PEI-GO	298	377.83	Li <i>et al.</i> 2014
Rh/C-SC	298	336.00	Chen <i>et al.</i> 2018
PtRu@PVP	298	308	Rakap 2014
RuCuCo@MIL-101	298	214.2	Yang <i>et al.</i> 2016
Ni ₃ -Pd ₇ /CS	298	182	Shang <i>et al.</i> 2017
Ni _{0.7} Co _{1.3} P/GO	298	153.9	Hou <i>et al.</i> 2017
NiAgPd/C	298	93.8	Hu <i>et al.</i> 2014
Pd/KGM-GO-Fe ₃ O ₄	303	40.1	Jia <i>et al.</i> 2019

AB'nin hidrolizinde en iyi NiPt kompozisyonu olarak $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'leri belirlendikten sonra, KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörünün AB'nin hidrolizindeki katalitik etkinliğini incelemek amacıyla farklı destek malzemelerinin etkisi araştırıldı.

Bu amaçla $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'leri KB haricinde iki farklı destek malzemesine daha desteklendi. iGO ve mpg- C_3N_4 üzerine desteklenen $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'lerin oda sıcaklığında 1mmol AB'nin hidrolizinde katalitik etkinlikleri araştırıldı. Ardından üç destek malzemesi ile gerçekleştirilen deney sonuçları kıyaslandı. Kıyaslama için tepkime süresince açığa çıkan hidrojen gazının miktar-zaman grafiği çizildi (Şekil 4.7). Elde edilen sonuçlardan denenen destek malzemelerinden en yüksek katalitik etkinliği sahip olan kompozisyonun KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ olduğu belirlendi.

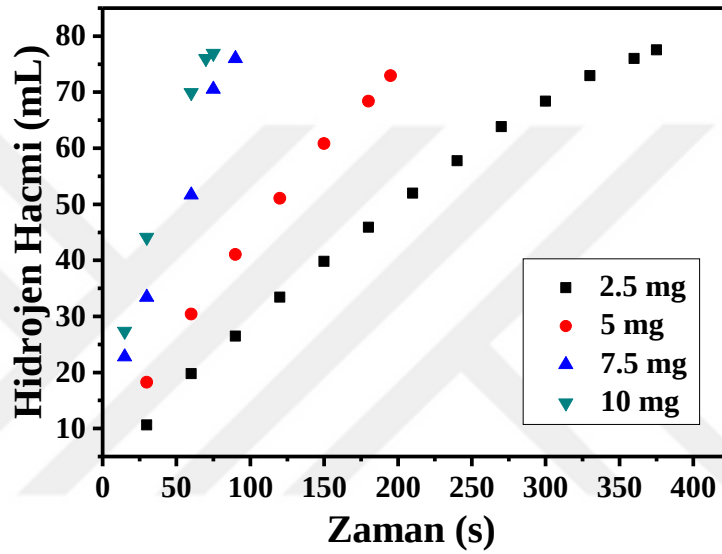


Şekil 4.7. KB, iGO, ve mpg- C_3N_4 gibi materyallere desteklenmiş $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizi üzerine etkisi

4.2. KB-NiPt Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları

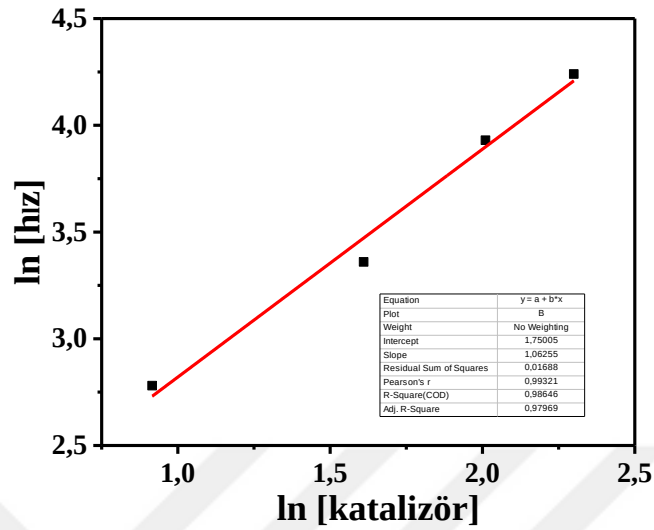
KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizi kinetik çalışmaları sıcaklığa, katalizör derişimine ve AB derişimine bağlı olarak gerçekleştirildi. Bu çalışmalar sirkülatörlü bir su banyosuna ve gaz ölçümünde kullanılacak içi su dolu bir bürete bağlanan bir reaktör

içerisinde amonyak boranın hidroliz tepkimesinin gerçekleştirilmesi ile yapıldı. Şekil 4.8’de farklı KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizör miktarları (2,5; 5; 7,5 ve 10 mg) 100 mM AB’nin $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ ’de hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının miktar-zaman grafiği verilmektedir. Sonuçlardan da çıkarılacağı gibi katalizör miktarı artırıldıkça hidrojen salıverme hızının arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörleri derişimlerinde 100 mM AB’nin $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ ’de gerçekleştirilen hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği

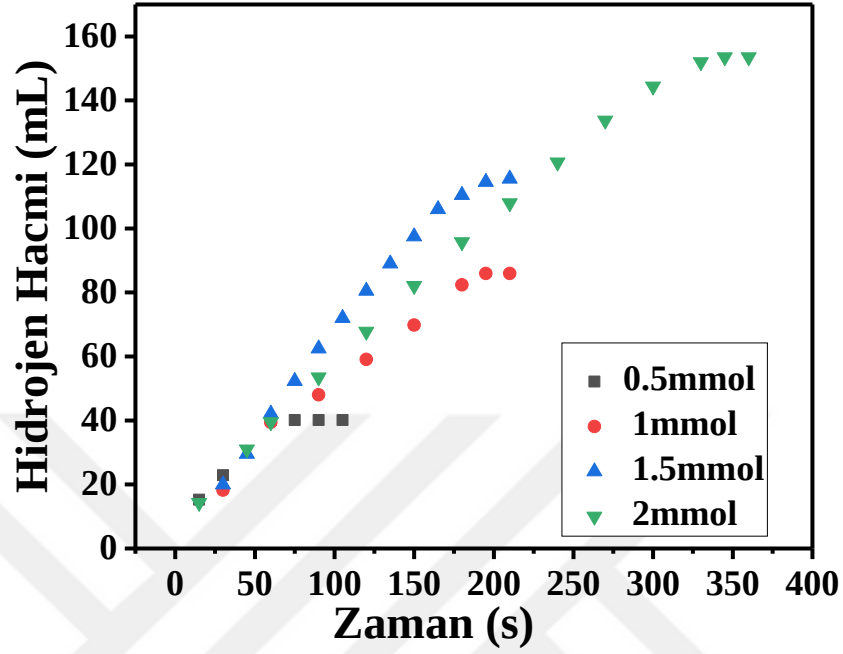
Şekil 4.9’da her biri katalizör derişimi için elde edilmiş olan eğrilerden tepkime hızı hesaplandı. Hesaplanan tepkime hızlarının logaritmik değeri ($\ln [\text{hız}]$) kullanılmış olan farklı katalizörlerin derişimlerinin logaritmik değerlerine ($\ln [\text{NiPt}]$)’ye karşı grafik edildi ve Şekil 4.8’de verildi.



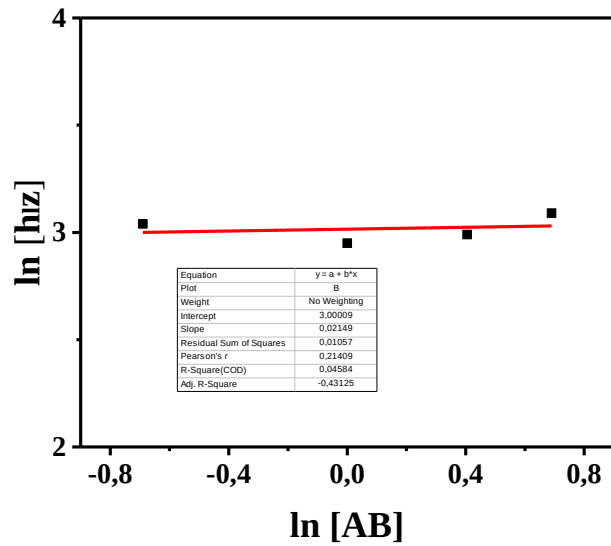
Şekil 4.9. $\ln[Hız]$ 'a karşı $\ln[NiPt]$ grafiği

Şekil 4.9'da görüldüğü gibi hız ve katalizör derişimi arasında doğrusal bir artma söz konusudur. Derişim arttırıldıkça hız da doğrusal olarak artmıştır. $\ln[Hız] = 1,06774 \ln[NiPt] + 1,7527$ denklemi ve $R^2 = 0,9865$ sapma değeri bulunmuştur. Bu doğrunun eğimi ise 1,06 olarak hesaplandı. Bu doğrusal grafikten de anlaşıldığı üzere, AB'nin hidrolizinin katalizör derişimine göre birinci dereceden ilerlediği görülmektedir.

Kinetik çalışmalardan AB mmol değışimi; oda sıcaklığında 5 mg KB- $Ni_{70}Pt_{30}$ katalizörü ile farklı AB derişimleri çalışıldı. Her bir derişim için salınan hidrojen gazı miktarına karşı zaman grafik edildi. Şekil 4.10'da farklı katalizör derişimleri için elde edilen eğriler vasıtasıyla tepkime hızı hesaplandı. Hesaplanan tepkime hızlarının logaritmik değeri ($\ln [hız]$) farklı AB derişimlerinin logaritmik değerlerine ($\ln [AB]$) karşı grafik edildi ve Şekil 4.10'da verildi. Bu grafikten anlaşılağı üzere AB derişimindeki artışın hızda çok belirgin bir artışa sebep olmayacağı görüldü.



Şekil 4.10. Oda sıcaklığında KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlüğünde farklı AB derişimlerindeki hidroliz tepkimleri sonucu salınan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiğı



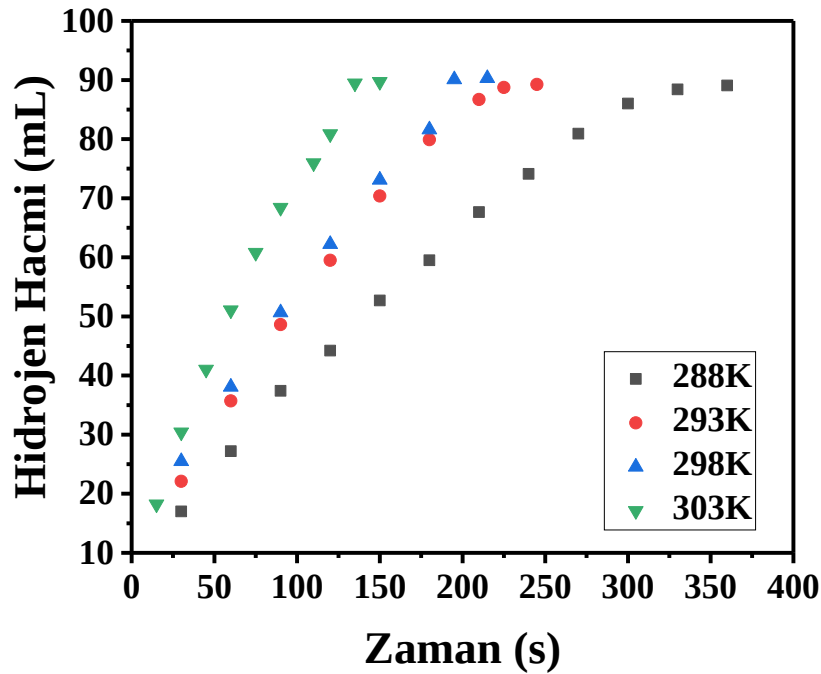
Şekil 4.11. ln [Hız]'a karşı ln[AB] grafiğı

Şekil 4.11’de elde edilen doğru $\ln [Hız] = 0,02173\ln[AB] + 3,0153$ denklemi ve doğrunun eğiminin 0,022 olarak hesaplanması KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörü varlığında AB hidrolizinin AB’nin derişimine göre sıfırıncı dereceden ilerlediğini gösterdi. Sonuç olarak hız AB derişiminden bağımsızdır.

KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlüğünde AB’nin hidrolizinden hidrojen gazı açığa çıkmasının hız denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

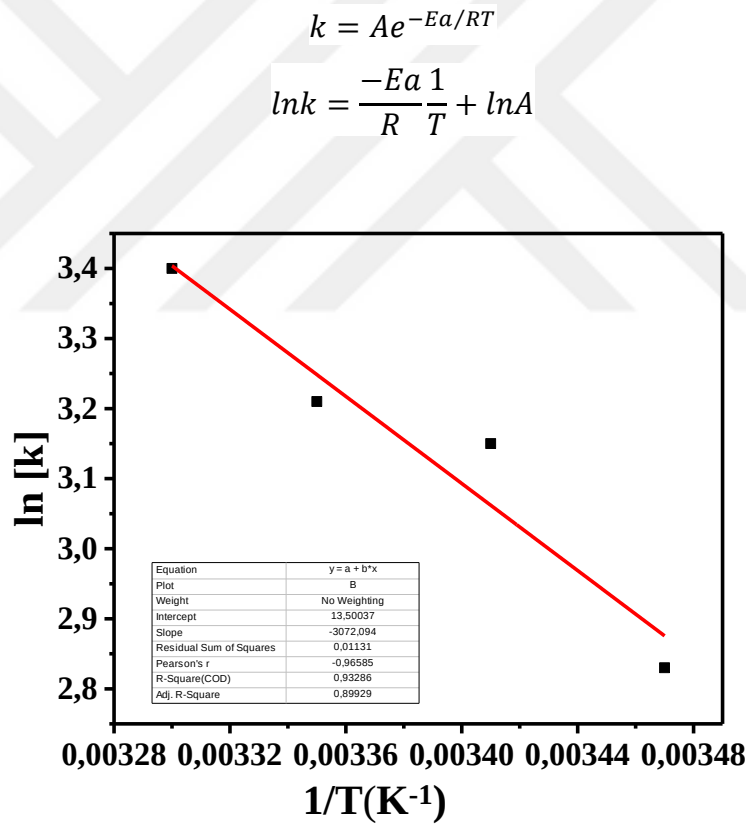
$$Hız = k_{gözlenen}[KB- Ni_{70}Pt_{30}]$$

Kinetik çalışmaların sonunda ise KB- Ni Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlerinin AB’nin hidrolizinde 100 mM AB ve 5 mg katalizör miktarları sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (288-293-298-303 K) denemeleri yapıldı. Şekil 4.12’de görülen grafik oluşturuldu ve umulduğu üzere sıcaklık artışıyla tepkime hızının da arttığı görüldü.



Şekil 4.12. Farklı sıcaklıklarda yapılan KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörü varlığında 100 mM AB’nin hidrolizini sonucu açığa çıkan hidrojen gazının miktarının zamana karşı grafiği

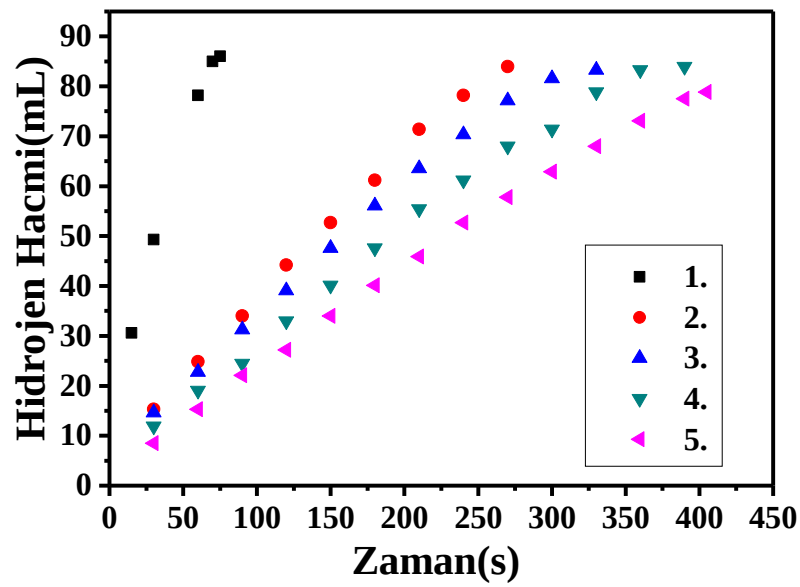
Şekil 4.12'deki farklı sıcaklıklara ait eğrilerden tepkime hızı hesaplandı ve tepkime hız denkleminde hesaplanan değerler koyularak farklı sıcaklıklar için gözlenmiş olan hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) değerleri bulundu. Bu denklemden elde edilmiş olan $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafik edildi ve Şekil 4.13'de verilen Arrhenius eğrisi çizildi. $y = -3107,5x + 13,6587$ denklemi ve $R^2=0,93$ sapma değeriyle bulundu. Arrhenius eğrisinin eğiminden yola çıkılarak tepkimenin gözlenmiş olan aktivasyon enerjisi ($E_{\text{gözlenen}}$) = 25,4 kJ·mol⁻¹ olarak bulundu. Arrhenius denklemi aşağıda verilmiştir. k: Reaksiyon hız sabitini, Ae: Arrhenius eşitlik sabitini, Ea: Reaksiyonun aktivasyon enerjisini, R: Gaz sabitini ve T: Mutlak sıcaklığı göstermektedir.



Şekil 4.13. Arrhenius eğrisi ($\ln K$ 'ya karşı $1/T(K^{-1})$)

Şekil 4.14'de KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörünün AB'nin hidrolizinden sonra geri kazanımı ve tekrar kullanılabilir olup olmayacağı test edildi. Bu amaçla KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörünün varlığında AB hidrolizi yapıldı. Katalitik hidroliz tepkimesinden sonra stokiometrik olarak 3 mmol H_{2(g)} açığa çıkmasının ardından reaktördeki karışım santrifüj tüpüne

alındı ve bir miktar saf su ile tamamlanıp 9000 rpm de 10 dk santrifüj yapıldı. Santrifüjden sonra çöken katı tekrar saf su ile çözülüp reaktöre alındı ve ikinci AB hidrolizi gerçekleştirildi. Bu işlem toplamda beş kez yapıldı. Ardından her bir çevrim sonrası elde edilen hidrojen gazı miktarı- zaman grafiği çizildi. Grafikte görüldüğü üzere bu beş çevrim sonrasında KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörünün etkinliğinde çok az bir azalma olduğu belirlendi.



Şekil 4.14. KB- $\text{Ni}_{70}\text{Pt}_{30}$ katalizörünün AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Tekdüze parçacık boyutlu NiPt alaşım NP'lerinin sentezi için kolay, uygulanabilir ve tekrarlanabilir yeni bir reçete oluşturulmuş oldu.
- Bu reçete ile başlangıç metal tuzlarının miktarındaki değişikliklerle farklı kompozisyonlarda alaşım katalizörler hazırlandı.
- Hazırlanan nanopartiküllerin AB hidrolizinde tekrar kullanılabilir olmasını sağlamak amacıyla KB, mpg-C₃N₄ ve iGO destek malzemelerine desteklendi. Bu işlem basit bir sıvı faz kendiliğinden biriktirme yöntemi ile yapıldı.
- En yüksek katalitik etkin nanopartiküllerin KB'ye desteklenmesi ile görüldü.
- KB'ye destekli NiPt alaşım NP'lerinin farklı kompozisyonları AB'nin hidrolizinde etkin iken, en yüksek katalitik etkinlik Ni₇₀Pt₃₀ alaşım NP'lerinde görüldü.
- Test edilen katalizörler içerisinde en yüksek katalitik etkinliğe sahip KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizöründe (NP) %7.6 wt Pt yüklemesi olduğu görüldü.
- Literatür taraması yapıldığında AB için elde edilen TOF değerleri (AB'nin hidrolizinde 1479 dk⁻¹) rekor değerler arasındadır.
- KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlüğünde AB'nin hidrolizi için gerçekleştirilen kinetik çalışmaların ardından tepkimenin katalizör derişimine göre birinci dereceden, AB derişimine göre sıfırıncı dereceden ilerlediği bulundu.
- KB- Ni₇₀Pt₃₀ katalizörlüğünde AB'nin hidrolizinin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde tepkimenin görünen aktivasyon enerjisi E_{görünen}=25,4 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplandı.
- KB-Ni₇₀Pt₃₀ katalizörünün AB'nin hidrolizinde uzun ömürlü ve tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. M., Hossaina, S., Nisfindya, O. B., Azadd, A. T., Dawood, M., Azada, A. K., 2018. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602–627.
- Aiken, III J.D. and Finke R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 145, 1-44.
- Anonymous, İleri Teknoloji Araş. Uygulama Mrkz. Müd, Selçuk Üniversitesi, Konya, 21.07.2019 https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arage/birim/web/sayfa/ayrinti/5875/tr
- Anonymous, Yaşacan, D. A., Günaydın, Y., Erdemir, H. Y. Soğuk Haddehane’ De Hidrojen Üretimi, Bildiri, Zonguldak. Son güncelleme tarihi 20.05.2019 <https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/S20.pdf>
- Besancon, B.M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M. and Mølnvik, M.J., 2009. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2350-2360.
- Beşergil, B., 2007. HAmptrollerden Petrokimyasallara, El Kitabı. Tükelmat, İzmir. <http://www.bayar.edu.tr/besergil/hidrojen.pdf>
- Beşergil, B., 2007. HAmptrollerden Petrokimyasallara, El Kitabı. Tükelmat, İzmir. http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/6_36.html
- Bönnemann, H. and. Nagabhushana K.S., 2008. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. Elsevier, 21-42.
- Can, H., 2013. Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması Ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Chaturvedi, S., Dave, P.N., and Shah, N.K., 2012. Applications of nano-catalyst in new era. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 307–325.
- Chen, J., Hu, M., Ming, M., Xu, C., Wang, Y., Zhang, Y., Wu, J., Gao, D., Bi, J., and Fan, G., 2018. Carbon-supported small Rh nanoparticles prepared with sodium citrate: Toward high catalytic activity for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43-5, 2718-2725.
- Chen, J., Lu, Z., Yao, Q., Feng, G. and Luoc, Y., 2018. Complete dehydrogenation of $N_2H_4BH_3$ with $NiMCr_2O_3$ (M : Pt, Rh, and Ir) hybrid nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 20746–20752.
- Cipriani, G., Dio, V.D., Genduso, F., Cascia, D.L., Liga, R., Miceli, R. and Galluzzo, G., 2014. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 8482-8494.
- Clémençon, D., Petit, J.F., Demirci, U.B., Xu, Q. and Miele, P., 2014. Nickel- and platinum-containing core@shell catalysts for hydrogen generation of aqueous hydrazine borane. *Journal of Power Sources*, 260, 77-81.
- Çelik, D., 2012. Rhodium(0) Nanoparticles Supported on Hydrozyapatite: Preparation, Characterization and Catalytic Use in Hydrogen Generation FROm Hydrolysis of Hydrazine Borane and Ammonia Borane, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Çetinkaya, Dr.B., 2002. TÜBİTAKÖDÜLLERİ.
- Çiftci, N.S., 2015. İndirgenmiş Grafen Okside Desteklenmiş Nikel-Paladyum Alaşım Nanopartikülleri: Sentezi, Yapısal Tanımlanmaları Ve Amonyak Boran'dan Hidrojen Üretiminde Katalitik Etkinlikleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dincer, I., 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of Hydrogen Energy Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 265-285.
- Dincer, I., Acar, C., 2016. A review on potential use of hydrogen in aviation applications. *Int. J. Sustain. Aviat.* 2 (1), 74-100
- Diyarbakır, S., 2014. Sonogashira Karbon-Karbon Kenetlenme Tepkimelerinde Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Destekli Cupd Alaşım Nanopartikülleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Dong, H., Xu, Y., Ji, M., Zhang, H., Zhao, Zhen., and Zhao, C., 2015. High performance of mesoporous g-Fe₂O₃ nanoparticle/Ketjen Black composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 151, 118–125.
- Du, Y., Su, J., Luo, W., and Cheng, G., 2015. Graphene-Supported Nickel–Platinum Nanoparticles as Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine at Room Temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 1031–1034.
- Dutta, S., 2014. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (4), 1148-1156.
- Ebbing, D.D. and Gammon S.D., 1999. *General Chemistry*. Houghton Mifflin Company, the USA.
- El-Emam, R. S., Ozcan, H., 2019. Comprehensive review on the techno-economics of sustainable large-scale clean hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 220, 593-609.
- Fereidooni, M., Mostafaeipour, Ali., Kalantar, V., Goudarzi, H., 2018. A comprehensive evaluation of hydrogen production from photovoltaic power station. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 415–423.
- Güngörmez, K., 2015. Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi için Oldukça Aktif Ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu-Pd Alaşım Nanopartikülleri, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Hamilton, C.W., Baker, R.T., Staubitz, A., and Manners, I., 2009. B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society*, 38, 279-293.
- Hou, C.C., Li, Q., Wang, C.J., Peng, C.Y., Chen, Q.Q., Ye, H.F., Fu, W.F., Che, C.M., Lopez, N., and Chen, Y. 2017. Ternary Ni–Co–P nanoparticles as noble-metal-free catalysts to boost the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Energy and Environ Sci.*, 10, 1770.
- Huheey, J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L., 1993. *Inorganic Chemistry*. Harper Collins College Publishers.
- Jia, H., Song, X., Liu, S., Xu, X., Zheng, X., Peng, Z., and Liu, P., 2019. Assembly and superior performance of palladium nano-catalysts anchored to a magnetic konjac glucoman nan-graphene oxide hybrid for H₂ generation from ammonia borane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 100, 137-143.
- Johnston, B., Mayo M.C., and Khare A., 2005. Hydrogen: the energy source for the 21st. *Technovation*, 25, 569-585.

- Joshi, A. S., Dincer, I., Reddy, B.V., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 490-498.
- Karaca, T., 2018. Yüksek Kalitede $\text{Cu}_x\text{Pt}_{1-x}$ Nanopartiküllerinin Sentezi, Yapısal Tanımlamaları ve B-N-H Tabanlı Hidrojen Depolama Malzemelerinin Hidrojen Üretiminde Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Keaton, R.J., Blacquiere, J.M., and Baker, R.T., 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, 129, 1844-+.
- Kılıç, B., 2012. İndirgenmiş Grafen Oksite Tutturulmuş Paladyum Nanopartikülleri: Hazırlanması, Tanımlanması Ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kim, J., Cote, L.J., Huang, J.X., 2012. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide. *Accounts Chem. Res.*, (45), 1356–1364.
- Klabunde, K.J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D.G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., and Zhang D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100, 12142-12153.
- Lackmann, F.C., Desjonqueres, M.C., and Gordon, M.B., 1977. Electronic structure of small Cubo-octahedral clusters of transition Metals. *Phys.Paris*, 38, C2-C55.
- Liu, T., Yu, J., Bie, H. and Hao, Z., 2017. Highly efficient hydrogen generation from hydrous hydrazine using a reduced graphene oxide-supported NiPtP nanoparticle catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 690, 783-790.
- Ma, S. and Zhou, H.C., 2010. Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Commun.*, 46, 44-53.
- Maase. M., 1999. Neue zur größen und. Formseletiven arstellung von metalkolloiden Ph.D. Thesisi, Bochum Germany. Verlag Mainz Aachen.
- Men, Y., Su, J., Wang, X., Cai, P., Cheng, G. and Luo, W., 2019. NiPt nanoparticles supported on CeO_2 nanospheres for efficient catalytic hydrogen generation from alkaline solution of hydrazine. *Chinese Chemical Letters*, 30, 634–637.
- Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S. and Sun, S.S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles; and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Am. Chemical Society*, 132, 1468-1469.
- Moradi, R., Groth, K. M., 2019. Hydrogen Storage And Delivery: Review of The State of The Art Technologies And Risk And Reliability Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 12254-12269.
- Mousavi, M., Habibi-Yangjeh, A., Pouran, S. R., 2018. Review on magnetically separable graphitic carbon nitride-based nanocomposites as promising visible-light-driven photocatalysts. *J Mater Sci: Mater Electron*, 29, 1719–1747.
- Narayanan, R. and El-Sayed, M.A., 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem.*, 109, 12663-12676.
- Pachón, L.D. and Rothenberg, G., 2008. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organometal. Chem.*, 22, 288-299.
- Preuster, P., Papp, C., Wasserscheid, P., 2016. Liquid organic hydrogen carriers (lohcs): toward a hydrogen-free hydrogen economy. *Accounts Chem Res*, 50(1), 74-85.

- Ren, J., Muyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., Liao, S., 2017. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 289-311.
- Roucoux, A., Schulz, J. and Patin, H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.*, 102, 3757-3778.
- Sakata, Y., Tamaura, Y., Imamura, H., and Watanabe, M., 2006. Preparation of a New Type of CaSiO_3 with High Surface Area and Property as a Catalyst Support. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 331-338.
- Salam, M. A., Ahmed, K., Akter, N., Hossain, T., Abdullah, B., 2018. A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 14944-14973
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414, 353-358.
- Schmid, G., 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, 92, 1709.
- Schmid, G., 2010. Nanoparticles. VCH publishers, 532 p, New York, USA.
- Schmid, G., 2010. Syntheses and Characterizations. Nanoparticles, Wiley-VCH Publishers. Weinheim.
- Shafiei, E., Davidsdottir, B., Leaver, J., Stefansson, H., Asgeirsson, E.I., 2017. Energy, economic, and mitigation cost implications of transition toward a carbon neutral transport sector: a simulation-based comparison between hydrogen and electricity. *J. Clean. Prod.* 141, 237-247.
- Shang, N., Zhou, X., Feng, C., Gao, S., Wu, Q., and Wang, C., 2017. Synergetic catalysis of Ni—Pd nanoparticles supported on biomass-derived carbon spheres for hydrogen production from ammonia borane at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42-9, 5733-5740.
- Sit, V., Geanangel, R.A., and Wendlandt, W.W., 1987. The thermal-dissociation of NH_3BH_3 . *Thermochimica ACTA*, 113, 379-382.
- Stephens, F.H., Baker, R.T., Matus, M.H., Grant, D.J. and Dixon, D.A., 2007. Acid initiation of ammonia-borane dehydrogenation for hydrogen storage. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, 746-749.
- Stephens, F.H., Pons, V. and Baker, R.T., 2007. Ammonia - borane: the hydrogen source par excellence?. *Dalton Transactions*, 2613-2626.
- Tahriria, M., Del Monicoa, M., Moghanianb, A., Tavakkoli Yarakic, M., Torresa, R., Yadegaria, A., Tayebia, L., 2019. Graphene and its derivatives: Opportunities and challenges in dentistry. *Materials Science & Engineering C*, 102, 171–185.
- Thulasiramaraju, T.V., Arunachalam, A., and Surendrababu, G.V., 2012. Bimetallic nanoparticles a review on their preparation and characterization, *Pharma tutor*.
- Toshima, N., Yan, H., Shiraishi, Y., 2008. Metal nanocluster in catalysis and materials science. Elsevier, 49-75, Netherland.
- Wang, C.C., Yi, X.H., Wang, P., 2019. Powerful combination of MOFs and C_3N_4 for enhanced photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 247, 24–48.
- Wang, K., Pan, Z., Yu, X., 2019. Metal B-N-H Hydrogen-Storage Compound: Development And Perspective. *Journal of Alloys and Compounds*, 794, 303-324.

- Wei, Z., Liu, Y., Peng, Z., Song, H., Liu, Z., Liu, B., Li, B., Yang, B., and Lu, S., 2019. Cobalt-Ruthenium Nanoalloys Parceled in Porous Nitrogen-Doped Graphene as Highly Efficient Difunctional Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction and Hydrolysis of Ammonia Borane. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7-7, 7014-7023.
- Xu, L., Liu, Na., Hong, B., Cui, P., Cheng, D., Chen, F., Anb, Yue. and Wan, C., 2016. Nickel–platinum nanoparticles immobilized on graphitic carbon nitride as highly efficient catalyst for hydrogen release from hydrous hydrazine, *RSC Advances*, 6, 31687–31691.
- Xu, Q. and Chandra, M., 2007. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 446, 729-732.
- Zhang, Z., Lu, Z., and Chen, X., 2015. Ultrafine Ni–Pt Alloy Nanoparticles Grown on Graphene as Highly Efficient Catalyst for Complete Hydrogen Generation from Hydrazine Borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 1255–1261.
- Zhang, Z., Wang, Y., Chen, X. and Lu, Z., 2015. Facile synthesis of NiPtCeO₂ nanocomposite as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrazine borane. *Journal of Power Sources*, 291, 14-19.
- Zhang, Z., Zhang, S., Yao, Q., Chen, X., and Lu, Z., 2017. Controlled Synthesis of MOF-Encapsulated NiPt Nanoparticles toward Efficient and Complete Hydrogen Evolution from Hydrazine Borane and Hydrazine. *Inorg. Chem.*, 56, 11938–11945.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma KAPLAN, 03.05.1989 tarihinde Erzurum’da doğdu. Tüm eğitim hayatını Erzurum’da tamamlayıp 2007 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünde okumaya başladı. 2012 yılında bölümünden mezun oldu. Bir süre Nanobiyoteknoloji alanında çalıştı. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi İngilizce Öğretmenliğine yerleştikten sonra orada da eğitimini tamamlayıp 2016 yılında ikinci kez üniversiteden mezun oldu ve o yıl Atatürk üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik anabilim dalında Nanomalzeme bölümünde yüksek lisansa başladı. Şuan Pasinler Anadolu Lisesinde İngilizce öğretmeni olarak çalışmakta olup, 2019 yılında yüksek lisansını tamamlamıştır.

2002-2005 Nenehatun Kız Lisesi

2007-2012 Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği (Lisans)

2014-2016 Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, İngilizce Öğretmenliği (Lisans)

2016-2019 Atatürk üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik, Nanomalzeme (Yüksek Lisans)