



**GRAFEN HİDROJELE DESTEKLENMİŞ GEÇİŞ
METAL NANOPARTİKÜLLERİ: TEK KAPTA
SENTEZİ VE AMONYAK BORANIN
HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE
KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

İbtihel ZAFER AKPINAR

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

Doç. Dr. Önder METİN

2021

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**GRAFEN HİDROJELE DESTEKLENMİŞ GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ:
TEK KAPTA SENTEZİ VE AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

(Graphene Hydrogel Supported Transition Metal Nanoparticles: One-Pot Synthesis And
Catalytic Activity İn Hydrogen Generation From The Hydrolysis Of Ammonia Borane)

DOKTORA TEZİ

İbtihel ZALİER AKPINAR

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Erzurum
Aralık, 2021

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**GRAFEN HİDROJELE DESTEKLENMİŞ GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ: TEK
KAPTA SENTEZİ ve AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

Doç. Dr. Önder METİN danışmanlığında, İbtihel ZALER AKPINAR tarafından hazırlanan bu çalışma, 17/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Feyyaz DURAP Dicle Üniversitesi	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Önder METİN Koç Üniversitesi	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Emre GÜR Atatürk Üniversitesi	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Emre ASLAN Selçuk Üniversitesi	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğrt. Üyesi Melike SEVİM Atatürk Üniversitesi	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Bugrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü
Aslı ıslak imzalıdır

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Doç. Dr. Önder METİN* danışmanlığında sunulan “Grafen Hidrojele Desteklenmiş Geçiş Metal Nanopartikülleri: Tek Kapta Sentezi ve Amonyak Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretiminde Katalitik Etkinlikleri” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	1	30
Kuramsal Temeller	5	30
Materyal ve Yöntem	8	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	1	20
Sonuçlar ve Öneriler	0	20
Tezin Geneli	3	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
İbtihel ZAIER AKPINAR	Doç. Dr. Önder METİN
28.12.2021	28.12.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☒ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez yürütücüm Sayın Doç. Dr. Önder Metin'e bu tezin başlangıcından itibaren danışmanlığı ve bana olan güveni için şükranlarımı sunarım. Dinamizmin, titizliğin ve desteğin için seninle birlikte çalışmaktan gerçekten memnun oldum. Bana nano ve metal dünyası hakkında çok şey öğrettiğin için teşekkür ederim.

Atatürk Üniversitesi Anorganik kimya laboratuvarındaki yardımları için Dr. Melike Sevim'e de teşekkür ederim. Atatürk Üniversitesi Anorganik Kimya Laboratuvarındaki çalışmalarına verdikleri destekten ötürü tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür eder, araştırma çalışmalarını sürdürenlere başarılar dilerim. Özellikle Dr. Hasan Can'a desteği, hazır bulunması ve ön deneyler için ICP-MS analizini gerçekleştirdiği için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmaları için gerekli analizlerin büyük bir bölümünün gerçekleştirildiği yer olan Koç üniversitesine ve analizleri gerçekleştiren Zafer Eroğlu'na da özel bir teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının başlangıcında TEM ve SEM analizleri için Bayburt Üniversitesi merkez araştırma laboratuvarı yöneticilerine ve başta Dr. Süleyman Tekmen olmak üzere uzmanlara teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşim Nesimi Akpınar'a da desteği ve çaresizlik anlarıma katlandığı için teşekkür ederim. İlk öğretmenlerim olan aileme, abim Dr. Riadh Zaier ve ablam Dr. Imene Zaier'e teşekkür ederim, onların teşviki ve sevgisi olmadan akademik hayatım asla böyle olmazdı. Mesafeye rağmen beni desteklemeye devam ettiler ve pes etmememi istediler. Ayrıca eğitim hayatımda emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak rahmetli anneme şunu söylemek istiyorum: “Bu senin için anne! Bundan daha azını kabul etmeyecektin. Umarım benimle gurur duyuyorsundur...”

İbtihel ZAİER AKPINAR

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GRAFEN HİDROJELE DESTEKLENMİŞ GEÇİŞ METAL NANOPARTİKÜLLERİ: TEK KAPTA SENTEZİ VE AMONYAK BORANIN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

İbtihel ZAHİR AKPINAR

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Amaç: Bu tez çalışmasında, oda sıcaklığında amonyak boran (AB)'nın hidrolizinden hidrojen üretimi için etkinliği yüksek, ekonomik ve tekrar kullanılabilir grafen hidrojele (GH) tutturulmuş geçiş metallerini içeren monometalik, bimetalik ve trimetalik nanokatalizörlerin hazırlanması için herkes tarafından kolayca uygulanabilir tek basamaklı yeni bir sentez yönteminin elde edilmesi amaçlandı.

Yöntem: Geliştirilen özgün sentez yöntemi, aynı anda grafen oksidin (GO) grafen hidrojele (GH) dönüştürülmesine ve geçiş metal öncüllerinin GH üzerine tutturulmuş nanoparçacıklara indirgenmesine izin veren, yüzey aktif madde içermeyen tek kapta gerçekleştirilen bir hidrotermal prosedürü içermektedir. Sentezlenen GH destekli nanokatalizörün yapıları TEM, STEM-HAADF, EDS element haritalama, XRD, XPS ve ICP-MS gibi birçok gelişmiş analitik yöntem kullanılarak incelendikten sonra AB hidrolizinden hidrojen üretiminde nanokatalizörlerin katalitik aktiviteleri araştırıldı.

Bulgular: Optimize edilmiş sentez prosedürü sayesinde monometalik GH-M (M:Co, Ni, Cu, Ru) nanokatalizörleri, bimetalik GH-CoCu, GH-CoNi, GH-CuNi ve GH-RuM (M: Co, Ni, Cu), ve trimetalik GH-CoCuNi nanokatalizörleri başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen bimetalik ve trimetalik nanokatalizörlerin karakterizasyon sonuçları alaşım oluşumu doğruladı. AB'nin hidrolizinden hidrojen üretiminde elde edilen yüksek katalitik aktiviteler, oluşturulan alaşımlarda gözlenen sinerjik etkileşimler ile doğrudan ilişkili olduğu ortaya konuldu.

Sonuç: Sonuç olarak soy olamayan geçiş metalleri ile elde edilen bimetalik ve trimetalik nanokatalizörler monometalik muadillerine göre daha iyi katalitik performanslar sağladığı deneysel olarak gösterildi. Çok az oranla bile, Ru'nun Co, Ni ve Cu ile alaşım yapısında bir araya gelince monometalik muadiline göre çok yüksek katalitik performanslara ve stabiliteye sahip ekonomik bimetalik katalizörler geliştirildi.

Anahtar Kelimeler: Geçiş metal nanokatalizörü, Bimetalik nanopartiküller, Alaşım nanopartikülleri, Grafen hidrojel, Heterojen kataliz, Amonyak boran, Dehidrojenasyon, Hidrojen enerji.

Aralık 2021, 191 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

GRAPHENE HYDROGEL SUPPORTED TRANSITION METAL NANOPARTICLES: ONE-POT SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROGEN GENERATION FROM THE HYDROLYSIS OF AMMONIA BORANE

İbtihel ZAIER AKPINAR

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder METİN

Purpose: In this thesis, a new, easily applicable one-step synthesis method was developed for the preparation of highly efficient, economical, and reusable monometallic, bimetallic and trimetallic nanocatalysts containing transition metals supported on graphene hydrogel (GH) for the hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane (AB) at room temperature.

Method: The developed synthesis method comprised a surfactant-free one-pot hydrothermal procedure that allows simultaneous conversion of graphene oxide (GO) to graphene hydrogel (GH) and reduction of transition metal precursors to metal nanoparticles supported on GH. After the elucidation of structure of as-synthesized GH-supported nanocatalysts with many advanced analytical methods including TEM, STEM-HAADF, EDS element mapping, XRD, XPS and ICP-MS, the catalytic activity of nanocatalysts in the hydrogen production from AB hydrolysis was investigated in detail.

Findings: Thanks to the optimized synthesis procedure, monometallic GH-M (M:Co, Ni, Cu, Ru) nanocatalysts, bimetallic GH-CoCu, GH-CoNi, GH-CuNi and GH-RuM (M: Co, Ni, Cu), and trimetallic GH-CoCuNi nanocatalysts were successfully synthesized. The characterization results of the synthesized bimetallic and trimetallic nanocatalysts confirmed the alloy formation. The high activities achieved in the production of hydrogen from the hydrolysis of AB were attributed to the synergistic effects aroused between the distinct metals in the alloy structure.

Results: In conclusion, bimetallic and trimetallic nanocatalysts obtained with non-noble transition metals showed better catalytic performances than their monometallic counterparts. When Ru is combined with Co, Ni and Cu even at very low molar ratio of Ru, more economical bimetallic catalysts with much higher catalytic performances and stability were developed.

Keywords: Transition metal nanocatalyst, Bimetallic nanoparticles, Alloy nanoparticles, Graphene hydrogel, Heterogeneous catalysis, Ammonia borane, Dehydrogenation, Hydrogen energy.

December 2021, 191 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Nanomalzemeler: Genel Durumu ve Önemi.....	4
Tanım ve sınıflandırma	4
Tarihçe.....	6
Fizikokimyasal özellikler	7
Sentez	9
Geçiş Metali Nanoparçacıklarının Sentezi.....	10
Metal NP'lerin kararlılaştırılması	10
Geçiş metallerinin sentezi için sıvı faz yöntemleri	13
Geçiş Metali NP'lerinin Uygulamaları	20
Kataliz	20
Geçiş metali NP'lerinin diğer uygulamaları	28
Metal NP'ler İçin Destekleyici Bir Malzeme Olarak Grafen Hidrojelleri	29
Grafen hidrojellerin genel özellikleri	29
Grafen hidrojel sentez yöntemleri.....	31
Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen	35
Çevre ve enerji sorunlarının çözümünde hidrojenin önemi	35
Hidrojen ekonomisi.....	37
Ulaşım da yakıt olarak hidrojenin özellikleri.....	38
Hidrojen depolama: zorluklar ve çözümler.....	40
Amonyak Boranın Hidrolizi İçin Katalizör Olarak Grafen Bazlı Malzemeler Üzerinde Desteklenen Geçiş Metalleri NP'leri	44

Amonyak boranın hidrolizi için katalizörler olarak grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen soy olmayan (Co, Ni, Cu) monometalik geçiş metalleri NP'leri.....	44
Amonyak boran hidrolizi için katalizör olarak Rutenyum NP destekli Grafen bazlı malzemeler	49
Amonyak boran hidrolizi için katalizör olarak multimetalik geçiş metalleri NP destekli Grafen bazlı malzemeler	51
RuM (M: Co, Ni, Cu) bimetalik katalizörler.....	56
Amonyak boranın hidrolizi için katalizör olarak grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen geçiş metalleri NP'leri: Özet tablosu	61
MATERYAL VE METOT	64
Kullanılan Kimyasal Maddeler	64
Grafit Oksit Sentezi.....	64
Grafitin ön oksidasyonu	64
Hummers yöntemiyle grafit oksit sentezi	65
Grafen Hidrojel Sentezi.....	65
Grafen Hidrojel Destekli Monometalik Nanokatalizörlerin Sentezi.....	66
Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik Ve Trimetalik Nanokatalizörlerin Sentezi.....	68
Enstrümantal Analiz Yöntemleri.....	69
Grafen Hidrojel Destekli Metal Nanokatalizörler Varlığında AB Hidrolizinden Hidrojen Üretiminin Ölçümü	70
Kinetik Hesaplamalar.....	71
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	72
Grafen Hidrojel Sentezi.....	72
Boş grafen hidrojel karakterizasyonu.....	73
Grafen Hidrojel Destekli Monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) Nanokatalizörleri	76
Grafen hidrojel destekli monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörünün sentezi	76
Grafen hidrojel destekli monometallic GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörlerin karakterizasyonu	78
Monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörlerinin amonyak boran hidrolizindeki katalitik performansı.....	83
GH-Co nanokatalizörünün AB hidrolizinde kinetik çalışmaları.....	85
Grafen hidrojel destekli bimetalik nanokatalizörler (GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi).....	88
GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi bimetalik nanokatalizörlerinin karakterizasyonu ...	88

GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi nanokatalizörlerinin AB'nin hidrolizinde katalitik performansı	96
GH-CoCu nanokatalizörünün AB hidrolizinde kinetik çalışmaları	98
Grafen Hidrojel Destekli Trimetalik GH-Conicu Nanokatalizörleri	102
Trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörünü karakterizasyonu	102
Trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar	105
Grafen Hidrojel Destekli GH-Ru Nanokatalizörleri	108
Monometalik GH-Ru nanokatalizörünü karakterizasyonu	108
Monometalik GH-Ru nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar	111
Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik GH-Ruco Nanokatalizörleri.....	114
Bimetalik GH- RuCo nanokatalizörünü karakterizasyonu	114
Bimetalik GH-RuCo nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar	118
Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik GH-Rucu Nanokatalizörleri.....	122
Bimetalik GH-RuCu nanokatalizörünü karakterizasyonu	122
Bimetalik GH-RuCu nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar	126
Grafen hidrojel destekli bimetalik GH-RuNi NP nanokatalizörleri.....	130
Bimetalik GH-RuNi nanokatalizörünü karakterizasyonu	130
Bimetalik GH-RuNi nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar	134
SONUÇLAR.....	140
KAYNAKLAR.....	143
ÖZGEÇMİŞ.....	169

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

AB	: Amonyak Boran
APTS	: 3-aminopropil trietoksisilan
CNF	: Carbon Nanofibers (Karbon Nanolifler)
CNT	: Carbon Nanotubes (Karbon Nanotüpler)
CTAB	: Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (Setiltrimetilamonyum bromür)
CTF	: Covalent Triazine frameworks (kovalent triazin çerçeveleri)
DMF	: Dimetil Formamid
DoE	: Department of Energy (Enerji Dairesi)
EDS	: Energy-dispersive X-ray spectroscopy (enerji dağılımı X ışınlarını spektroskopisi)
EG	: Etilen Glikol
FA	: Folik Asit
G	: Grafen
GA	: Grafen Aerojel
GH	: Grafen Hidrojel
GO	: Grafen Oksit
HAADF	: High-Angle Annular Dark-Field imaging (Yüksek Açılı Halka Şeklindeki Karanlık Alan Görüntüleme)
HRTEM	: High-Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirgenli Elektron Mikroskopi)
HÜH	: Hidrojen Üretim Hızı
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standardizasyon Örgütü)
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği)
MeAB	: Metil Amonyak Boran
MWCNT	: Multi-Walled Carbon Nanotubes (Multi-duvarlı Karbon Nanotüpler)
NGH	: Azot katkılı Grafen Hidrojel
NP	: Nanoparçacık

OAm	: Oleylamin
PAMAM	: Poli Amidoamin
PEI	: Poli Etilenimin
PPI	: Poli Propilenimin
PSS	: Polisodyum-p-stirensülfonat
PVE	: Poly Vinil Eter
PVP	: Poli N-vinil-2-pirolidon
rGO	: Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
SB	: Sodyum Borohidrür
SCW	: Supercritical Water (Süperkritik Su)
STEM	: Scanning Transmission Electron Microscopy (Taramalı Transmisyon Elektron Mikroskobu)
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Transmisyon Elektron Mikroskobu)
TOF	: Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
TOP	: Trioktilfosfin
USFDA	: United States Food and Drug Administration (Amerika Birleşik Devletleri Gıda ve İlaç İdaresi)
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışını Fotoelektron Spektrometresi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işınları Difraksiyonu)
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik

Simgeler

E_a	: Aktivasyon Enerjisi
K_{göz}	: Gözlenen Hız Sabiti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Işık aydınlatma yönüne göre a) yeşil ve b) kırmızı olmak üzere farklı renkler gösteren <i>Lycurgus Bardağı</i>	6
Şekil 2. Altın NP'lerin parçacık boyutu ile erime noktası arasındaki ilişki.....	8
Şekil 3. Nanomalzemelerin hazırlanması için yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemleri gösteren şema.....	9
Şekil 4. Çözeltideki NP'lerin elektrostatik kararlılaştırma: a) Pozitif veya negatif yüklü NP'ler, b) çözeltiden karşı iyonlar tarafından elektrostatik çift tabaka oluşumu ve (c) çift tabaka örtüşmesinden kaynaklanan elektrostatik itme	11
Şekil 5. Nanopartiküllerin sterik kararlılaştırmasının şematik gösterimi.....	11
Şekil 6. Nanopartiküllerin elektrosterik kararlılaştırmasının şematik gösterimi.....	12
Şekil 7. Kimyasal indirgeme ile nanoparçacıkların çekirdeklenmesinin ve büyümesinin basitleştirilmiş gösterimi	14
Şekil 8. Öncü konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine göre çekirdeklenme ve büyümeyi gösteren LaMer grafiği.....	16
Şekil 9. Organik çözücülerin toksisitelerine göre sınıflandırılması.	18
Şekil 10. Etilen glikol ve ürünlerinin oksidasyon süreci.....	19
Şekil 11. 1g/1 L Au atomu içeren kolloidal bir çözelti için toplam parçacık yüzey alanı, toplam atom sayısı, yüzey atomları ve yüzey-hacim oranı (tablo), farklı boyutlardaki Au nanoparçacıkları için toplam yüzey alanı (grafik)	22
Şekil 12. a) Katalizde metal nanoparçacık için destek olarak kullanıldığında grafenin (G) dört ana özelliğinin resimli özeti, b) Güçlü bir metal-destek etkileşimine yol açan grafen π orbitallerinin metal nanoparçacık ile etkileşimi	30
Şekil 13. Grafit tozunun oksidasyonundan sonra karbon yüzeyinin işlevselleştirilmesi ve güçlü karıştırma veya sonikasyondan sonra ince grafen oksit katmanlarının oluşumu.....	31
Şekil 14. a) Grafen hidrojelleri, indirgeme süresinin artmasıyla yoğunluğu artırır, b) GO konsantrasyonunun etkisi ve c) mekanik olarak kararlı bir grafen hidrojel oluşumu üzerindeki indirgeme süresi.	33
Şekil 15. Asidik ve bazık ortamlarda oluşan grafen hidrojellerin kendi kendine montajı.	34
Şekil 16. Hidrojen yakıt hücresi çalışma prensibi.....	37
Şekil 17. Hidrojen yakıt hücreli Toyota Mirai'nin basitleştirilmiş çalışma prensibi.....	40
Şekil 18. Hidrojen depolama sistemleri kategorileri	41

Şekil 19. Hidrojen depolama sistemi için ABD Enerji Bakanlığı (DoE) hedefleri ile seçilen malzemelerin gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu.....	43
Şekil 20. (a) Co NP'lerin, (b) Co@GO, (c) Co@3B GO'nun hidrotermal indirgeme ve ardından kimyasal bir SB eş zamanlı indirgeme ile sentezlenmiş TEM görüntüsü.....	46
Şekil 21. İndirgeyici madde olarak hidrazin ve yüzey aktif madde olarak PSS kullanılarak GO ve Ni öncüsünün eşzamanlı hidrotermal indirgenmesiyle sentezlenen GO (a,c) ve GH–Ni (b, d)'nin TEM ve SEM görüntüleri.	48
Şekil 22. rGO-Cu nanokatalizörünün TEM görüntüleri.....	48
Şekil 23. İndirgeyici ajan olarak askorbik asit ve solvent ve kararlılaştırıcı ajan olarak EG kullanılarak solvotermal yöntemle sentezlenen rGO destekli Ru NP'lerin TEM (a) ve HRTEM (b) görüntüleri.	50
Şekil 24. (a) H ₂ 'de 300 °C'de ısıtıldıktan sonra NiCo-GO ve (b) NiCo-GO'nun büyütülmüş TEM görüntüleri.	52
Şekil 25. GO ve metal öncülerinin (Co ve Cu klorürler) AB tarafından eş zamanlı indirgenmesi ve yüzey aktif madde olarak PVP kullanılmasıyla sentezlenen rGO–CuCo'nun farklı büyütme oranlarına sahip TEM görüntüleri.	53
Şekil 26. GO (a) ve rGO-Cu _{0.6} Ni _{0.4} (b-d)'nin TEM görüntüleri	55
Şekil 27. MeAB indirgeyici ajan kullanılarak GO ve metal öncüllerinin (Co, Cu ve Ni klorürler) tek adımlı eş zamanlı indirgenmesiyle sentezlenen Cu _{0.1} @Co _{0.45} Ni _{0.45} /grafen NP'lerin TEM görüntüleri.	56
Şekil 28. Piroliz ile sentezlenen CoRu _{0.25} @N-C'nin TEM görüntüleri (a,b), HRTEM (c) ve HAADF-STEM ve karşılık gelen EDS temel haritalama görüntüleri (d-i).	57
Şekil 29. Ni ₄ Ru ₁ /APTS-rGO'nun TEM görüntüleri (a,b), karşılık gelen boyut dağılımı (c), HRTEM görüntüsü (d), HAADF-STEM görüntüsü (e) ve EDS haritalaması (f)..	59
Şekil 30. Ru _{0.5} Ni _{0.5} /pg-C ₃ N ₄ katalizörlerinin SEM görüntüsü (a), TEM görüntüleri (b, c), HRTEM görüntüsü (d) ve adsorpsiyon-eş zamanlı indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Ru _{0.5} Ni _{0.5} alaşım NP'lerinin karşılık gelen parçacık boyutu dağılım diyagramı (c'nin içi)	60
Şekil 31. Farklı büyütme oranlarına sahip rGO-Ru ₁ Cu _{7.5} 'in TEM görüntüleri.	61
Şekil 32. Eş zamanlı GO kendi kendine montajı ve metal katyonlarının M ⁿ⁺ (M: Co, Ni, Cu, Ru) tek kapta hidrotermal-poliyol işlemi kullanılarak indirgenmesiyle elde edilen grafen hidrojel destekli monometalik katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi.....	67

Şekil 33. GH destekli monometalik, bimetalik ve trimetalik NP'lerin sentezinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 34. Sentezlenmiş grafen hidrojel bazlı monometalik, bimetalik ve trimetalik nanokompozitler tarafından hidrotermal-poliyol işlemiyle katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin şematik gösterimi.....	70
Şekil 35. Sentezlenen nanokatalizörlerin AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimindeki katalitik aktiviteleri için test edildiği sistemin şematik gösterimi.....	71
Şekil 36. Sentezlenen GH'nin farklı görünüşleri; asidik ortamda ince sert silindir (a), bazik ortamda kalın, kolay kırılabilir silindir (b, c).....	73
Şekil 37. Grafen hidrojeline ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış TEM görüntüleri.....	74
Şekil 38. Sentezlenmiş boş grafen hidrojelin XRD deseni	75
Şekil 39. Sentezlenmiş boş grafen hidrojeline ait (a) genel, (b) C 1s ve (c) O 1s XPS spektrumları	76
Şekil 40. Hidrotermal indirgemediye önce ve sonra pH gelişiminin şematik temsili ve sentezlenmiş GH-M (M: Co, Ni, Cu) katalizöründeki metal yüklemesi üzerindeki etkisi.	78
Şekil 41. Sentezlenen GH-Co (a,b), GH-Ni (c,d) ve GH-Cu (e,f)'nin TEM görüntüleri	79
Şekil 42. GH-Co (a), GH-Ni (b) ve GH-Cu (c) monometalik nanokatalizörlerin XRD desenleri.	80
Şekil 43. Sentezlenmiş GH-Co katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Co (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.	81
Şekil 44. Sentezlenmiş GH-Cu katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Cu (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.	82
Şekil 45. Sentezlenmiş GH-Ni katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Ni (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.	83
Şekil 46. Farklı pH değerlerinde sentezlenen GH-Co (a), GH-Ni (b) and GH-Cu (c) ve optimal pH'ta (pH=10) sentezlenen GH-Co, GH-Ni and GH-Cu (d) varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi	84
Şekil 47. GH-Co nanokatalizöründe farklı Co başlangıç yüklemelerinin varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi	85
Şekil 48. a) GH-Co nanokatalizöründe optimal Co başlangıç yüklemesi kullanılarak sentezlenen farklı miktarlarda katalizör varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Co konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafikleri, her ikisi de logaritmik ölçekte.	86

Şekil 49. a) Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafikleri	87
Şekil 50. a) AB'nin farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenen}} - \text{karşılıklı mutlak sıcaklık } 1/T$), c) nanokatalizör GH-Co tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri.	88
Şekil 51. Sentezlenen bimetalik katalizörler GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ (a,b), GH-Co ₅₀ Ni ₅₀ (d,e) ve GH-Cu ₅₀ Ni ₅₀ 'nin (f) TEM görüntüleri. GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ 'nin partikül boyutu dağılımı (c)	89
Şekil 52. GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ (a,b,c) ve GH-Co ₅₀ Ni ₅₀ (d,e,f) bimetalik katalizörlerinin Ar/H ₂ altında 1 saat boyunca 400°C 'de tavlama işleminden sonra TEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılımı	90
Şekil 53. a) SEM, (b-d) SEM-EDS element haritalama görüntüleri, (e) GH-Co ₃₃ Cu ₆₇ nanokatalizörlerinin SEM-EDS spektrumu	91
Şekil 54. Sentezlenen GH-Co ₅₀ Ni ₅₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c ve d).....	92
Şekil 55. GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ (a), GH-Co ₅₀ Ni ₅₀ (b), GH-Cu ₆₀ Ni ₄₀ bimetal katalizörlerinin ve monometalik karşılıklarının XRD desenleri	93
Şekil 56. Sentezlenmiş GH-CoCu katalizörün genel (a) Co 2p'nin (b) ve Cu 2p'nin (c) ve çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları	94
Şekil 57. Sentezlenmiş GH-CoNi katalizörün genel (a) Co 2p'nin (b) ve Ni 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları	95
Şekil 58. Sentezlenmiş GH-CuNi katalizörün genel (a) Ni 2p'nin (b) ve Cu 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları	96
Şekil 59. AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de sentezlenmiş grafen hidrojel destekli bimetalik GH-CoCu, GH-CoNi, GH-CuNi (d) ve monometalik karşılıklarıyla birlikte (a, b, c) varlığında hidrolizinden hidrojen üretimi	97
Şekil 60. AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de (T) GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ ve (T) GH-Co ₅₀ Ni ₅₀ olarak etiketlenmiş tavllanmış bimetalik nanokatalizörlerin varlığıyla hidrolizinden hidrojen üretimi.	98
Şekil 61. Farklı Co-Cu bileşimlerinin varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi.....	99
Şekil 62. a) Farklı miktarlarda GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte olmak üzere, hidrojen üretim hızına karşı Co konsantrasyonunun grafiği.....	99

Şekil 63. a) Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı	100
Şekil 64. a) AB'nin farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği (ln k - karşılıklı mutlak sıcaklık 1/T), c) nanokatalizör GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri	101
Şekil 65. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizi için yeniden kullanımından sonra ardışık çalışmalarda GH-Co ₃₀ Cu ₇₀ tarafından elde edilen ilk HÜH yüzdesi.....	102
Şekil 66. Sentezlenen GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ 'nin tavlama öncesi (a,b) ve tavlama sonrası (c,d e) partikül boyutu dağılımı (f) ile TEM görüntüleri.....	103
Şekil 67. Tavlamadan önce ve sonra GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ nanokatalizörünün XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ olarak etiketlenmiştir.)	104
Şekil 68. Sentezlenmiş GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ nanokatalizörünün genel (a) Ni 2p'nin (b), Co 2p'nin (c) ve Cu 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları.....	105
Şekil 69. (a) trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizöründeki farklı başlangıç molar bileşimlerinin (b) tavllanmış ve SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi.	106
Şekil 70. a) Farklı miktarlarda GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Co konsantrasyonu grafikleri	107
Şekil 71. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına karşı AB konsantrasyonu (b).....	107
Şekil 72. a) AB'nin GH-Co ₃₀ Ni ₂₀ Cu ₅₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği (ln k = f (1/T))	108
Şekil 73. Sentezlenen GH-Ru'nun (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c) TEM görüntüleri	109
Şekil 74. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru'nun XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-Ru olarak etiketlenmiştir)	110
Şekil 75. Tavlanmış GH-Ru nanokatalizörünün genel (a) C1s (b) Ru 3d ve (c) XPS spektrumları	111

Şekil 76. a) sentezlenmiş GH-Ru'da farklı başlangıç Ru içeriği b) tavllanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi.....	112
Şekil 77. a) Farklı miktarlarda GH-Ru varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu	113
Şekil 78. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru varlığında $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) Her ikisi de logaritmik ölçekte AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (b).....	113
Şekil 79. a) GH-Ru kullanılarak farklı sıcaklıklarda AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenen}} - \text{mutlak sıcaklık } (1/T)$).	114
Şekil 80. Sentezlenen GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ nanokatalizörünün TEM görüntüleri (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c).	115
Şekil 81. Sentezlenen GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e).....	116
Şekil 82. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru ve GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ nanokatalizörün XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-RuCo olarak etiketlenmiştir).	117
Şekil 83. Sentezlenen GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ nanokatalizörün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Co 2p (c).....	118
Şekil 84. (a) bimetalik GH-RuCo nanokatalizöründe farklı başlangıç molar bileşimlerinin varlığında $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (b) tavllanmış ve SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru ₂₀ Co ₈₀	119
Şekil 85. a) Farklı miktarlarda GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu	120
Şekil 86. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ varlığında $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) Her ikisi de logaritmik ölçekte AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (b).....	120
Şekil 87. a) AB'nin GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenen}} = f(1/T)$), c) Nanokatalizör GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri	121

Şekil 88. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin hidrolizi için yeniden kullanımdan sonraki ardışık çalışmalarda GH-Ru ₂₀ Co ₈₀ tarafından elde edilen başlangıç HÜH yüzdesi.....	122
Şekil 89. Sentezlenen GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ 'ın (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c) TEM görüntüleri	123
Şekil 90. Sentezlenen GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e).....	124
Şekil 91. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru, GH-Cu ve GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ 'ın XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-RuCu olarak etiketlenmiştir)	125
Şekil 92. Sentezlenen GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ nanokatalizörünün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Cu 2p (c)	126
Şekil 93. (a) Bimetalik GH-RuCu nanokatalizöründe farklı başlangıç molar bileşimlerinin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden ve (b) tavlanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ varlığında hidrojen üretimi	127
Şekil 94. a) Farklı miktarlarda GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu	128
Şekil 95. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına karşı AB konsantrasyonu (b)	128
Şekil 96. a) AB'nin GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözenlen}} = f(1/T)$), c) Nanokatalizör GH-Ru ₁₀ Co ₉₀ kullanılarak elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri	129
Şekil 97. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin hidrolizi için yeniden kullanımdan sonraki ardışık çalışmalarda GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ tarafından elde edilen başlangıç HÜH yüzdesi.....	130
Şekil 98. (a,b) Sentezlenen GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ nanokatalizörünün (c) tavlama sonrası TEM görüntüleri ve (d) partikül boyutu dağılımı.....	131
Şekil 99. Sentezlenen GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e).....	132
Şekil 100. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru ve GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ 'in XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-RuNi olarak etiketlenmiştir)	133

Şekil 101. Tavlanmış GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ nanokatalizörünün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Ni 2p (c).....	134
Şekil 102. AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi (a) bimetalik GH-RuNi nanokatalizöründeki farklı başlangıç molar bileşimleri (b) tavlanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀	135
Şekil 103. a) Farklı miktarlarda GH-Ru ₁₀ Cu ₉₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu	136
Şekil 104. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına bağlı AB konsantrasyonu (b).....	137
Şekil 105. a) AB'nin GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenen}} = f(1/T)$), c) nanokatalizör GH- Ru ₃₀ Ni ₇₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri	138
Şekil 106. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin 25 ± 0,5 °C'de Hidroliz için tekrarlı çalışmalarda GH-Ru ₃₀ Ni ₇₀ tarafından elde edilen başlangıç HÜH yüzdesi.....	139

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. 2016'da En Çok Ticarileştirilmiş Nanomalzemelerden Bazıları İçin Küresel Pazar Geliri	7
Tablo 2. Seçilen Poliyollerin ve Suyun Kaynama Noktaları ve Viskoziteleri.....	18
Tablo 3. Hidrojen ve Diğer Yakıtların Seçilmiş Özelliklerinin Karşılaştırılması	39
Tablo 4. AB'ın Hidrolizi İçin Katalizör Olarak Grafen Bazlı Malzemeler Üzerinde Desteklenen Geçiş Metalleri NP'leri: Özet Tablosu	62
Tablo 5. Monometalik Katalizörlerin Sentezi İçin Kullanılan Metal Öncülerinin Miktarları.....	67
Tablo 6. Bimetalik ve Trimetalik Katalizörlerin Sentezi İçin Kullanılan Metal Öncülerinin Miktarları	68
Tablo 7. Farklı pH Değerlerinde Monometalik Nanokatalizördeki Metal Yükleme Hızı	77
Tablo 8. pH10 ve pH12'de GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu Nanokatalizörlerinin Hidrojen Üretim Hızları (HÜH)	85

GİRİŞ

Malzemelerin herhangi bir boyutunun nano (10^{-9} m) ölçeğe indirilmesiyle elde edilen nanomalzemeler, kuantum-boyut etkisi ile yığın malzemelere kıyasla çok farklı optik, elektronik ve yüzey özellikleri sergilerler. Bu durum, 1965 Nobel Fizik ödülü sahibi Prof. Richard N. Feynman'ın 1959'da yaptığı ünlü konuşmasında işaret ettiği “*Makro boyutun altında malzemeler dünyasında daha keşfedecek çok şey var*” düşüncesiyle paralel olarak çeşitli alanlarda çok farklı özellikte yeni malzemelerin ortaya çıkmasını sağlar. Buna örnek olarak son 20 yılda heterojen kataliz alanında yığın malzemelerden nanomalzemelere geçişteki büyük değişim verilebilir. Kataliz alanında nanomalzemelere artan ilgi, nanokatalizörlerin homojen katalizörler (moleküler katalizörler) ve geleneksel heterojen (yığın metal/metal oksit) arasında sunduğu ara özelliklerden kaynaklanmaktadır. Bu ölçekte, katalizörler çok geniş bir spesifik yüzey alanı ve dolayısıyla substratların dönüşümü için potansiyel olarak yüksek sayıda katalitikçe aktif bölgeye sahiptirler. Metal katalizörler, sentetik kimya (temel kimya, petrokimya, özel kimya ve ince kimya), enerji üretimi (hidrojenin üretimi ve dönüştürülmesi, biyokütlenin dönüştürülmesi) ve çevre koruma (hava ve su arıtma) gibi birçok alanda yüksek miktarlarda kullanıldıkları için, bu alanda gerçekleştirilecek iyileştirmeler çok sayıda başka alana da fayda sağlayacaktır. Geleneksel metal katalizörler, genellikle periyodik tablonun 8 ila 11 grupları arasında yer alan yığın yapıda geçiş metalleridir (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) (Beaumier et al., 2019). Nanoboyutta katalitik performanslarının geliştirilmesine ek olarak, geçiş metali nanoparçacıkları hem su, iyonik sıvılar veya süperkritik CO₂ gibi geleneksel olmayan ortamlarda hem de organik çözücülerde çözünür (Trung et al., 2017). Bu nedenle geçiş metal nanoparçacıkları, hazırlanmaları, karakterizasyonları, etki mekanizmaları ve uygulamalarına odaklanan birçok çalışmaya konu olmuştur. Ancak, geçiş metal nanoparçacıkları çözelti içerisinde kinetik olarak kararlı değildir ve yığın metal oluşumuna doğru agregasyon eğilimi gösterirler. Geçiş metal nanoparçacıkların çözelti içerisinde kararlılıklarını artırmak için, kararlılaştırıcı (stabilizer) ajanların kullanılması esastır. Metal yüzeyinde bulunan bu kararlılaştırıcıların seçimi, bir yandan boyut, şekil, yüzey bileşimini kontrol etmeyi diğer yandan da katalitik reaksiyonlarda bu nanoparçacıkların kimyasal seçiciliğini ve çözelti içerisinde dispersiyonunu modüle etmeyi mümkün kılar. Metal nanopartiküllerin sentezinde kararlılaştırıcı ajanlara ek olarak geniş yüzey alanına sahip destek malzemelerinin kullanılması, sinerjik bir nanopartikül-destek etkileşimi sayesinde daha fazla

kararlılık ve katalitik etkinlik sağlaması ve çözelti sınırlamasını ortadan kaldırması nedeniyle katalitik performansların ve kararlılıklarının iyileştirilmesine olanak sağlar.

Bugüne kadar çok sayıda karbon temelli malzemeler metal/metal oksit nanopartiküllerinin sentezinde kararlılaştırıcı olarak kullanılmışlardır. Karbon temelli geniş yüzey alanına sahip malzemeler üzerinde desteklenen metal nanoparçacıklar, başta enerji teknolojileri olmak üzere kimyasal sentezden çevre temizliğine kadar geniş bir yelpazede katalizör ve elektrokatalizörün geliştirilmesini sağlamışlardır. Metal nanopartiküllerin boyutu, şekli, kararlılığı, yüzey başına düşen katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri, destek malzemesinin türüne göre büyük değişiklik gösterebilir (Campbell, 2013). Örneğin son yıllardaki çalışmalar, katalizör desteği olarak grafen veya modifiye grafenin kullanılmasının, grafenin benzersiz yapısı nedeniyle katalitik aktivite, seçicilik, yeniden kullanılabilirlik ve toleransta önemli gelişmelere yol açtığını ortaya koymuştur (Wei et al., 2016). Diğer taraftan üç boyutlu grafen bazlı malzemeler, sadece grafenin mükemmel özelliklerini korumakla kalmayıp, aynı zamanda grafenin pratik uygulama potansiyelini de yükselttikleri için artan bir ilgi görmektedir (He et al., 2018). Bu bağlamda grafen hidrojeller ve aerogeller (köpükler veya süngerler), geçiş metal nanopartiküllerinin kararlılaştırılmasında ve katalitik performanslarının artırılmasında umut veren üç boyutlu grafen bazlı malzemelerdir (Chabot et al., 2014).

Mevcut küresel kaygılardan biri, sürekli artan enerji talebinin, çevre sorunlarının kaynağı olarak gösterilmesinin yanı sıra, gelecekte birgün tükenmesi muhtemel mevcut fosil yakıt kaynakları ile nasıl yönetileceği üzerine odaklanmaktadır. Bu nedenle coğrafi konumdan bağımsız olarak tüm dünyada kullanılabilecek alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ilgi çekici bir araştırma konusu olmuştur. Bu bağlamda temiz ve verimli bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, fosil yakıtlara alternatif enerji en iyi adaylardan biridir (Moller et al., 2017). Hidrojene dayalı bir enerji sisteminin kurulması önündeki en büyük zorluk, bilinen en hafif gaz olan hidrojenin depolaması için uygun malzemelerin eksikliğidir (Rivard et al., 2019). Bu sorunun çözümü için hidrojenin kimyasal bileşiklerde kimyasal bağ ile tutulması ve gerektiğinde salıverilmesi temeline dayanan kimyasal hidrojen depolama bugüne kadar geliştirilen yöntemler arasında en etkinlerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bugüne kadar geliştirilen kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında amonyak boran (AB), kütlece ve hacimce yüksek hidrojen yoğunluğu, oda koşullarında kararlı olması, suda çözünmesi ve toksik olmaması gibi birçok avantajlı özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır (Hamilton et al., 2009; Li, 2016). Bu bağlamda, uygun bir destek malzemesine tutturulmuş geçiş metal nanoparçacıklarını içeren nanokatalizörler, amonyak boranın dehidrojenasyonunda da kilit bir rol oynamaktadır.

Bu tez çalışmasında, herkes tarafından kolay uygulanabilir, verimli ve ekonomik bir optimize sentez yöntemi geliştirilerek, grafen hidrojele (GH) destekli monometalik ve bimetalik geçiş metal nanopartiküllerinin tek basamakta sentezlenmesi ve elde edilen GH-M nanokatalizörlerinin katalitik etkinliklerinin kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden hidrojen üretiminde araştırılması amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda üretilmek istenen GH-M nanokatalizörlerinin sentezlenmesi için hidrotermal sentez yöntemi tercih edildi. Geliştirilen reçete, eş zamanlı olarak grafen oksitten GH'lerin oluşmasına ve oluşan GH'ler üzerine tutunan yüksek kaliteli monometalik veya bimetalik nanoparçacıkların sentezine izin vermektedir. Sentez prosedürü basit, ekonomik ve çevre dostudur. Metal nanopartiküllerin ek bir yüzey aktif madde kullanmadan doğrudan GH'ler üzerine tuturulmuş halde sentezini sağlamak için, etilen glikol hem çözücü, hem indirgeyici madde hem de kararlılaştırıcı olarak kullanıldı. Geliştirilen reçete ile ilk olarak GH'lere tutturulmuş monometalik Co, Ni ve Cu nanoparçacıkları, daha sonra bu metallerin bimetalik (CoCu, CoNi, CuNi) nanoparçacıkları ve son olarak trimetalik (CoCuNi) bileşimlerini içeren nanoparçacıkların sentezi gerçekleştirildi. İkinci olarak, aynı reçete ile GH'lere tutturulmuş monometalik Ru ve bimetalik RuCo, RuNi ve RuCu nanoparçacıkları sentezlenerek bir soy metalin Co, Ni ve Cu gibi birinci sıra geçiş metallerinin AB'nin dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliklerin artırılmasına katkısı araştırıldı.

Bu bağlamda tezin ilk bölümünde nanomalzemeler, özellikleri ve farklı sentez yöntemleri hakkında detaylı bilgi verilecektir. Daha sonra destek malzemesi olarak GH'lerin özellikleri ve sentezi hakkında bilgi sunulacaktır. Son olarak GH'ler üzerine tutturulan metal nanopartiküllerin ve elde edilen nanokatalizörlerin çeşitli alanlarda katalitik uygulamalarının literatürdeki durumu ortaya konulacaktır. Bu konuda çok fazla çalışma olmadığından, bu tez çalışmasının sadece enerji depolama için değil aynı zamanda çeşitli alanlarda büyük bir uygulama potansiyeline sahip yeni nesil üç boyutlu nanokatalizörlerin önünü açabileceğini düşünmekteyiz.

KURAMSAL TEMELLER

Nanomalzemeler: Genel Durumu ve Önemi

Nano ölçekli malzemelere olan ilgi özellikle son otuz yılda neredeyse tüm disiplinlerde artan bir hızla devam etmektedir. Nanomalzemeler, klasik yığın metallere kıyasla gösterdikleri farklı erime noktası, ıslanabilirlik, elektriksel ve termal iletkenlik, katalitik aktivite ve ışık absorpsiyonu gibi ayarlanabilir fizikokimyasal özellikleri sayesinde aktif bir araştırma alanının merkezi haline gelmiştir. (Jeevanandam et al., 2018). Maddenin nanometrik boyutlara geçişi, aynı malzemelerin mikro veya makroskopik ölçekteki özelliklerinden oldukça farklı, genellikle beklenmedik eşsiz özellikler ortaya çıkarmaktadır. Nanomalzemelerin özellikleri, boyutlarıyla ilgili iki ana karakteristiktan kaynaklanmaktadır. İlk karakteristik, artan yüzey/hacim oranıdır. Aslında, nanoparçacıkların özellikleri hacimde ne olduğundan daha çok yüzeyde ne olduğuna bağlı olacaktır. İkinci özellik, bir malzemenin boyutlarından en az biri nanometrik hale geldiğinde ortaya çıkan ve esas olarak parçacıkların bir, iki veya üç uzaysal boyuta hapsedilmesinden (kuantum hapsi) kaynaklanan niceleme etkileriyle (enerji niceliği, açısal momentum niceliği vb.) ilgilidir. Sonuç olarak, kuantumlanmış fonksiyonlar olan atomların elektronik yapısı ve titreşim modları, malzemenin boyutuna göre değiştirilebilir (Neikov & Yefimov, 2019).

Tanım ve sınıflandırma

Genel olarak nanomalzemeler, en az bir boyutunda 1-100 nm ölçeğine sahip malzemeler olarak tanımlanır. Bazı Avrupa ve Amerikan kuruluşları kendi nanomalzeme tanımlarını önermiş olduklarından nanomalzemeler için uluslararası kabul görmüş tek bir tanım mevcut değildir. Örneğin, ABD Gıda ve İlaç Dairesi (USFDA), nanomalzemeleri “en az bir boyutu yaklaşık 1 ila 100 nm aralığında olan ve boyuta bağlı olgular sergileyen materyaller” olarak tanımlamıştır. (Anonymous, 2011). Benzer bir tanım Uluslararası Standardizasyon Örgütü (ISO) tarafından nanomalzemelerin “herhangi bir dış boyutu nano ölçekte olan veya dahili nano ölçekli yüzey yapısına sahip materyaller” olduğu düşünülerek önerilmiştir. (ISO/TS, 2010). Diğer yandan, bu alandaki bu boşluğu doldurmak için, IUPAC fiziksel kimya bölümü (Bölüm I) böyle bir genel tanım önermek için çalışmaktadır ve bu tezin danışmanı Doç. Dr. Önder Metin’de Türkiye’nin ulusal temsilcisi olarak yer aldığı IUPAC’ta bu çalışma grubunda yer alarak projeye katkı sağlamaktadır.

Nanomalzemeler, malzemelerine, boyutlarına veya kökenlerine göre sınıflandırılabilir. Malzemeye dayalı sınıflandırma dört ana kategori içerir:

- (i) *Karbon bazlı nanomalzemeler*: Bu nanomalzemeler yapılarında karbon içerir ve içi boş tüpler, elipsoidler veya küreler gibi çeşitli morfolojiler sunar. Bu kategori fullerenler (C60), karbon nanotüpler (CNT'ler), karbon nanofiberler, karbon siyahı, grafen (G) ve karbon soğanlarını içerir.
- (ii) *İnorganik bazlı nanomalzemeler*: Bu kategori, metal ve metal oksit nanoparçacıklarını (NP'ler), ve silikon ve seramik gibi yarı iletkenleri içerir.
- (iii) *Organik bazlı nanomalzemeler*: Organik nanomateryaller; dendrimerler, miseller, lipozomlar ve polimer NP'ler gibi istenen yapılara dönüştürmede moleküllerin kendi kendine montajı için genellikle kovalent olmayan (zayıf) etkileşimler kullanılarak organik maddeden sentezlenirler (Saleh, 2020).
- (iv) *Kompozit bazlı nanomalzemeler*: Nanokompozitler, fazlardan birinin boyutları 100 nm'den küçük olan birkaç fazdan oluşan heterojen katı malzeme karışımlarıdır. (Lozhkomoev et al., 2019). Nanokompozitler, NP'lerin diğer NP'lerle veya daha büyük veya yığın tip malzemelerle (örneğin hibrit nanofiberler) veya metal-organik çerçeveler gibi daha karmaşık yapılarla birleştirilmiş halleridir. Kompozitler, herhangi bir metal, seramik veya polimer dökme malzeme formu ile karbon bazlı, metal bazlı veya organik bazlı nanomateriallerin herhangi bir kombinasyonu olabilir (Oh et al., 2018).

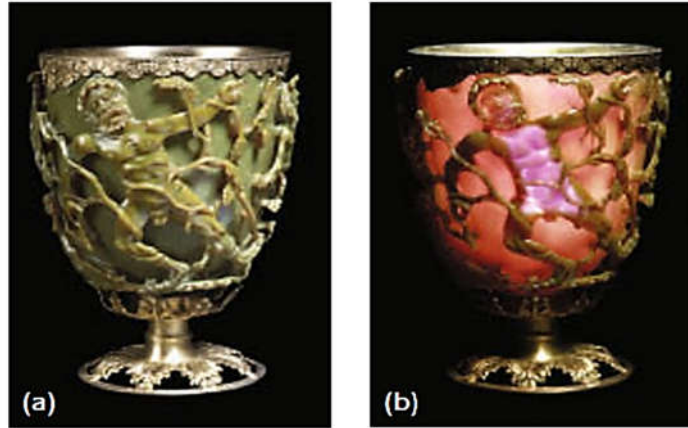
Nanomalzemelerin boyutlarına göre 0 boyutlu (0B), 1 boyutlu (1B), 2 boyutlu (2B) ve 3 boyutlu (3B) olarak sınıflandırılması ilk olarak 2007 yılında yapılmıştır. Bu sınıflandırma esas olarak nanomalzeme içindeki ebatlar boyunca harekete dayanmaktadır. (Pokropivny & Skorokhod, 2007). 0B nanomalzemelerde tüm boyutlar, NP'ler ve kuantum noktaları gibi elektronların boyutsuz bir uzayda tutulduğu nano ölçektektir. 1B nanomalzemelerin, nano ölçeğin dışında bir boyutu vardır ve x eksenini boyunca hareket edebilen elektronlara sahiptir. Nanotüpleri, nanoçubukları ve nanotelleri içerirler. 2B nanomalzemelerin nano ölçeğin dışında iki boyutu ve x ve y eksenini boyunca elektron hareketi vardır. Bunlar grafen, grafitik karbon nitrür, metal kalkojenler, siyah fosfor, nanofilmler, nano tabakalar ve nano kaplamaları içerir. 3B nanomalzemeler, herhangi bir boyutta nano ölçekte sınırlı olmayan malzemelerdir. x, y ve z eksenini boyunca hareket edebilen elektronları vardır. Bu kategori, dökme tozlar, nanoparçacıkların dispersiyonları, nanotel veya nanotüp demetleri veya nano tabakalar, hidrojel ve aerogel içerebilir.

Nanomalzemeler, üretilme biçimlerine ve kökenlerine göre doğal veya sentetik olarak da sınıflandırılabilir. Doğal nanomalzemeler, bir insan faaliyetiyle doğrudan veya dolaylı bağlantısı olmayan, doğadaki jeokimyasal veya mekanik süreçlerin sonucudur. Doğal olarak oluşan nanomalzemeler Dünya'nın, hidrosfer, atmosfer, litosfer ve mikroorganizmaları ve

insanlar gibi daha yüksek organizmaları kapsayan biyosfer gibi çeşitli katmanlarında bulunur. (Hochella et al., 2019).

Tarihçe

Nanomalzemelerin kullanımı çok eski zamanlara dayanmaktadır. 4000 yıldan daha uzun bir süre önce, doğal asbest nanofiberleri dahil ederek seramik matrislerin güçlendirilmesi (Heiligtag & Niederberger, 2013) ve eski Mısırlılar tarafından çeşitli boyalar hazırlamak için metalik NP'lerin sentezi ile başlamıştır (Walter et al., 2006). Metalik NP'leri sentezlemek için kimyasal yöntemlerin kullanılması, Mısırlıların ve Mezopotamyalıların metal kullanarak cam yapmaya başladıkları MÖ 14. ve 13. yüzyıla kadar uzanır. (Schaming & Remita, 2015). Antik metalik NP'lerin kullanımının en ünlü örneği, 4. yüzyıldan kalma Roma cam bardakları olan Lycurgus şarap kadehleridir (Şekil 1). Bu şarap kadehleri ışık yönüne göre (içten veya dıştan aydınlatma) kırmızı ve yeşil renkte görünürler. Yapılan incelemeler sonucunda gözlenen bu renk farklılığının şarap kadehinin iç kısmında kullanılan sırların içerisinde oluşmuş Au, Ag ve AgAu nanoparçacıkları olduğu belirlenmiştir (Freestone et al., 2007).



Şekil 1. Işık aydınlatma yönüne göre a) yeşil ve b) kırmızı olmak üzere farklı renkler gösteren Lycurgus Bardağı (Freestone et al., 2007).

Modern nanoteknolojinin doğuşu, 1857'de, Au kolloidlerin özellikleri ile bunun kütle yığını arasındaki farklılık hakkında en eski bilimsel raporu yapan Michael Faraday tarafından bir kolloidal Au NP'nin senteziyle başlamıştır. (Thompson, 2007). 1940'larda kauçuk endüstrisi, karbon siyahı yerine SiO₂ NP'lerin üretimi sayesinde büyük bir gelişmeye tanık olmuştur. (Rittner & Abraham, 1998). 1990'ların sonuna kadar, nanomalzemelerin ticari kullanımı genellikle bir nanokompozit elde etmek için bir inert (polimer veya çimento) matris içine gömülmüş nanomalzemelerden oluşan yığınla sınırlıydı. 2000'li yılların başında, çeşitli uygulama alanları için NP tabanlı teknolojilerin ticarileşmesi dikkat çekmiştir. Çamaşır makinelerinde, klimalarda, buzdolaplarında, hava temizleyicilerinde ve elektrikli süpürgelerinde kullanılan antibakteriyel iyonik Ag NP'ler (Melaiye & Youngs, 2005), boya ile

güneş pillerinde kullanılan TiO_2 NP'leri -sensitizasyon yeteneği (Oregan & Gratzel, 1991) ve araba boyama için manyetik NP bazlı kaplamalar gibi daha çok sayıda örnek verilebilir (Odenbach, 2003). Ag NP'ler, 2016 yılında küresel nanomateryal tüketici ürünlerinin %50'sinden fazlasını oluşturan en ticarileştirilmiş nanopartiküller olarak kabul edilmektedir (**Tablo 1**) (Inshakova & Inshakov, 2017).

Tablo 1. 2016'da En Çok Ticarileştirilmiş Nanomalzemelerden Bazıları İçin Küresel Pazar Geliri

Nanomaterials	Küresel pazar geliri (Milyar ABD Doları)
Ag NPs	1,1
Nanokiller	0,7
Nanokompozitler	1,6
kuantum noktaları	0,61
Nanolifler	0,39
Gelişmiş ve nano ölçekli seramik tozları	14,6

Fizikokimyasal özellikler

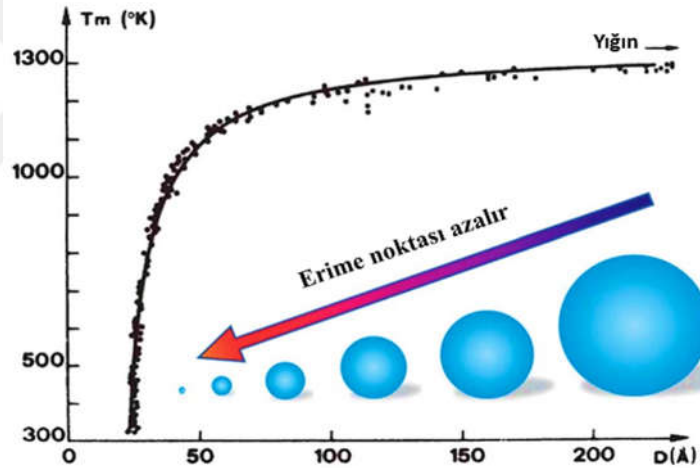
Bilimsel topluluk, moleküler durum ve kütle durum arasındaki sınırdaki fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle nanometrik malzemelerle çok ilgilenmeye başlamıştır. Parçacık boyutu küçüldüğünde, özgül yüzey alanı ve yüzey/hacim oranı artar. Sonuç olarak, yüzeydeki bir atom daha az sayıda yakın komşuya sahiptir ve bu nedenle elektronik yapı ve bağ yapısı değişir.

Dökme bir malzemeden bir nanokristale geçerken, yapı etkilenir, böylece kafes parametrelerinde değişikliklere yol açar ve sonuç olarak parçacıklar üzerindeki artık gerilme ile ilişkili yeni fazların olması olasılığı ortaya çıkar (Ziemann & Schimmel, 2012).

Dökme malzemelerde iletim elektronları delokalizedir ve 'serbestçe' hareket eder. Nano ölçekte kuantum etkisi önemli hale gelir: sürekli bantlar, nanomalzemelerde iletkenliğin değişmesine yol açabilecek ayırık enerji durumları ile değiştirilir. (Gatoo et al., 2014). Elektronların bu kuantum hapsi nedeniyle, nanomalzemeler, dökme malzemeye kıyasla ışığa karşı farklı tepki verir. Schmid, kütle metal özelliklerine sahip bir metalik parçacık, birkaç düzine hatta birkaç yüz atom boyutuna indirildiğinde, değerlik ve iletkenlik bantlarındaki durumların elektron yoğunluğunun azaldığını göstermiştir. Sonuç olarak, elektronik özellikler büyük ölçüde değişir ve özellikle yarı iletken nanomalzemeler için malzemenin boyutu azaldıkça bantlar arasındaki ayırım artar. (El-Sayed, 2001). Değerlik ve iletkenlik bantları

(boşluk) arasındaki enerji farkının artması, bu iki bant arasında elektron geçişi meydana geldiğinde meydana gelen emisyon ve adsorpsiyon gibi optik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gerçekten de, uyarılan bir yarı iletken, bant boşluğuna eşit enerjide floresan yayan fotonları ile uyarılabilir. Bu enerji, dikkate alınan yarı iletken malzemenin kendisine has özelliklerine bağlı olarak değişiklik gösterir. Nanometrik ölçekte, boyut parametresine göre hareket ederek yayılan ışığın rengini seçmeyi mümkün kılan boyuta da bağlıdır.(Neikov & Yefimov, 2019) Örneğin, kolloidal CdSe-CdS çekirdek-kabuk nanoparçacıklarının boyutunu 2 ila 6 nm arasında ayarlayarak, emisyon dalga boyu görünür spektrum boyunca kaydırılırken, daha küçük parçacıklar mavi ışık yayar ve daha büyük parçacıklar kırmızı ışık yayar. (Asha & Narain, 2020).

Nanomalzemelerin termal özellikleri, geniş bir yüzey alanına sahip oldukları ve dolayısıyla ısı transferleri doğrudan malzemenin yüzeyinde meydana geldiği için, hacimli muadillerine kıyasla geliştirilmiştir. Artan yüzey-hacim oranı nedeniyle nano ölçekte yüzey enerjisi arttıkça erime noktası düşer (Şekil 2).



Şekil 2. Altın NP'lerin parçacık boyutu ile erime noktası arasındaki ilişki (Yang et al., 2013)

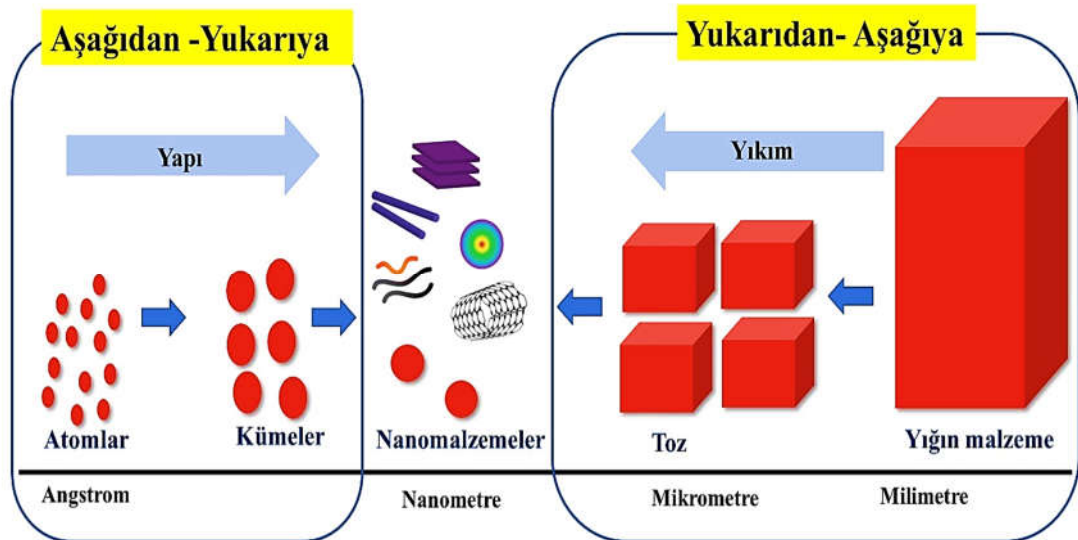
Yüksek yüzey alanı/hacim oranı atomların (farklı yerel çevrelere sahip yüzey atomları) komşu atomlarla farklı manyetik bağlantılara sahip olmasına neden olur ve bu da nano ölçekte manyetik özellikleri etkiler. NP'lerin parçacık boyutu azaldıkça manyetik özellikler genellikle iyileşirken en iyi performans 35 nm'den daha küçük bir parçacık boyutunda görülür (Lamouri et al., 2020). Nanomalzemeler geniş bir yüzey alanına sahiptir ve modifiye edilmeleri yığın malzemelere kıyasla daha kolaydır. Bu da sertlik, yapışma, gerilme ve gerinim gibi mekanik özelliklerde ve elastik modülde artışa neden olur (Sharma & Parashar, 2020).

Nano ölçekteki yüksek yüzey alanı-hacim oranları potansiyel olarak kimyasal reaktivitede radikal değişikliklere yol açabilecek farklı kristalografik yapılar sağlar. Küçük atomik kümeler için iyonlaşma potansiyeli genellikle karşılık gelen yığın malzemeye göre daha

yüksektir. Nano ölçekli malzemeleri kullanan kataliz, yanma veya sentez gibi kimyasal reaksiyonların hızını, seçiciliğini ve verimliliğini artırabilir (Cardenas-Trivino, 2005).

Sentez

Nanomalzemelerin sentezine yönelik iki ana yaklaşım vardır: “aşağıdan yukarıya (bottom-up)” ve “yukarıdan aşağıya (top-down)” yaklaşımlar (Şekil 3). "Aşağıdan yukarıya" yaklaşım, nanomalzemelerin atom atom veya molekül molekül olarak bir araya getirilmesi temeline dayanır. Atomların ve moleküllerin birbirlerine montajı veya konumlandırılması, kesin, kontrollü ve üstel bir şekilde gerçekleştirilir. Böylece bu yöntem ile yapısı tamamen kontrol edilen fonksiyonel malzemelerin sentezi gerçekleştirilebilir. Bu teknik, temel birimleri daha büyük yapılarda birleştirmek için nano ölçekte çalışan kimyasal veya fiziksel kuvvetleri kullanır. Nanomalzemelerin büyümesi genellikle yüzeylerde buhar birikmesi veya çözeltiden katı bir fazın çökmesi gibi faz dönüşümlerinden geçer (Zhao et al., 2020). Bu yaklaşım, fiziksel buhar biriktirme, aerosol teknolojisi ve sprey piroliz gibi gaz fazı sentez yöntemlerini ve sol-jel işlemi, kimyasal indirgeme ve elektro-kimyasal indirgeme gibi sıvı faz yöntemlerini içerir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımın temel avantajları, daha az kusurlu ve daha homojen kimyasal bileşimli nanoyapılar üretmektir. Bu sentez yaklaşımı, nano ölçekte daha fazla doğruluk sağlar, çok sayıda nanoparçacık yapısına, moleküler konumlandırmada daha fazla hassasiyete, tane boyutunda tekdüzeliğe ve nihai ürünün homojenliğine olanak sağlar. (Fu et al., 2020; Mohajerani et al., 2019).



Şekil 3. Nanomalzemelerin hazırlanması için yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemleri gösteren şema

"Yukarıdan aşağıya" yaklaşım, mevcut endüstriyel teknolojileri optimize ederek mevcut sistemleri azaltmak ve daha kesin olarak minyatürleştirmekten oluşur. Cihazlar veya yapılar

böylece nanometrik boyutlara ulaşana kadar kademeli olarak küçülür veya parçalanır. Yüksek enerjili öğütme, günümüzde bu yaklaşımda kullanılan ana tekniklerden biridir. Bu yaklaşım daha büyük miktarlarda malzeme elde etmeyi mümkün kılar ancak nanometrik durumun kontrolü “aşağıdan yukarıya” yaklaşıma kıyasla daha zordur (Yu et al., 2013). Ayrıca “yukarıdan aşağıya” metodu ile sentezlenen nanomalzemelerin parçacık boyut dağılımları geniş bir aralığa yayılmaktadır. Buda gerçekleştirilecek uygulamalarda aktif fazların tanımlanmasını güçleştirmektedir.

Geçiş Metali Nanoparçacıklarının Sentezi

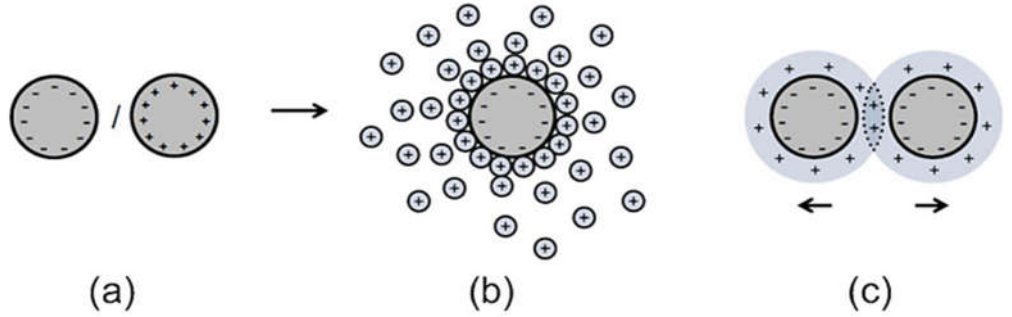
Metal NP'lerin kararlılaştırılması

Nanopartiküller küçük boyutları nedeniyle yüksek yüzey enerjisine sahiptir ve bu nedenle özellikle kimyasal veya biyolojik yöntemlerle sentezlendiklerinde çözelti içerisinde asıltı halde son derece kararsızdırlar. Bu kararsızlığın nedeni, bir akışkanda Brownian hareketlerinin kolayca meydana gelmesi sonucu parçacıkların kolloidal çözelti içerisinde rastgele hareket etmesi ve sonunda toplu malzemeler oluşturmak için diğer nanoparçacıklarla toplanma eğilimi göstermeleridir. Bu nedenle, nanopartiküllerin yüzey enerjisini azaltmak ve böylece Brownian hareket hızını azaltmak için çözelti içerisinde kararlılaştırılmaları gereklidir. (L. Xu et al., 2018). Bu şekilde aggregasyon oluşumu önlenir ve istenen parçacık boyutu korunur. Nanopartiküllerinin çözelti içerisinde kararlılaştırılması, karlı bir dağın tepesinden yuvarlanan küçük bir kar topunun önüne kuvvetli bir ağ gerilerek daha büyük kar topuna ve nihai olarak çığa dönüşmesine engel olunması olayına benzetilebilir. Çözeltideki partiküllerin kararlılığı, çekici Van der Waals kuvvetleri ile itici elektrostatik kuvvetler arasındaki dengeden kaynaklanır. Van der Waals kuvvetlerine karşı bu itici kuvvetlerin yokluğunda, kolloidler daha büyük parçacıklar oluşturmak için toplanır (Liang et al., 2007). Üç tür nanoparçacık kararlılaştırılması vardır: 1) Yüzeye adsorbe edilen anyon ve katyonlarla elektrostatik kararlılaştırma, 2) Polimerler veya ligandlar gibi büyük, yoğun moleküller tarafından sterik kararlılaştırma ve 3) Sterik ve elektrostatik etkileri birleştiren elektrostatik kararlılaştırma.

Elektrostatik kararlılaştırma

Sulu çözeltide halojenürler, karboksilatlar veya polioksoanyonlar gibi metal yüzeye adsorbe edilen iyonlar ve bunların karşıt anyonları, partikül etrafında elektrostatik kararlılaştırma neden olan iyonik bir çift tabaka oluşturur (**Şekil 4**). Böylece metal kümeler arasında bir Coulomb itmesi yaratılır. İlişkili elektrik potansiyeli yeterince büyükse, elektrostatik itme parçacıkların aglomerasyonunu önler. Bununla birlikte, bu kararlılaştırma modu, iyonik çift tabakanın değişmesine yol açabilen iyonik veya termal kuvvetten etkilenir.

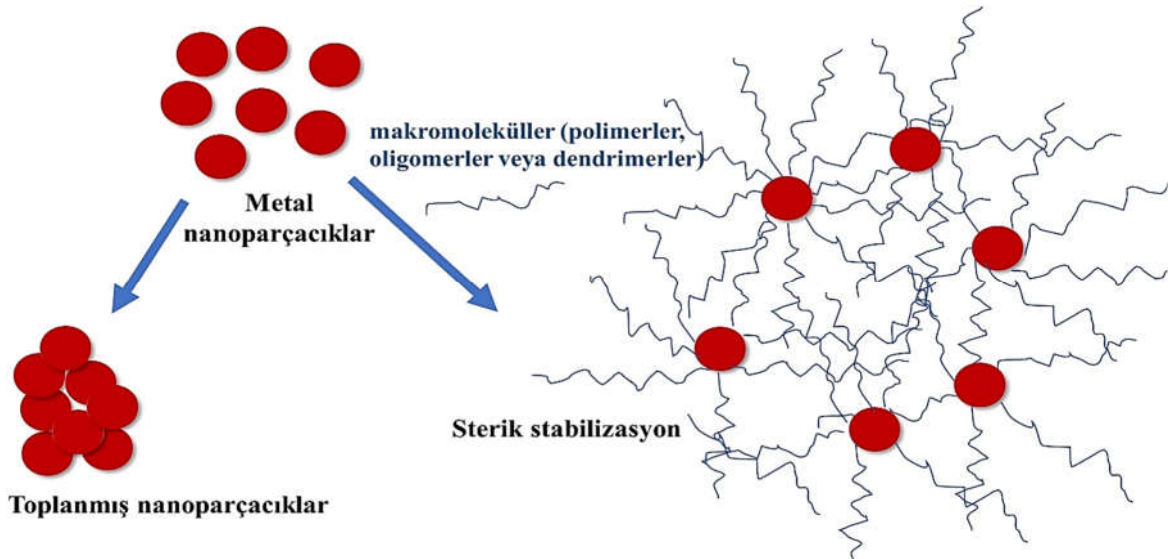
(Klerke et al., 2006). Elektrostatik olarak stabilize edilmiş partikülleri sentezleme yöntemleri kararlılaştırıcı ajan için esas olarak tuzları kullanır ve daha yakın zamanlarda iyonik sıvılar yaygın olarak kullanılmaktadır (Ding et al., 2019). Ancak bu tür kararlılaştırma sonucu elde nanopartiküllerinin çözeltide asıltı halde kararlılıkları çok uzun süreli değildir.



Şekil 4. Çözeltideki NP'lerin elektrostatik kararlılaştırma: a) Pozitif veya negatif yüklü NP'ler, b) çözeltiden karşı iyonlar tarafından elektrostatik çift tabaka oluşumu ve (c) çift tabaka örtüşmesinden kaynaklanan elektrostatik itme (Matter et al., 2020)

Sterik kararlılaştırma

Polimerler, oligomerler veya dendrimerler gibi makromoleküllerin partiküllerin yüzeyine adsorpsiyonu koruyucu bir tabaka oluşturur (**Şekil 5**). Bu tabaka, parçacıkların aglomerasyonunu iki farklı şekilde önler: 1) parçacıklar arası boşlukta hareket kısıtlanır, bu da entropide bir azalmaya ve serbest enerjide bir artışa neden olur ve 2) bu alandaki yüksek konsantrasyonda kararlılaştırıcı, iki katmanın birbirine geçmesini engeller. (Lourenco et al., 1996).



Şekil 5. Nanopartiküllerin sterik kararlılaştırmasının şematik gösterimi

Partiküller arasında sterik bir bariyer oluşturmak için sıklıkla karşılaşılan ve kullanılan polimerler poli (N-vinil-2-pirolidon) (PVP) (Koczur et al., 2015), poli (vinyl ether) (PVE)

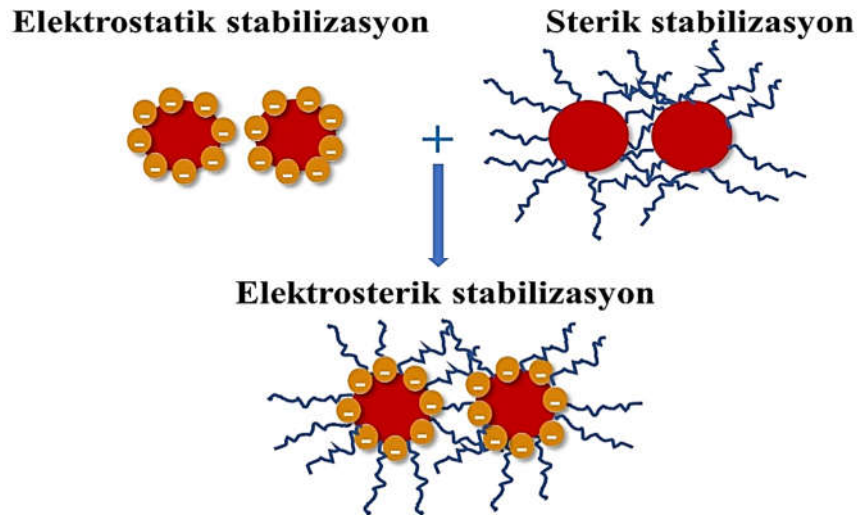
(Shervani et al., 2008) ve siklodekstrinlerdir (Denicourt-Nowicki & Roucoux, 2010). Nanokümelerin kararlılaştırması veya kapsüllenmesi için üç boyutlu dallanmış bir mimariye sahip dendrimerler de önerilmektedir. Literatürde açıklanan ana dendrimerler poli (propilen imin) (PPI) (Malinga et al., 2012) and poli (amidoamin) (PAMAM) (Fan et al., 2013).

Sterik kararlılaştırma terimi, metallere göre koordinasyon özelliklerinden dolayı organik ligandlar tarafından metal kolloidlerin oluşumunu ve kararlılaştırmaunu tanımlamak için de kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan ligandlar fosfinler (Son et al., 2004), tiyoller (Chen et al., 2019) ve aminlerdir (Karakhanov et al., 2013).

Poliyol prosesi-hidrotermal sentez birleşimi, metalik NP'lerin sterik kararlılaştırmasını sağlayabilir ve poli(etilen glikol) gibi poliyollerin koordinasyon özellikleri ve viskozitesi sayesinde kararlılaştırıcı ajanların kullanımını kısmen veya tamamen azaltabilir (Harraz et al., 2012).

Elektrosterik kararlılaştırma

Bu yaklaşım, çözeltide parçacıkların toplanmasını önlemek için sterik ve elektrostatik etkilerin birleştirilmesi temeline dayanır (**Şekil 6**). Bu kararlılaştırma yöntemi, engellenmiş bir amonyum katyonu ve bir polioksoanyon sergileyen $(\text{NBu}_4)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})$ gibi bileşiklerin varlığında rodyum ve iridyum nanokümelerinin hazırlanması için Finke grubu tarafından önerilmiştir (Graham et al., 2009).



Şekil 6. Nanopartiküllerin elektrosterik kararlılaştırmasının şematik gösterimi

Köpükler ve emülsiyonlar gibi dispers sistemleri stabilize etmek için yaygın olarak kullanılan iyonik yüzey aktif maddeler (Goodarzi & Zendehboudi, 2019), sterik ve elektrostatik kararlılaştırmayı birleştiren bir alternatif sunmaktadır. Yüzey aktif madde-nanoparçacık sistem etkileşimleri ve arayüzey davranışı hala araştırılmakta ve halihazırda üzerindeki ilgi artan bir konudur (Vatanparast et al., 2018).

Yüzey aktif maddeler, elektrostatik itme oluşturan bir polar gruba ve sterik kararlılaştırma oluşturan uzun bir lipofilik yan zincire sahiptir. Literatürde en çok rapor edilen yüzey aktif maddelerden biri setiltrimetilamonyum bromürdür (CTAB) (Shobana et al., 2018).

Nanopartiküller için destek malzemeleri

Metal nanoparçacıkların küçük boyutu ve reaksiyon ortamındaki olası çözünürlükleri, çözeltiden ayrılmalarını zorlaştırmaktadır. Bu sorunu çözmek için nanoparçacıklar genellikle katı bir destek üzerine sabitlenir. Destek malzemeleri sadece katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasını kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda nanopartikülleri dış ortamla birleştiren ve böylece katalitik performansları artıran iletken bir köprü görevi görür. Nanopartiküllerin kararlılaştırılması, destek malzemelerinin bir diğer önemli yönüdür. Aslında, sınırlı aglomerasyon ile homojen bir nanoparçacık dağılımı sağlarlar ve yüksek bir yüzey/hacim oranını korurlar. (Vanrenterghem et al., 2016). Sonuç olarak, destek malzemeleri, nanoparçacık-destek etkileşimi nedeniyle nanoparçacıkların elektronik özelliklerinin modifikasyonu sayesinde katalizör performansını artırmakta ve metal nanoparçacığın yapılarına immobilizasyonu veya yakalanması yoluyla sterik benzeri bir kararlılaştırma sağlamaktadır. Destek malzemeleri genellikle silika aerogeller gibi oksitler (Gurav et al., 2010), silika küreler (Jiang et al., 2005) ve zeolitlerdir (Wang et al., 2021). Grafen tabanlı destek malzemeleri, bu tezin 1.4 bölümünde bahsedilen geniş yüzey alanları ve benzersiz elektronik özellikleri sayesinde son on yılda yoğun bir şekilde araştırılmıştır.

Geçiş metallerinin sentezi için sıvı faz yöntemleri

Aşağıdan yukarıya yaklaşım, sunduğu birçok avantajlar nedeniyle metal NP'lerin sentezinde yaygın olarak kullanılır. Bu yaklaşım, nanomalzemelerin daha az kusur, daha homojen kimyasal bileşim ve çok daha düşük maliyetle üretilmesine olanak tanır. Metal nanoparçacıkların aşağıdan yukarıya sentezi, buhar fazında veya sıvı fazda gerçekleştirilebilir.

Metal nanopartiküllerin buhar fazlı sentezinde, katı veya sıvı metal öncüsü buharlaştırılır, sonra biriktirilir veya nanopartiküller oluşturmak için termal olarak bozunur. (Kolahalam et al., 2019).

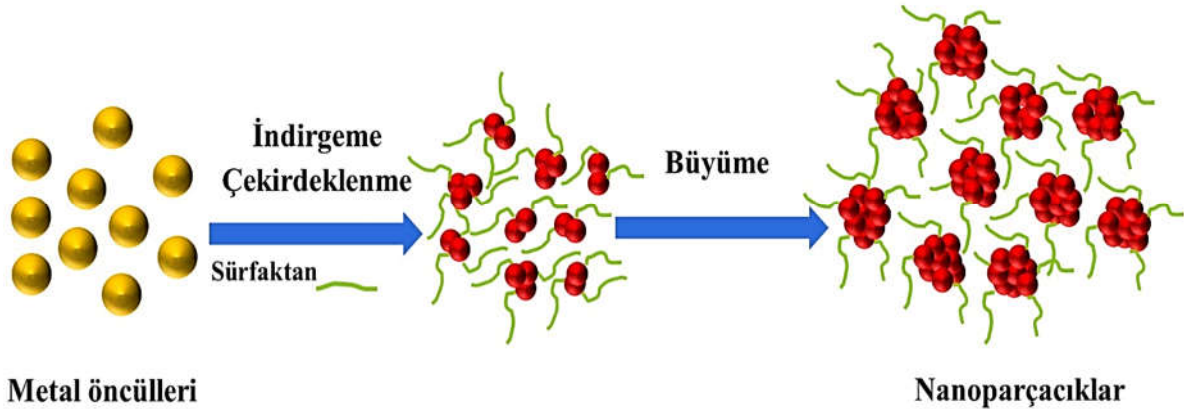
Metal nanoparçacıkların sıvı faz veya ıslak kimya sentezi, bu tür nanomalzemelerin yüksek verimli ve seri üretimine yönelik en umut verici yol olarak ortaya çıkmıştır. Sıvı faz sentezi, çözeltideki kimyasal reaksiyonları, ardından elde edilen çökeltiyi toplamak için filtrelemeyi veya püskürtmeli kurutmayı içerir. Ortaya çıkan metal NP'ler, boyut ve şekil üzerinde daha iyi bir kontrol ve temel olayların, öncünün dönüşüm mekanizmasının, yüzey

kararlılaştırıcı ajanların ve sistemdeki reaktiflerin yanı sıra büyüme ve çekirdeklenme oranı ile olan korelasyonlarının daha iyi anlaşılmasıyla elde edilir (Tan & Zhang, 2015).

Bu bölümde, geçiş metalleri NP'leri için en çok kullanılan sıvı faz sentez yöntemlerinden bazıları kısaca sunulmaktadır. Bu teze ait çalışmaların dayandığı sentez yöntemleri daha çok vurgulanmıştır.

Çözeltide kimyasal indirgeme

Kimyasal indirgeme, kolay, uygun maliyetli ve verimli olduğu için çok yaygın bir yöntemdir ve deneysel faktörleri optimize ederek geliştirilmiş boyut ve boyut dağılım kontrolünü içerebilir. Kararlılaştırıcının öncü tuz ile molar oranı ve indirgeyici maddenin öncü tuzla oranı örnek olarak verilebilir. Nanopartiküllerin büyüme hızı, metal iyonlarının konsantrasyonu, indirgeyici tipi, pH ve sıcaklık dahil olmak üzere çeşitli değişkenlere bağlıdır. Nanopartikül sentezinde zaman da önemli bir parametredir (Khan et al., 2016).



Şekil 7. Kimyasal indirgeme ile nanoparçacıkların çekirdeklenmesinin ve büyümesinin basitleştirilmiş gösterimi

Tipik bir çözeltide indirgeme ile metal nanopartiküllerin sentez prosedürü, uygun bir çözücü içinde çözülmüş metal öncüllerinin (tuzlar, kompleksler, vb.) kullanımını içerir, metal katyonlarını indirgemek için uygun bir indirgeyici ajan kullanılır (**Şekil 7**). Nanopartiküller stabil olmadığı ve topaklaşmaya meyilli olduğu için kararlılaştırıcı ajanlar genellikle gereklidir. Kararlılaştırıcı maddeler genellikle çözücüler, yüzey aktif maddeler, polimerler veya ligandlardır. Uygun indirgeyici maddenin seçimi de çok önemli bir faktördür çünkü boyut, şekil ve parçacık boyutu dağılımı indirgeyici maddenin doğasına büyük ölçüde bağlıdır. Metal tuzlarının indirgenmesi, indirgeyici maddenin reaktivitesinin metalin redoks potansiyeline ayarlanmasını gerektirir. Kullanılan ana indirgeyici ajanlar sodyum borohidür (Mehr et al., 2015), sitratlar (Tyagi et al., 2016), alkoller (Hirakawa et al., 2015), ve hidrazindir (Patil et al., 2011). Yüzey aktif madde seçimi, sentez sırasında nanoparçacıkların kararlılıklarını,

çözünürlüğünü, reaktivitesini, dağılılabirliğini ve hatta boyutunu ve şeklini belirlediği için kritik öneme sahiptir (Huang et al., 2014).

Mikrodalga destekli sentez

Metalik NP'lerin mikrodalga destekli sentezi, reaksiyon ortamının bir ısıtma kaynağı olarak mikrodalga ışınlarının kullanımına dayanmaktadır. Mikrodalgalar genellikle bir çözücüdeki polar moleküller veya bir katıdaki iletken iyonlar gibi mobil elektrik yükleri içeren herhangi bir materyali ısıtır. Polar çözücüler, elektrik alanı ile dönmeye zorlanır ve komşu çözücü molekülleri ile çarpışmalarda enerji kaybeder. Yarı iletken ve iletken numuneler, iyonlar veya elektronlar bir elektrik akımı oluşturduğunda ısıtılır ve malzemenin elektrik direnci nedeniyle enerji kaybedilir (Tsuji, 2017). Mikrodalga radyasyon kullanılarak elde edilen reaksiyon sisteminde hızlı ısıtma, reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon süresini azaltır.

Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez, normal koşullar altında nispeten çözünmeyen malzemeleri çözmek ve yeniden kristalleştirmek için yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında sulu çözücülerin mevcudiyetinde herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlanabilir. (Byrappa & Adschiri, 2007). Bir öncü çözeltilen yüksek basınç ve sıcaklıkta (hatta 400 °C'ye ulaşan) sulu bir çözeltilen tek kristallerin büyütülmesi için bir sentez yöntemidir. Hidrotermal prosesin ilk kullanımı 1970'lerde kristal yapıların sentezi için olmuştur (Zhang et al., 2015).

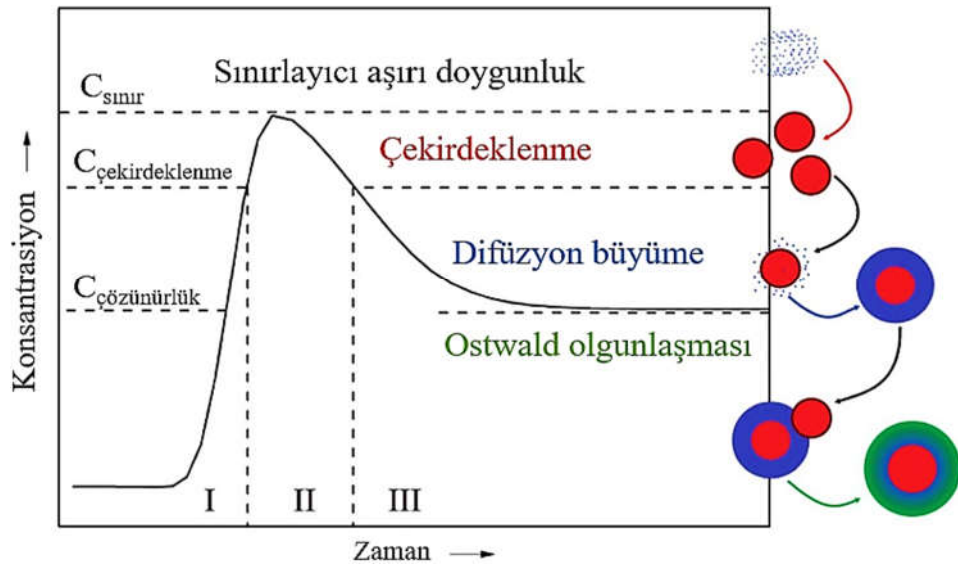
Geleneksel hidrotermal yöntemle metalik NP'lerin sentezi tipik olarak sulu bir öncü yapmak için reaktanların suda çözünmesiyle elde edilir. Bu prosedür indirgeyici ajanlar, kararlılaştırıcılar ve pH değıştiriciler gibi reaktanların eklenmesiyle değıştirilebilir. Reaksiyon sistemi daha sonra bir otoklava aktarılır, sızdırmaz hale getirilir ve belirli bir sıcaklığa ısıtılır ve bu sıcaklıkta sabit bir süre boyunca muhafaza edilir. Kapalı otoklavda yüksek sıcaklıkta otomatik olarak belirli bir yüksek basınç üretilecektir. Hazırlanan ürünün kristal yapısı, boyutu, morfolojisi ve özellikleri, reaktanların türü ve konsantrasyonu, hidrotermal sıcaklık, basınç, zaman ve yüzey aktif madde gibi hidrotermal reaksiyon koşullarına büyük ölçüde bağlıdır (Trpkov et al., 2018).

Metal nanoparçacıkların hidrotermal işlenmesinin birçok avantajı vardır ve yüksek ürün saflığı ve homojenliği, kristal simetri, benzersiz özelliklere sahip yarı kararlı bileşikler, dar parçacık boyutu dağılımları, daha düşük sinterleme sıcaklığı, çok çeşitli kimyasal bileşimler, tek- adım işlemleri, basit ekipman, yoğun sinterlenmiş tozlar, daha düşük enerji gereksinimleri, hızlı reaksiyon süreleri, en düşük kalma süresi ve düşük ila ultra düşük çözünürlüğe sahip kristallerin büyümesi gibi kazanımlar için kullanılabilir (Dhand et al., 2015).

Hidrotermal süperkritik su (SCW) yöntemi olarak da adlandırılan hidrotermal sentez, çevre dostu bir süreç olup, özellikle saf metal oksitlerin hızlı ve basit sentezine izin verir. Su çok iyi bir polar çözücü olmasının yanı sıra ucuzdur, boldur, çevreye zararsızdır ve iyi bilinen bir oksitleyici ajan ve hidrojen kaynağıdır (Byrappa & Adschiri, 2007).

Tüm kimyasal indirgenme yöntemlerinde olduğu gibi, bir hidrotermal sentez sırasında nanopartiküllerin oluşumu, monodispers kolloidlerin büyümesi için LaMer modeline göre üç ana aşamada özetlenebilir (**Şekil 8**):

- Aşama I: Yüksek basınç ve sıcaklık nedeniyle, bir dereceye kadar aşırı doyumluk yaratan bir öncül birikimi meydana gelir.
- Aşama II: Aşırı doyumluk seviyesi kritik çekirdeklenme eşiğini aştığında, aşırı doyumluk derecesini azaltan çekirdeklenme meydana gelir.
- Aşama III: Çekirdeklenme hızı öncü oluşum hızını aşarsa, öncül konsantrasyonu çekirdeklenme eşiğinin altına düşecektir. Nanoparçacık büyümesi daha sonra bir dizi yolla ilerleyebilir: monomer ilavesi, burada ilave öncü birimlerin çözültiden önceden oluşturulmuş çekirdekler üzerine çöktüğü; Ostwald olgunlaşması, bu sayede enerjik olarak beğenilmeyen küçük çekirdekler yeniden çözülür ve termodinamik olarak daha uygun daha büyük çekirdekler üzerine çöker; ve çoklu nanoparçacıkların bir araya geldiği ve kaynaştığı birleşme olarak görülebilir (Dunne et al., 2015).



Şekil 8. Öncü konsantrasyonuna ve reaksiyon süresine göre çekirdeklenme ve büyümeyi gösteren LaMer grafiği (Dunne et al., 2015)

Solvothermal sentez

Solvothermal sentez, süperkritik veya süperkritik koşullara yakın koşullarda, susuz bir çözücü varlığında herhangi bir kimyasal reaksiyonu içerir (Dhand et al., 2015).

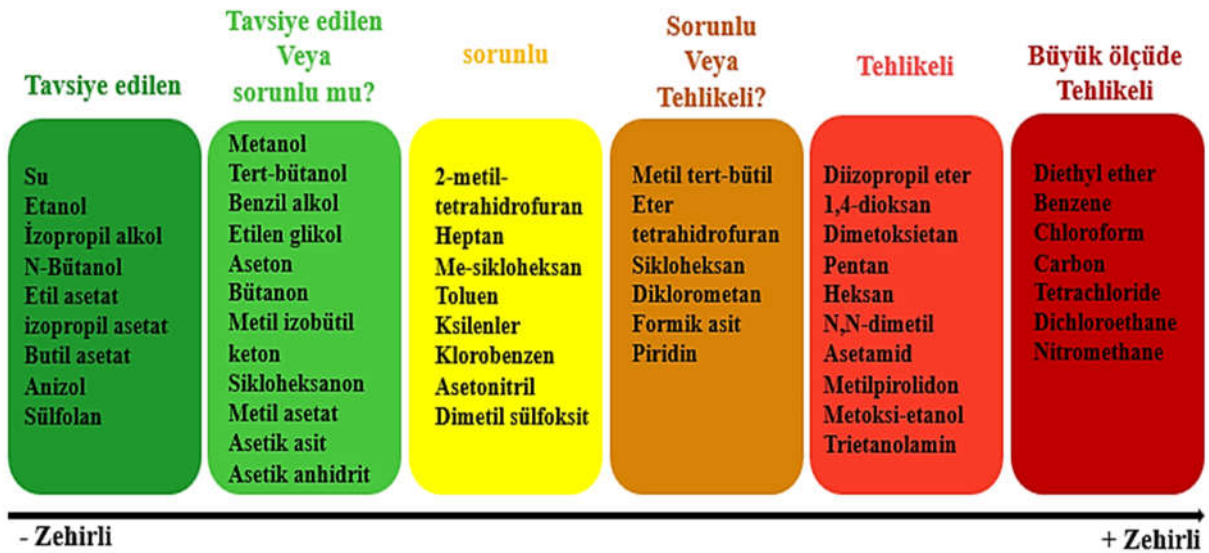
Hidrotermal yöntem ve solvotermal yöntem aynı prensibe dayanır: her akışkanın kritik bir noktası vardır (su için 374 °C ve 218 atm). Sıcaklık ve basınç arttığında ve bu noktanın üzerine çıktığında akışkanlara süper kritik denir. Süper kritik akışkanlar hem sıvı hem de gazın özelliklerini gösterir: katıların ve süper kritik akışkanların arayüzleri yüzey gerilimine sahip değildir, ancak süper kritik akışkanlar yüksek viskoziteler sergiler ve aksi takdirde ortam koşulları altında çok düşük çözünürlük sergileyecek olan kimyasal bileşikler kolayca çözülür (Kim et al., 2009).

Organik çözücüler, metalik NP'lerin solvotermal üretim sürecinde çözücü olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Solvotermal işlemlerde yaygın olarak kullanılan organik çözücüler arasında metanol (Marin et al., 2020), 1,4-bütandiol (Kang et al., 2001), toluen (Ghosh et al., 2004), dimetil formamide (DMF), ve uzun zincirli aminler bulunur (Chen et al., 2010).

Nispeten düşük sıcaklık ve basınçlarda reaksiyon oluşturma avantajına ek olarak, solvotermal proses suya duyarlı öncülleri de işleyebilir.

Geçiş metallerinin NP sentezinde çözücü olarak poliyoller

Konvansiyonel hidrotermal yöntem, ana ajan olarak suyun kullanılması sayesinde çevre dostudur. Bununla birlikte, metal oksit oluşumu nedeniyle bu yöntemle metal nanoparçacıkların hazırlanması zordur. (Hayashi & Hakuta, 2010). Bu sorunu çözmek için, metal oksit partiküllerini azaltmak için genellikle yüksek konsantrasyonlarda indirgeyici ajanlar ve uzun reaksiyon süreleri gerekir, bu da düşük üretim oranı ve potansiyel risklere neden olur. Solvotermal yöntem, metalik NP sentez hızı ve ürün kontrolü açısından daha iyi bir alternatiftir ancak organik çözücülerin kullanımıyla çevresel sorunlar yaratabilir. Yumuşak kimyasal yöntemlere artan ihtiyaç ve mümkün olduğunca az hammadde kullanımı, poli-alkoller veya poliyoller, nispeten düşük toksisiteleri (**Şekil 9**) ve indirgeme özellikleri sayesinde metal nanoparçacıkların hazırlanması için çok yararlı bir bileşik sınıfı olarak ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 9. Organik çözücülerin toksisitetlerine göre sınıflandırılması (Prat et al., 2014).

Poliyol, bir diol, esas olarak etilen glikol ve türevleri, di-, tri-, tetra- ve poli(etilen glikol) gibi bir 1,2-diol ve ayrıca propandiol, bütandiolün farklı izomerlerini ifade eder. pentandiol, vb. Gliserol gibi ikiden fazla hidroksil grubuna sahip bileşikler de poliyoller olarak kabul edilir (Ammar & Fievet, 2020). Poliyollerde birkaç OH grubunun varlığı, yüksek kaynama noktaları ve viskoziteler sağlar (**Tablo 2**).

Tablo 2. Seçilen Poliyollerin ve Suyun Kaynama Noktaları ve Viskoziteleri (Fievet et al., 2018)

İsim (kısaltma)	Kaynama noktası (°C)	Viskozite (mP s)
Su	100	0,89 (25°C)
Etilen Glikol	197	16,1 (25°C)
1,2-Propandiol	187	40,4 (25°C)
1,2-bütandiol	190	38 (20°C)
Gliserol	290	934 (25°C)
Dietilen glikol	245	30,2 (25°C)
Trietilen glikol	285	49,0 (20°C)
Tetraetilen glikol	328	44,90 (25°C)

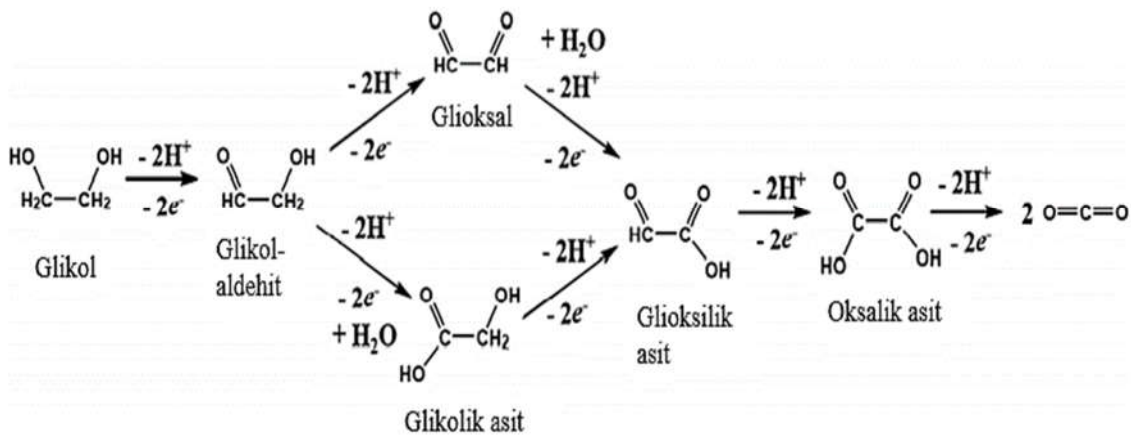
Metal öncülerinin indirgenmesi, sıcaklık poliyol kaynama sıcaklığı civarında olduğunda yani 328 °C'ye kadar çıkabildiğinde, poliyol işlemi olarak bilinen yöntemle elde edilir (Dong et al., 2015). Hidrotermal-poliyol prosesi, metal NP sentezini daha uygun maliyetli hale getirebilen daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında poliyollerin gerekli indirgeme özelliklerine ulaşmayı sağlar.

Poliyollerde OH gruplarının varlığı, aynı zamanda solvent ve yüzey aktif madde olarak hareket etmelerine izin verir ve bu da reaktan sayısını ve miktarını daha da azaltabilir:

- ✓ OH grupları, poliyolleri suya kıyasla daha düşük polariteyi karşılar (**Tablo 2**), onları hem basit metal-tuz öncüllerinin hem de polar bileşiklerin çözölebildiği suya eşdeğer çözücüler yapar.
- ✓ OH grupları, poliyollere partiküllerin çekirdeklenmesini, büyümesini ve aglomerasyonunu kontrol edebilen koordinasyon özellikleri verir, çünkü poliyoller partikül yüzeyinde, özellikle oksitler üzerinde adsorbe edilerek mükemmel kolloidal kararlılaştırma sağlar (Chiche et al., 2011). Poliyollerin suya göre yüksek viskoziteli olmaları kararlılaştırma açısından avantajlı olmalarını sağlar.

Hidrotermal koşullar altında poliyoller kullanılarak metalik NP'lerin sentezi, metal öncülünün çözünmesi, monomer türlerinden çekirdeklenme ve metal parçacıklarının oluşumuna yol açan büyüme dahil olmak üzere geleneksel hidrotermal sentezdekine benzer adımları içerir. Poliyollerin hem indirgeyici ajan hem de çözücü olarak kullanılması, NP'lerin aglomerasyonunu önlemek için ligand olarak rollerini artırır, bu nedenle, bir katyon rezervuarı olarak görev yapan bir ara fazın olası oluşumunu içeren metal öncülünün çözünmesini takiben NP sentez işlemine ek bir adım eklenebilir. (Varanda et al., 2019).

Poliyol reaksiyonundan oksidasyon ürünlerinin tanımlanması, muhtemelen bir metalden diğerine ve bir poliyolden diğerine farklılık gösteren reaksiyon mekanizmasını anlamak için kilit bir faktördür. Etilen glikol (EG), oksidasyon süreci iyi bilinen bu tür sentez yöntemlerinde kullanılan en popüler poliyoldür (**Şekil 10**). Livshits ve arkadaşları tarafından sunulan EG'nin CO₂'ye kademeli yükseltgenme mekanizmasına göre, EG'nin CO₂'ye dönüştürülmesinde birkaç olası ara basamak vardır. Test edilen her iki methodda da glikolik ve oksalik asit oluşumu yer almaktadır (Livshits et al., 2008). Bu oksidasyon prosesi esnasında açığa çıkan elektronlar, metal öncüllerin indirgenmesinde kullanılır.



Şekil 10. Etilen glikol ve ürünlerinin oksidasyon süreci (Livshits et al., 2008)

Sol-jel sentezi

Sol-jel işleme, alkoksit bazlı öncülerin hidrolizini ve yoğunlaşmasını ifade eder (başta geçiş metalleri olmak üzere yüksek oranda indirgeyici metallerin, karşılık gelen alkoksiti vermek üzere alkollerle reaksiyonundan kaynaklanır) (Cushing et al., 2004). Hidrolize öncü uygun bir çözücü içinde bir sol (katı parçacıkların dispersiyonu) oluşturur, çözücü buharlaşmaya başladığında bir jel oluşmaya başlar ve parçacıklar sürekli bir ağ içinde birleşir.

Elektrokimyasal biriktirme

Metal nanopartiküller, metal tuzları içeren banyolar kullanılarak elektrokimyasal biriktirme ile hazırlanır. Banyolar asidik veya baziktir ve üç terminalli potansiyostat kullanır. Bu teknikte, metal nanoparçacıkların biriktiği yerde bir elektrot, katot gerekirken başka bir anot elektrotu ve Ag/AgCl veya kalomel bir referans elektrottur. (Jamkhande et al., 2019). İndirgeme işlemini tetiklemek için metal tuzu içeren elektrolitik banyoda uygun süre boyunca hafif voltaj uygulanır.

Geçiş Metali NP'lerinin Uygulamaları

Kataliz

Katalizör olarak geçiş metali NP'leri: genel hususlar

Kataliz, reaksiyon hızının ve/veya sonucunun bir katalizörün varlığından etkilendiği bir süreci tanımlayan bir terimdir. Katalizör, kimyasal reaksiyonu hızlandıran ancak reaksiyon tarafından tüketilmeyen maddelerdir. Dolayısıyla bir katalizör, hızlandırmak için kullanıldığı reaksiyonun sonunda kimyasal olarak değişmeden geri kazanılabilmektedir. Sonuç olarak, bir katalizörün varlığı, bir sistemin dengeye daha hızlı ulaşmasına izin verecektir, ancak dengenin konumu üzerinde hiçbir etkisi yoktur (Murzin & Salmi, 2005). Kataliz, reaksiyon kinetiğini kolaylaştıran ve hızlandıran ve istenen reaksiyon yollarının verimliliğini artıran çoğu kimyasal işlemin temelidir. Katalizörler, tüm endüstriyel kimyasal dönüşümlerin %75'inde kullanılır ve yeni geliştirilen proseslerin %90'ının bir parçasıdır (Hagen, 2006)

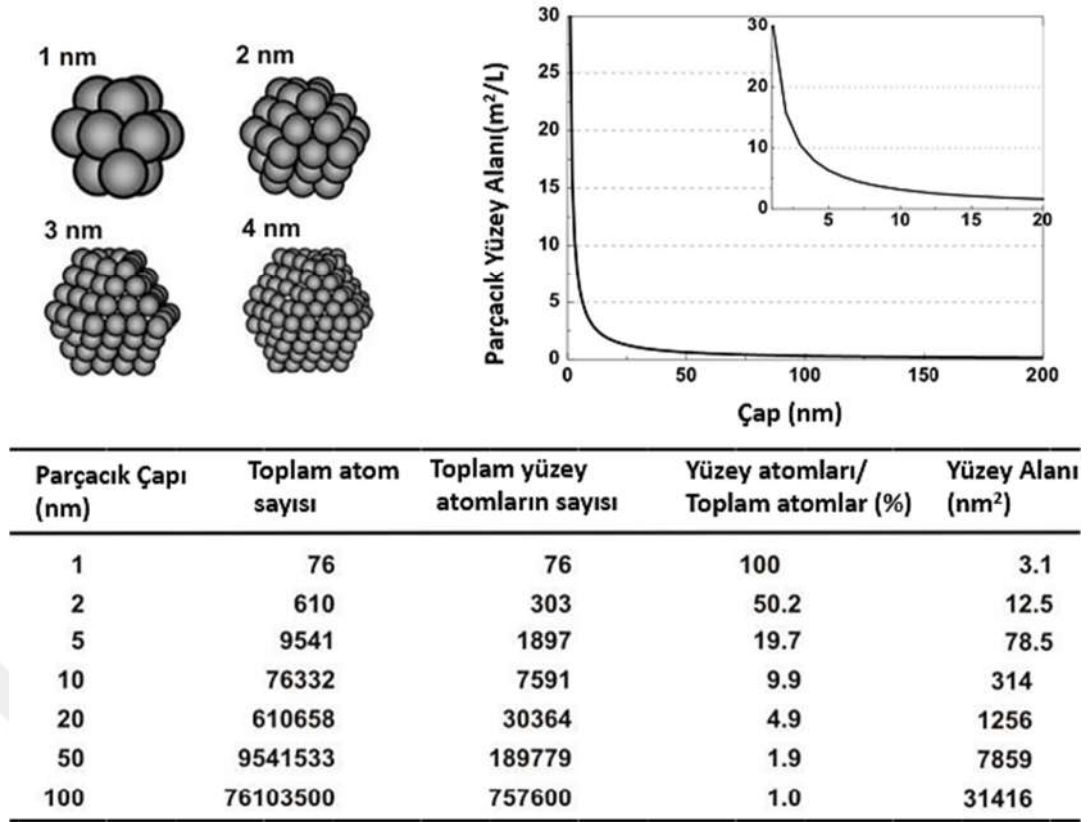
Kataliz hedefleri, ilgili katalitik reaksiyonlar için gelişmiş seçicilik, kararlılık ve kolay geri kazanım sunan verimli katalizörler geliştirmeyi içerir. Katalizörler, reaktanlar arasındaki çarpışma sıklığını artıran ancak fiziksel veya kimyasal özelliklerini değiştirmeyen ve reaksiyon termodinamiğini etkilemeyen maddelerdir. Katalizörler, daha düşük enerji yolu sağlayarak reaksiyon hızını artırır, dolayısıyla sadece bir reaksiyonun geçiş durumunu etkiler.

Katalizör, reaktanlardan ve ürünlerden farklı bir faz işgal ettiğinde heterojen olarak adlandırılır. Heterojen katalizörler, homojen katalizörlere kıyasla daha kolay geri

dönüştürülebilir. Bu avantaj genellikle daha düşük işletme maliyetleri ile sonuçlanır ve bu da heterojen katalizörleri endüstriyel uygulamalarda daha fazla tercih edilmesini sağlar. Heterojen katalizörlerin çoğu metallere veya metal oksitlere dayanır (A. Q. Wang et al., 2018).

Kısmen doldurulmuş bir d alt kabuğuna sahip elementler olan geçiş metalleri, iki ana avantajı sayesinde daha iyi katalitik aktivite sergiler: i) çoklu oksidasyon durumlarını benimseme ve bunlar arasında kolayca değiş tokuş yapma yetenekleri, ii) reaktiflerle kompleksler oluşturma yetenekleri (Beaumier et al., 2019). Nanoteknolojinin gelişimi, gelişmiş özelliklere sahip yeni nesil katalizörlerin ortaya çıkmasını mümkün kılmıştır. Metal NP'ler ve özellikle geçiş metali NP'leri son yıllarda en yaygın kullanılan nanokatalizörlerdir. Toplu halden nano ölçeğe geçmek, yapısal ve elektronik özelliklerde derin değişiklikler üretir. Örneğin, dökme altın kimyasal olarak inerttir; ancak altın NP'ler, karbon monoksit ve alkol gibi çeşitli substratları oksitlemek için katalitik olarak aktiftir. (Haruta, 2004). Nanokatalizörler, homojen (kolloidal nanopartiküller olarak) ve heterojen (desteklenen nanopartiküller olarak) kataliz arasında bir köprü olarak düşünülebilir, bu nedenle nanokataliz, her iki kataliz türünden gelen kavramları gerektirir. (Astruc et al., 2005).

Katalitik süreçler, katalizörün elektronik yapısından ve yüzey atomik düzenlemesinden veya koordinasyonundan etkilenir. Ek olarak, adsorpsiyon, gerekli elektronik alışverişi reaksiyona sokmak ve elde etmek için reaktanların katalizörün yüzeyinde adsorbe edildiği katalitik süreçte önemli bir adımdır. Yapısal bir bakış açısından, metalik kümeler, çokyüzlülere yol açan düzenli bir geometri sunar. Tek bir atomun etrafında metalik ardışık atom katmanlarının kompakt bir yığınının oluşurlar. Kümedeki metal atomlarının sayısı arttıkça, yüzeydeki atom yüzdesinin azaldığını belirtmek ilginçtir. Bu nedenle, boyut küçüldükçe, metal NP'ler yüzeyde yüksek atom oranı sergiler ve bu da aktif bölgelerin sayısını, yüzey alanını, yüzey enerjisini ve dolayısıyla katalitik aktiviteyi artırır (Astruc et al., 2005).



Şekil 11. 1g/1 L Au atomu içeren kolloidal bir çözelti için toplam parçacık yüzey alanı, toplam atom sayısı, yüzey atomları ve yüzey-hacim oranı (tablo), farklı boyutlardaki Au nanoparçacıkları için toplam yüzey alanı (grafik) (Bastus et al., 2012)

Geçiş metali NP'leri ayrıca, çözelti içinde nanokümelerin toplanmasını önleyen yığın muadillerine kıyasla daha yüksek zeta potansiyeli sergiler. (Thielbeer et al., 2011). Geçiş metali NP'lerinin kararlılıklarını daha da geliştirmek için yüksek yüzey alanına sahip katı destekler kullanılır. Bu destekler genellikle kendi başına hiçbir katalitik aktivite göstermez. Son zamanlarda nanotüpler ve grafen türevleri dahil olmak üzere yeni 1B, 2B ve 3B destekler büyük bir başarı ile ortaya çıkmıştır (Furukawa et al., 2013). Destekler sadece nanopartikülleri stabilize etmekle kalmaz, aynı zamanda substratları aktive etmek için nanopartikül yüzeyleri ile sinerji içinde hareket eder (Sankar et al., 2012) ve kolloidal NP'lere kıyasla kolay geri kazanımları ve yeniden kullanımları nedeniyle destekli geçiş metali NP'lerini daha fazla tercih edilir kılar.

Metal NP'lerin katalitik aktivitesini ve kararlılıklarını arttırmaya ek olarak, geniş yüzey alanına sahip uygun bir destek malzemesi üzerine tutturulmuş geçiş metali NP'leri son zamanlarda daha iyi seçiciliğe sahip katalizörler olarak rapor edilmiştir (Albonetti et al., 2012; Choudhary et al., 2009; Dimitratos et al., 2012; Hou, 2017; Pritchard et al., 2010; Silva et al., 2019; Smith & Whyman, 2014).

Geçiş metali NP'leri için en çok kullanılan destek malzemeleri alümina (Al_2O_3) (Ndolomingo & Meijboom, 2016), silika (SiO_2) (Verho et al., 2014), titanyum dioksit (TiO_2)

(Ruppert et al., 2015) ve fulleren, karbon nanotüpler (CNT), nanolifler (CNF), grafen türevleri ve mezogözenekli karbon gibi karbon temelli malzemelerdir (Lam & Luong, 2014).

Haruta ve çalışma arkadaşları, yığın halde katitik aktivite göstermeyen altının (Au), 3 nm parçacık boyutunda NP'lerinin düşük sıcaklıklarda bile yüksek katalitik etkinlik gösterdiklerinin rapor edilmesinden sonra (Haruta, 2004), nanokatalizde araştırmalar NP'lerin boyut ve şeklinin katalitik performansları üzerine etkisini anlamaya odaklanmıştır. Bu araştırmalar NP'lerin parçacık boyutlarının yüzey-hacim oranı açısından optimize edilmesinin, yüksek oranda köşe ve kenar gibi benzersiz yüzey atomu düzenlemelerinin, oldukça aktif ve seçici metal NP'lerin sentezi için anahtar olduğu bildirilmiştir (An & Somorjai, 2012; Roldan Cuenya, 2010). Örneğin, Fischer-Tropsch sentezindeki en önemli iki adım olan CO ve CO₂'nin katalitik hidrojenasyonu, katalizör parçacıklarının boyutuna duyarlı bulunmuştur. (Bezemer et al., 2006; den Breejen et al., 2009). Katalizörün boyutu (Co NP'ler) 6 nm'den büyük olduğunda, TOF (çevrim frekansı) değerlerinde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, NP'ler 6 nm'den küçük olduğunda artan seçicilik ve azalan TOF değerleri gözlemlenmiştir. Tez danışmanımında yer aldığı diğer bir çalışmada ise, Au NP'lerinin parçacık boyutunun elektrokatalitik CO₂ indirgenmesinde katalitik etkinliklerine üzerine etkisi incelenmiş ve parçacık boyutuna göre kristal yapıda değişen kenar/köşe atomlarının oranının CO üretimi üzerine etkili olduğunu göstermiştir (Zhu et al., 2013). Katalizör olarak Pd nanokristalleri kullanılarak 2-metil-3-butin-2-ol'ün hidrojenasyonu, partikül boyutunun aktivite ve seçicilik kimyasal reaksiyonları ve özellikle organik bileşiklerin hidrojenasyonu üzerindeki etkisinin bir başka örneğidir. (Crespo-Quesada et al., 2011; Tsung et al., 2009). (111) ve (100) Pd nanokristal düzlemleri, sadece C≡C üçlü bağlarının C=C çift bağlarına seçici yarı hidrojenasyonundan, kenar ve köşe bölgeleri, C-C tekli bağları üretmek için tam hidrojenasyondan sorumludur.

Geçiş metali NP'lerinin katalitik uygulamaları

Geçiş metali NP'leri, çok çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır. Kimya endüstrisindeki en yaygın katalitik reaksiyonlar oksidasyon, hidrojenasyon, dehidrojenasyon ve C-C birleştirme reaksiyonlarını içermektedir. Bu paragrafta, literatürde bildirilen geçiş metallerinin kullanımına ilişkin birkaç örnek sunulmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonları

Olefinlerin ve alkollerin seçici oksidasyonu, birçok farmasötik ve kozmetik ürünün sentezine izin vermeleri nedeniyle organik kimyadaki önemli reaksiyonlardan biridir. (Mori et al., 2004). Gümüş bazlı nanokatalizörler, alkollerin, silanların ve olefinlerin oksidasyonu için etkili katalizörler olarak kabul edilmiştir. (Bingwa & Meijboom, 2015). Ag NP'lerin silika

nanoküreler içinde kapsüllenmesinin, benzil alkolün oksidasyonunda katalitik performanslarını arttırdığı bildirilmiştir (Nemanashi-Maumela et al., 2017). Benzil alkolün benzaldehite oksidasyonu da diğer nanokatalizörlere kıyasla daha yüksek aktivite ve daha iyi seçicilik ile Au NP'leri tarafından katalize edilmiştir (Ndolomingo & Meijboom, 2017). Desteklenen Pt-NP'lerin alkol oksidasyonunda iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Daas & Ghosh, 2016). Örneğin, Pt NP'ler mezogözenekli malzemeler tarafından desteklendiğinde etanolün gaz fazı oksidasyonunu artırmıştır (Bingwa et al., 2020). Elektrik enerjisi üretmek için etilen glikol gibi alkollerin elektro-oksidasyonu yakın zamanda Pd NP'ler ve Pd-M (M: Ni, Cu) alaşımlarının kullanımıyla geliştirilmiştir (Carvalho et al., 2017; Xu et al., 2011).

Alkol oksidasyonu dışında, geçiş metali NP bazlı katalizörlerin Au NP'ler tarafından düşük sıcaklıkta seçici CO oksidasyonu (Li et al., 2013), Fe₃O₄ NP'ler tarafından sülfürlerin seçici oksidasyonu (Mirfakhraei et al., 2018) ve MoO₃ NP'ler tarafından olefinlerin epoksidasyonu gibi diğer oksidasyon reaksiyonlarında oldukça aktif olduğu rapor edilmiştir (Shokouhimehr et al., 2007).

Hidrojenasyon reaksiyonları

Hidrojenasyon, farklı türde ara ürünler sağladığı için organik sentezde önemli bir reaksiyondur (Polshettiwar et al., 2009). Manyetik olarak geri kazanılabilir katalizörler, sıvı faz reaksiyonlarında hidrojenasyonlar için en iyi metal katalizörler olarak kabul edilir (Rossi et al., 2013). Bu tür katalizörlerin katalitik yeteneği özellikle siklohekzenin hidrojenasyonunda araştırılmıştır (Zhang et al., 2019). Metal NP'ler temel olarak organosilanlarla işlevselleştirilmiş veya işlevselleştirilmemiş silika kaplı demir oksit NP'lerin yüzeyinde hareketsizdir (Jacinto et al., 2012), en çok rapor edilen metal NP'ler Pd NP'ler (Rossi et al., 2007) (Rossi et al., 2009) ve Rh NP'lerdir (Pelisson et al., 2012). Aynı destekleme stratejisi, Ir NP'leri (Jacinto et al., 2012), Pt NP'leri (Jacinto, Landers, et al., 2009), Ni NP'leri (Costa et al., 2012) ve Ru NP'leri (Jacinto, Santos, et al., 2009) kullanarak yüksek katalitik performanslar sergilemiştir.

Ni NP'ler (Polshettiwar et al., 2009), Ru NP'ler (Baruwati et al., 2009) ve Pt NP'ler (Foppa et al., 2014) gibi geçiş metali NP'leri de alkinlerin alkenlere veya alkanlara hidrojenasyonu ve karbonil bileşiklerinin karşılık gelen alkollere indirgenmesi için nanokatalizörler olarak ilginç seçicilik göstermiştir.

C-C bağlanma reaksiyonları

Organik kimyada bağlanma reaksiyonları genellikle, yeni bir karbon-karbon bağının oluşumuna yol açan bir metal katalizör kullanılarak iki parçanın bir araya getirildiği çeşitli reaksiyonlar kastedilir. Bağlanma reaksiyonları organik sentezde özellikle farmasötiklerin hazırlanmasında önemlidir. (Houpis et al., 2009). Pd NP'ler, bağlanma reaksiyonlarında etkili nanokatalizörler olarak rapor edilen ilk metal NP'lerdir. (Seechurn et al., 2012). Bazı çalışmalar Fe_3O_4 (Amali & Rana, 2009), rGO (Kulkarni et al., 2018), CuO (Elazab et al., 2018) ve multi - duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) (Pentsak & Ananikov, 2019) gibi farklı destek türleri önermiş ve bunların Pd NP'lerin katalitik aktivitesini arttırmadaki etkilerini bildirmişlerdir. Uygun maliyetli nanokatalizörler hazırlamak için, Pd'nin soy olmayan bir metalle olan ilişkisinin, NP'lerin boyutu ve şeklinin daha iyi kontrolü ve çekirdek-kabuk $Fe_3O_4@Pd$ (Biglione et al., 2018) ve PdCu alaşımları (Smith et al., 2016) gibi çoklu geri dönüştürülebilirlik ile C-C bağlanma reaksiyonlarına karşı yüksek katalitik yeteneğe sahip olduğu bildirilmiştir. Ni NP'ler, C-C bağ oluşum reaksiyonları için en çok araştırılan soy metal içermeyen nanokatalizörlerdir ve hafif koşullar altında önemli katalitik yetenek sergiledikleri bildirilmiştir (Handa et al., 2015; Zhang et al., 2009).

Dehidrojenlenme reaksiyonları

Dehidrojenlenme, hidrojenasyonun tersi reaksiyondur ve genellikle bir organik/anorganik molekülden hidrojenin çıkarılmasını içerir. Alkanların katalitik dehidrojenasyonu, aldehytlerin, alkollerin ve polimerlerin öncüsü olan olefinlerin (alkenler) üretimi için en umut verici reaksiyonlardan biridir. (Liu et al., 2021). Platin (Pt), alkanların dehidrojenlenmesi için en yaygın olarak kullanılan soy metaldir ve Al_2O_3 destekli Pt nanokatalizörleri genellikle rapor edilmiştir (Sattler et al., 2014). Pt- Al_2O_3 'ün olefinlerle etkileşiminin düşük seçiciliği nedeniyle (Saito & Sekine, 2020), $TiO_2-Al_2O_3$ (Jiang et al., 2015), zeolitler (Liu et al., 2019) nanokarbon materyaller gibi nanokatalizörün seçiciliğini ve kararlılığını iyileştiren yeni destekler rapor edilmiştir (J. Liu et al., 2017). $Pt < PtNi@Pt < PtCo@Pt < PtFe@Pt$ sıralamasıyla propene seçiciliğin arttığını bildiren Cai ve arkadaşlarına göre Pt bazlı nanokatalizörler oluşturmak için soy olmayan metallerin kullanılması, elde edilen bimetalik katalizörün seçiciliğini de artırmıştır (Cai et al., 2018) .

Formik asit ve amonyak boran (AB) gibi kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin katalitik dehidrojenasyonu, son yirmi yılda daha fazla dikkat çekmiş ve daha verimli katalizörlerin tasarlanması açısından sürekli bir gelişmeye tanık olmuştur. Bu reaksiyonlar, temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen üretimi için en umut verici rotalardır (Navlani-Garcia et al., 2018).

AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu, güvenli ve verimli bir hidrojen üretimi için en çok araştırılan dehidrojenasyon reaksiyonlarından biridir (Zhu & Xu, 2015). Soy metaller Pt, Rh, Pd ve Ru NP'ler AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için en aktif metal NP'ler olarak rapor edilmiş (M. Chandra & Q. Xu, 2006), bunların içinde Rh, özellikle nanoseryum üzerinde desteklendiğinde en yüksek katalitik performansı sağlamıştır (Rh/CeO₂) (Akbayrak et al., 2016). Rh bazlı nanokatalizörler için, bir destek olarak nano seryum oksit kullanımı, karbon (Hu et al., 2018), g-C₃N₄ (R. Lu, M. Hu, et al., 2018), gözenekli karbon nano tabakaları (Lin et al., 2019) ve GO (C. L. Wang et al., 2017) gibi diğer desteklere kıyasla en iyi hidrojen üretimini sağlamıştır. Daha iyi bir katalizör ayrımı ve yeniden kullanımı için, AB hidrolitik dehidrojenasyonunda karbon kaplı demir (Akbayrak et al., 2021), silika kaplı Fe₃O₄ (Taşçı et al., 2018), ve polidopamin kaplı CoFe₂O₄ (Manna et al., 2017) gibi manyetik nanomalzemeler üzerinde soy metaller desteklenmiştir. TiO₂, ZrO₂ gibi metal oksitler de sulu NaBH₄ indirgemesi kullanarak katalizörün yeniden kullanılabilirliğini geliştirmek için Ru ve Rh NP'leri için destek olarak araştırılmıştır (Tonbul et al., 2019) (Tonbul et al., 2018). Elde edilen katalizörler, metal NP'ler ve destek arasındaki zayıf etkileşim nedeniyle önemli kayıplar sergilemiştir. Ozon destekli atomik katman biriktirme ile hazırlanan gözenekli 3B TiO₂ nano ağ destekli Pt NP'lerin başarısı, verimli hidrojen üretimi ve geri dönüşüm testleri sırasında düşük NP sızması ile başarılı bir nanokatalizör olmuştur (Khalily et al., 2016).

Nispeten daha ucuz bir soy metal olan Ru, AB hidrolitik dehidrojenasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır ve farklı destekler üzerinde immobilize edilmiş ve yüksek katalitik performanslar göstermişlerdir. Alüminyum oksit nanotoz (Can & Metin, 2012), alümina nanofiber (Hu et al., 2017), fosfor katkılı karbon (R. Lu, C. L. Xu, et al., 2018) , azot katkılı karbon nanoyapraklar (Zhong et al., 2018) , TiO₂ (B) nanotüplerde desteklenen Rutenyum nanopartikülleri (Ma et al., 2017) ve gözenekli g-C₃N₄ (Y. T. Li, S. H. Zhang, et al., 2020) bunlardan bazılarıdır. Sun ve arkadaşları, Ru NP'lerin destek olarak zeolit ile daha iyi bir sinerji gösterdiğini kanıtlamıştır (Sun et al., 2019). AB hidrolizine yönelik yüksek katalitik performans, hazırlanan zeolitin iyi tanımlanmış gözeneklerinde Ru nanokümelerinin hapsedilmesiyle açıklanmıştır.

AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda soy metaller ve soy olmayan metaller arasındaki sinerjiyi araştırmak için, CNT nanokatalizörleri üzerinde desteklenen Pt-Co, ozon destekli atomik katman biriktirme ile sentezlenmiş ve yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği ile oldukça verimli olduğu bildirilmiştir (J. Zhang et al., 2018). Çok daha verimli bir dendrimer destekli Pt-Co katalizörleri, Pt ve Co arasında yüksek bir sinerji göstermiştir (Q. Wang et al., 2019).

Dendrimer, trietilen glikol terminal gruplarını ve 1,2,3-triazol ligandlarını içeryormıştır ve AB hidrolizi, NaOH ilavesiyle artırılmıştır.

Pt-Ni birlikteliği ayrıca AB'den hidrojen üretiminde önemli bir gelişme sağlamıştır. Küçük boyutlu içi boş silika ile kaplanmış PtNi/NiO kümeleri (Ge et al., 2017) ve ZIF-8 destekli PtNi NP'ler (Fu et al., 2018) ile yüksek katalitik performanslar elde edilmiştir. Her iki durum da katalizörlerin adsorpsiyon özelliklerini arttıran yüksek yüzey alanlarını destekler. ZIF-8 destekli PtNi NP'lerin katalitik aktivitesi Ni ve Pt içindeki bileşime duyarlı olmuş ve 2/3 Ni ve 1/3 Pt bileşimi iki metal arasında en iyi sinerjiyi oluşturmuştur. Yu ve arkadaşları, tek katmanlı bir azot katkılı grafen ve NiPt NP dizisinin montajını ve ardından iki katmanın silikon levha üzerine transferini önerdiler (Yu et al., 2018). Tek tabaka düzeneği tarafından sağlanan iyi NP dağılımı ve azot katkılı grafenin kararlılaştırıcı etkisi sayesinde, bu katalizör AB hidrolizi için şimdiye kadar bildirilen en yüksek katalitik performansı sergilemiştir. Li ve çalışma arkadaşları, Ru ve Ni alaşımının, destek olarak gözenekli g-C₃N₄ kullanarak AB hidrolizinde verimli katalizör oluşturduğunu göstermiştir (Y. T. Li, S. H. Zhang, et al., 2020).

Soy olmayan metal içerikli nanokatalizörler, düşük maliyetleri ve bulunabilirlikleri sayesinde son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu katalizörlerin etkinliğinin soy metal emsallerinden daha düşük olduğu rapor edilmiştir (M. Chandra & Q. Xu, 2006) ve bunların hazırlanması, kesin boyut kontrolü ile kararlılaştırması zordur. AB hidrolizi için soy olmayan monometalik katalizörler ve yaygın olarak kullanılan metaller Ni, Co ve Cu'dur. Ni NP'ler, desteklenmeyen (P. Z. Li et al., 2012; Metin et al., 2010), ve MWCNT'lerde desteklenen nispeten yüksek katalitik performans göstermiştir (Zhang et al., 2016). Destek olarak ZIF-8 kullanılarak Ni NP'lerin rekor bir verimliliği rapor edilmiştir AB hidrolizinde Co NP'lerin katalitik performansı, PEI-Go (J. T. Hu et al., 2014), gözenekli karbon (J. T. Hu et al., 2014) ve azot katkılı gözenekli karbon nanoteller gibi destekler kullanılarak iyileştirilmiştir (Zhou et al., 2017). Zhou ve çalışma arkadaşları, kovalent triazin çerçeveleri (CTF) üzerinde Co NP'lerin desteklenmesinin onları daha kararlı hale getirdiğini ve aktif karbon ve CNT'ye kıyasla AB hidrolizinde en yüksek katalitik aktiviteyi oluşturan yüzeylerinin elektron yoğunluğunu arttırdığını bildirmiştir (Zhou et al., 2017).

AB hidrolizinde daha verimli katalizörler elde etmek için soy olmayan metaller arasındaki sinerji araştırılmıştır. Literatürde, özellikle CuCo (Filiz et al., 2018; Liu et al., 2018; F. Z. Song et al., 2016; Yang et al., 2019) ve NiCo (Miao et al., 2019; Q. T. Wang et al., 2018) olmak üzere çeşitli kombinasyonlar incelenmiştir.

Geçiş metali NP'lerinin diğer uygulamaları

Temel olarak organik sentez ve kimyasal üretim endüstrisine yönelik katalitik uygulamalarının yanı sıra, geçiş metali NP bazlı malzemeler, sentez süreçlerindeki hızlı gelişme sayesinde birçok alanda da büyük bir potansiyel göstermiştir.

Soy metaller, sentez kolaylıkları, kolay yüzey modifikasyonları ve iyi biyouyumlulukları sayesinde biyomedikal uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Temel olarak, farklı hücre tiplerini spesifik olarak hedefleyebilen biyomoleküller, soy metal yüzeylere terapötik taşıyıcılar veya kemoterapötik ajanlar olarak hareket etmelerini sağlayan şekilde sokulur (Yang et al., 2020). Altın, gümüş ve platin, biyomedikal araştırmalarda en çok araştırılan soy metallerdir. Au NP'ler kanser tedavisi ve teşhisi için kullanılmıştır (Heo et al., 2012; Zhang et al., 2012). Ag NP'ler antimikrobiyal ajanlar, biyomedikal cihaz kaplamaları ve ilaç taşıyıcıları olarak raporlanmıştır (Chugh et al., 2018; Lee & Jun, 2019). Pt NP'ler tıbbi implantlarda, ilaç dağıtımında ve fototermal terapide yaygın olarak kullanılmıştır (Doherty et al., 2016; Johnstone et al., 2016). Demir oksit NP'ler gibi soy olmayan metal oksitler, tümör görüntüleme ve tedavisinde ve kanser teşhisinde etkinlik göstermiştir (Revia & Zhang, 2016). Son zamanlarda folik asit (FA) modifiye çinko oksit Nanotabaka meme kanseri tedavisinde başarıyla kullanılmıştır. (Vimala et al., 2017).

Su kirliliği, başlıca çevresel kaygılardan biridir ve insanlar ve su ekosistemi için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Geçiş metali NP'lerinin, çok çeşitli su kirleticilerinin ortadan kaldırılmasında katalizörler ve adsorbanlar olarak etkili olduğu bildirilmiştir (Yaqoob et al., 2020). Mezogözenekli grafit karbon nitrür (mpg-C₃N₄) üzerine birleştirilmiş kobalt ferrit (CoFe₂O₄) NP'ler ve grafen destekli Co NP'ler, Malakit yeşili, metilen mavisi, asit turuncu 7 ve rodamin B ve turuncu II gibi organik boyaların parçalanmasında başarıyla kullanılmıştır (Hassani et al., 2018; Yao et al., 2013). Son zamanlarda TiO₂ destekli Co NP'ler ve CoCu katmanlı çift hidroksit sırasıyla antibiyotiklerin parçalanmasında ve Azo boyasının atık sudan absorbansında uygulanmıştır (Saghir et al., 2020; H. Wang et al., 2019).

Geçiş metali NP'leri, geniş yüzey alanları, optik davranışları ve katalitik yapıları nedeniyle enerji sektöründe giderek daha fazla kullanılmaktadır. Son dört yılda, soy metal olmayan NP'leri veya bunların RuCo alaşımları gibi soy metallerle olan ilişkilerini içeren nanomalzemeler, elektrokimyasal su ayırmadan enerji üretiminde uygun maliyetli alternatifler olarak ortaya çıkmıştır (Gao et al., 2019; Zhu et al., 2020). Suyu ayırmanın yanı sıra, soy olmayan geçiş metali NP'leri, mikroişlemcilerden çokça satılan güç kaynaklarına kadar birçok elektrik devresinin birincil yapı taşlarından biri olan yüksek enerji depolama kapasitörlerinin tasarımında son zamanlarda yaygın olarak kullanılmıştır. Farklı hazırlama yöntemleri ve

destekleri ile Ni, CoFe ve NiCo NP'ler yüksek kapasiteli kapasitör için yüksek performanslı elektrot malzemeleri olarak rapor edilmiştir (Cheng et al., 2020; Martinez-Vargas et al., 2020; J. Wang et al., 2019; X. Q. Wang et al., 2019).

Metal NP'ler İçin Destekleyici Bir Malzeme Olarak Grafen Hidrojelleri

Grafen hidrojellerin genel özellikleri

Grafene olan ilgi, karbonun iki boyutlu (2B) bir formda var olup olamayacağı üzerine uzun bir tartışmanın ardından Geim ve Novoselov tarafından ilk kez izole edilip karakterize edildiği 2004 yılından bu yana katlanarak hızlanmıştır (Novoselov et al., 2004). İki araştırmacı, iki boyutlu malzeme grafeniyle ilgili çığır açan deneylerinden dolayı 2010 Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür.

Grafen, tüm fulleren allotropik boyutlar için temel olarak kabul edilen, 0,34 nm kalınlığa sahip, sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşan iki boyutlu tek atom kalınlığında düzlemsel bir levhadır (Antolini, 2012). Dünya yüzeyinde bol miktarda bulunan bir malzeme olan grafitten kolayca elde edilebilir. Bu ayırt edici özellik, grafeni temel araştırmalar için en hazır malzemelerden biri yapar. Son yirmi yılda grafen, olağandışı özellikleri ve çok sayıda uygulama potansiyeli nedeniyle popüler araştırma malzemelerinden biri haline geldi (Castro Neto et al., 2009).

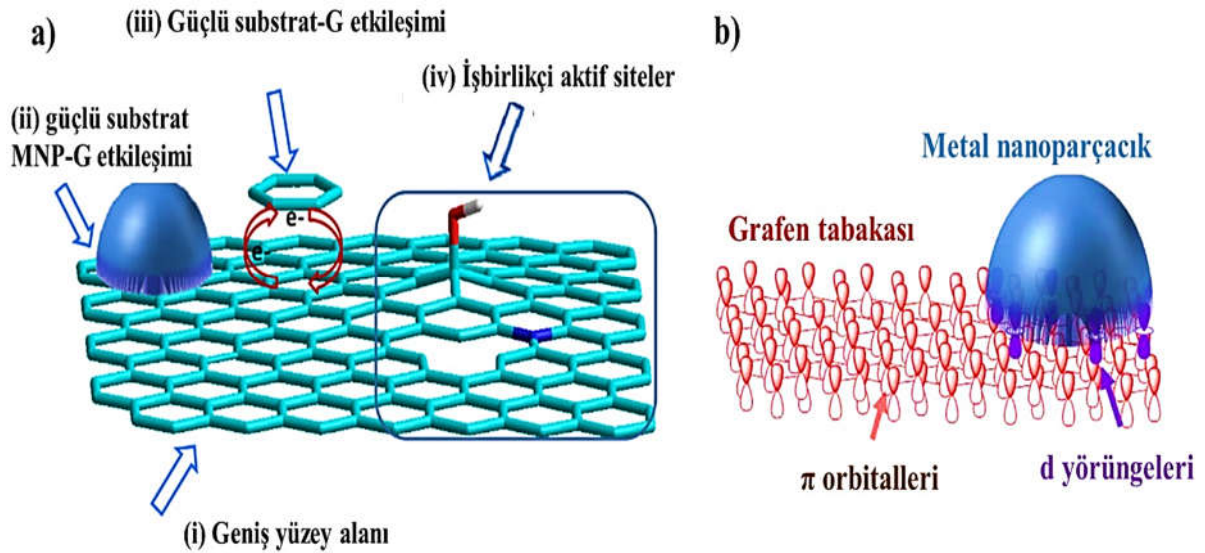
Grafen, çok yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir yarı metal (yük taşıyıcı olarak hem delikler hem de elektronlar) gibi davrandığı için olağanüstü elektronik özelliklere sahiptir. Elektronik özelliklerinin yanı sıra grafen, onu şimdiye kadar keşfedilen en güçlü malzeme yapan olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir. Grafen sadece olağanüstü güçlü olmakla kalmaz, aynı zamanda çok hafiftir (metrekare başına 0,77 miligramda) ve elastik özelliklere sahiptir, gerilmeden sonra ilk boyutuna dönebilir (Rao et al., 2009).

Grafenin sergilediği eşsiz özellikler, onu metal NP'ler için en uygun destek malzemelerinden biri yapmaktadır. Bir destek malzemesi olarak kullanıldığında grafene özgü birbiriyle ilişkili dört ana özellik ortaya çıkar (**Şekil 12**):

- 1) Grafenlerin geniş yüzey alanı ve elektronik konfigürasyonu, reaktifleri ve substratları adsorbe etmek için yüksek kapasitelerini açıklar. Bu adsorpsiyon oldukça uygun olabilir, çünkü tüm yüzey sıvı veya gaz fazlarındaki bileşiklerle etkileşime girmek için sterik olarak kullanılabilir. (Navalon et al., 2014)
- 2) Uygun bir geometride grafenin boş π orbitalleri ile geçiş metal atomlarının d orbitalleri arasındaki örtüşme, güçlü bir metal-destek etkileşimi sağlar. Bu etkileşim, metal NP'lerin kararlılaştırması için önemlidir. Sonuç olarak, yarı kovalent bir metal NP-grafen etkileşimi

ortaya çıkabilir ve metal ile grafen arasında daha iyi yük transferine izin verebilir, bu da özellikle katalizör olarak grafen destekli metal NP'lerin performanslarını artırır. (Ding et al., 2013).

- 3) Adsorbatların veya reaksiyon ara maddelerinin elektron yoğunluğunun, onlardan elektron vererek veya çekerek olası modifikasyonu, grafen tabakasından veya grafen tabakasına bu elektron transferi, bazı temel reaksiyon adımlarını destekleyebilir. (Navalon et al., 2014).
- 4) Grafen üzerinde ilave katalitik bölgelere sahip olma olasılığı, metal NP'lerin doğal aktivitesi ile birleştirilebilir. Aslında, metal NP'lerin yokluğunda grafen, üzerindeki aktif merkezlerin varlığından dolayı oksidasyon, indirgeme ve asit-baz reaksiyonları sırasında katalitik aktivite sergiler. (Haag & Kung, 2014). Farklı özelliklere sahip birkaç aktif bölgenin bu eşzamanlı varlığı, metal NP'ler-grafen sisteminin katalitik verimliliğini artırır.



Şekil 12. a) Katalizde metal nanoparçacık için destek olarak kullanıldığında grafenin (G) dört ana özelliğinin resimli özeti, b) Güçlü bir metal-destek etkileşimine yol açan grafen π orbitallerinin metal nanoparçacık ile etkileşimi (Navalon et al., 2016)

Kimyasal modifikasyonlar veya kovalent olmayan işlevselleştirmelerle üretilen çok çeşitli fonksiyonel grafen bazlı kompozitler, amaçlanan uygulamalara bağlı olarak geliştirilmiştir (Wang et al., 2020). Grafenin fonksiyonel modifikasyonları sadece mükemmel özelliklerini korumakla kalmaz, aynı zamanda onlara yeni özellikler kazandırmak için yeni fonksiyonel gruplar da sunar. Grafen işlevli türevler arasında, oksijenli gruplarla (esas olarak epoksi ve hidroksil) işlevselleştirilmiş grafen olan grafen oksit (GO), bol işlevsel gruplar ve mükemmel hidrofiliklik nedeniyle daha fazla çalışılmıştır (Huang et al., 2020).

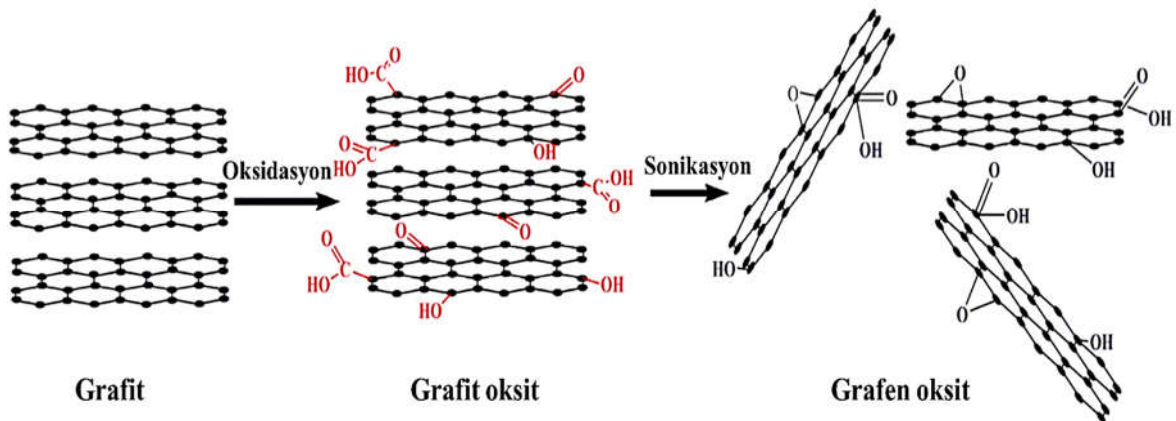
2B grafen tabakalarını karmaşık üç boyutlu (3B) makro yapılara (hidrojel) kendi kendine monte eden, son on yılda en çekici araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Grafen bazlı hidrojeller, enerji depolama (J. Hu et al., 2014; Ye et al., 2016), kataliz (J. Li et al., 2012; Machado & Serp, 2012), (Hoa et al., 2016), sensörler (Hoa et al., 2016) ve su arıtma (Y. Q.

Chen et al., 2013) gibi çeşitli uygulamalar için üç boyutlu makro yapılar olarak incelenmiştir. Genel olarak hidrojel, büyük miktarda su veya biyolojik sıvıları absorbe etmede yetkin üç boyutlu, hidrofilik, polimerik ağ yapısıdır. Grafen bazlı hidrojel, grafen özelliklerini korur ve onları benzersiz ve çok yönlü yapan yeni özellikler sunar.

Kendiliğinden oluşan grafen hidrojellerin avantajlarından biri, hidroforik ve yeniden birleştirilmesi kolay grafen levhalara kıyasla hidrofiliklikleri ve kararlılıklarıdır. (Lu et al., 2017). Grafen hidrojellerindeki üç boyutlu düzenleme, makro ölçekli boyut, gözeneklilik, geçirgenlik, yüksek erişilebilir yüzey alanı, yüksek düzeyde bağlantılı mikro yapı, yüksek mukavemet ve esneklik, hızlı iyon taşıma ve elektron iletkenliği de dahil olmak üzere uzun bir faydalı özellik listesine sahip sünger benzeri düşük yoğunluklu malzemelerin oluşturulmasını mümkün kılar (Chabot et al., 2014).

Grafen hidrojel sentez yöntemleri

Grafen oksit (GO), şu anda grafen bazlı malzemelerin ve özellikle grafen hidrojellerin hazırlanması için en yaygın öncüdür (Zhao et al., 2014). Grafen oksit, temel bileşenlerin sülfürik asit ve potasyum permanganat olduğu ve amacın karbon yüzeyini işlevselleştirmek olduğu, genellikle modifiye Hummer yöntemiyle grafit tozunun araya eklenmesi ve oksidasyonu ile hazırlanabilir (Şekil 13). İşlevsellikleri, yüksek oranda hidrofilik olan ve su ile güçlü hidrojen bağları oluşturan başlıca epoksit ve hidroksil gruplarından oluşur (Zaaba et al., 2017). Su ile interkalasyon, grafit düzlemleri arasındaki mesafeyi 0,335 nm'den 0,6–1,2 nm'ye çıkararak kafes genişlemesine neden olabilir. Ardından, güçlü karıştırma veya zayıf sonikasyondan sonra, van der Waals bağlanma kuvvetleri, ince mono veya birkaç katmanlı grafen oksit malzemeleri kolayca oluşturabilir (Chabot et al., 2014).



Şekil 13. Grafit tozunun oksidasyonundan sonra karbon yüzeyinin işlevselleştirilmesi ve güçlü karıştırma veya sonikasyondan sonra ince grafen oksit katmanlarının oluşumu (J. Li et al., 2014).

Grafen hidrojenleri, yaygın olarak, sulu bir grafen oksit (GO) dispersiyonunun, GO çözeltisinin kimyasal veya hidrotermal indirgenmesi, çapraz bağlama ajanlarının eklenmesi veya basitçe GO konsantrasyonunun artırılması yoluyla jelatinleştirildiği sol-jel işlemi ile üretilir.

Çapraz bağlama ajanları, GO tabakaları arasındaki bağlanma kuvvetini artırarak GO tabakalarının jelleşmesini teşvik etmek için büyük ölçüde araştırıldı. Çapraz bağlayıcılar, küçük molekülleri (Y. R. Li et al., 2014) veya polimerleri (Tao et al., 2014) içerir. Çapraz bağlama ajanları, hidrojen bağları oluşturarak bitişik GO tabakaları ile karışabilir ve jelleşme sürecinde ek bağlama kuvveti sağlayabilir (Zhao et al., 2014).

Kimyasal indirgeme ile grafen hidrojenlerin hazırlanması, GO'nun indirgenmesi için indirgeyici ajanların kullanımına dayanmaktadır. Bu tür indirgenme, π -konjuge sistemin grafen tabakalarından geri kazanılmasıyla kendi kendine montajı teşvik eder. (Xie et al., 2016). Literatürde GO'nun azaltılması için birkaç indirgeyici ajan bildirilmiştir, bunlar arasında sodyum askorbat (Sheng et al., 2011) ve askorbik asit (Nguyen et al., 2012) sayılabilir.

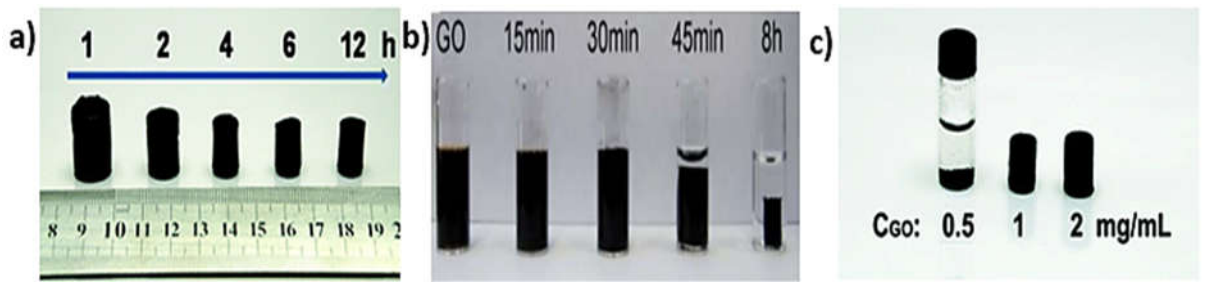
Grafen hidrojeninin hidrotermal yöntemle kendi kendine montajında, süper kritik su, hidrotermal koşullar altında GO için bir indirgeyici madde görevi görür (Xu et al., 2010). Hidrotermal indirgeme, kimyasal destekli indirgeme işlemine kıyasla indirgeme maddelerinin neden olduğu daha düşük safsızlıklar ürettiği için artan ilgiyi üstüne çekmektedir.

Grafen hidrojenlerinin hidrotermal sentezi

Hidrotermal indirgeme, genellikle 150 °C'den yüksek sıcaklıktaki suda GO'nun orantısızlaşmasına dayanır ve bu, bir otoklavın kullanılmasını gerektirir. Kimyasal indirgeme yöntemleriyle karşılaştırıldığında, hidrotermal yöntem, suyun tek veya ana reaktan olarak kullanılması nedeniyle özünde daha saf olan indirgenmiş grafen oksit (rGO) üretir. (Toda et al., 2015). Grafen hidrojenlerin hidrotermal olarak hazırlanması, basitliği ve çevre dostu yönü sayesinde hiç kimyasal gerektirmediği veya çok daha az kimyasal gerektirdiği için daha fazla ilgi görmüştür.

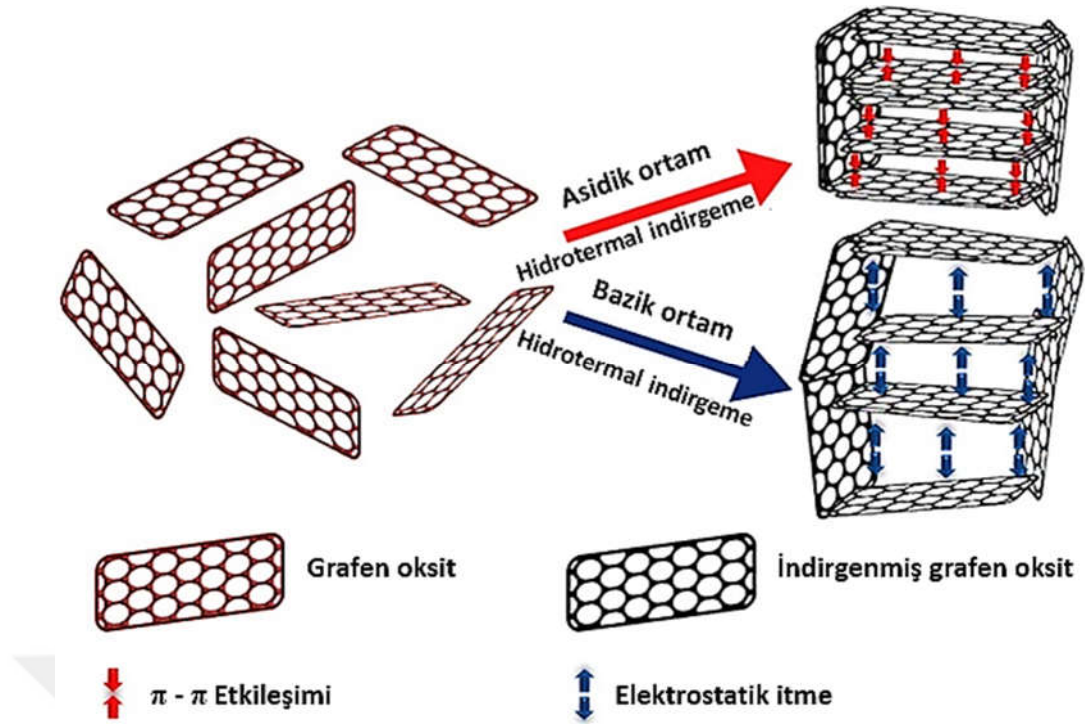
GO'nun hidrotermal indirgenmesi sırasında birçok reaksiyon yolu meydana gelebilir; direkt dekarboksilasyon, epoksit halka açma-yeniden düzenleme-dekarboksilasyon, C-C klevaj-dekarboksilasyon, vb. Tüm yollarda epoksitler, hidroksiller ve karboniller su ile reaksiyona girerek karboksilik asitlere dönüştürülür ve ardından CO₂ oluşturmak üzere dekarboksilatlanır (Hu et al., 2016). GO katmanları, birçok π - π etkileşimi ve van der Waals kuvvetleri tarafından kendi kendine bir araya gelme sürecinden geçer. (Chabot et al., 2014).

İlk kendiliğinden oluşan grafen hidrojel, 2010 yılında GO çözeltisinden tek adımlı hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır (Xu et al., 2010). Rapor edilen grafen hidrojin hazırlanması, 1-12 saat boyunca 180 °C'de teflon kaplı bir otoklavda kapatılmış homojen bir grafen oksit (GO) sulu dispersiyonunun hidrotermal olarak indirgenmesiyle sağlanmıştır. Hazırlandığı gibi hidrojel, yaklaşık kütlece %2.6 hidrotermal olarak indirgenmiş GO (veya grafen) ve kütlece %97.4 su içeriyordu. İndirgeme süresinin artması iletkenliği artırmış ve C/O oranı 3,4'ten (1 saat) 5,3'e (12 saat) yükselmiştir (**Şekil 14. a**). Mekanik olarak kararlı grafen hidrojel oluşumu, sırasıyla 1 mg/mL ve 1 saat olmak üzere belirli bir GO konsantrasyonu ve indirgeme süresinden sonra başlamıştır (**Şekil 14. b ve c**).



Şekil 14. a) Grafen hidrojelleri, indirgeme süresinin artmasıyla yoğunluğu arttırır, b) GO konsantrasyonunun etkisi ve c) mekanik olarak kararlı bir grafen hidrojel oluşumu üzerindeki indirgeme süresi (Xu et al., 2010).

Sıcaklık, süre ve GO konsantrasyonuna ek olarak, hidrotermal sentezin başlangıç pH'ı, üretilen grafen hidrojin yapısında ve fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler oluşturabilir (**Şekil 15**).



Şekil 15. Asidik ve bazik ortamlarda oluşan grafen hidrojenlerin kendi kendine montajı (Wasalathilake et al., 2018).

Asidik ortamda hidrotermal indirgeme gerçekleştirildiğinde, karboksil ve hidroksil grupları protonasyona uğrar ve rGO tabakaları, kalın ve nispeten küçük gözeneklere sahip yoğun bir kompakt gözenekli yapı oluşturarak birlikte istiflenme eğilimi sergilerler. Bazik ortamda, karboksil ve hidroksil gruplarının protondan arındırılması, grafen tabakaları arasındaki elektrostatik itmeyi artırır ve bu da gevşek bir şekilde düzenlenmiş gözenekli bir yapı ile sonuçlanır (Wasalathilake et al., 2018). pH değerinin artması, üstün yüzey alanı, daha yüksek C/O oranı ve yoğunluğu ve daha düşük mekanik özelliklere sahip hidrojenlerin oluşmasını sağlamıştır (Hu et al., 2016).

Grafen hidrojel destekli metal nanoparçacıkları

Grafen hidrojenleri, adsorpsiyon yeteneği gibi geliştirilmiş grafen özelliklerini gözenekli geçirgen bir makro yapı ile birleştirir ve bu da onları NP desteği için ilginç ama bir o kadar değerli bir aday yapar. Grafen hidrojenleri gibi 3B grafen malzemeleri, adsorpsiyon kabiliyetini, katalitik aktiviteyi ve geri kazanımı geliştirebilen çeşitli geçiş metalleri için destek olarak kullanılmıştır. Örneğin fotokatalizde, 3B grafen içeren yarı iletken fotokatalizörler, saf fotokatalizörlere göre daha yüksek katalitik aktivite ve üstün dayanıklılık sergileyebilir (He et al., 2018).

Grafen hidrojel destekli geçiş metalleri nanoparçacıklarının hazırlanması, NP'lerin tek kapta yaklaşımında doğrudan rGO yüzeyleri üzerinde büyütülmesi veya önceden yapılmış NP'lerin GO ile basit bir şekilde karıştırılması ve ardından indirgenmesiyle elde edilebilir.

Örneğin, homojen bir GO sulu dispersiyonuna belirli bir miktarda önceden yapılmış TiO_2 nanoparçacıkları eklenerek (GO/ TiO_2 kütle oranı 4:1 aralığında) ve ardından 2 saat boyunca 180°C 'de bir hidrotermal işlem gerçekleştirilerek kendiliğinden monte edilen üç boyutlu bir TiO_2 -grafen hidrojelini sentezlendiği bildirilmiştir. Sentezlenmiş TiO_2 -grafen hidrojel, gelişmiş adsorpsiyon kapasiteleri ve daha yüksek fotokatalitik ve elektrokimyasal aktiviteler göstermiştir (Zhang et al., 2013).

GO ve metalik öncülerin aynı anda indirgenmesini içeren tek adımlı hidrotermal sentez, sentez sürecinin verimliliğini artırma ve zamandan ve kaynaktan tasarruf etme avantajını sunduğu için daha fazla ilgi görmüştür. İlk grafen hidrojel destekli geçiş NP'leri Au/grafen hidrojelidir (J. Li et al., 2012). Bu nanokompozit, grafen öncüsü olarak grafen oksit, Au öncüsü olarak kloroaurik asit ve bir indirgeyici olarak trietilentetramin ile hidrotermal metodu ile hazırlanmıştır. Au/grafen hidrojel, 4-nitrofenolün 4-aminofenole indirgenmesine yönelik mükemmel katalitik performans sergilemiştir. Benzer şekilde, bir grafen hidrojel destekli paladyum nanoparçacık katalizörü, grafen öncüsü olarak grafen oksit (GO), paladyum öncüsü olarak potasyum tetrakloropaladat(II) (K_2PdCl_4) ve indirgeyici olarak etilen glikol ile tek kapta hidrotermal bir yöntemle elde edilebilmiştir (Eghbali et al., 2018). Sentezlenen Pd NP/GH, hidrojen kaynağı olarak amonyak boran kullanılarak nitroarenlerin transfer hidrojenasyonunda verimli katalitik performans göstermiştir. Katalitik uygulamaların yanı sıra, tek kapta hidrotermal olarak hazırlanmış grafen hidrojelleri, grafen hidrojel destekli Fe_2O_3 NP'ler (Wang et al., 2014), MnCO_3 NP'ler (Yuan et al., 2013) ve RuO_2 (Y. Y. Yang et al., 2015) süper kapasitörler için yüksek performanslı anot malzemeleri olarak, grafen hidrojel destekli bimetalik PdCu NP'ler (Yuan et al., 2014) ve Pt NP'ler (Hoa et al., 2015) enzimatik olmayan glikoz sensörü uygulamaları için, su dezenfeksiyonu için filtre malzemeleri olarak grafen hidrojel destekli Ag NP'ler (Zeng et al., 2015) gibi diğer uygulamalar için verimli geçiş metali NP destekleri olarak rapor edilmiştir.

Enerji Taşıyıcısı Olarak Hidrojen

Çevre ve enerji sorunlarının çözümünde hidrojenin önemi

Artan dünya nüfusu ve yaşam standartlarının genel olarak iyileşmesi nedeniyle küresel enerji tüketimi sürekli artmaktadır. Enerji üretimi, sera gazlarının, özellikle de CO_2 'nin, esas olarak fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan atmosfere salınmasına başlıca sebeptir. Fosil yakıtların kullanımının neden olduğu artan çevresel sorunlara rağmen, hala çoğu ülkenin enerji sistemlerinin temelini oluşturmaktadır (Sugiawan & Managi, 2019). Bununla birlikte, spekülasyonlar, mevcut fosil yakıt rezervlerinin petrol için maksimum 40 yıl, doğal gaz için 60 yıl ve kömür için 156 yıl destekleyebileceğini gösterdiğinden, fosil yakıtlara aşırı bağımlılık

kritik bir küresel problem haline gelmiştir (Midilli et al., 2005). Dolayısıyla, devam eden enerji sisteminin ekonomik güvenliği ve çevreyi tehlikeye attığı konusunda küresel bir farkındalık var. Sonuç olarak, alternatif enerji stratejilerinin araştırılması son zamanlarda daha ciddi hale geldi. Yeni alternatif yakıt, teknik olarak uygulanabilir, ekonomik olarak rekabetçi, çevresel olarak kabul edilebilir ve hazır bulunarak hem enerji hem de çevre sorunlarını çözmelidir. (Meher et al., 2006).

Metanol, etanol, hidrojen ve doğal gaz dahil olmak üzere çeşitli potansiyel alternatif yakıtlar önerilmiştir. Alternatif ve geleneksel yakıtlarla karşılaştırıldığında, hidrojen birim kütle başına en yüksek spesifik enerji içeriğine ve onu sürdürülebilir enerji kalkınmasına önemli katkı yapacak diğer üstün özelliklere sahiptir (Balat, 2008).

Hidrojen, tüm atomların %90'ından fazlasını temsil eden evrendeki en bol element olup, en düşük moleküler ağırlığa sahip en hafif elementtir. Renksiz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan bir gazdır. Enerjiye dönüştürülmesiyle diğer yakıtların (petrol, doğalgaz veya kömür) aksine sadece su üretir ve uygun tasarlanmış boru hatlarında güvenle taşınabilir (Midilli et al., 2005). Hidrojen, bol miktarda mevcut olduğu ve büyük bir enerji depolama kapasitesine sahip olduğu için uygun maliyetli bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, hidrokarbon yakıtlardan 2,75 kat daha fazla olan 122 kJ/g'lik yüksek bir enerji verimine sahiptir (Abe et al., 2019).

Yerli imkanlardan yararlanmakla, hidrojen üretimi için yerel olarak mevcut malzeme kaynakları, güvenliğin sağlanmasına ve enerjinin dünya çapında eşit dağılımına olanak tanır. Bu, daha verimli, uygun fiyatlı ve daha az fosil yakıtla bağımlı hale getirecek hidrojen üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle desteklenmektedir. (Salvi & Subramanian, 2015).

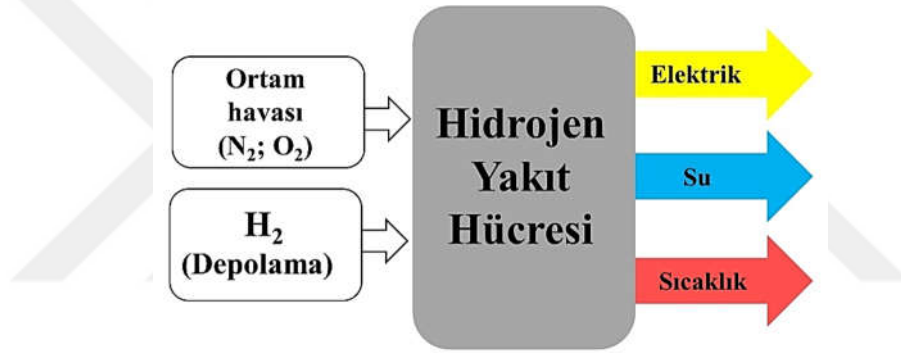
Hidrojenin yakıt olarak kullanılması sadece sera gazı emisyonunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda çevreye zarar veren azot ve kükürt oksitlerin emisyonunu da azaltabilir (Chen et al., 2007).

Çevresel avantajlarına ek olarak, hidrojen bazlı bir enerji sistemine geçiş, diğer endüstriler üzerinde derin bir etkiye sahip olabilir. Aslında hidrojen, metanol rafinasyonu ve üretimi, amonyak sentezi ve demir-çelik endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Sonuç olarak, sürdürülebilir hidrojen üretimi bu endüstrileri de çevre dostu hale getirebilir. (Mehrpoo et al., 2017).

Hidrojenin bir diğer önemli potansiyel kullanımı, mevcut doğal gaz altyapısını kullanarak binalara ısıtma, soğutma ve güç sağlamaktır. Hatta hidrojenin 2050 yılına kadar küresel bina ısıtma talebinin yaklaşık %10'unu karşılayabileceği tahmin ediliyor (Valente et al., 2018).

Hidrojen aynı zamanda farklı şekillerde üretilebilmesi ve endüstriyel prosesler, enerji depolama ve elektrik üretimi gibi çeşitli uygulamaları desteklemesi ve alternatif bir ulaşım yakıtı olarak hizmet edebilmesi nedeniyle esnek bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin çeşitli enerji sektörlerine entegrasyonu, genel enerji sistemi esnekliğini artırma ve enerji güvenliğini iyileştirme potansiyeline sahiptir. (D. Wang et al., 2018).

Ocak 2003'te State of the Union Address'de duyurulan Hidrojen Yakıt Girişimi'nin ardından hidrojen yakıtlı ve yakıt hücresi araçlara olan ilgi artmıştır (Baharudin & Watson, 2018). Gelişmiş yakıt hücrelerini çalıştırmak için hidrojen talebi son yıllarda hızla arttı. Yakıt pilleri, yan ürün olarak sadece su ve ısı üreten bir yanma olmaksızın hidrojen yakıt gazını havadaki oksijenle birleştirerek kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek çalışır (**Şekil 16**) (Dincer, 2002). Hidrojen yakıt hücreleri, minyatür, kolayca şarj edilebilir yakıt hücreleri ve ultra hafif verimli ve temiz arabalardan güç alan bilgi işlem ve iletişim cihazları için uygulanan yeni gelişen bir teknolojidir (Okano, 2016).



Şekil 16. Hidrojen yakıt hücresi çalışma prensibi

Hidrojen ekonomisi

Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılması kavramı yeni değildir ve iki yüzyılı aşkın bir süre öncesine dayanmaktadır, ancak 1970 küresel enerji krizinden sonra üzerinde daha çok durulmuştur (Mazloomi & Gomes, 2012). Hidrojen Ekonomisi veya Hidrojen Enerji Sistemi, hidrojenin ana enerji taşıyıcısı olduğu sistemlerdir. "Hidrojen ekonomisi" terimi ilk olarak John Bockris tarafından 1970 yılında General Motors Teknik Merkezi'nde yaptığı sunum sırasında kullanılmıştır (Abe et al., 2019).

Hidrojen ekonomisinin evrensel olarak kabul edilmiş bir tanımı yoktur, ancak genellikle içten yanmalı motorlarda, dıştan yanmalı motorlarda yakılan petrol yakıtlarının büyük çoğunluğunun tercihen yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojen ile değiştirilmesi olarak görülür. (Penner, 2006). Diğer bir tanımla hidrojen ekonomisi, hidrojenin günlük hayatımızda ihtiyaç duyduğumuz ve günümüzde fosil yakıtların kullanımı ile karşıladığımız enerji ihtiyacının (elektrik, ısı ve hareket) hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanıldığı sistemler ile yer

değiştirilmesi olarak adlandırılabilir. Hidrojen ekonomisi, ekonomik ve çevresel faydaların yanı sıra potansiyel olarak enerji güvenliği sağlayabilir. Temel hedefi, ulaşım, sanayi, konut ve ticari sektörlerde kullanılan mevcut fosil yakıtların yerini almak üzere hazır enerji kaynaklarından hidrojen üretmektir. (Abe et al., 2019).

Sürdürülebilirlik, sürdürülebilir bir hidrojen üretimini içeren hidrojen ekonomisinin kurulmasında kilit bir kriterdir. Günümüzde hidrojen üretimi esas olarak fosil yakıtlara dayanmaktadır. Hidrojenin yaklaşık %96'sı doğal gaz buhar reformasyonu, metan kısmi oksidasyonu ve kömür gazlaştırması ile üretilir. (Abdalla et al., 2018). Hidrojen, biyokütle ve su gibi yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde tamamen çevre dostudur. Bununla birlikte, sürdürülebilir kaynakların kullanımı çok sınırlı kalır; hidrojenin yalnızca %4'ü sudan ve %1'i biyokütleden üretilmektedir. Tam gelişmiş bir hidrojen ekonomisine ulaşmak için yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretim sistemleri konusunda önemli araştırma ve yatırımlar gerekmektedir. Bu sistemler daha verimli, ekonomik, güvenilir ve emniyetli olmalıdır. Bu amaca ulaşmak için hidrojen üretim sistemlerinin kapasiteleri arttırılmalı ve üretim maliyetleri düşürülmelidir. Gelişmiş ülkelerin hükümetleri son zamanlarda hidrojen bazlı enerji sistemine hızlı bir geçiş için büyük yatırımlar yapmakta ve hem sanayicileri hem de araştırmacıları desteklemektedir (Niaz et al., 2015).

2003 yılında, Avrupa Komisyonu Hidrojen ve Yakıt Pilleri Teknolojileri Üst Düzey Grubu, Avrupa Birliği'nin 2050 yılında hidrojene dayalı bir ekonomiye ulaşması gerektiğini tavsiye etmiştir. Ayrıca 2040 yılına kadar yeni üretilen araçların %35'inin sıfır karbon emisyonu sağlayan hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılacağı öngörülmüştür. (Abe et al., 2019). ABD Enerji Bakanlığı'nın Enerji Verimliliği ve Yenilenebilir Enerji, Fosil Enerji, Nükleer Enerji ve Bilim ofisleri, hidrojenle çalışan yakıt hücreli araçlara geçişin 2020 civarında gerçekleşmesi gerektiğini önermiştir (Chalk & Miller, 2006). Bu öneri de bu yıl itibari ile hayata geçmiş olup, birçok otomobil üreticisi hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanıldığı, yakıt hücresi entegreli elektrikli otomobillerin prototipini üretmiş ve test sürüşlerini gerçekleştirmişlerdir.

Ulaşım da yakıt olarak hidrojenin özellikleri

Yüksek özgül enerji içeriğine ve sıfır spesifik karbon emisyonuna (

Tablo 3) ek olarak, hidrojenin çok yönlülüğü, kullanım verimliliği faktörü ve güvenliği ile avantajlı bir ulaşım yakıtı yapan başka özelliklere de sahiptir (Midilli et al., 2005).

Hidrojen, birim kütle başına benzinin yaklaşık 3 katı kadar yüksek bir enerji içeriğine, çok düşük bir tutuşma enerjisine ve yüksek tutuşma sıcaklığına sahiptir. Hidrojen, metan ve benzine göre havada (hacimce % 4-75) daha geniş yanıcılık sınırlarına sahiptir. Hidrojen ayrıca

çok geniş bir konsantrasyon aralığında patlatılabilirken, diğer birçok yakıtın sınırlandırılmadığı takdirde patlatılması zordur. (Balat, 2008). Benzinle karşılaştırıldığında, hidrojen alev hızı neredeyse bir büyüklük mertebesi daha yüksektir ve yayılımı önemli ölçüde daha fazladır. Hidrojenin bu yüksek yayılımı, tek tip bir yakıt-hava karışımı oluşturmak için havada kolayca dağılmasına ve hidrojen sızıntısı durumunda güvenli olmayan koşulların en aza indirilmesine olanak tanır. (Akal et al., 2020).

Tablo 3. Hidrojen ve Diğer Yakıtların Seçilmiş Özelliklerinin Karşılaştırılması (Midilli et al., 2005)

Yakıt tipi	Birim kütle başına enerji (J/Kg)	Birim hacim başına enerji (J/m ³)	hareket faktörü	Spesifik karbon emisyonu (kg C/kg yakıt)
Sıvı hidrojen	141,90	10,10	1,00	0,00
Gaz hidrojen	141,90	0,013	1,00	0,00
Akaryakıt	45,50	38,65	0,78	0,84
Benzin	47,40	34,85	0,76	0,86
Jet yakıtı	46,50	35,30	0,75	—
LPG	48,80	24,40	0,62	—
LNG	50,00	23,00	0,61	—
Metanol	22,30	18,10	0,23	0,50
Etanol	29,90	23,60	0,37	0,50
Biyodizel	37,00	33,00	—	0,50
Doğal gaz	50,00	0,04	0,75	0,46
Charcoal	30,00	—	—	0,50

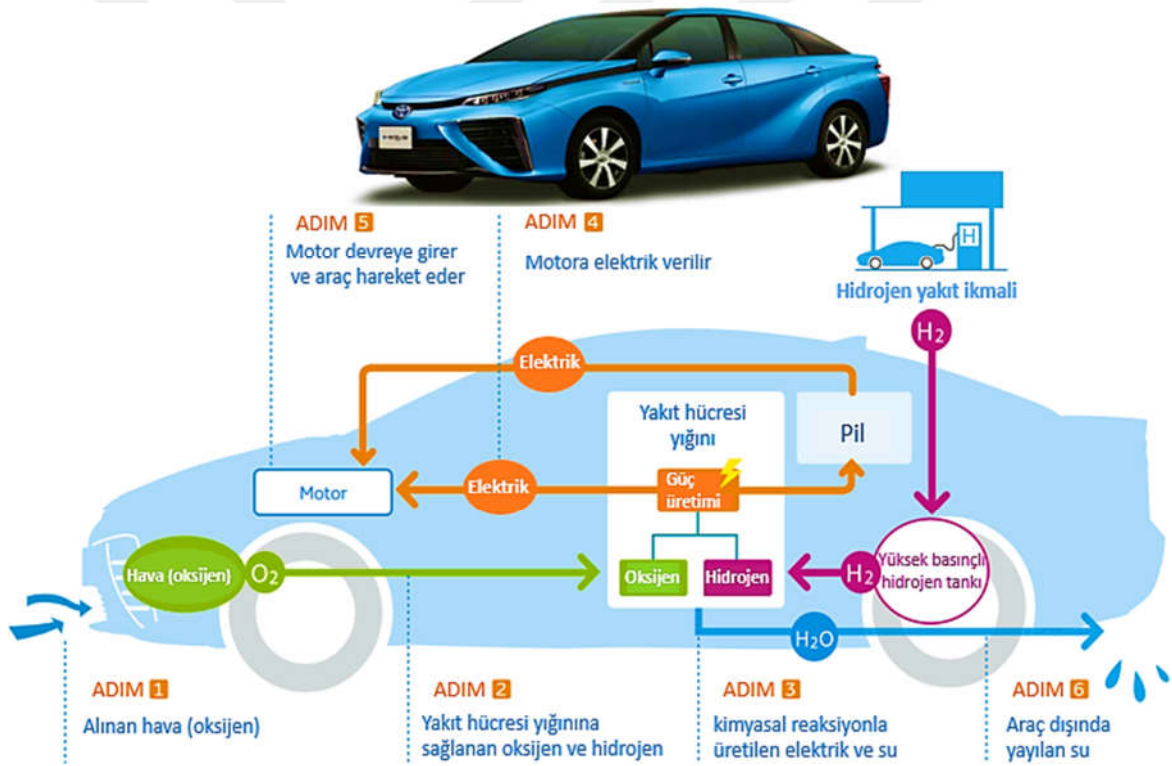
Nükleer ve güneş enerjisi gibi sürdürülebilir enerjilerle karşılaştırıldığında, hidrojen doğrudan ulaşım yakıtı olarak kullanılabilir. Alternatif bir yenilenebilir yakıt olarak etanol ile de karıştırılabilir (Al-Baghdadi, 2002). Hidrojenin yüksek etkili oktan sayısı vardır ve toksisite veya ozon oluşturma potansiyeli yoktur. Stokiyometrik hidrojen-hava karışımı çok düşük minimum tutuşma enerjisine sahiptir (Lubitz & Tumas, 2007).

Hidrojen, 20 K gibi düşük sıcaklıklarda bile gaz halinde kalma özelliğine sahiptir. Bu nedenle, hidrojen motorlarının soğuk mevsimlerde çalıştırılması kolaydır, bu da motor çevrimi varyasyonlarını azaltır ve yanmayı daha güvenli hale getirir (Ma et al., 2003). Hidrojen yakıt hücreli araçların, bataryalı elektrikli araçlara kıyasla daha düşük yatırım maliyetlerine sahip olduğu ve daha hızlı yakıt ikmali ve tekrar dolum yaptığı bilinmektedir (Dincer, 2002).

Hidrojenin bir ulaşım yakıtı olarak kullanılması, yanması esas olarak su ürettiğinden ve azot oksit ve kükürt dioksit emisyonu veya duman üreten kirleticiler olmadığından temiz ve çevre dostu bir alternatiftir (Baharudin & Watson, 2018).

Hafif hizmet otomotiv uygulamaları, ulaşım pazarında hidrojen yakıt hücresi araçların kullanımını teşvik etmede de önemli bir parametre olmuştur. Hidrojen yakıt hücreleriyle çalışan araçların prototipi, otomotiv endüstrilerinin çoğu tarafından geliştirilmiş ve piyasaya sürülmüştür. Bu araçlar temelde bir yakıt hücresini ve bir lityum iyon pili birleştiren hibrit sistemlerdir. Toyota, Hyundai ve Honda Asyalı üreticiler birkaç yıldır yakıt hücresi araçlar üretmekte ve pazarlamaktadır (Bethoux, 2020).

2014 yılında ticari olarak satılan ilk hidrojen yakıt hücresi araçlardan biri olan Toyota Mirai (Şekil 17) piyasaya sürülmüştür ve şu anda seri üretimi yapılmaktadır. Bu araç 5.0 kg kütleli bir yüksek basınçlı hidrojen tankı (700 bar) ile donatılmıştır (Lubitz & Tumas, 2007).



Şekil 17. Hidrojen yakıt hücresi Toyota Mirai'nin basitleştirilmiş çalışma prensibi (Toyota, 2016)

Hidrojen depolama: zorluklar ve çözümler

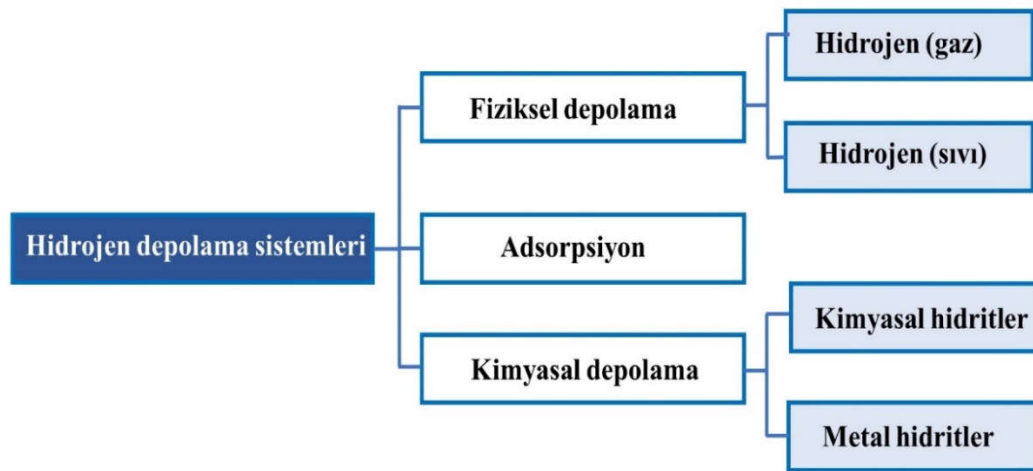
Bir hidrojen enerji sisteminin uygulanması, emniyetli, güvenilir ve uygun maliyetli hidrojen üretimi, depolanması ve nakliyesini içeren hidrojenin büyük ölçekli endüstriyel kullanımını gerektirir.

Hidrojen depolama, genel olarak bir enerji taşıyıcısı ve özel olarak bir ulaşım yakıtı pozisyonunda kullanımını tartışmalı yapan ana konudur. Son zamanlarda araştırmalar, yerleşik koşullar altında hidrojeni serbest bırakabilecek yeterli hidrojen depolama yoğunluğuna sahip bir depolama sistemi tasarlamak için yakıt hücreli araçlarda hidrojenin depolanmasına odaklanmıştır (Durbin & Malardier-Jugroot, 2013; Hwang & Varma, 2014).

Hidrojenin bir nakliye yakıtı olarak kullanılması, hidrojenin son derece düşük yoğunluğundan dolayı büyük yerleşik depolama tankları gerektirir. Genel olarak hidrojen, araçlarda sıkıştırılmış gaz, sıvılaştırılmış gaz olarak kriyojenik koşullar altında veya fiziksel veya kimyasal olarak uygun katı hal malzemesine bağlı olarak depolanır (Niaz et al., 2015).

Hidrojenin benzinden 10 kat daha düşük yoğunluğa sahip olması, taşınabilir sistemlerde depolanmalarını güçleştirmektedir. Hidrojen, benzinden daha verimlidir, ancak enerji depolamak için benzinden yaklaşık 4 kat daha fazla hacime ihtiyaç duyar. 90 pound benzin depolayabilen 15 galonluk bir tankla depolanan aynı enerjiyi elde etmek için, 34 pound hidrojen depolayabilen 60 galonluk bir tanka ihtiyaç olduğu bildirilmiştir (Demirbas, 2005).

Hidrojen depolama seçenekleri, depolanan hidrojen ile depolama malzemesi arasındaki etkileşimin doğasına göre kategorize edilebilir (**Şekil 18**).



Şekil 18. Hidrojen depolama sistemleri kategorileri

Hidrojen, diğer malzemelere fiziksel veya kimyasal bağlanma olmadan gaz veya sıvı olarak, zayıf fiziksel van der Waals bağları (moleküler hidrojen) ile bir malzemeye adsorbe ve kimyasal olarak bağlı (atomik hidrojen) olmak üzere üç ana yolla depolanabilir (Andersson & Gronkvist, 2019).

Gaz halindeki hidrojenin yüksek basınç altında sıkıştırılması, hidrojen depolaması için yaygın bir yöntemdir. Ancak bu yöntem düşük hacimsel kapasiteye sahiptir ve yüksek

sıkıştırma enerjisi gerektirir. Sıvılaştırılarak (-253 °C) hidrojen depolaması da yüksek sıvılaştırma enerjisi gerektirir ve hidrojen kaybı gösterir (Barthelemy et al., 2017).

Karbon nanotüpler ve metal-organik çerçeveler, yüksek gözenekli yapıları ve yüksek spesifik yüzey alanları sayesinde gaz halindeki hidrojen için etkili adsorbanlardır. Bu malzemeler, hidrojen depolama için en önemli kriterlerden biri olan hidrojen alımı ve salınımının tersine çevrilebilirliği açısından umut vericidir, ancak yine de yüksek kapasitelerde hidrojen depolamak için ayarlanmamıştır. Ayrıca adsorpsiyon kullanarak önemli hidrojen depolama yoğunlukları elde etmek için düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar gereklidir (Abdalla et al., 2018).

Hidrojen metal hidrürlerde kimyasal olarak depolanabilir ve istenildiğinde katı fazda meydana gelen termoliz veya genel olarak çözeltide meydana gelen hidroliz yolu ile salınımı gerçekleşebilir. Magnezyum hidrürler ve alüminyum hidrürler gibi metal hidrürler, depolama kapasiteleri düşük olduğundan ve termolizleri yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden hidrojen depolaması için uygun değildir (Andersson & Gronkvist, 2019). Sodyum borhidrür, hidrojenin depolanması için en çok araştırılan metal hidrürdür ve oda sıcaklığında hidrolize edilebilme avantajını sunar (Abdelhamid, 2021).

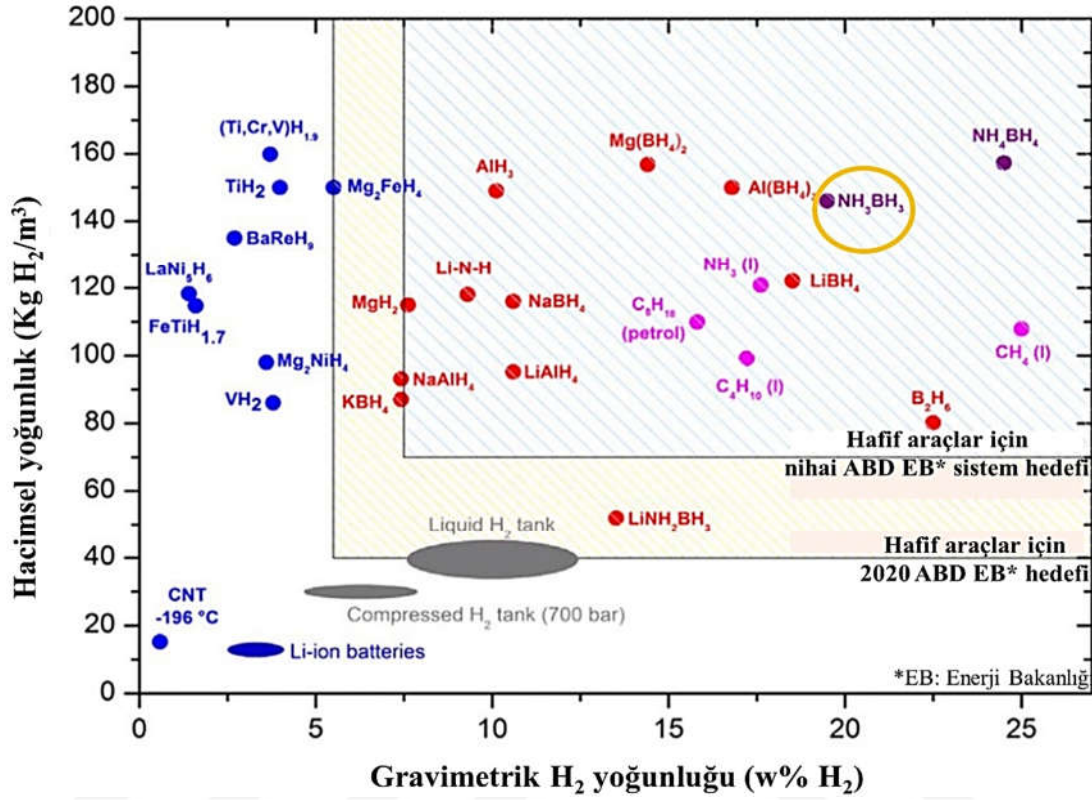
Kimyasal hidrürler, kimyasal olarak bağlı hidrojen içerir ve metal hidrürlere kıyasla daha hafif elementlerden oluşur. Kimyasal hidrürlerin avantajlarından biri, taşıma ve depolamayı kolaylaştıran normal koşullarda genellikle sıvı halde olmalarıdır. Bu kimyasallar genellikle doğal gazdan sentezlenir ve yaygın olarak üretilir, bu da bulunabilirlik açısından bir başka avantajdır (Biniwale et al., 2008). Hidrojen depolaması için en yaygın kimyasal hidrürler amonyak, sulu hidrazin ve formik asittir (Zhu & Xu, 2015). Amonyak, 10 bar'da sıvı amonyak olarak çok yüksek bir hidrojen yoğunluğuna (kütlece %17.7) sahiptir. Ancak dehidrojenasyonu yaygın olarak, büyük ölçekli bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılmasını zorlaştıran çok yüksek sıcaklıklarda termoliz ile sağlanır (Klerke et al., 2008).

Amonyak boran, hidrojen depolama malzemeleri olarak araştırılan nispeten yeni kimyasal hidrürlerden biridir ve 2000'li yılların ortalarından itibaren araştırma konusu olmuştur. Amonyak boran, gelecek vaat eden bir sıvı halde hidrojen taşıyıcısı ve verimli hidrojen depolama malzemesi olarak kabul edildiğinden, doğrudan sıvı beslemeli yakıt hücreleri için potansiyel bir sıvı yakıt olarak özellikle dikkat çekmiştir (Demirci, 2020).

Hidrojen depolama malzemesi olarak amonyak boran

Amonyak boran 1950'lerin ortalarında başarıyla sentezlenmiş bir bileşiktir (Shore & Parry, 1955) ve Prof. Xu ve ekibi tarafından 2000'li yıllarda gelecek vadede bir hidrojen

depolama malzemesi olarak ortaya çıkartılmıştır (Manish Chandra & Qiang Xu, 2006) . Diğer hidrojen depolama malzemelerine kıyasla sahip olduğu yüksek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğu (sırasıyla 146 Kg H₂/m³ ve kütlece % 19.6 H₂) nedeniyle bir çok araştırma yapılmıştır (şekil 19).



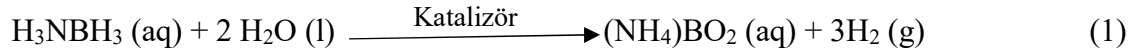
şekil 19. Hidrojen depolama sistemi için ABD Enerji Bakanlığı (DoE) hedefleri ile seçilen malzemelerin gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu (Moller et al., 2017).

Yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğuna ek olarak, amonyak boran toksik değildir, çevreye zarar vermez ve katı halde yüksek kararlılıkye sahiptir, dolayısıyla hidrojen kaybı olmadan güvenle taşınabilir. Ayrıca ortam koşullarında suda ve diğer çözücülerde yüksek oranda çözünür olma avantajına sahiptir (Wang & Astruc, 2021). Amonyak boranın katı halde hidrojen giderme işlemi termoliz ile sağlanır ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirir: H₂'nin birinci, ikinci ve üçüncü eşdeğerleri için 110, 150 ve 1400 C. Ayrıca termoliz ile dehidrojenasyon oranları çok yavaştır ve toksik kabul edilen yan ürün olan borazin açığa çıkar (Hamilton et al., 2009).Amonyak boran suda ve etanol ve metanol gibi diğer protik çözücülerde znr. Amonyak boranın çözünmesi, enerji bariyerini azaltarak dehidrojenasyon özelliklerini iyileştirir (Demirci, 2017). Protik zcler içinde amonyak boranın dehidrojenasyonu, hidroliz ve metanoliz ile yaygın olarak gerçekleştirilir. Bu iki reaksiyon, uygun bir nanokatalizör varlığında ortam sıcaklıklarında hızlı kinetik sağlar (Lu et al., 2014).

Amonyak boranın hidrolizi, çözücü olarak su kullanılması ve toksik olmaması nedeniyle uygun maliyetli ve evre dostu olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda, yeni

nanomalzemelerin katalitik aktivitesinin incelenmesi için bir test reaksiyonu olarak yaygın bir şekilde kullanılmasını sağlayan elverişliliği ve güvenilirliği vardır.

Amonyak boran nötr veya zayıf alkali sulu çözeltilerde karardır. Metal katalizli hidroliz, uygun bir katalizörün eklenmesiyle indüklenir ve genellikle tepkime denklemi 1'i takip eder (Yüksel Alpaydın et al., 2020).



Amonyak boran hidrolizinin mekanizması, genellikle hidrolize dahil olan moleküllerin metal katalizörün yüzeyinde reaksiyona girerek ara maddeleri aynı anda üretmek ve parçalamak için reaksiyona girdiğini gösteren birçok çalışması ile araştırılmıştır (H. Wu et al., 2020). Yaygın olarak önerilen mekanizmalardan biri, amonyak boran ve katalizör yüzeyinden kaynaklanan aktifleştirilmiş bir kompleksin oluşumu ve ardından bu kompleksin su ile reaksiyona girerek H_2 'yi serbest bırakmak için ayrılmasıdır (Xu & Chandra, 2006; Yang et al., 2011). Amonyak boran hidrolizinden üretilen hidrojenin yarısının sudan ve diğer yarısının BH_3 grubundan geldiği izotopik etiketleme ile de doğrulanmıştır (Fu et al., 2017). Amonyak boran hidrolitik dehidrojenasyon mekanizmasının araştırılması, genel olarak bunun daha iyi anlaşılmasını sağlanmıştır, ancak kesin mekanizma belirsizliğini korumaktadır.

Son on yılda çok çeşitli nanokatalizörler geliştirilmiş ve amonyak boran hidroliz kinetiğini teşvik etmede büyük verimlilik göstermiştir. Bu nanokatalizörler 1.3, 1.6 ve 1.7 bölümlerinde işlenmiştir.

Amonyak Boranın Hidrolizi İçin Katalizör Olarak Grafen Bazlı Malzemeler Üzerinde Desteklenen Geçiş Metalleri NP'leri

Amonyak boranın hidrolizi için katalizörler olarak grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen soy olmayan (Co, Ni, Cu) monometalik geçiş metalleri NP'leri

Soy olmayan metal içerikli nanokatalizörler, kolay erişebilirlikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle son yıllarda amonyak boranın hidrolizinde daha fazla araştırılmaktadır. Ancak soy olmayan metallerin soy metallere kıyasla gösterdikleri göreceli düşük katalitik aktiviteleri, metal NP'lerin genel olarak kararlılaştırması ve katalitik aktivite metal artışında grafen bazlı destek malzemelerin iyi bir aday olarak rapor edildiği farklı desteklere yüklenerek artırılır (Navalon et al., 2016; Yam et al., 2020). AB hidrolizinde yaygın olarak araştırılan soy olmayan birinci sıra geçiş metalleri Co, Ni ve Cu'dur.

Yang ve arkadaşları (L. Yang et al., 2014) oda sıcaklığında CoCl_2 'nin ve GO'nun NaBH_4 (SB) ve amonyak boran (AB) karışımı ile eş zamanlı indirgenmesiyle rGO destekli

metalik Co NP'ler hazırlamışlardır. Sentezlenen katalizörün, AB ve SB'nin bir karışımı kullanıldığında AB hidrolizinde, indirgeyici ajan olarak sadece SB'nin kullanıldığı duruma göre daha iyi katalitik performansa sahip olduğu rapor edilmiştir. Katalizörün tatmin edici yeniden kullanılabilirlik sergilediği ve reaksiyon ortamından manyetik olarak ayrılabilirdiği de rapor edilmiştir. Co ve GO'nun oda sıcaklığında eş zamanlı birlikte indirgenmesi de Zhao ve arkadaşları (Zhao et al., 2016) tarafından GO'nun bir $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ EG çözeltisine daldırılmasından oluşan bir ön işlemle rapor edilmiştir. İndirgeme, H_2 gazı altında bir ısıtma işlemiyle gerçekleştirilmiştir.

Benzer şekilde, Zhao ve arkadaşları GO, etanol (çözücü) ve PVP (yüzey aktif madde) karışımını SB ile indirgeyerek rGO destekli Co NP'ler elde etmek için aynı reaktifleri kullanmışlardır. rGO destekli Co NP'ler, desteklenmeyen muadiline göre, iyi bir dağılıma ve tek tip parçacık boyutuna (25 nm) sahip olmuş, grafen ve Co NP'ler arasındaki sinerjik etkiyi doğrulamış, daha iyi bir katalitik aktivite sergilemiştir (X. Zhao et al., 2019).

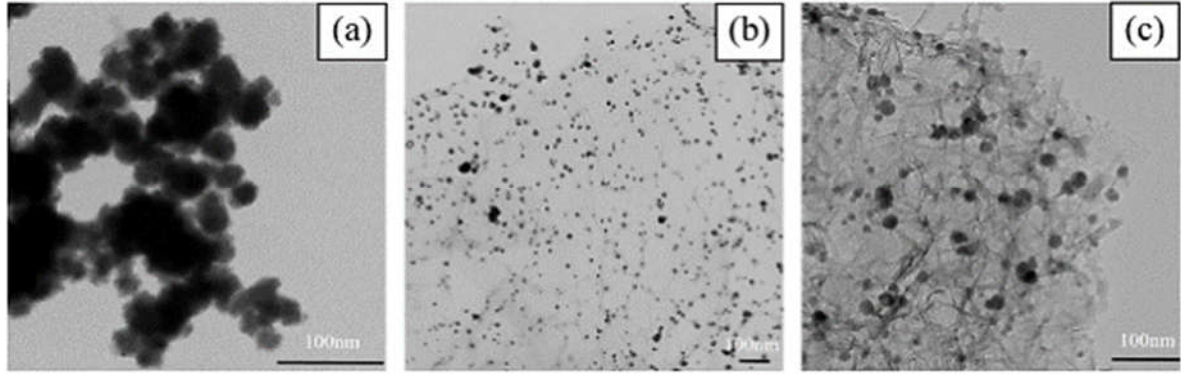
Xu ve arkadaşları (Z. Q. Xu et al., 2018) rGO üzerine desteklenen Co nanotellerin AB'nin hidrolizinde etkin katalizörler olduklarını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte, önerilen sentez yönteminde, öncüler olarak GO ve CoCl_2 ile birlikte, yüzey aktif maddeler olarak EDTA-2Na ve PVP, indirgeyici madde olarak hidrazin ve başlatıcı olarak PtCl_2 kullanılmıştır. Reaksiyonel ortamın pH'ı 14'e ayarlandı. Sentez bir manyetik alan ve nispeten yüksek bir sıcaklık (80 °C) gerektiriyordu. Hazırlanan katalizör, ortalama 150 nm çapında Co nanotelleri ortaya çıkardı ve katalitik performansı yukarıda belirtilenlerden daha yüksektir.

Bir hidrotermal yöntem kullanılarak rGO destekli Co NP'lerin sentezi, Prabu ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Prabu & Chiang, 2020). GO, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve üre karışımı, 180 °C'de 5 saat hidrotermal olarak işleme tabi tutuldu, ardından 500 °C'de kurutma ve kalsinasyona tabi tutuldu. Elde edilen katalizörün AB hidrolizinde katalitik performansı nispeten düşüktür.

AB hidrolizi için 3B kobalt-grafen kompozit katalizörü Li ve arkadaşları tarafından önerildi (Li et al., 2016). Önce dallı polietilenimin (PEI) ile süslenmiş grafen oksit (GO) 3B yapıları hidrotermal bir yöntemle hazırlandı, ardından kobalt asetat ile karıştırıldı ve N_2 atmosferi altında SB ile indirgenildi. 3B grafen bazlı desteğin Co NP'lerin (3-5 nm) toplanmasını ve oksidasyonunu önlediği bildirildi. Ek olarak, Co NP'ler ile oluşturulan sinerjistik etki, sentezlenen katalizörün katalitik aktivitesini ve kararlılıklarını geliştirdi.

Literatürdeki hemen hemen tüm grafen hidrojel/aerojel destekli Co NP'ler, AB hidrolitik dehidrojenasyonu dışındaki diğer uygulamalar için uygulandı. Bu tez çalışması ile en alakalı çalışma, Wang ve arkadaşları tarafından bir hidrotermal indirgeme ve ardından SB ile eş

zamanlı kimyasal bir indirgeme ile GH destekli Co NP'lerin sentezini rapor ettiler (J. Wang et al., 2017). Metal nanoparçacıklar, 3B GO'ya takıldığında göze çarpmayan bir şekilde topaklaştı ve kobalt çapı, desteksiz kobalt ile karşılaştırıldığında 40 ila 50 nm'den 20 nm'ye kadar küçüldü (Şekil 20). Hazırlanan nanokompozitin katalitik performansları, alkalın SB hidrolizi için araştırılmıştır.



Şekil 20. (a) Co NP'lerin, (b) Co@GO, (c) Co@3B GO'nun hidrotermal indirgeme ve ardından kimyasal bir SB eş zamanlı indirgeme ile sentezlenmiş TEM görüntüsü (J. Wang et al., 2017)

Minimum reaktiflerle (özellikle yüzey aktif maddeler ve indirgeyici maddeler) hidrotermal yöntemi kullanmak, genellikle doğrudan saf kobalt NP'leri elde etmenin yolu değildir. Örneğin, Liu ve arkadaşları (X. Q. Liu et al., 2017) tarafından bildirildiği gibi, bir GA-Co NP'ü, önce grafen aerojel (GA) hidrotermal olarak oluşturularak, ardından kobalt öncüsü ile karıştırılarak ve kobalt hidroksit NP'ler elde etmek için ikinci bir hidrotermal işlem yapılarak hazırlanabilir. Saf kobalt NP parçacıkları daha sonra yüksek sıcaklıkta (H_2 atmosferi altında $200\text{ }^{\circ}C$) bir ısıl işlemle elde edildi. H_2 , metal oksitleri sıfır değerli metallere indirgemek için gereklidir. Hazırlanan katalizörün oksijen indirgeme reaksiyonunda etkili olduğu kanıtlanmıştır.

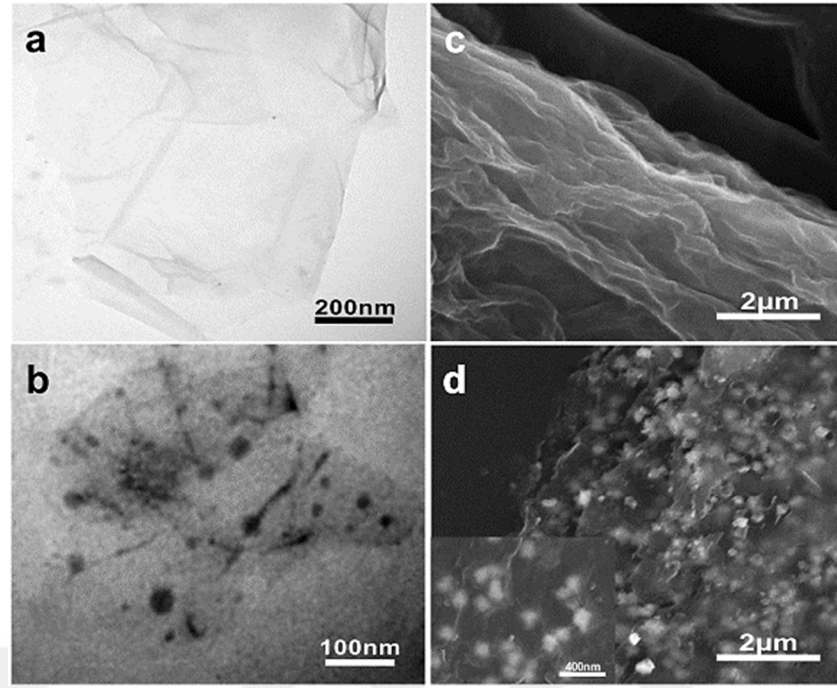
Nikel nanopartiküller genellikle partikül aglomerasyonunu önlemek için çoğu zaman kararlılaştırıcı ajan ve güçlü indirgeyici ajanlar kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenir. Ayrıca AB hidrolizi için monometalik Ni bazlı katalizörler literatürde çok azdır. Soy veya soy olmayan metallerle alaşımlı Ni daha fazla rapor edilmiştir (Chandra et al., 2014; Ishizaki et al., 2016).

Guo ve arkadaşları (Guo et al., 2018) Ni NP'lerin boyutunun AB'nin dehidrojenasyonundaki performansı üzerindeki etkisini araştırdı. İlk olarak Ni öncüsü olarak nikel(II) asetilasetonat, çözücü ve indirgeyici olarak oleylamin (OAm) ve kararlılaştırıcı ajan olarak trioktilfosfin (TOP) kullanılarak azot atmosferi altında ve $230\text{ }^{\circ}C$ 'de kimyasal indirgeme metodu Ni NP'ler sentezlendi. Elde edilen Ni NP'ler daha sonra grafen nanoplakalar üzerine desteklendi. Nikel öncüsü ve kararlılaştırıcı oranı ayarlanarak 4,9–27,4 nm parçacık boyutunda

Ni NP'ler hazırlandı. Grafene destekli Ni NP'lerin AB hidrolizindeki katalitik aktivitelerinin parçacık boyutuna bağlı olduğu rapor edilmiştir. En iyi katalitik performansı sunan 8,9 nm Ni NP'lerle yanardağ tipi bir katalitik aktivite ilişkisi gözlemlendi. Daha küçük parçacık boyutlu NP'ler (< 8 nm) şiddetli aglomerasyonla karşı karşıya kaldıkları için zayıf kararlılık ve düşük katalitik aktivite göstermişlerdir. Aynı çalışmada grafene destekli Ni NP'lerin (8,9 nm), aynı Ni NP boyutu ve yüklemesi ile desteklenen çok duvarlı karbon nanotüp MWCNT'lerden daha fazla katalitik aktivite sergilediği rapor edilmiştir.

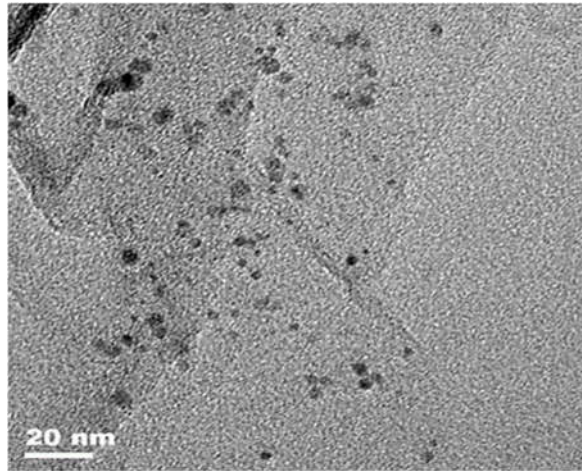
Diğer bir çalışmada, üç boyutlu azot katkılı grafen hidrojel (NGH) destekli Ni NP'leri, AB hidrolizinde düşük maliyetli, yeniden kullanılabilir ve verimli katalizör olarak rapor edildi. (Mahyari & Shaabani, 2014). Bu katalizörlerin sentezi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, GO ve disiyandiamitin sulu çözeltisinin 180 °C'de 12 saat boyunca hidrotermal olarak indirgenmesiyle üç boyutlu azot katkılı grafen hazırlandı. İkinci adımda, sulu NiCl₂ çözeltisinden Ni katyonları, azot katkılı grafenin gözeneklerine emdirilmiş ve ardından SB ile indirgenerek Ni NP'leri (4 nm) oluşturmuşlardır.

GH destekli Ni NP'lerin tek adım hidrotermal sentezi ve elektrokatalizör olarak etanol oksidasyonunda katalitik etkinlikleri Ren ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Ren et al., 2013). Rapor edilen sentez, GO ve Ni iyonlarının hidrotermal olarak 180 °C'de 12 saat boyunca eş zamanlı indirgenmesine dayanıyordu. GO ve Ni öncüsünün (NiSO₄) yanı sıra, kontrollü bir NP oluşumu için güçlü bir indirgeyici ajan (hidrazin) ve bir yüzey aktif madde (PVP) kullanıldı. Ancak bu sentez, büyük partiküllerin (1500 nm) oluşumu ile sonuçlandı. Ni NP sentezini desteklemek için reaksiyon ortamının pH'sı 9,5'e ayarlandı. Ni (II) indirgemesi, düşük oksidasyon potansiyeline sahip olduğundan alkali bir ortam gerektirmektedir. Ek olarak, OH⁻ iyonlarının varlığı, daha küçük boyutlu partiküllerin oluşumunu desteklemiştir (Fievet et al., 2018; Okram et al., 2011). Benzer şekilde, Liu ve arkadaşları (Liu et al., 2013) sürfaktan olarak polisodyum-p-stirensülfonat (PSS) kullanarak aynı prosedürü izleyerek GH destekli Ni NP nanokompozitleri hazırlamışlardır. Önceki çalışma ile karşılaştırıldığında farklı bir yüzey aktif madde ve daha düşük bir sıcaklık (100 °C) kullanılması, elde edilen Ni NP'lerinin ortalama çapını 83 nm gibi daha küçük boyutlara getirmiştir (**Şekil 21**). Hazırlanan hidrojel, polihistidin etiketli proteinlerin izolasyonunda yüksek seçicilik göstermiştir.



Şekil 21. İndirgeyici madde olarak hidrazin ve yüzey aktif madde olarak PSS kullanılarak GO ve Ni öncüsünün eşzamanlı hidrotermal indirgenmesiyle sentezlenen GO (a,c) ve GH-Ni (b, d)'nin TEM ve SEM görüntüleri (Liu et al., 2013).

Co ve Ni ile karşılaştırıldığında, monometalik Cu bazlı nanokatalizörler AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda daha düşük katalitik aktiviteye sahiptirler (Ozay et al., 2011; Y. W. Yang et al., 2015). Bildiğimiz kadarıyla, AB hidrolizi için katalizör olarak grafen bazlı destekler üzerinde desteklenen monometalik Cu, yalnızca rGO destekli Cu NP'lerin eş zamanlı sentezini öneren Yang ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Y. W. Yang et al., 2015). Cu/rGO sentezi, GO nanoyapraklarının ve CuSO_4 içeren sulu çözeltiye AB'nin eklenmesi ile sağlandı. Hazırlanan Cu/rGO, Cu/grafit tozu, Cu/aktif karbon ve serbest Cu NP'lerden daha yüksek aktivite sergiledi. rGO-Cu nanokatalizörünün TEM görüntüleri, 4-5 nm çapında nanoparçacıkların oluşumunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 22).



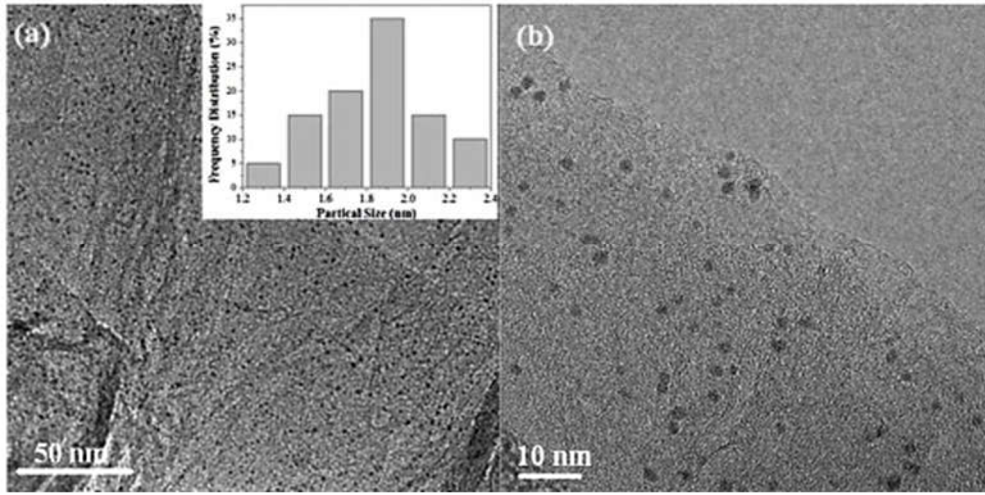
Şekil 22. rGO-Cu nanokatalizörünün TEM görüntüleri (Y. W. Yang et al., 2015)

Literatürde grafen bazlı hidrojel destekli Cu NP'lerin sentezini bildiren çalışmaların sayısı da oldukça sınırlıdır. Bunlar arasında, Deng ve arkadaşları tarafından bildirilen su arıtımı için bakterisit filtre uygulama çalışması, sentez yöntemi açısından bu tez çalışmasına en yakın araştırma olarak görünmektedir. (Deng et al., 2017). Grafen ve Cu öncüllerine (sırasıyla GO ve bakır nitrat) ek olarak, indirgeyici ajan olarak glikoz kullanılmıştır. GH destekli Cu NP'ler, 120°C'de 20 saat hidrotermal indirgemeden sonra elde edilmiştir. Cu ve GO'nun eşzamanlı indirgenmesi, 3.87 ± 0.76 nm çapında ve dar bir parçacık boyut dağılımına sahip küçük boyutlu Cu NP'lerin oluşumunu mümkün kıldı. Diğer GH destekli Cu NP'ler, nispeten büyük partikül boyutuna (200-300 nm) sahip olarak rapor edilmiş ve batarya malzemesi amacıyla eş zamanlı foto-indirgeme ile sentezlenmiştir (D. Wu et al., 2020; J. Zhao et al., 2019).

Amonyak boran hidrolizi için katalizör olarak Rutenyum NP destekli Grafen bazlı malzemeler

Monometalik Ru bazlı katalizörler, AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda yaygın olarak kullanılan soy metaller olan Pt ve Pd'ye kıyasla nispeten daha ucuzdur (Khalily et al., 2016; Wen et al., 2020). rGO ve Ru NP'leri arasındaki sinerjik etki, Cao ve çalışma arkadaşları tarafından değerlendirildi. rGO üzerinde desteklenen küçük boyutlu Ru NP'ler (1-2 nm), ortam sıcaklığında AB tarafından GO ve Ru klorür öncü çözeltisinin eş zamanlı indirgenmesiyle sentezlenmiştir (Cao et al., 2013). Desteklenen Ru NP'lerin, serbest muadillerinden daha yüksek katalitik aktivite sergilediği ve 4 reaksiyon çevriminden sonra ilk katalitik aktivitelerinin %72'sini koruduğu bildirilmiştir.

rGO destekli Ru NP'lerin tek adımlı solvotermal sentezi ilk kez 2015 yılında indirgeyici ajan olarak askorbik asit, solvent ve kararlılaştırıcı ajan olarak EG kullanılarak rapor edilmiştir (Du et al., 2015). Bu sentez yöntemi, grafen üzerinde iyi dağılmış ortalama 1.9 nm boyutunda tek düze Ru NP'leri oluşturmuştur (**Şekil 23**). Bununla birlikte, AB hidrolizinde hazırlanan katalizörün katalitik aktivitesi nispeten düşük bulunmuştur.



Şekil 23. İndirgeyici ajan olarak askorbik asit ve solvent ve kararlılaştırıcı ajan olarak EG kullanılarak solvotermal yöntemle sentezlenen rGO destekli Ru NP'lerin TEM (a) ve HRTEM (b) görüntüleri (Du et al., 2015).

Qu ve çalışma arkadaşları, oda sıcaklığında CO Oksidasyonu için katalizör olarak GH destekli Ru NP'leri elde etmek için benzer bir tek adımlı solvotermal hazırlama yöntemini bildirmişlerdir (Qu et al., 2018). Ek bir yüzey aktif madde kullanılmamasına rağmen, grafen tabakalar üzerinde iyi dağılım ile 4-6 nm çapında küçük NP'ler elde edilmiştir. Literatürde bildirilen Ru NP destekli GH bazlı malzemelerin geri kalanı diğer uygulamalarda araştırılmıştır. Örneğin, azot katkılı grafen hidrojel üzerinde desteklenen ultra küçük rutenyum nanoparçacıkları (2-4 nm), 3 elektrokimyasal reaksiyon (oksijen indirgeme reaksiyonu, oksijen oluşum reaksiyonu ve hidrojen oluşum reaksiyonu) için elektrokatalizör olarak iki aşamalı bir hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır (Zhu et al., 2018). İlk adım, GO ve amonyak öncü çözeltisinin hidrotermal indirgenmesiyle N-katkılı GH sentezini içermektedir. İkinci aşamada, hazırlanan hidrojele Ru öncüsü (Ru klorür) ilave edildi ve ikinci bir hidrotermal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Ru/RuO₂ oranının Ar altında sentez sonrası tavlamaaya bağlı olduğu bildirildi. En yüksek oran, en yüksek sıcaklığa karşılık gelmiştir (900 °C). AB hidrolizinden hidrojen üretimi durumunda olduğu gibi, en yüksek Ru içeriğine sahip elektrokatalizörler, hidrojen evrim reaksiyonunda daha iyi bir katalitik performans sergilemişlerdir. Gigot ve arkadaşları, süper kapasitör uygulamaları için elektrot olarak GH destekli Ru NP'ler için benzer bir iki aşamalı hidrotermal sentez bildirmişlerdir (Gigot et al., 2018). Aerojel yapısı içerisinde toplanmış olarak, 5-50 nm aralığında çapa ve küresel şekle sahip Ru NP'ler sentezlenmiştir.

GH destekli Ru NP'lerin sentezi, önce bir hidrotermal indirgeme kullanarak GH bazlı desteğin elde edilmesi, ardından bir sıvı faz kimyasal reaksiyonu yoluyla Ru öncüsünün eklenmesiyle sentezlenmesi de bu tür nanokompozitleri elde etmek için yaygın bir yoldur. Uygulamaya bağlı olarak, sıvı faz reaksiyonu sıfır değerli Ru NP'ler elde etmek için bir indirgeme veya Ru oksit NP'lerinin oluşumunu teşvik etmek için bir oksidasyon reaksiyonu

olabilir. Örneğin, N katkılı bir GH'nin hidrotermal sentezinden sonra, hazırlanan destek ve Ru öncüsünün H_2O_2 kullanılarak oksidasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve N-katkılı GH üzerine sabitlenmiş 2 nm RuO_2 NP'ler oluşturulmuştur (Suktha et al., 2018).

Kararlılaştırıcı ajanlarının yokluğunda, Ru NP'lerin sentezi sırasında NaOH ilave edilmesi, elektrostatik itmeden kaynaklanan kolloidal NP süspansiyonu için daha iyi bir kararlılık sağlar. NaOH ilavesi, naftokinon-GH destekli RuO_2 NP'lerin hazırlanması (Z. Y. Zhang et al., 2018) durumunda olduğu gibi GH bazlı desteğin tek adımlı hidrotermal sentezinde veya bor katkılı GH destekli RuO_2 NP'lerde (5-10 nm) olduğu gibi (X. H. Zhang et al., 2018) Ru öncüsünü içeren hidrotermal sonrası kimyasal reaksiyonda gerçekleştirilmiştir.

Rachiero ve arkadaşları, AB hidrolizinde katalizör olarak $\gamma-Al_2O_3$ üzerinde desteklenen Ru NP'leri elde etmek için poliyol indirgeme yönteminin kullanıldığını bildirdi (Rachiero et al., 2011b). Ru asetilasetonat, çözücü ve indirgeyici madde olarak kullanılan EG'de çözündürülmüş ve 185 °C'de indirgenmiştir. $\gamma-Al_2O_3$, reaksiyon ortamının 100 °C'ye soğutulmasından sonra Ar akışı altında ilave edilmiştir. Elde edilen Ru NP'leri, ortalama çapı 4.2 nm olan kütlece %1.6 Ru^0 ve RuO_2 'den oluşuyordu ve daha çok $\gamma-Al_2O_3$ yüzeyi üzerinde toplanmıştır. AB hidrolizi yüksek sıcaklıkta (50-66 °C) elde edilmesine rağmen, sentezlenen katalizör nispeten düşük bir katalitik performans sergilemiştir.

Amonyak boran hidrolizi için katalizör olarak multimetalik geçiş metalleri NP destekli Grafen bazlı malzemeler

Soy olmayan multimetalik geçiş metalleri NP'leri

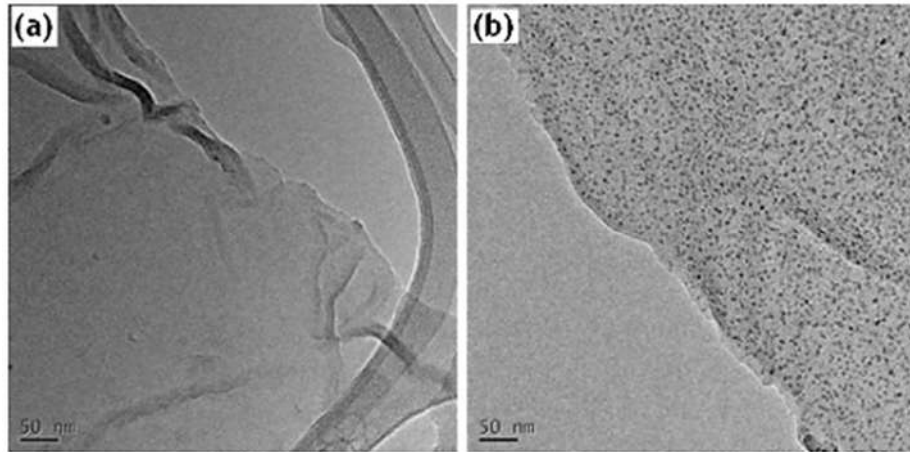
Co, Ni ve Cu, periyodik tablodaki geçiş metali serilerinde bitişik konumlara sahiptir ve benzer bir kristal yapı (yüzey merkezli kübik (ymk)) ve katı alaşımlar oluşturmalarını sağlayan kafes parametreleri gösterir. Co, Ni ve Cu bazlı bimetalik nanokatalizörler, metaller arasındaki güçlü sinerji, monometalik emsallerinden daha yüksek katalitik performansları nedeniyle son zamanlarda AB hidrolizinde daha fazla araştırılmaktadır ve ek olarak kolay bulunabilirliği (bol doğal kaynaklar) ve düşük fiyat ve toksisiteye sahip olmaları onları çevre dostu bir alternatif haline getirmiştir. Ayrıca, bu tür katalizörlerin manyetik özellikleri, manyetik olarak geri dönüştürülebilir olduklarından ayrılmasını kolaylaştıracak metaller arasındaki boyut küçültme ve sinerji ile iyileştirilmiştir (Feng et al., 2014; Mattei et al., 2002).

CoNi bimetalik NP'ler

AB hidrolizi için katalizör olarak eş zamanlı kimyasal indirgeme yöntemiyle rGO üzerinde desteklenen bimetalik CoNi NP'lerin sentezi, GO ve metal öncülünün birlikte indirgenmesini içeren yüzey aktif madde içermeyen sentez olarak rapor edilmiştir. Örneğin,

Yang ve çalışma arkadaşları, çevre şartlarında indirgeyici ajan olarak amonyak boran AB ile sulu CoCl_2 , NiCl_2 , GO çözeltisinin eş zamanlı birlikte indirgenmesiyle rGO üzerinde desteklenen manyetik olarak geri dönüştürülebilir bimetalik NiCo NP'lerin elde edildiğini bildirmiştir. Molar oranın değiştirilmesi, farklı katalitik aktivitelere yol açmıştır. $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{rGO}$, AB hidrolizinde en iyi katalitik performansı sergilemiştir (Y. W. Yang et al., 2014). Benzer şekilde, $\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}/\text{rGO}$ aynı prensibe göre hazırlanmış ancak AB, MeAB (metil amonyak boran), SB ve bunların ikili karışımları ile indirgenmiştir. MeAB ve SB'yi birleştiren indirgeyici çözeltinin kullanılmasının (ardından AB reaksiyonu) en yüksek katalitik aktiviteyi ve en küçük CoNi NP boyutunu (6,5 nm) sağladığı bildirilmiştir (Feng et al., 2014).

Zhao ve arkadaşları, GO, Co ve Ni öncüllerinin (asetatlar) ve EG karışımının sonikasyonla karıştırılmasıyla metal elementlerin GO'ya sabitlenmesini içeren iki aşamalı bir yöntem kullanarak GO destekli CoNi NP'lerin (< 1nm) sentezini bildirdiler. İkinci adımda, elde edilen numune, H_2 'de 300 °C'ye ısıtılarak bir termal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur. Şekilde (Şekil 24) görülebileceği gibi, indirgemedi önce NiCo-GO, GO üzerinde belirgin bir NP göstermezken, indirgenmiş örnek, grafen tabakası üzerinde düzgün bir şekilde dağılmış birkaç nm civarında küçük NP'ler göstermiştir. Hazırlanan katalizörün metal yüklemesi 12,3 (kütlece %) olmuş ve AB hidrolizine karşı Co muadili ile karşılaştırıldığında biraz geliştirilmiş katalitik performans ve Ni muadili ile karşılaştırıldığında 3 kat daha üstün TOF değeri sergilemiştir (Zhao et al., 2016).



Şekil 24. (a) H_2 'de 300 °C'de ısıtıldıktan sonra NiCo-GO ve (b) NiCo-GO'nun büyütülmüş TEM görüntüleri (Zhao et al., 2016).

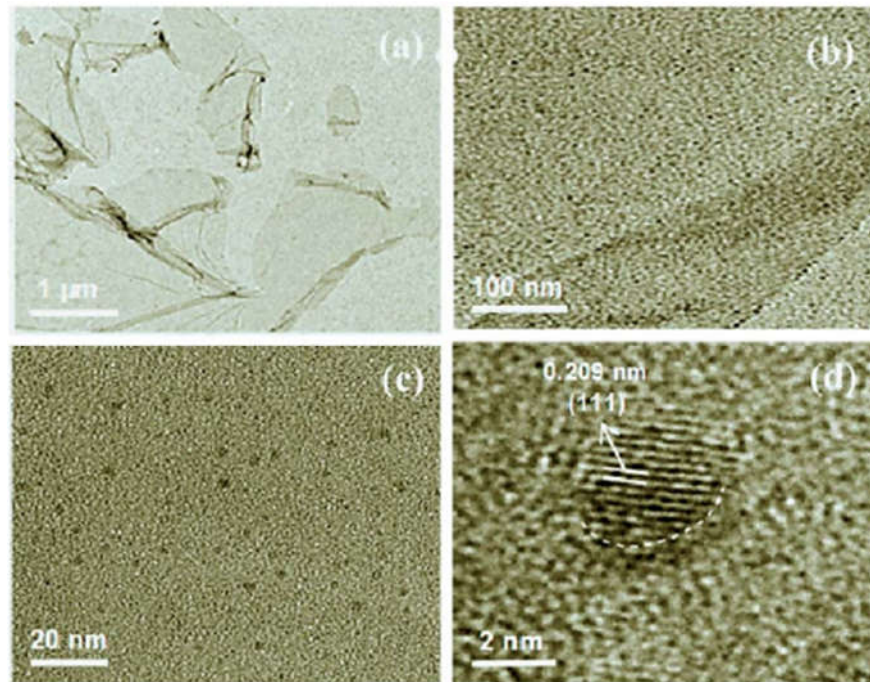
Literatürde, enerji depolama ve dönüştürme uygulamaları ile ilgili olarak grafen hidrojel özelliklerinin kombinasyonunun etkisini ve NiCo NP'lerin gelişmiş performanslarını araştıran sadece birkaç çalışma bulunmaktadır. Çalışmamızla en alakalı çalışma, üstün elektrokimyasal performansa sahip GH destekli CoNi NP'lerin tek aşamalı hidrotermal sentezini gerçekleştiren Shang ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. GO ve metal öncüleri dışında,

indirgeyici ajan olarak glikoz kullanılmış ve reaksiyon ortamının pH'sı, amonyak ile 8'e ayarlanmıştır. Hazırlanan bimetalik nanokatalizör, monometalik emsallerinden daha yüksek iletkenlik ve elektrokimyasal performans sergileyerek metallerin yüksek sinerjisini doğrulamıştır. (Shang et al., 2018)

Chen ve çalışma arkadaşları, oksijen gelişimi için 3B N-katkılı grafen hidrojel destekli NiCo çift hidroksit elektrokatalizörlerinin iki aşamalı bir sentezini bildirmişlerdir. Sentez, önce grafen hidrojeli hazırlamak için 150°C'de bir hidrotermal işlem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, N katkılı grafen hidrojel elde etmek için grafen tabakalarını N ile doldurmada amonyak kullanmışlardır. Nihai hidrojel daha sonra üzerine NiCo çift hidroksitin heterojen birikmesi amacıyla Ni ve Co nitratları ve üre içeren bir çözeltiye daldırılmıştır (S. Chen et al., 2013).

CoCu bimetalik NP'ler

Bildiğimiz kadarıyla AB hidrolizi için rapor edilen tüm grafen destekli bimetalik CoCu katalizörleri şimdiye kadar genel olarak GO ve metal öncülerinin oda sıcaklığında benzer bir eş zamanlı kimyasal birlikte indirgenmesiyle elde edilmiştir. Yan ve arkadaşları, ilk rGO/CuCo NP'lerini (~3 nm), GO ve metal öncülerinin (Co ve Cu klorürler) AB tarafından eş zamanlı indirgenmesi ve yüzey aktif madde olarak PVP kullanılmasıyla bildirmişlerdir. 9 Cu/Co molar oranı ile 3 nm çapında küçük boyutlu parçacıklar elde edilmiştir (Yan et al., 2012). Hazırlanan katalizörlerin katalitik performansı, Co ve Cu muadillerinden çok daha yüksek olmuştur.



Şekil 25. GO ve metal öncülerinin (Co ve Cu klorürler) AB tarafından eş zamanlı indirgenmesi ve yüzey aktif madde olarak PVP kullanılmasıyla sentezlenen rGO–CuCo'nun farklı büyütme oranlarına sahip TEM görüntüleri (Yan et al., 2012).

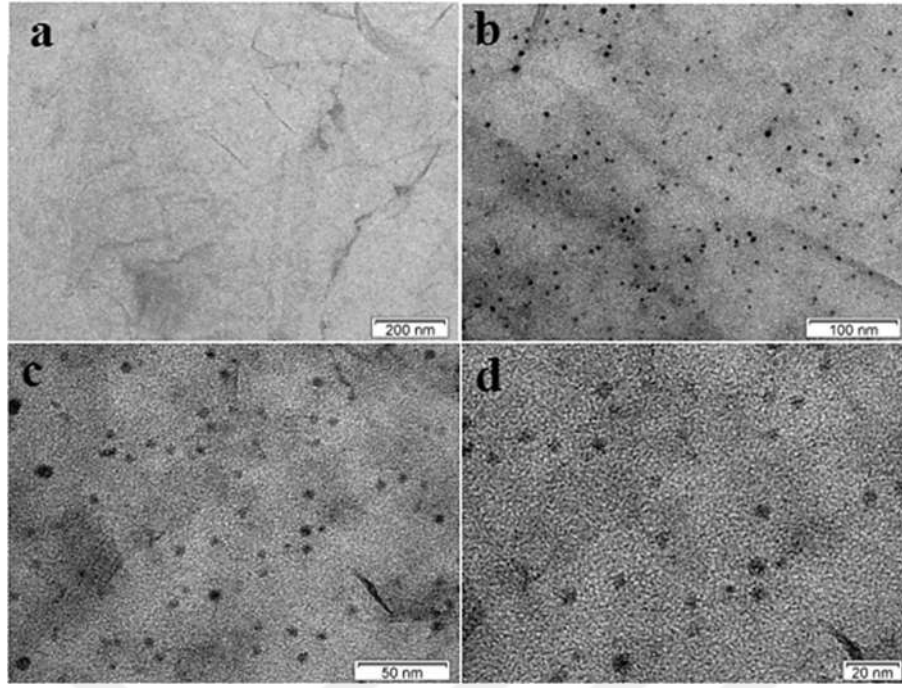
Du ve arkadaşları, rGO destekli $\text{Cu}_{0.2}@\text{Co}_{0.8}$ çekirdek-kabuk NP'lerinin (12 nm) yüzey aktif madde içermeyen sentezini bildirmiş ve SB ve MeAB kullanarak eş zamanlı ön indirgeme ile ve eş zamanlı ön indirgemesiz katalitik performanslarını araştırmışlardır (Du et al., 2013). En iyi performans, indirgeyici ajan olarak MeAB kullanıldığında ve ardından doğrudan AB ilave edildiğinde elde edilmiştir. Cu'dan nispeten daha aktif olan Co'daki yüksek molar içeriğe rağmen, hazırlanan bimetalik CoCu'nun katalitik aktivitesi daha önce bahsedilenden biraz daha düşüktür.

Desteklenen $\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$ bimetalik NP (~ 2.4 nm) katalizörleri Song ve çalışma arkadaşları tarafından tekrar rapor edilmiş, ancak bu sefer AB hidrolizi için diamin işlevli grafen üzerinde desteklenmiştir. İşlevselleştirilmiş GO ve metal öncülleri (Co klorür ve Cu nitrat) çözeltisi, SB ile eş zamanlı indirgenmiştir. (F.-Z. Song et al., 2016). Xu ve çalışma arkadaşları, aynı metal molar içeriğe ($\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}$) ve aynı sentez yöntemine sahip, ancak SB ile eş zamanlı ön indirgeme olmadan rGO destekli bimetalik CuCo NP'leri (~ 2.1 nm) bildirmişlerdir (M. Xu et al., 2018).

Literatürde GH destekli bimetalik CoCu ile ilgili katalitik performansı araştıran bir çalışma bulunmamaktadır. Son zamanlarda Tian ve çalışma arkadaşları, süper kapasitörler için elektrot malzemesi olarak GH destekli CuCo_2S_4 NP'lerin (21 nm) sentezini bildirmişlerdir (Tian et al., 2019). Önce bozulmamış GH hidrotermal bir yöntemle elde edilmiş, ardından alkali pH'ta ve EG'nin çözücü ve indirgeyici ajan olarak kullanıldığı bir solvotermal işlemle indirgenmek üzere metal öncülleri (Co ve Cu nitrat) ve tiyoüre ile karıştırılmıştır.

CuNi bimetalik NP'ler

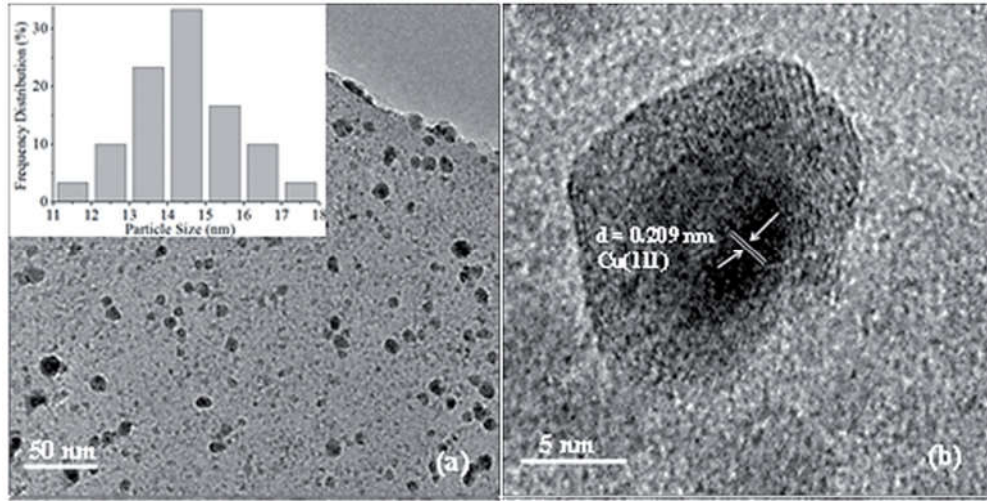
Grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen CuNi NP'ler literatürde çok azdır. AB hidrolizi için katalizör olarak, bu nanokompozitler yakın zamanda Du ve çalışma arkadaşları tarafından yüksek katalitik performansa sahip olarak rapor edilmiştir. Sentez, oda sıcaklığında AB ile GO ve metal öncüllerinin (Ni klorür ve Cu sülfat) yerinde birlikte indirgenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörün Cu/Ni molar oranı 1.5 olacak şekilde, CuNi NP'ler küresel şekil almış (**Şekil 26**) ve yaklaşık 6 nm boyut sergilemiştir (Du et al., 2020).



Şekil 26. GO (a) ve rGO-Cu_{0.6}Ni_{0.4} (b-d)'nin TEM görüntüleri (Du et al., 2020)

CoNiCu trimetalik NP'ler

Son yıllarda AB hidroliz reaksiyonu için Co, Ni ve Cu bazlı trimetalik katalizörler araştırılmaktadır. Bu tür trimetalik NP'lerin sentezi, morfolojilerini ve bileşimlerini kontrol etmedeki artan zorluk nedeniyle, bimetalik muadillerinden daha karmaşıktır (Singh et al., 2013). Bildiğimiz kadarıyla, AB hidrolizi için grafen destekli tek CoNiCu katalizörü Meng ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Grafen katalizörü üzerinde desteklenen trimetalik çekirdek-kabuk Cu@CoNi nanoparçacıkları (**Şekil 27**), GO'nun ve metal öncüllerinin (Co, Cu ve Ni klorürler) MeAB tarafından tek adımda eş zamanlı indirgenmesiyle elde edilmiştir (Meng et al., 2014). Metal bileşimi çalışması, en iyi katalitik performansın Cu_{0.1}@Co_{0.45}Ni_{0.45}/rGO (14.5 nm) ile elde edildiğini ortaya koymuştur. Ek olarak, MeAB tarafından indirgenen sentezlenmiş katalizör, SB ve AB tarafından indirgenenlerden daha yüksek bir katalitik aktivite sergilemiştir. Destek malzemesi etkisinin incelenmesi, rGO üzerinde desteklenen trimetalik NP'lerin SiO₂, karbon siyahı ve γ -Al₂O₃ destekli veya desteksiz muadillerine göre üstün katalitik aktiviteler sergilediğini göstermiştir.



Şekil 27. MeAB indirgeyici ajan kullanılarak GO ve metal öncüllerinin (Co, Cu ve Ni klorürler) tek adımlı eş zamanlı indirgenmesiyle sentezlenen $\text{Cu}_{0.1}@\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}/\text{grafen}$ NP'lerin TEM görüntüleri (Meng et al., 2014).

AB hidrolizi için rapor edilen diğer birkaç Co, Ni ve Cu bazlı katalizör, başka destek malzemeleri üzerine tutturulmuş ve solvent buharlaştırma yöntemiyle (Liang et al., 2018) veya alkali ortamda hidrotermal yöntemi ve ardından tavlama işlemiyle (Feng et al., 2019) veya kalsinasyon ile sentezlenen serbest metal oksit NP'leridir (D. Lu et al., 2018).

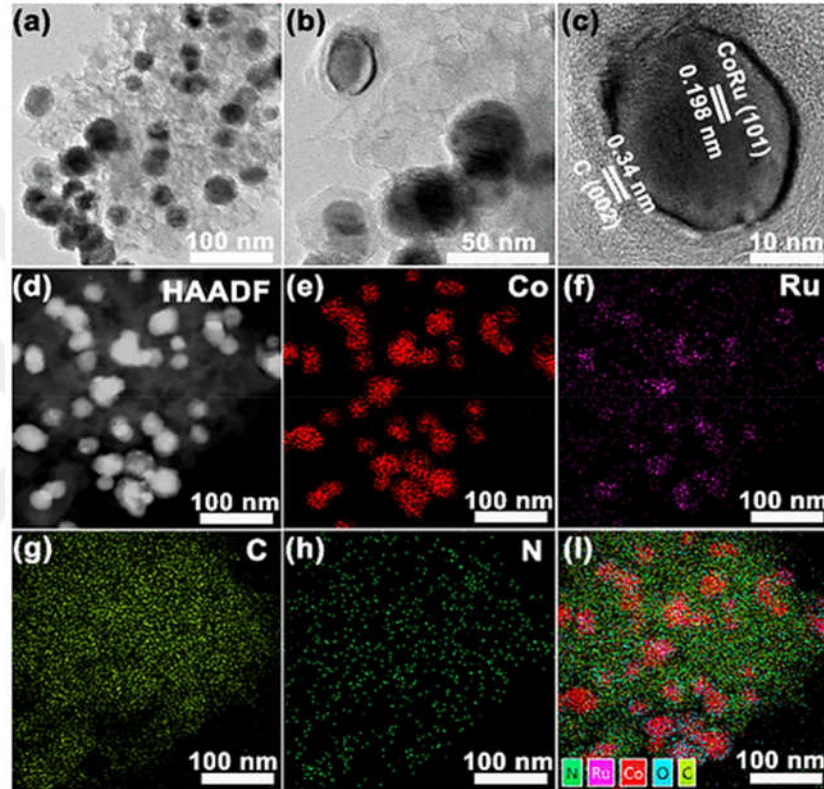
RuM (M: Co, Ni, Cu) bimetalik katalizörler

Ru ve soy olmayan metallerin birleşimine dayanan bimetalik katalizörler, AB'nin, özellikle RuCo, RuNi ve RuCu'da katalitik dehidrojenasyon için son derece yüksek aktiviteler göstermiştir. (Chen et al., 2012; Rachiero et al., 2011a). Grafen bazlı malzemeler, bu tür bimetalik NP'lerin katalitik performansını daha da artırma potansiyeline sahiptir. Ancak, literatürde yaygın olarak araştırılmamıştır.

RuCo bimetalik NP'ler

AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi için verimli katalizörler olarak grafen destekli $\text{Ru}@\text{Co}$ çekirdek-kabuk NP'leri Cao ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Katalizör, ortam sıcaklığında GO ve metal öncüllerinin (Ru ve Co klorürler) sulu çözeltisinin AB tarafından eş zamanlı birlikte indirgenmesiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, monometalik (Ru/grafen), alaşım (RuCo/grafen) ve grafen içermeyen $\text{Ru}@\text{Co}$ muadillerinden daha üstün katalitik aktiviteler sergilemiştir. Sentezlenen NP'ler aslında Ru ($\sim 2 \text{ nm}$), Co ($\sim 15 \text{ nm}$) ve $\text{Ru}@\text{Co}$ çekirdek-kabuk NP'lerinin ($\sim 15 \text{ nm}$) bileşimi olmuştur. Metal molar içeriğinin etkisinin incelenmesiyle, en iyi katalitik aktivitenin 7.5'lik bir Co/Ru molar oranı ile elde edildiği ortaya çıkmıştır (Cao, Su, et al., 2014a).

Wei ve arkadaşları, $\text{CoRu}_{0.25}@\text{N-C}$ olarak etiketlenmiş N-katkılı grafen üzerinde desteklenen bir CoRu nanoalaşımını kullanarak AB hidrolizinde daha yüksek bir katalitik performans elde ettiler. Sentez yöntemi, küçük organik metal moleküllerinin pirolizine dayanmıştır (Wei et al., 2019). Co ve Ru'nun farklı oranları araştırılmıştır. En yüksek aktiviteyi gösteren katalizör, çok düşük bir Ru miktarı (kütlece %5.07) içermiştir. Nanoparçacıkların oluşumu, $\text{CoRu}_{0.25}@\text{N-C}$ katalizörünün TEM, HRTEM ve HAADF-STEM görüntülerini sunan **Şekil 28'** de daha iyi gösterilmiştir.



Şekil 28. Piroliz ile sentezlenen $\text{CoRu}_{0.25}@\text{N-C}$ 'nin TEM görüntüleri (a,b), HRTEM (c) ve HAADF-STEM ve karşılık gelen EDS temel haritalama görüntüleri (d-i) (Wei et al., 2019).

RuCo-Grafen bazlı nanokompozitler, hidrojen evrim reaksiyonunda (Su et al., 2017) elektrokatalizör olarak N-katkılı grafen içinde kapsüllenmiş RuCo nanoalaşımları ve naftalinin tam hidrojenasyonunu katalize etmek için grafen üzerinde desteklenen Ru-Co-Co(OH)₂ NP'leri gibi diğer reaksiyonlar için aktif katalizörler olarak rapor edilmiştir (Zhu et al., 2019)

EG'yi çözücü ve indirgeyici ajan olarak kullanan poliyol indirgemesi, nispeten yüksek sıcaklıklarda (50-66 °C) AB hidrolizi için katalizör olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerinde desteklenen RuCo NP'lerin sentezi için Rachiero ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Metal öncüleri (Ru ve Co asetilasetonatlar) EG içinde çözündürülmüş ve 185°C'de vakum altında indirgenmiştir. Reaksiyon ortamı 100 °C'ye soğutulduktan sonra Ar akışı altında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ilave edilmiştir. Elde edilen RuCo, esas olarak desteğin yüzeyinde toplanmış nano boyutlu

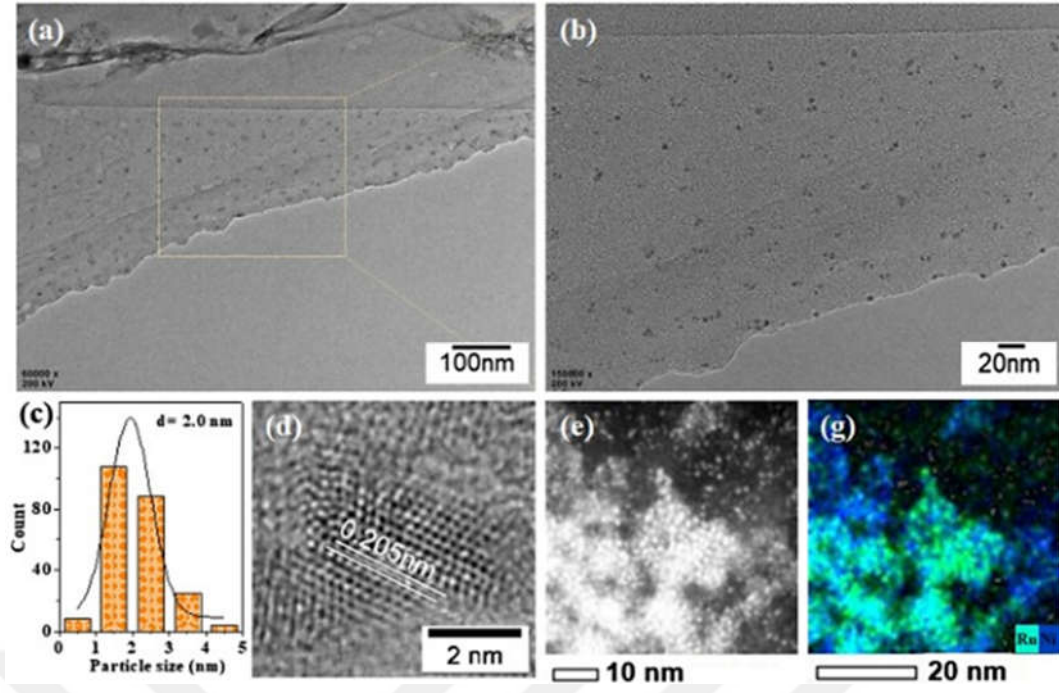
$\text{Ru}^0\text{Co}(\text{OH})_2$ küresel parçacıklarından oluşmuştur. Sentezlenen katalizör, Ru ve Co'nun eşit molar içeriği kullanıldığında en yüksek katalitik aktiviteyi sergilemiş ve monometalik muadilinden daha yüksek bir performans göstermiştir (Rachiero et al., 2011a).

Bilindiği kadarıyla, literatürde genel olarak katalitik aktiviteyi veya GH bazlı materyallerin RuCo NP destekli herhangi bir başka uygulamasını araştıran herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

RuNi bimetalik NP'ler

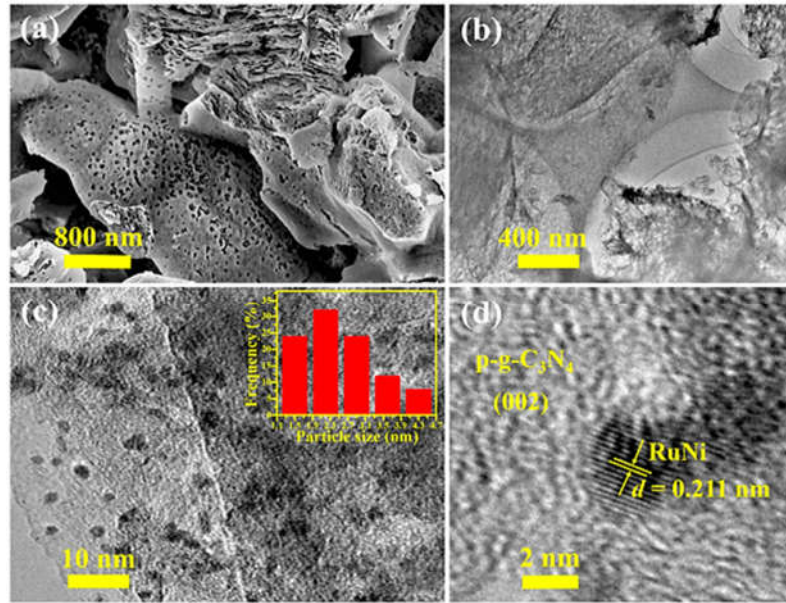
Grafen destekli Ru@Ni çekirdek-kabuk NP'leri AB hidrolizi için oldukça aktif katalizörler olarak rapor edilmiş ve yukarıda Ru@Co çekirdek-kabuk NP'leri için belirtilen aynı yöntem izlenerek sentezlenmiştir. Bu da ortam koşullarında indirgeyici ajan olarak AB ile Ru klorür, nikel klorür ve GO sulu çözeltisinin eş zamanlı birlikte indirgenmesi şeklinde olmuştur (Cao, Su, et al., 2014b). İki katalizör, Ru'nun Co ve Ni ile benzer sinerjiye sahip olduğunu ortaya çıkarabilecek çok yakın katalitik performanslar sergilemiştir. Sentezlenen NP'ler, monometalik Ru, Ni NP'ler, alaşım RuNi NP'ler ve grafen içermeyen Ru@Ni muadillerinden daha üstün katalitik aktiviteler göstermiştir. Yalnızca rGO destekli Ru kullanıldığında, AB hidrolizinin çok yavaş ve eksik olduğu bulunmuştur. Ni varlığında, çok düşük bir yükleme ile bile daha kısa ve tam bir AB hidrolizi elde edilmiştir. Optimum Ni/Ru molar oranı, Ru@Co durumunda olduğu gibi 7,5 olarak rapor edilmiştir. RuNi çekirdek-kabuk NP'lerinde, Ru çekirdeği oluşturmuş, Ni ise hazırlanan NP'lerin kabuğunu oluşturmuştur. Bu, Ru'nun başlangıçta AB tarafından indirgendiğini ve ardından kabuğu oluşturmak üzere Ni^{2+} 'nın indirgenmesine yardımcı olan çekirdek olarak hareket ettiğini göstermektedir.

Ru-Ni bimetalik nanopartiküller, (3-aminopropil) trietoksisilan-fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit nano-tabaka (APTS-rGO) üzerinde kolay bir tek adımlı eş zamanlı indirgeme stratejisi ile üretilmiştir. APTS-rGO-Ru₁Ni₄ olarak etiketlenen nanokatalizör hidrofilik arayüz göstermiş, dar partikül boyutu dağılımı ve AB'den hidrolitik H₂ üretimi için dikkate değer ölçüde geliştirilmiş bir katalitik aktivite sunmuştur (Jin et al., 2022). APTS-rGO, yüzeyinde ultra küçük Ru-Ni nanoparçacıklarının (2 nm) immobilizasyonunu sağlayarak Ru-Ni nanoparçacıklarının toplanmasını en aza indirmede etkili olmuştur (Şekil 29). Sentez yöntemi, GO, APTS, RuCl₃ ve NiCl₂ çözeltisinin SB tarafından indirgenmesine dayanmaktadır. rGO-Ru₁Ni₄ de aynı sentez yöntemiyle elde edilmiş ancak daha büyük NP boyutu (6,1 nm) ve daha düşük katalitik performans göstermiştir.



Şekil 29. Ni₄Ru₁/APTS-rGO'nun TEM görüntüleri (a,b), karşılık gelen boyut dağılımı (c), HRTEM görüntüsü (d), HAADF-STEM görüntüsü (e) ve EDS haritalaması (f) (Jin et al., 2022)

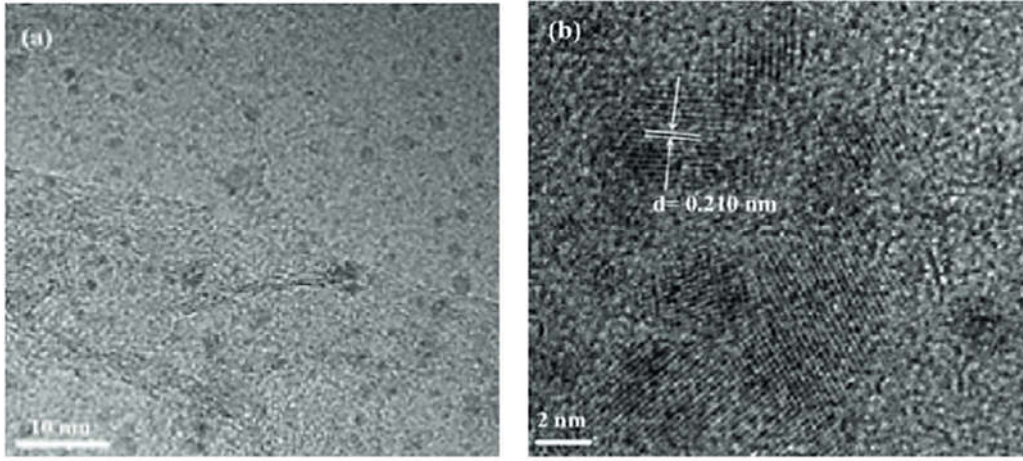
Son zamanlarda, AB hidrolizinde bimetallik RuNi bazlı katalizörlerin katalitik performansını araştıran literatüre iki yeni çalışma eklenmiştir. İlk çalışma, modifiye edilmiş bir alkol (etanol) indirgeme yöntemiyle ve yüzey aktif madde PVP kullanılarak elde edilen desteklenmemiş Ni_{0.5}Ru_{0.5} NP'lerin (3,8 nm) sentezini bildirmiştir (Abay & Rakap, 2020). İkincisi, g-C₃N₄ üzerinde desteklenen RuNi NP (2.2 nm) alaşımlarının AB hidrolizine yönelik yüksek katalitik verim bildirmiştir. Oluşan RuNi nanopartiküllerin ortalama boyutu 2,2 nm olarak rapor edilmiştir (Şekil 30). Katalizör Ru_{0.5}Ni_{0.5}/p-g-C₃N₄ olarak etiketlenmiş ve bir adsorpsiyon-in situ indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır (Y.-T. Li et al., 2020)



Şekil 30. Ru_{0.5}Ni_{0.5}/pg-C₃N₄ katalizörlerinin SEM görüntüsü (a), TEM görüntüleri (b, c), HRTEM görüntüsü (d) ve adsorpsiyon-eş zamanlı indirgeme yöntemiyle hazırlanmış Ru_{0.5}Ni_{0.5} alaşım NP'lerinin karşılık gelen parçacık boyutu dağılım diyagramı (c'nin içi) (Y. T. Li, X. L. Zhang, et al., 2020)

RuCu bimetalik NP'ler

AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için tek grafen destekli bimetalik RuCu katalizörü Cao ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir. Grafen destekli Ru@Co ve Ru@Ni çekirdek-kabuk NP'lerini hazırlamak için kullandıkları sentezle aynı olan Ru klorür, Cu klorür ve GO'nun sulu çözeltisinin AB ile eş zamanlı birlikte indirgenmesi, Co ve Ni bazlı muadilleriyle elde edilenlerden 2,5 kat daha düşük katalitik performansa (TOF) sahip grafen destekli bir RuCu alaşımına yol açmıştır. Bu sonuç, Ru'nun Ni ve Co ile ilişkilendirildiğinde Cu ile alaşımlandığından daha yüksek bir sinerji sergilediğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, 7,5 Cu/Ru molar oranı ile hazırlanan Cu bazlı katalizör, AB hidrolizine karşı en iyi katalitik performansı sağlamıştır. Sentezlenen katalizör, monometalik Ru, Cu NP'ler ve grafen içermeyen RuCu muadillerinden daha üstün katalitik aktiviteler sergilemiştir. Bu çalışma ayrıca RuCu NP'lerin katalitik verimliliği üzerindeki destek malzemesi etkisini araştırmış ve destek olarak grafen kullanılmasının SiO₂, γ-Al₂O₃ ve karbon siyahından daha yüksek katalitik performansa yol açtığını bildirmiştir (Cao, Hu, et al., 2014).



Şekil 31. Farklı büyütme oranlarına sahip rGO-Ru₁Cu_{7.5}'in TEM görüntüleri (Cao, Hu, et al., 2014).

Huang ve arkadaşları çok kısa süre önce, AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda geliştirilmiş katalitik aktiviteye sahip RuCu bazlı bir nanokatalizörün sentezini bildirmişlerdir. Katalizör, metal öncüleri olarak Ru ve Cu asetilasetonat kompleksleri ve indirgeyici madde ve çözücü olarak EG kullanarak N katkılı karbon kaplama TiO₂ (ayrı olarak sentezlenir) üzerinde katı yüzeyler-organik piroliz yoluyla hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörün oda sıcaklığında AB hidrolizinde en iyi katalitik performansını 1,5 Ru/Cu molar oranıyla gösterdiği bildirilmiştir (Huang et al., 2021).

Amonyak boranın hidrolizi için katalizör olarak grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen geçiş metalleri NP'leri: Özet tablosu

AB'nin hidrolizi için katalizör olarak grafen bazlı malzemeler üzerinde desteklenen soy olmayan monometalik NP'ler (Co, Ni ve Cu), Ru NP'ler, soy olmayan multimetalik NP'ler (CoNi, CoCu, CuNi, CoCuNi) ve RuM (M: Co, Ni, Cu) bimetalik NP'ler ve sentez yöntemleri **Tablo 4'**de özetlenmektedir.

Tablo 4. AB'in Hidrolizi İçin Katalizör Olarak Grafen Bazlı Malzemeler Üzerinde Desteklenen Geçiş Metalleri NP'leri: Özet Tablosu

Katalizör (NP boyutu)	Sentez yöntemi	Referans
Soy olmayan monometalik NP'leri		
rGO-Co	Co'nun öncüsünün ve GO'nun SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(L. Yang et al., 2014)
rGO-Co (1 nm)	Co'nın öncüsünün GO içinde emdirilmesi- H ₂ gazı altında ısıtma işlemi indirgeme.	(Zhao et al., 2016)
rGO-Co (25 nm)	Co'nın öncüsünün ve GO'nun etanol ve PVP varlığında SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(X. Zhao et al., 2019)
rGO-Co (150 nm)	Co'nın öncüsünün ve GO'nun hidrazin ile eş zamanlı indirgenmesi EDTA-2Na, PVP ve PtCl ₂ varlığında.	(Z. Q. Xu et al., 2018)
rGO-Co (30 nm)	Co'nın öncüsünün ve GO'nun üre varlığında hidrotermal indirgenmesi.	(Prabu & Chiang, 2020)
3B rGO-PEI-Co (3-5 nm)	Destek malzeme 3B rGO-PEI hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır- Co desteklenme ve SB ile indirgenmesi.	(Li et al., 2016)
G-Ni (8,9 nm)	Ni öncüsünün kimyasal indirgenmesi OAm, TOP ve N ₂ varlığında- G üzerinde desteklenme.	(Guo et al., 2018)
NGH-Ni (4 nm)	NGH hidrotermal yöntemle hazırlanma- Ni katyonları NGH içine emdirilme ve SB ile indirgenme.	(Mahyari & Shaabani, 2014)
rGO-Cu	Cu öncüsünün ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Y. W. Yang et al., 2015)
Ru NP'leri		
rGO-Ru (1-2 nm)	Ru öncüsünün ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi	(Cao et al., 2013)
rGO-Ru (1,9 nm)	Ru öncüsünün ve GO'nin solvotermal yöntem ile askorbik asit ve EG varlığında indirgenmesi.	(Du et al., 2015)
Soy olmayan multimetalik NP'ler		
rGO-Co _{0.5} Ni _{0.5}	Co ve Ni öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi	(Y. W. Yang et al., 2014)
rGO-Co _{0.9} Ni _{0.1} (6,5 nm)	Co ve Ni öncülerinin ve GO'nin MeAB ve SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Feng et al., 2014)
GO-NiCo	Co ve Ni katyonların GO'ya sabitlenme- H ₂ varlığında termal indirgenmesi.	(Zhao et al., 2016)
rGO-CuCo (3 nm)	Co ve Cu öncülerinin ve GO'nin, PVP varlığında AB ile eş zamanlı indirgenmesi	(Yan et al., 2012)
rGO-Cu _{0.2} @Co _{0.8} (12 nm)	Co ve Cu öncülerinin ve GO'nin MeAB ile eş zamanlı indirgenmesi	(Du et al., 2013)

Tablo 4. (devamı)

Diamin-rGO- Cu _{0.2} Co _{0.8} (2,4 nm)	Co ve Cu öncülerinin ve diamin-GO'nin SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(F.-Z. Song et al., 2016)
rGO-Cu _{0.2} Co _{0.8} (2,1 nm)	Co ve Cu öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(M. Xu et al., 2018)
rGO-CuNi (6 nm)	Ni ve Cu öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi	(Du et al., 2020)
rGO- Cu _{0.1} @Co _{0.45} Ni _{0.45} (14, 5 nm)	Ni, Co ve Cu öncülerinin ve GO'nin MeAB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Meng et al., 2014)
RuM (M: Co, Ni, Cu) bimetalik NP'leri		
rGO- Ru@Co (15 nm)	Co ve Ru öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Cao, Su, et al., 2014a)
NC-RuCo	Piroliz yöntem ile sentezlenme.	(Wei et al., 2019)
rGO- Ru@Ni	Ni ve Ru öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Cao, Su, et al., 2014b)
APTS-rGO-Ru ₁ Ni ₄ (2 nm)	Ni ve Ru öncülerinin, APTS ve GO'nin SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Jin et al., 2022)
rGO-Ru ₁ Ni ₄ (6,1 nm)	Ni ve Ru öncülerinin ve GO'nin SB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Jin et al., 2022)
rGO- Ru ₁ Cu _{7.5}	Cu ve Ru öncülerinin ve GO'nin AB ile eş zamanlı indirgenmesi.	(Cao, Hu, et al., 2014)

MATERYAL VE METOT

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Monometalik, bimetalik ve trimetalik katalizörlerin sentezi için kullanılan kimyasallar, herhangi bir ek saflaştırma veya herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan satın alındığı haliyle sentezde kullanılmışlardır.

Rutenyum(III) klorür ($\text{Ru}(\text{Cl})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %98), kobalt(II) asetat tetrahidrat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %98), nikel(II) asetat tetrahidrat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98 %), bakır(II) asetat tetrahidrat ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, %98), amonyak boran kompleksi (H_3NBH_3 , AB, %90), sodyum borohidür (NaBH_4 , %90), etilen glikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, %99), sodyum hidroksit (NaOH , >%97.0), etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, %99), fosfor pentoksit (P_2O_5 , %99), potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, %99), potasyum permanganat (KMnO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30), sodyum nitrat (NaNO_3) ve sülfürik asit (H_2SO_4 , %98) Sigma-Aldrich® firmasından satın alındı. GO sentezi için kullanılan doğal grafit tabakalar (ortalama parçacık boyutu 325 mesh) ABCR GmbH & Co. firmasından satın alındı.

Tüm sentez basamaklarında ve kinetik çalışmalarda su arıtma sistemi (Milli-Q Sistemi) ile distile edilen deiyonize su kullanıldı. Kullanılan cam eşyalar her işlemde önce deiyonize su ile yıkandı, ardından aseton ile yıkandı ve gece boyunca 80°C'de etüvde tutuldu.

Grafit Oksit Sentezi

Grafit oksit klasik olarak, eski üretim grafit oksit yöntemine (Brodie, 1860) kıyasla daha hızlı, daha az tehlikeli ve daha verimli olacak şekilde geliştirilen Hummers yöntemiyle (Hummers & Offeman, 1958) sentezlenmektedir. Bu tez çalışmasında GO, ilk olarak 1999 yılında Kovtyukhova ve çalışma arkadaşları (Kovtyukhova et al., 1999) tarafından bildirilen modifiye Hummers metodu kullanılarak sentezlendi.

Hummers yöntemiyle karşılaştırıldığında, modifiye Hummers yöntemi, grafit çekirdek ve grafit oksit kabuğu oluşumuyla tam olarak oksitlenmemiş grafit oluşumunu önlemek için gerekli olduğu bildirilen ek bir ön oksidasyon adımını içermektedir (Kovtyukhova et al., 1999). Hummers yöntemi daha sonra ön oksitlenmiş grafit üzerine uygulanmaktadır.

Grafitin ön oksidasyonu

Grafitin ön oksidasyonu aşağıdaki prosedürle gerçekleştirildi. 5 g doğal grafit tabakaları (ortalama parçacık boyutu 325 mesh), bir manyetik karıştırıcı kullanılarak konsantre 50 mL H_2SO_4 içinde iyice dağıtıldı. Eklenen 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hemen reaksiyona girdi ve reaksiyon

ortamının sıcaklığı 100 °C'yi aştı. 10 g P₂O₅ ilavesinden sonra sıcaklıkta ve gaz çıkışında bir artış gözlemlendi. Tüm kimyasallar eklendikten sonra sıcaklık 80 °C'ye ayarlandı ve karışım 6 saat reaksiyona girmeye bırakıldı. Bu süre sonunda macun benzeri bir ürün elde edildi ve karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım daha sonra 100 mL saf su ilave edilerek seyreltildi. Su ilavesi sırasında sıcaklıkta bir artış gözlemlendiğinden, karışım vakum altında süzülmeden önce soğumaya bırakıldı. Vakumlu süzme, saf su ile birkaç kez yıkanarak sürdürüldü. Filtrelenen ürün gece boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve bu şekilde önceden oksitlenmiş grafit elde edildi.

Hummers yöntemiyle grafit oksit sentezi

Tipik bir prosedürde, 1 g önceden oksitlenmiş grafit, 1 g NaNO₃ ve 50 mL H₂SO₄ homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırıldı. Karışım daha sonra bir buz banyosu kullanılarak sıcaklık 0-3°C aralığına gelene kadar soğutuldu. Daha sonra kuvvetlice karıştırılarak 6 g KMnO₄ ilave edildi. Bu seviyede karışımın sıcaklığının artması beklenir, bu nedenle sıcaklığın 5°C'yi geçmemesi için KMnO₄ ilavesi yavaş ve dikkatli yapıldı. KMnO₄ ilavesi tamamlandıktan sonra karışım buz banyosunda yarım saat homojenize edilmeye bırakıldı. Karışım homojenize olunca buz banyosu çıkarıldı, sıcaklık 35°C'ye ayarlandı ve karışım, kuvvetlice karıştırılarak 3 saat bırakıldı. Reaksiyon bittikten sonra yoğun bir maddenin oluşumu gözlemlendi. Karışım daha sonra bir buz banyosuna konuldu ve 50 mL saf su ile seyreltildi. Sıcaklık artabileceği ve 80 °C'ye ulaşabileceği için su ilavesi yavaş ve dikkatli bir şekilde yapıldı. Karışım, koyu kahverengiye dönene kadar yaklaşık 30 dakika karıştırıldı. Karışım daha sonra 100 mL saf su ve ardından %30 H₂O₂ ilave edilerek tekrar seyreltildi. Köpüklenmenin neden olduğu taşmayı önlemek için damla damla H₂O₂ eklendi. Bu seviyede karışım rengi daha açık sarımsı bir görünüm kazandı. Karışım daha sonra vakum altında süzüldü. Filtrasyon işlemi sırasında karışım, 50 mL saf su, ardından 50 mL %10 HCl ve 100 mL saf su ile yıkandı. Daha sonra süzme kâğıdı üzerinde kalan katı madde toplanarak Petri kabına konuldu ve fırında 80°C'de macun kıvamına gelene kadar kurutuldu. Fırında kurutma işlemi sırasında homojen bir kurutma sağlamak için ürün ara sıra karıştırıldı. Nihai ürün olarak, grafit okside karşılık gelen koyu kahverengi bir hamur elde edildi.

Grafen Hidrojel Sentezi

Grafen hidrojel, GO tabakalarının kendi kendine montajına dayanan hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlendi (Xu et al., 2010). Geleneksel hidrotermal yöntem, 180 °C'de Teflon kaplı bir otoklavda sızdırmaz hale getirilmiş sulu GO süspansiyonunun indirgenmesini içermektedir. Hidrotermal koşullar altında indirgeme, reaktör içinde üretilen ve yüksek

reaktiviteye sahip sıcak basınçlı suya yol açan basınçtan yararlanır (Kiran, 2014). Bu çalışmada benimsenen sentez yöntemi, tek kapta grafen hidrojel destekli metaller elde etmek için metal katyonlarının indirgenmesini artırmak için gerekli bulunan modifikasyonlarla birlikte geleneksel hidrotermal yöntemle dayanmaktadır. Su yerine su ve EG karışımı kullanıldı ve karışımın pH'sı NaOH çözeltisi ilavesi ile ayarlandı.

Grafen hidrojel sentezlemek için 200 mg grafit oksit, 1 saat boyunca su ile sonikasyona tabi tutuldu. Sonikasyon, su ile interkalasyona ve ince GO tabakalarının oluşumuna izin verecektir. Sonikasyondan sonra berrak kahverengi bir GO dispersiyonu elde edildi. Daha sonra 55 mL EG eklendi ve karışımın pH'sı 5M NaOH solüsyonu kullanılarak ayarlandı. Boş grafen hidrojel de karşılaştırma amacıyla pH ayarlaması yapılmadan sentezlendi. Son olarak karışım, Teflon kaplı paslanmaz çelik bir otoklava (100 mL) aktarıldı ve ardından 180 °C'de 8 saat hidrotermal işlem yapıldı. Hidrotermal işlem tamamlandıktan sonra reaktör içindeki yüksek basınçtan kaynaklanan kazaları önlemek için otoklav soğumaya bırakıldı. Nihai ürün daha sonra süzüldü ve su ve etanol ile yıkandı. Etanol, döner bir buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırıldı ve elde edilen hidrojel, 80 °C'de 24 saat kurutuldu.

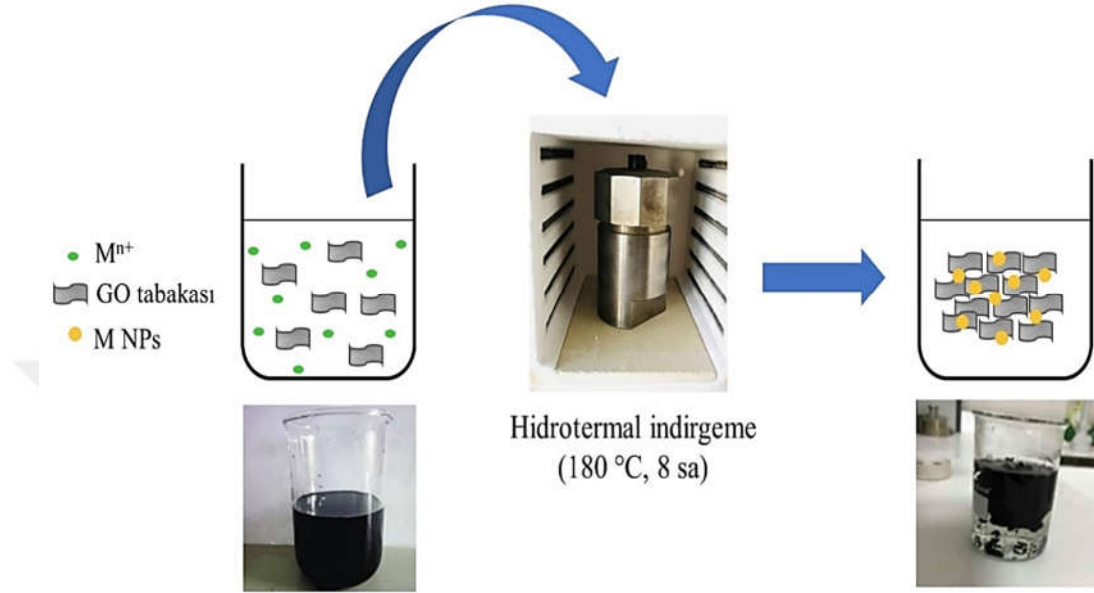
Grafen Hidrojel Destekli Monometalik Nanokatalizörlerin Sentezi

Grafen hidrojel destekli monometalik katalizörlerin sentezi, tek kapta hidrotermal-poliyol işlemi (**Şekil 32**) kullanılarak elde edildi. Hidrotermal-poliyol işlemi, metal NP'lerin daha az kimyasalla ve yumuşak koşullar altında sentezini teşvik eden daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında poliyollerin gerekli indirgeme özelliklerine ulaşmasını sağlar. EG, 2 ana hedefi gerçekleştirmek için suya oranla daha fazla kullanıldı: i) bir yüzey aktif madde ve çözücü olarak hareket etmek, ii) hidrotermal koşullar altında indirgeyici özelliklerini korumak. Bu nedenle, karışımdaki su, literatürde bildirilen optimal EG/su oranlarına dayalı olarak küçük bir ölçüde (EG/su (hacim) oranı = 3,6) sınırlandırıldı (Bai et al., 2009).

Bu sentez yöntemi daha önce araştırma grubumuz tarafından pH ayarlaması olmadan grafen hidrojel destekli Pd NP'ler elde etmek için kullanıldı (Eghbali et al., 2018). Bu sentezde ele alınan metaller, özellikle hidrotermal işlem kullanılarak indirgenmesi nispeten zor olan Co, Ni, Cu ve Ru'dur. Genel olarak poliyollerin ve özel olarak EG varlığındaki indirgenmelerinin alkali ortamda arttırıldığı rapor edilmiştir (Ren et al., 2013; Tian et al., 2019; Wang et al., 2000). Buna göre pH, dikkate alınması gereken önemli bir parametredir.

Genel olarak, başlangıç malzemeleri olarak klorür, nitrat, sülfat, hidroksit ve asetat gibi farklı karşı-anyonlarla basit metal tuzları kullanılır. Poliyollerin koordinasyon kabiliyeti, metal komplekslerinin oluşumu yoluyla metal iyonlarının çözünürlüğünü geliştirir. Asetat öncüleri

kullanıldığında poliyolun metal merkezi ile kompleksleşmesi karşı iyon tarafından kolaylaştırılır (Matsumoto et al., 2015). Hidroksit veya asetilasetonat gibi diğer metal tuzları için, çözünürlüğü arttırmak ve poliyol indirgemesinin devam etmesine izin vermek için reaksiyon sıcaklığının artırılması gerekecektir. Buna göre, bu çalışmada kullanılan metal öncüleri temel olarak metal asetat kompleksleridir.



Şekil 32. Eş zamanlı GO kendi kendine montajı ve metal katyonlarının M^{n+} (M: Co, Ni, Cu, Ru) tek kapta hidrotermal-poliyol işlemi kullanılarak indirgenmesiyle elde edilen grafen hidrojel destekli monometalik katalizörlerin sentezinin şematik gösterimi.

Tipik bir prosedürde, 200 mg grafit oksit, 15 mL saf su ile karıştırıldı ve 1 saat süreyle sonikasyona tabi tutuldu. Bu sırada metal öncüsü 55 mL EG ile karıştırılarak tamamen çözülene kadar kuvvetlice karıştırıldı (kullanılan metal öncülleri ve miktarları **Tablo 5**'de verildi). Daha sonra EG'de çözünen metal öncüsü GO dispersiyonuna eklendi. Nihai karışım kapatıldı ve gece boyunca karıştırıldı. Karışımın pH'sı daha sonra 10'a ayarlandı ve karışım, Teflon astarlı paslanmaz çelik bir otoklava aktarıldı, ardından 8 saat 180 °C'de hidrotermal işlem yapıldı. Hidrotermal işlem tamamlandıktan sonra elde edilen nanokompozit süzüldü ve su ve etanol ile yıkandı. Etanol, döner bir buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırıldı ve elde edilen hidrojel, 80°C'de 24 saat kurutuldu.

Tablo 5. Monometalik Katalizörlerin Sentezi İçin Kullanılan Metal Öncülerinin Miktarları

Katalizör	Metal öncülü	Miktar (mg)
GH-Co	Kobalt (II) asetat tetrahidrat	84
GH-Ni	Nikel (II) asetat tetrahidrat	85
GH-Cu	Bakır (II) asetat tetrahidrat	63
GH-Ru	Rutenyum (III) klorür	22

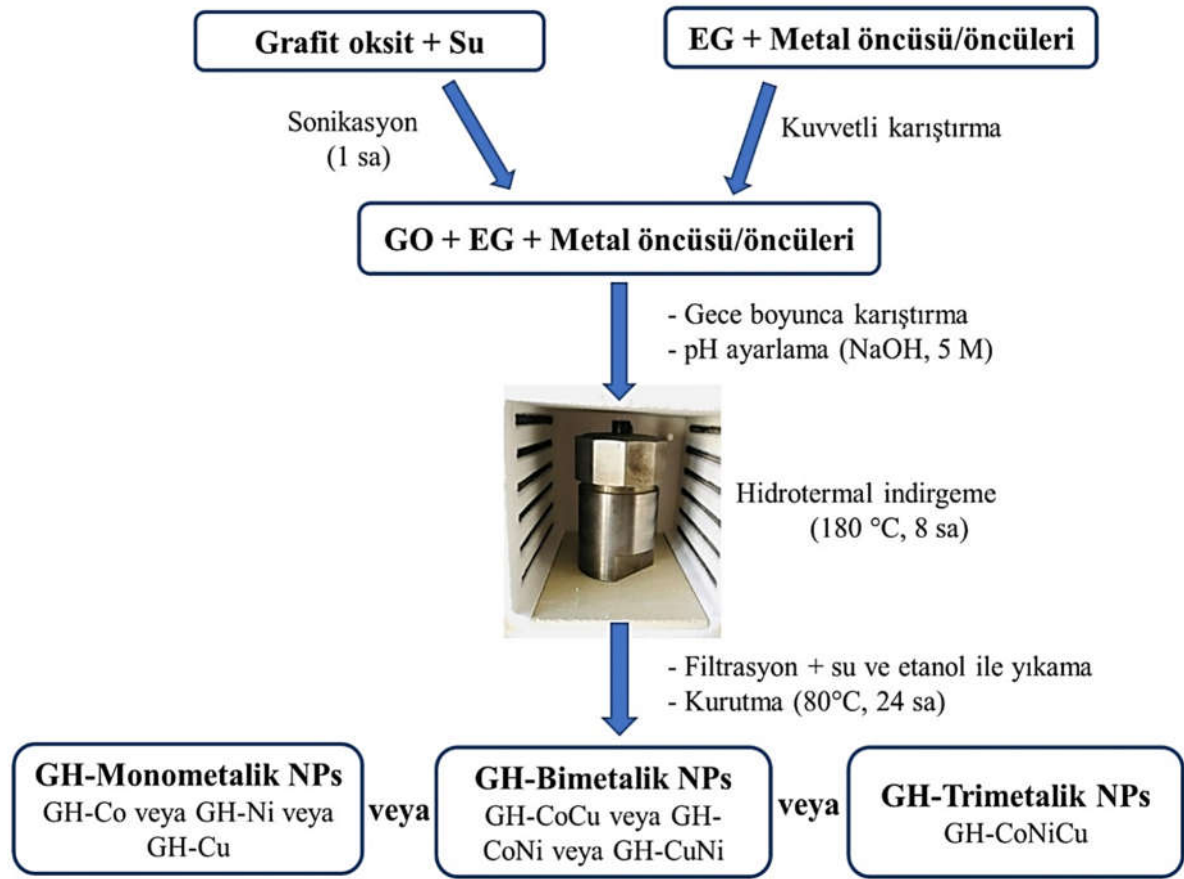
Kristallik ve mikro yapı değişiminin katalitik performans üzerindeki etkisini araştırmak için, aktivitelerine göre seçilen numuneler üzerinde Ar/H₂ altında 400 °C'de 1 saat tavlama yapıldı.

Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik Ve Trimetalik Nanokatalizörlerin Sentezi

Bimetalik ve trimetalik katalizörlerin sentezi yukarıda bölüm 2,4'te sunulan grafen hidrojel destekli monometalik nanokatalizörlerin sentezinde kullanılan aynı yöntemle gerçekleştirilmiştir (Şekil 33). Hedeflenen katalizörlerin sentezi için gerekli olan 2 veya 3 metal öncüsü, çözülmek üzere EG'de hep birlikte eklendi. Metal öncüleri ve miktarları tabloda özetlendi. Elde edilen katalizörlerden seçilen numuneler ayrıca Ar/H₂ altında 400 °C'de 1 saat tavlama tabi tutuldu.

Tablo 6. Bimetalik ve Trimetalik Katalizörlerin Sentezi İçin Kullanılan Metal Öncülerinin Miktarları

Katalizör	Metal öncüleri	Miktar (mg)
GH-CoCu	Kobalt(II) asetat tetrahidrat/ Bakır(II) asetat tetrahidrat	43/31
GH-CoNi	Kobalt(II) asetat tetrahidrat/ Nikel(II) asetat tetrahidrat	43/43
GH-CuNi	Bakır(II) asetat tetrahidrat/ Nikel(II) asetat tetrahidrat	31/43
GH-RuCo	Rutenyum(III) klorür/ Kobalt(II) asetat tetrahidrat	22/43
GH-RuNi	Rutenyum(III) klorür/ Nikel(II) asetat tetrahidrat	22/43
GH-RuCu	Rutenyum(III) klorür/ Bakır(II) asetat tetrahidrat	22/31
GH-CoNiCu	Kobalt(II) asetat tetrahidrat/ Nikel(II) asetat tetrahidrat/ Bakır(II) asetat tetrahidrat	35/17/24



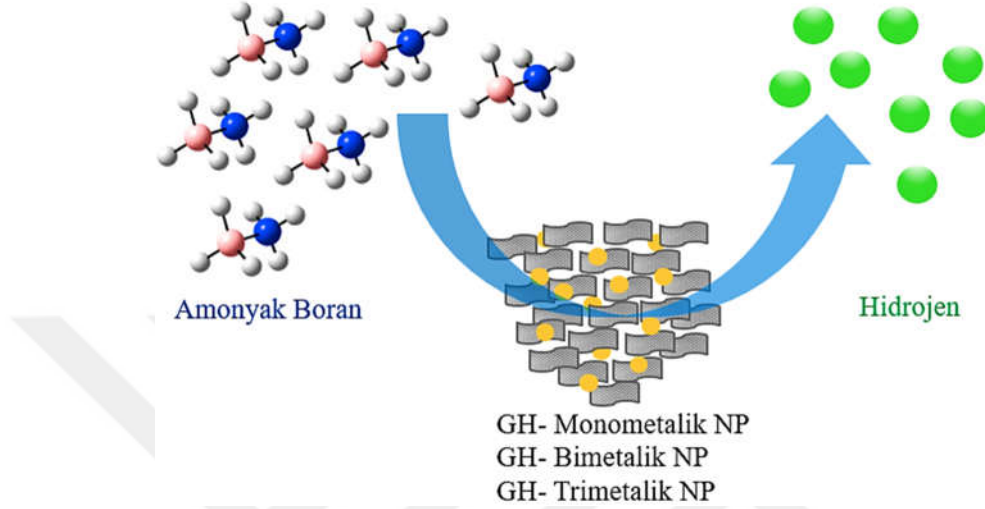
Şekil 33. GH destekli monometalik, bimetalik ve trimetalik NP'lerin sentezinin şematik gösterimi

Enstrümantal Analiz Yöntemleri

Sentezlenen grafen hidrojel destekli monometalik, bimetalik ve trimetalik NP'ler TEM, XRD, XPS ve ICP-MS ile karakterize edildi. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, 200 kV'da çalışan FEI TALOS F200S HR-TEM ve 120 kV'da çalışan Hitachi HT7800 TEM cihazı kullanılarak elde edildi. Çok az miktarda toz numune alınmış ve ultrasonik banyoda sonikasyon yoluyla etanol içinde bir süre dağıtıldı. Daha sonra dispersiyondan bir damla bakır ızgaraya aktarıldı ve 200 kV'da farklı büyütmelerde TEM görüntüleri kaydedildi. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD difraktogramları, 1D hızlı dedektör ile donatılmış BRUKER (D8 DISCOVER XRD) cihazı kullanılarak elde edildi. Hızlanma voltajı 40 V'da numuneler 55 mm çalışma mesafesinde incelendi. Sentezlenen nanokompozitlerin metal içerikleri, bir HNO_3/HCl karışımı (1/3 oran) içinde çözülen numunenin tamamen çözülmesinden sonra ICP-MS (İndüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi, Leeman-Direct Reading Echelle) ile belirlendi. XPS analizi, Al-K α kaynağı ile donatılmış bir Thermo K-Alpha X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) üzerinde gerçekleştirildi.

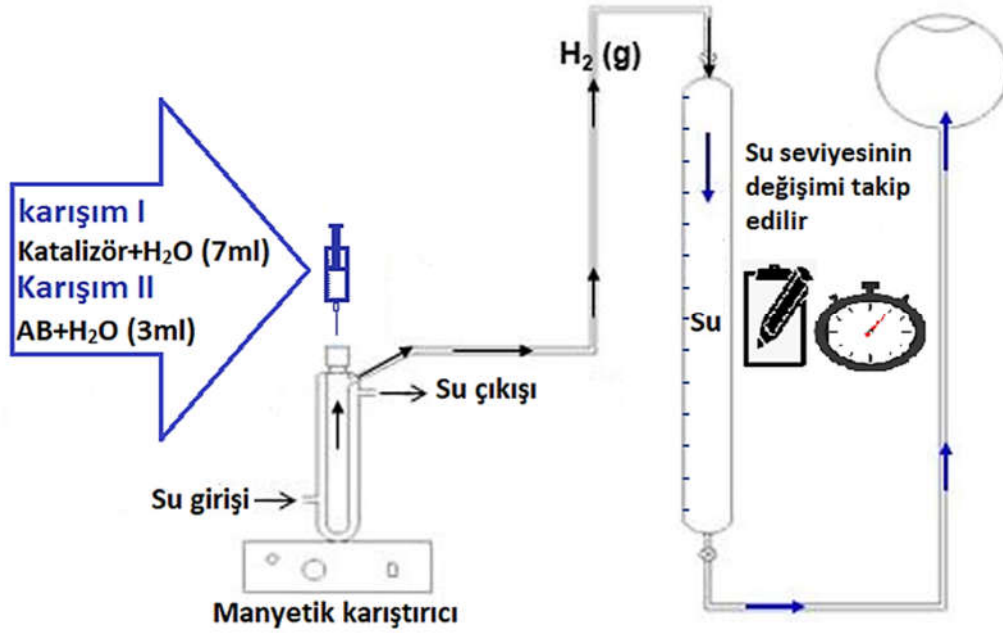
Grafen Hidrojel Destekli Metal Nanokatalizörler Varlığında AB Hidrolizinden Hidrojen Üretiminin Ölçümü

Hidrotermal-poliyol işlemiyle sentezlenen grafen hidrojel bazlı monometalik, bimetalik ve trimetalik nanokompozitler, AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için katalizörler olarak uygulandı (Şekil 34).



Şekil 34. Sentezlenmiş grafen hidrojel bazlı monometalik, bimetalik ve trimetalik nanokompozitler tarafından hidrotermal-poliyol işlemiyle katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin şematik gösterimi

Hazırlanan nanokompozitlerin AB hidrolizindeki katalitik aktivitesi, su-büret sistemi ile hidrojen üretim hızı ölçülerek belirlendi (Şekil 35). Katalitik hidroliz deneyleri, manyetik bir karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve sirkülasyonlu su banyosu ile $25,0 \pm 0,5$ °C'ye termostatlı iki boyunlu ceketli bir cam reaktör üzerinde gerçekleştirildi. Reaksiyondan çıkacak hidrojen gazının hacmini ölçmek için su ile doldurulmuş dereceli bir silindir reaksiyon şişesine bağlanmıştır. Oluşan hidrojen gazının hacmi, belirli zaman aralıklarında su seviyesinin yer değiştirmesi kaydedilerek ölçüldü. Daha fazla hidrojen üretimi gözlemlenmediği anda reaksiyon durduruldu. Tipik bir katalitik hidroliz reaksiyonunda, hazırlanan nanokatalizörlerin 10 mg'ı 7,0 mL su içinde dağıtıldı ve hidroliz reaktörüne yerleştirildi. Daha sonra, hava veya sulu ortamdan kaynaklanan her türlü yüzey oksidasyonu ortadan kaldırmak için 1,0 mL NaBH_4 çözeltisi enjekte edildi. İndirgeme reaksiyonunun tamamlandığına hidrojen üretiminin durmasıyla karar verildikten sonra, şiddetli karıştırma altında sulu karışıma 2,0 mL AB çözeltisi enjekte edildi ve her belirli süre boyunca hidrojen gazı çıkışı ölçüldü. Tavlanmış nanokatalizörler kullanılarak AB hidrolizi, NaBH_4 ön enjeksiyonu olmadan test edildi.



Şekil 35. Sentezlenen nanokatalizörlerin AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimindeki katalitik aktiviteleri için test edildiği sistemin şematik gösterimi.

Kinetik Hesaplamalar

Sentezlenen nanokatalizörlerin katalitik performansları, AB'nin hidrolizinden sağladıkları hidrojen üretim hızları (HÜH) hesaplanarak değerlendirildi. HÜH değerleri aşağıdaki eşitliğe göre (Eşitlik 1), üretilen hidrojen hacmi katalizör miktarına ve süreye bölündü:

$$HÜH = \frac{\text{Üretilen hidrojen hacmi (mL)}}{\text{Katalizörün miktarı (g)} * \text{Zaman (dk)}} \quad (1)$$

Elde edilen HÜH değerleri göz önünde bulundurularak farklı katalizör ve substrat derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda farklı nanokatalizörler varlığında yürütülen AB'nin hidrolizi tepkimesinin hız kanunları aşağıdaki eşitliğe (Eşitlik 2) göre belirlendi.

$$\text{Hız} = k_{\text{gözlenen}} * [\text{GH-M}] * [\text{AB}] \quad (2)$$

Eşitlik 2'de verilen hız kanunlarından farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen katalitik AB hidrolizinden $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan $k_{\text{gözlenen}}$ değerleri kullanılarak Arrhenius grafikleri ($\ln k_{\text{gözlenen}}$ 'e karşı mutlak sıcaklık $1/T$) çizildi. Arrhenius grafiklerinin eğiminden aşağıda eşitlik 3'te erilen Arrhenius denklemi temel alınarak her bir katalizör varlığında AB'nin hidrolizinin aktivasyon enerjileri hesaplandı.

$$k_{\text{gözlenen}} = A.e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

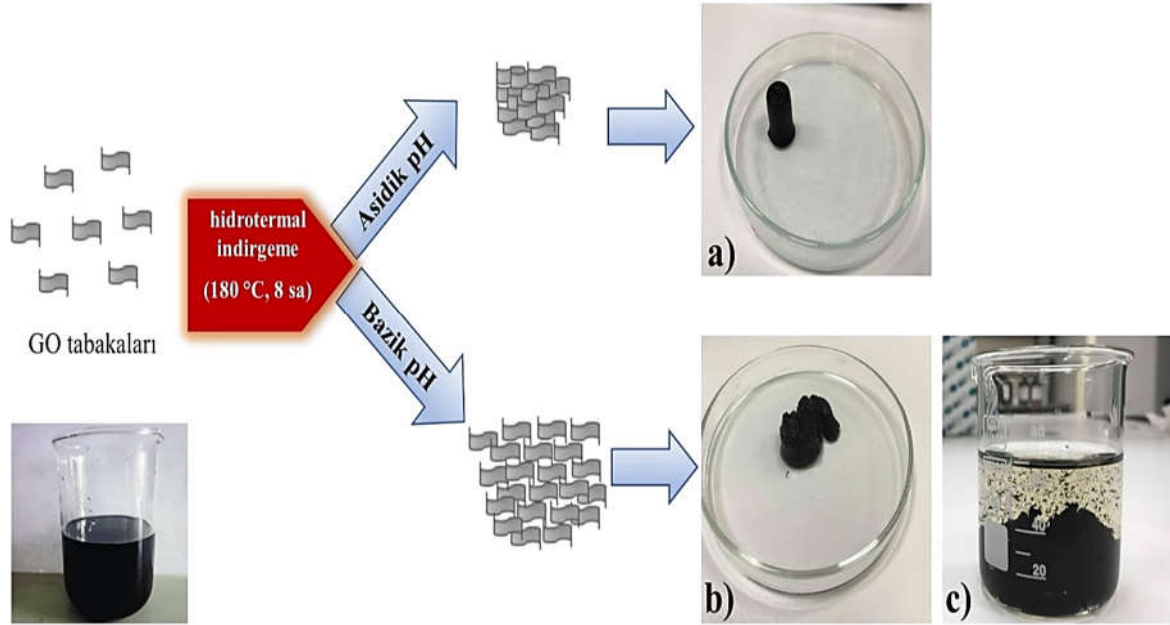
Grafen Hidrojel Sentezi

Bu tez çalışmasının amacı Co, Ni, Cu ve Ru metallerini içeren grafen hidrojel destekli monometalik, bimetalik ve trimetalik nanokompozitler elde etmektir. Kullanılan sentez yöntemi, iki eş zamanlı işleme, yani GO tabakalarının GH'ye indirgenmesi ve kendiliğinden birleştirilmesine ve söz konusu metal öncüllerinin metalik NP'lere indirgenmesine dayanan bir hidrotermal-poliyol içermektedir. Metal öncüllerin yokluğunda ve aynı reaksiyon koşulları altında boş GH'nin yapısının araştırılması iki nedenden dolayı önemlidir. İlk sebep, GO'nun indirgemesi ve kendi kendine montajının gerçekleştiğini onaylamaktır. İkinci neden ise, metal öncülerin varlığında meydana gelen yapısal değişiklikleri inceleyerek boş GH'yi referans olarak kullanmaktır. Bu aynı zamanda metal NP'lerin oluşumu hakkında da göstergeler verebilmektedir.

Grafen hidrojin hidrotermal sentezinde, GO tabakalarını homojen bir şekilde dağıtmak için grafit oksit olan başlangıç öncüsünün sonikasyonu önemlidir. Su ile hidrojen bağları ve/veya GO tabakalar arasındaki elektrostatik itme sayesinde dispersiyon kolayca elde edilmektedir. Bu tezde GH sentezinde kullanılan GO sulu çözeltisinin konsantrasyonu literatüre dayandırılarak belirlendi (Eghbali et al., 2018; Wang et al., 2014; Zeng et al., 2015). GO dispersiyon konsantrasyonu, hidrotermal işlem sırasında GO tabakalarının kendi kendine montajının başarılması için esastır. Konsantrasyon 2 mg/mL'den düşükse, GO tabakaları arasında kısmi örtüşme ve çapraz bağlanmanın gerçekleşmesi daha zordur ve böyle bir sentez sonunda sadece dispersiyonlar ve toplu tozlar elde edilebilir (Gao & Duan, 2015). Başlangıç noktası, literatürde bildirilen GO kendi kendine montajı için gereken minimum reaksiyon süresi ve sıcaklığına göre alındı (Garcia-Bordeje et al., 2018; Xu et al., 2010).

Bu tez çalışmasında ele alınan metallerin indirgenmesini artırmak için alkalın pH'nın gerekli olduğu göz önüne alınarak, pH ayarlı ve pH ayarsız boş grafen hidrojel, GO kendi kendine montajı üzerindeki başlangıç pH'nın etkisini bulmak için sentezlendi. GO dispersiyonu ve EG karışımı için ölçülen pH, 5,5-5,8 aralığındaydı. Bu nedenle, pH ayarlaması olmadan hidrotermal işlem asidik bir ortamda gerçekleşmektedir. Elde edilen hidrojel, ince, sert ve silindirik şeklinde bir malzemeydi (**Şekil 36a**). Hidrotermal işlemde sonra reaksiyon ortamının pH'ı 2,1-2,8'e düştüğü yapılan pH ölçümleri ile belirlendi. Bu asitlik, GO'nun jelleşmesi sırasında CO₂ üretimi ile açıklanabilir (Hu et al., 2016). GO'nun hidrotermal indirgenmesi sırasında, doğrudan dekarboksilasyon, epoksit halka açılması-yeniden düzenleme-dekarboksilasyon ve C-C bölünmesi-dekarboksilasyon dahil olmak üzere birçok reaksiyon

meydana gelir. Tüm yollarda, epoksitler, hidroksiller ve karboniller su ile reaksiyona girerek karboksilik asitlere dönüştürülür ve daha sonra CO₂ oluşturmak üzere dekarboksile olmaktadır (Mungse et al., 2014). GO'nun jelleşmesi büyük miktarda CO₂ üretmektedir (orijinal GO kütlesinin yaklaşık dörtte biri) (Hu et al., 2016).

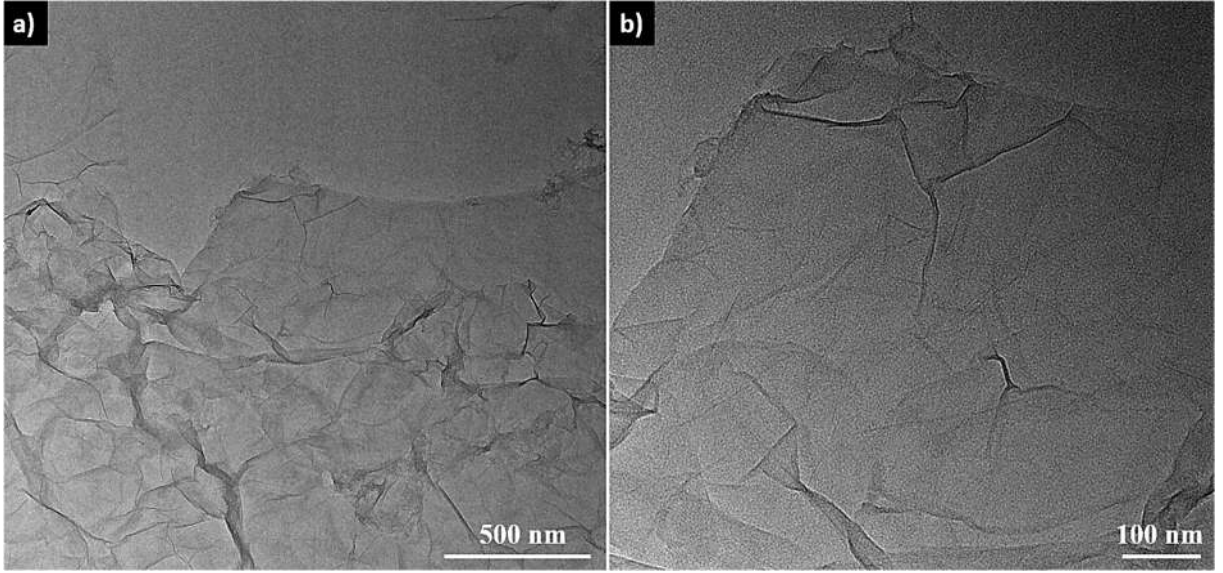


Şekil 36. Sentezlenen GH'nin farklı görünüşleri; asidik ortamda ince sert silindir (a), bazik ortamda kalın, kolay kırılabilir silindir (b, c).

GO dispersiyonunun pH'sı 10'a ayarlandığında, hidrotermal indirgeme sonrası elde edilen grafen hidrojel, çok yumuşak bir yapıya kalın silindirik bir şekle sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 36b). Hidrotermal reaksiyondan sonra nihai pH düşüp nötr benzeri değerlere (7,4-8) ulaştı. Bir sonraki paragrafta sunulan karakterizasyon sonuçlarıyla doğrulandığı gibi, grafen hidrojel, çamurlu yönü, GO'nun kendi kendine montajının gerçekleşmediği anlamına gelmez. Aslında, asidik ortamda, karboksil ve hidroksil grupları protonasyona uğrar ve rGO tabakaları yoğun bir kompakt yapı oluşturarak birlikte istiflenme eğilimindedir. Hidrotermal işlem bazik ortamda gerçekleştirildiğinde gözlenen gevşek grafen hidrojel yapısı, grafen tabakalar arasındaki elektrostatik itmeyi artıran karboksil ve hidroksil gruplarının deprotonasyonundan kaynaklanmaktadır (Wasalathilake et al., 2018).

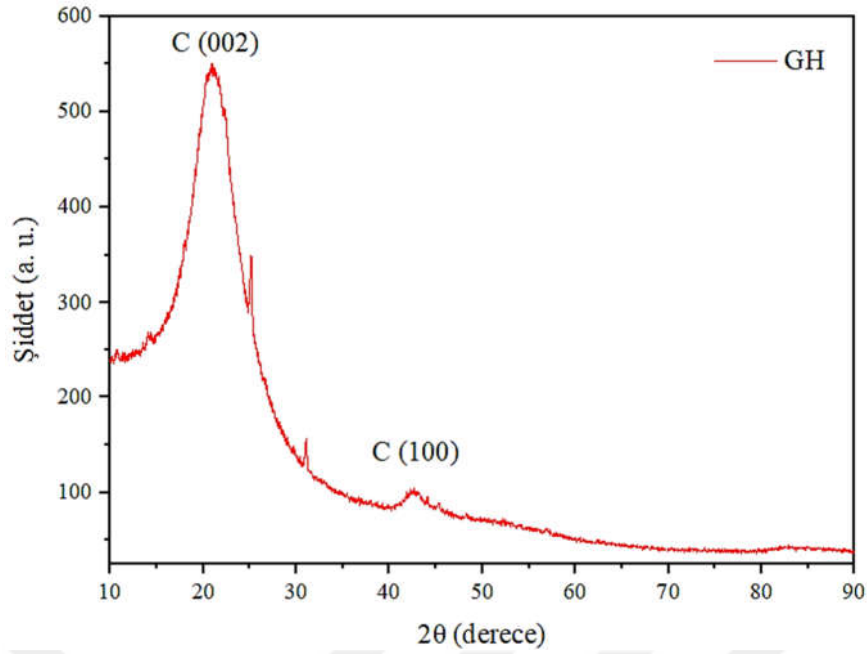
Boş grafen hidrojel karakterizasyonu

Şekil 37'de sunulan boş grafen hidrojele ait TEM görüntüleri, 2B şeffaf nano tabakalar olarak kabul edilebilecek birkaç tabakalı grafenin tipik görüntüleri olan şerit benzeri kırışıklara sahip kavisli 3B yapıları göstermektedir. Bu bağlamda TEM görüntüleri, grafen hidrojel, başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



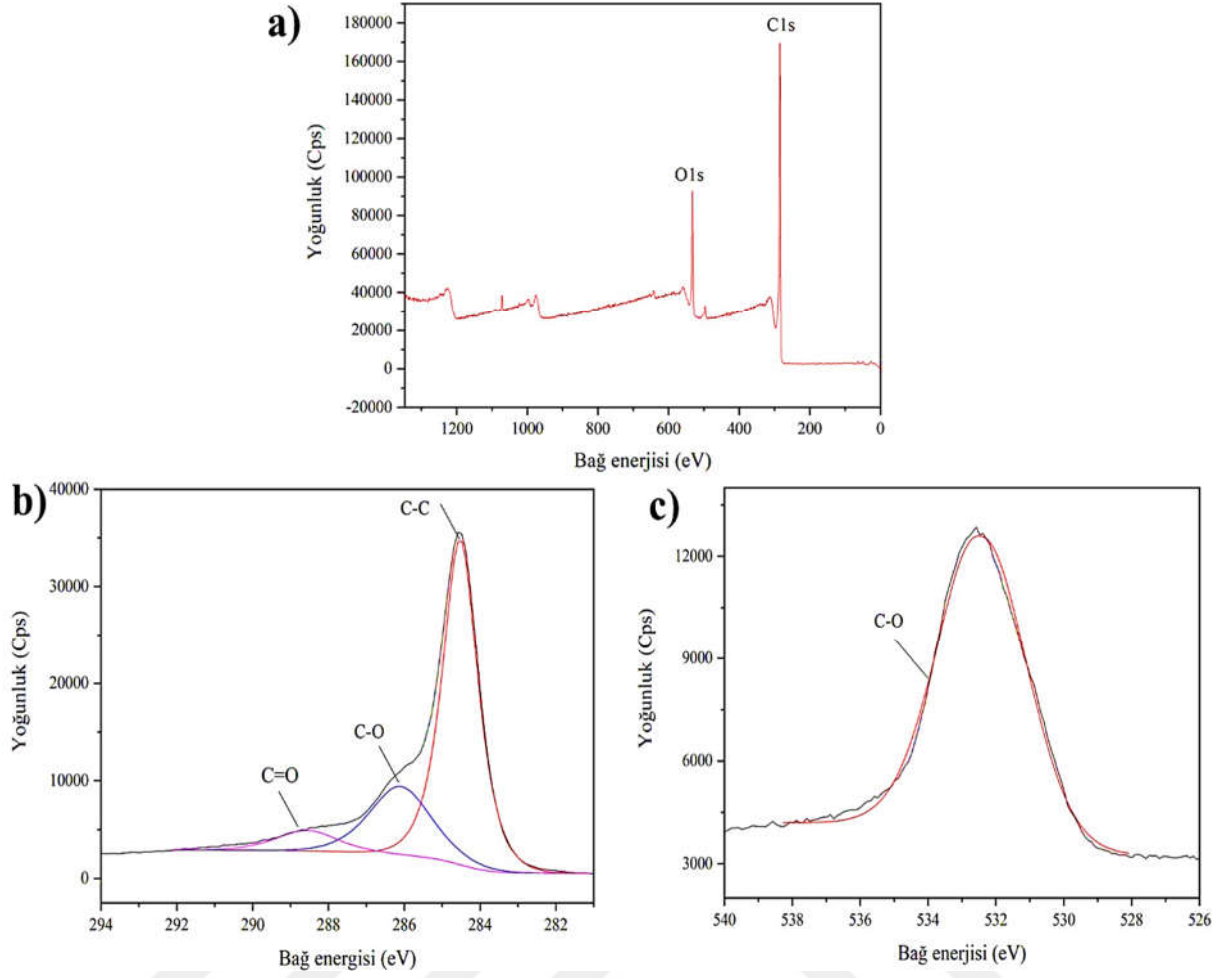
Şekil 37. Grafen hidrojeline ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış TEM görüntüleri

Sentezlenen grafen hidrojellerin kristal yapısı, toz XRD desenlerini inceleyerek analiz edildi. Boş GH'nin XRD deseninde (Şekil 38), $2\theta = 21,2^\circ$ ve $42,7^\circ$ 'de iki geniş pik gözlemlenmektedir. Bu pikler, karbon ağının (002) ve (100) düzlemlerine kolayca endekslenebilir (JCPDS 26-1076). (002) grafit düzlemi genellikle $2\theta = 26^\circ$ 'de gözlenirken, grafit tabakalar arasındaki mesafeyi artıran oksidasyon nedeniyle bu değer GO için $2\theta = 11-12^\circ$ 'ye önemli ölçüde kaydığı gözlenmektedir. Hidrotermal işlem sırasında, $2\theta = 21,2^\circ$ 'de gözlemlenen pik noktası ile teyit edilen indirgeme nedeniyle oksijenli fonksiyonel grupların sayısı azalmaktadır. Bu pik, hidrotermal işlem sonrası GO tabakalarının indirgenmesinden kaynaklanan konjuge sisteme atfedilmektedir. Fonksiyonel grupların indirgenmesi, hidrofilisitede bir azalma ve yüzey yüklerinde bir kayıp oluşturmaktadır. Sonuç olarak, rGO nano tabakaları arasındaki bağlantılar ve çözeltiden faz ayrılmaları meydana gelir ve nihai jelleşmeye yol açmaktadır. Ortaya çıkan yapı, sentezlenmiş grafen hidrojel için gözlemlenen geniş XRD piklerini açıklayan rastgele yönlendirilmiş grafen nano tabakalarından oluşan gözenekli bir 3B ağıdır (Zhang et al., 2011). XRD analizi, istifleme yönleri boyunca rGO tabakalarının düşük hizalanmasıyla elde edilen grafen hidrojel kendi kendine montajının oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 38. Sentezlenmiş boş grafen hidrojelinin XRD deseni

Sentezlenen boş GH'nin genel XPS spektrumu (**Şekil 39a**), beklendiği gibi örneğin sadece karbon ve oksijenden oluştuğunu göstermektedir. **Şekil 39b**'da sunulan boş GH'nin C 1s XPS spektrumu, hidrotermal işlemden sonra oksijen içeren fonksiyonel grupların çoğunun indirgenmesini ortaya çıkaran bağlanma enerjisi (BE) 286 eV'de ortalanmış küçük pik dışında oksijene bağlanan karbonların neredeyse hiçbir pik görülmemektedir. Sırasıyla 284,2 ve 288,5 eV'de bulunan C-C ve C=O pikleri, oluşturulan grafen hidrojelde sp^2 karbon ağının restorasyonunu göstermektedir (Zhang et al., 2010). O 1s XPS spektrumu da GO indirgenmesini doğrulamaktadır (**Şekil 39c**). Spektrumda C-O bağıyla ilgili sadece BE=532,4 eV'de bir pik gözlemlenmektedir. GO'nun O 1s XPS spektrumunda önemli ölçüde mevcut olan O=C-O, C=O ve C-OH gibi diğer oksijen bağları (Garcia-Bordeje et al., 2018; Moreira et al., 2020) gözlenmemektedir. Bu sonuçlar, GO'nun indirgenerek başarı bir şekilde grafen yapısına dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 39. Sentezlenmiş boş grafen hidrojeline ait (a) genel, (b) C 1s ve (c) O 1s XPS spektrumları

Grafen Hidrojel Destekli Monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) Nanokatalizörleri

Grafen hidrojel destekli monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörünün sentezi

Grafen hidrojel destekli monometalik NP'lerin sentezi, bir hidrotermal-poliyol yöntemine dayanan tek kaptaki gerçekleştirilen protokol ile sağlandı. Grafen hidrojel eşzamanlı kendi kendine montajı ve metal öncülerinin indirgenmesi, grafen hidrojel ağı üzerinde metal NP'lerin olası kararlılaştırmasına izin vermektedir. Bu nedenle, elde edilen hidrojel, sentezlenen katalizörlerin katalitik performansının artırılmasına katkıda bulunabilir ve özellikle sentezimiz için hiçbir geleneksel yüzey aktif madde kullanılmadığında bir kararlılaştırıcı rolü oynayabilmektedir. Hidrotermal senteze bir poliyl eklenmesinin amacı, geleneksel hidrotermal indirgeme tarafından desteklenen metal oksitleri indirgemek için gereken yüksek konsantrasyonlarda indirgeyici ajanların ve uzun reaksiyon sürelerinin kullanılmasından kaçınmak olmuştur (Hayashi & Hakuta, 2010).

EG'nin bir poliyol olarak kullanılması, nispeten düşük bir sıcaklıkta, 180 °C'de çalışmamıza izin vermektedir. Bu, yalnızca GO tabakalarının GH'ye kendi kendine montajı için (Chabot et al., 2014; Hu et al., 2015; Lim et al., 2011) uygun değil, aynı zamanda, otoklavın içinde uygulanan basınç hakkında daha fazla endişe duymadan, EG'nin kaynama noktasına (197 °C) ulaşmak için uygun bir sıcaklıktır. EG ayrıca metal NP sentezi için kullanılan yaygın poliyoller arasında en düşük viskoziteye sahiptir (Fievet et al., 2018). EG'un bu özelliği deneysel prosedürün uygulanabilirliğini kolaylaştırdı. Ön çalışmalarda, grafen hidrojel destekli monometalik katalizörlerin sentezini sağlamak için gliserol ve trietilen glikol de denenmiştir. Ancak, yoğun GO dispersiyonu ile birleşen yüksek viskoziteleri, filtrasyon ve kurutma işleminin gerçekleştirilmesini zorlaştırdığından, sentez çalışmalarına EG ile devam edildi.

EG, oda sıcaklığında zayıf indirgeme özelliklerine sahiptir (Chiche et al., 2011). Ancak, hidrotermal koşullar sayesinde indirgeme etkisi artırılır ve uygun bir EG/su oranı ile korunur. EG'deki OH grupları ona indirgeyici ve koordine edici özellikler vermektedir. Böylece boyut ve şekil kontrollü metal NP'lerin sentezini mümkün kılar. Bu koordinasyon özellikleri EG'yi metal tuzu öncüllerinin uygun şekilde çözölebildiği suya eşdeğer bir çözücü yapmaktadır. Ayrıca tüm poliyoller gibi, EG de partikül yüzeyinde adsorbe edebildiği için bir yüzey aktif molekül olark partiküllerin çekirdeklenmesini, büyümesini ve aglomerasyonunu kontrol eder ve mükemmel kolloidal kararlılaştırma sağlamaktadır (Fievet et al., 2018).

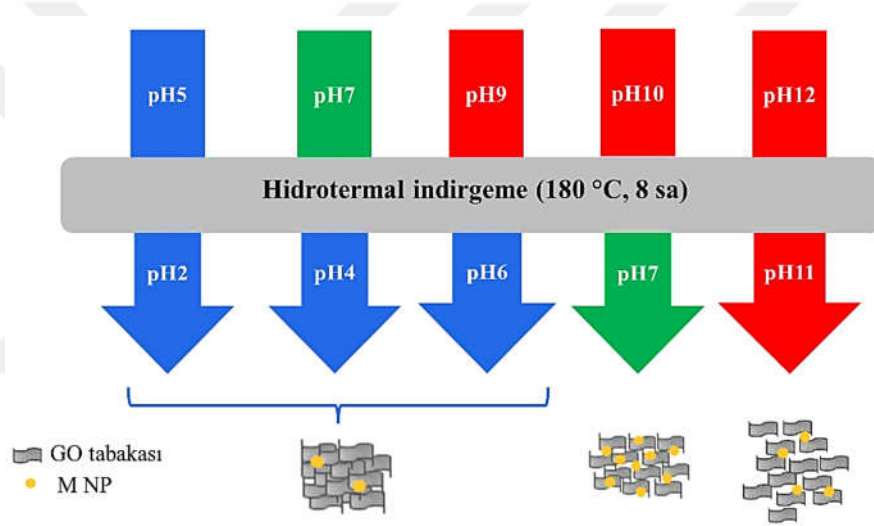
Reaksiyon ortamının başlangıç pH'ını optimize etmek için (hidrotermal işleminden önce) ön çalışmalar yapıldı. Sentezlenen katalizörlerdeki metal yüklemeleri, farklı pH değerleri için ICP-MS ile belirlendi. Reaksiyon pH ayarlaması olmadan (pH=5) gerçekleştiğinde, grafen hidrojel yapısına bağlı indirgenmiş metal katyonlarının aşırı asidik ortam (pH=2) nedeniyle iyonize olması ve grafen hidrojel ağından ayrılması nedeniyle çok düşük metal yüklemeleri ölçülmüştür (**Tablo 7**).

Tablo 7. Farklı pH Değerlerinde Monometalik Nanokatalizördeki Metal Yükleme

Katalizör	Metal yükleme (kütlece %)				
	pH=5	pH=7	pH=9	pH=10	pH=12
GH-Co	2,67	12,34	53,09	71,05	62,12
GH-Ni	2,44	16,22	53,96	66,23	59,88
GH-Cu	1,03	10,47	40,39	58,84	51,56

pH arttıkça, pH = 10 ile çalışırken hidrotermal işleminden sonra reaksiyon ortamı nötr benzeri bir pH'a (7,4-8) ulaşana kadar metal yüklemesinin arttığı belirlendi (**Şekil 40**). Başlangıç pH=10'dan yüksek olduğunda, metal yüklemesi tekrar düşmeye başladığı görüldü.

Literatürde, EG veya diğer poliyollerle indirgeme sırasında metal NP'lerin yüklenmesi üzerine pH'ın etkisini araştıran çok az çalışma vardır. En alakalı çalışma, rGO destekli Pt elektrokatalizörlerde poliyol işleminin pH değerini araştırıldığı çalışmadır (Chou et al., 2014). Bu çalışmada Pt NP'lerin yüklenmesinin, optimal katalitik aktiviteye sahip nötr bir pH'a kadar arttığı bildirilmiştir. pH yükseldikçe metal yüklemesinin azalmaya başladığı ve pH ayarının destek malzemenin zeta potansiyelini değiştirerek EG ile indirgenmiş Ru NP'lerin desteklenme oranını artırdığı bildirilmiştir (Sau et al., 2009). Genel olarak poliyol metodu ile NP sentezinde, indirgeme adımını desteklemek için önce yüksek bir pH hedeflenir ve daha sonra destek malzemenin eklenmesinden sonra, desteğin zeta potansiyelini değiştirerek partikül birikimini arttırmak için asit eklenerek pH düşürülür (Fievet et al., 2018). Daha büyük gözenekler ile sonuçlanan yüksek pH değerlerinde grafen hidrojel yapısının gevşemesi de metal yükünün azalmasına katkıda bulunabilmektedir.



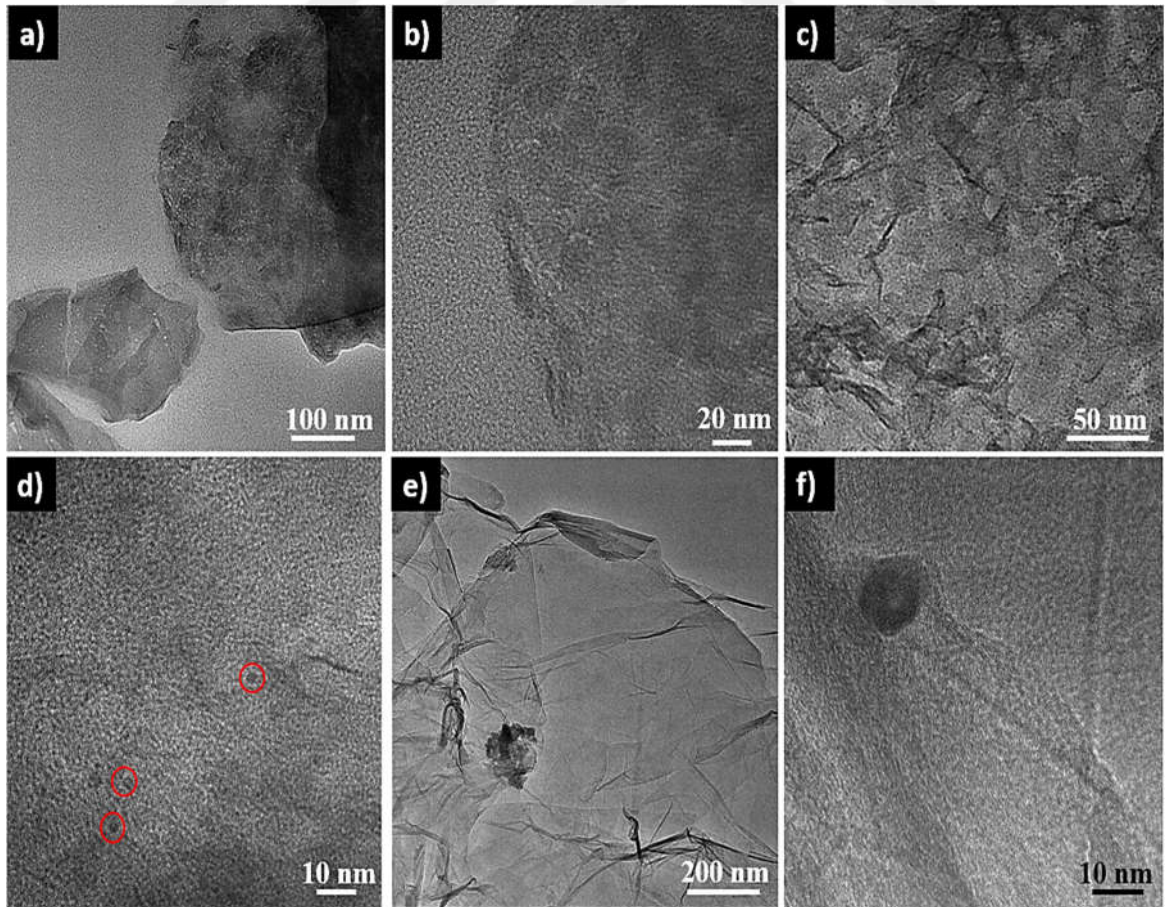
Şekil 40. Hidrotermal indirgemedeki pH gelişiminin şematik temsili ve sentezlenmiş GH-M (M: Co, Ni, Cu) katalizöründeki metal yüklemesi üzerindeki etkisi.

Grafen hidrojel destekli monometallic GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörlerin karakterizasyonu

Geçirimli elektron mikroskobu TEM, metal NP'lerin olası oluşumunu, boyutlarını ve dağılımlarını araştırmak için kullanıldı. **Şekil 41**'de GH'ye destekli üç farklı monometalik nanokatalizöre (GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu) ait TEM görüntülerini sunulmaktadır. GH-Co ile ilgili TEM görüntüleri (**Şekil 41 b**), GH tabakalarında rastgele dağılmış nispeten büyük parçacıklar (20-30 nm) kümeleri olarak yorumlanabilecek alanları göstermektedir. GH-Ni (**Şekil 41 c, d**), 2-4 nm parçacık boyutu aralığında eşit olmayan şekilde dağılmış küçük boyutlu parçacıklar sergilemektedir. GH-Co ile karşılaştırıldığında, GH-Co'daki metal yüklemesinin GH-Ni'dekinden daha yüksek olduğunu gösteren ICP-MS sonuçlarına uygun olarak GH-Ni'nin TEM görüntüleri NP sayısı açısından daha az yoğun olduğu görülmektedir. GH'ye destekli üç nanokatalizörün metal yükleme oranları ICP-MS sonuçlarına göre %71,05 Co, %66,23 Ni ve

%58,84 Cu olarak hesaplandı. GH-Cu ile ilgili TEM görüntüleri (Şekil 41 e, f), belirli bölgelerde GH-Co ve GH-Ni'ye kıyasla daha net GH tabakaları göstermektedir. Gözlenen NP'lerin çap boyutu 10-20 nm olarak belirlendi.

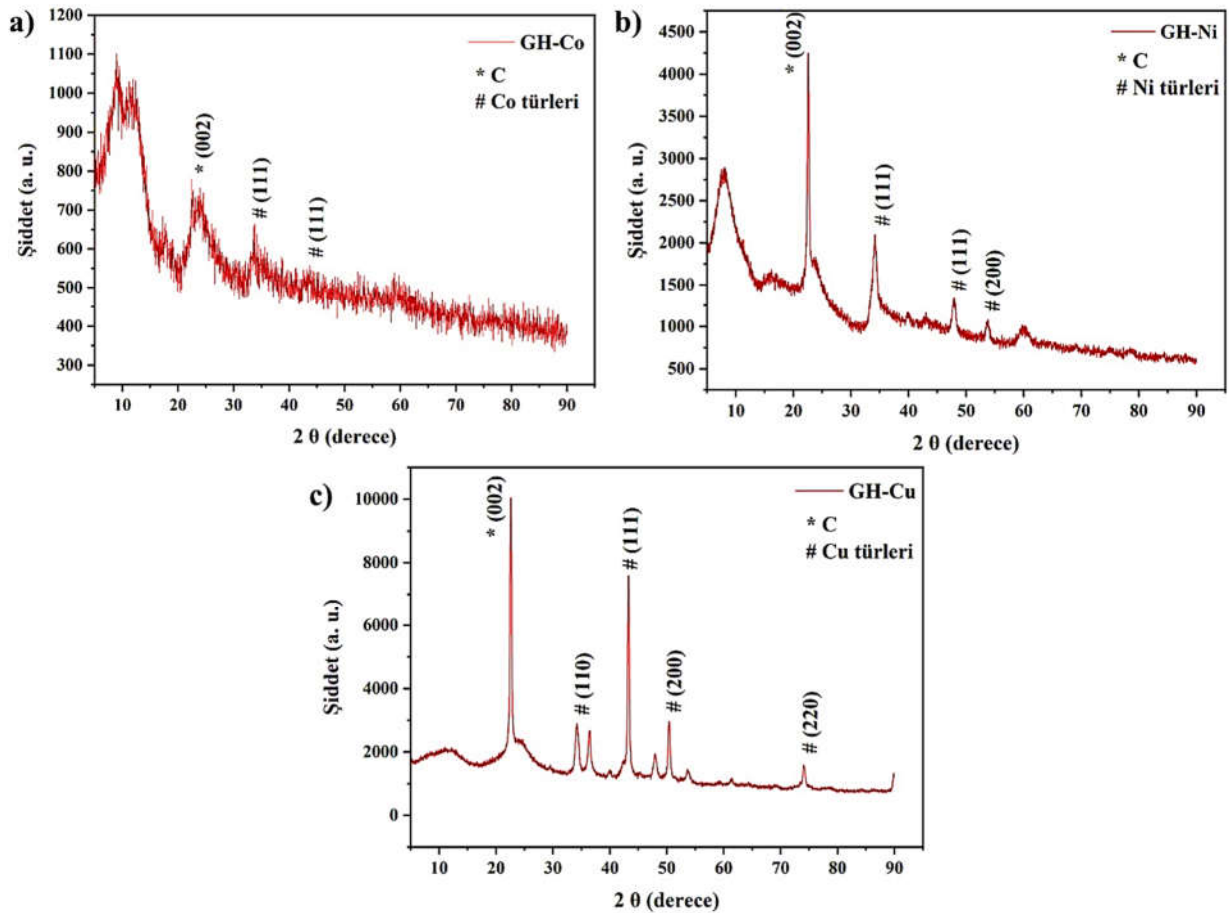
2B GO tabanlı destek malzemeler kullanılarak metal yükleme genellikle düşüktür, çünkü metal nanoparçacıkların grafen tabakalar üzerindeki yükleme kapasitesi, GO ve metal katyonları arasındaki köprüleme etkisi ile sınırlıdır (Shen et al., 2017). Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Co^{2+} gibi metal katyonlar, güçlü elektrostatik çekimler yoluyla negatif yüklü GO ile birleşerek GO'nun su içinde yığılmasını indükleyebilir, bu da karşılık gelen rGO/metal kompozitlerinin üretimini engeller (Liu et al., 2011). Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, metal katyonu (M^{n+}) GO ile karışmadan önce şelatlamak için şelatlama ajanları kullanılır. Sonuç olarak, öncüden iyonize olan serbest M^{n+} 'nin pozitif yükü elimine edilir ve ortaya çıkan elektriksel olarak nötr M-şelatlayıcı ajan kompleksi, herhangi bir konsantrasyonda sulu çözeltilerde GO ile birlikte bulunabilir (Liu et al., 2014). Sonuç olarak, GO tabakaların yüzeyinde açığa çıkan metal nanoparçacıkların yoğunluğu artar. Buna göre, GH yapısında oluşan yüksek yüzey alanı sayesinde daha iyi adsorpsiyona ek olarak, bu çalışmada şelatlama maddesi olarak da kabul edilen etilen glikolün kullanılması (Mo & Chen, 2001), sentezlenen monometalik nanokatalizörde yüksek metal yüklemesine izin vermiştir.



Şekil 41. Sentezlenen GH-Co (a,b), GH-Ni (c,d) ve GH-Cu (e,f)'nin TEM görüntüleri

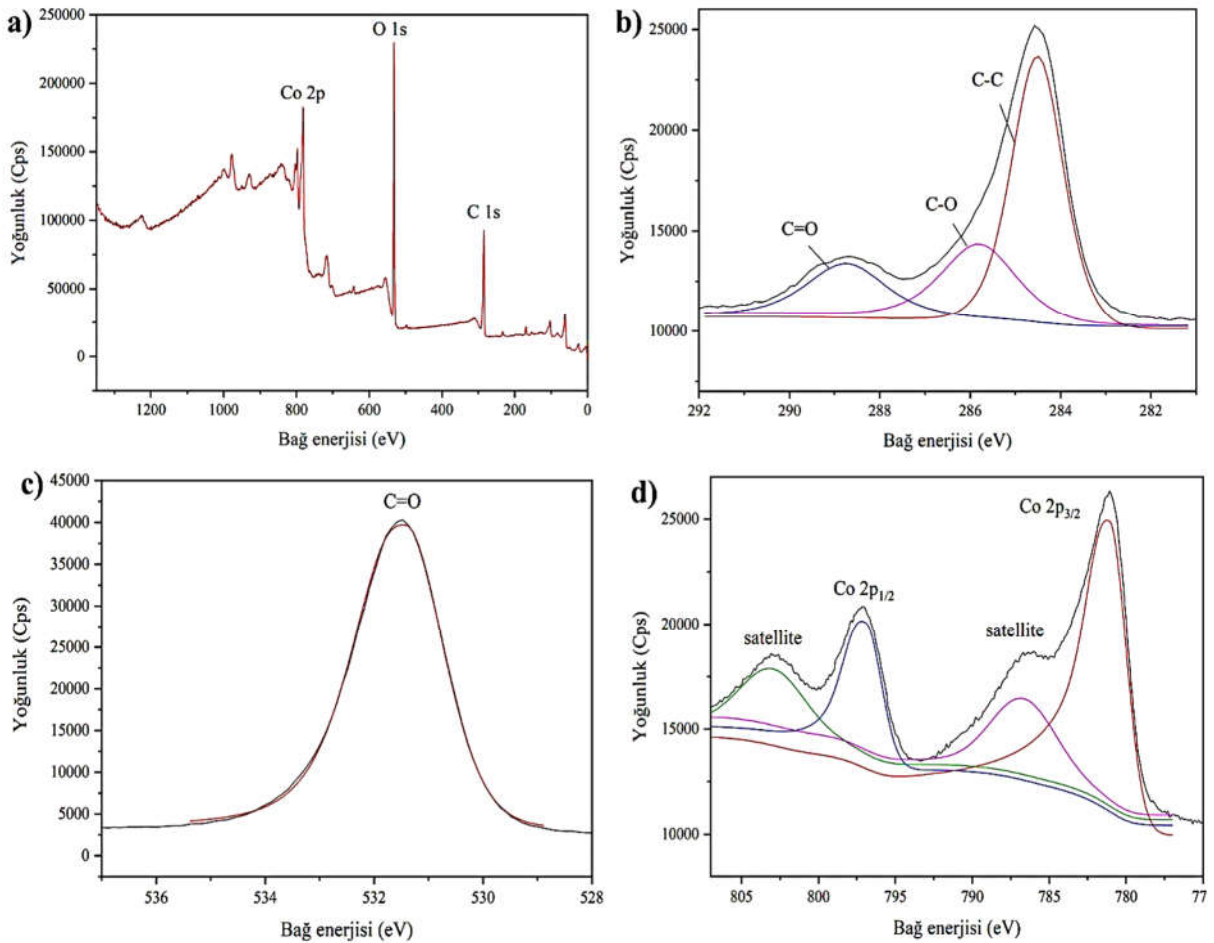
Sentezlenmiş monometalik nanokatalizörlerin (GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu) kristal yapıları, toz XRD desenleri incelenerek analiz edildi (Şekil 42). GH-Co'ya ait XRD deseni (Şekil 42a), elde edilen nanokompozitin kristalinitesinin zayıf olduğunu göstermektedir. Co'nun yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapısına sahip olduğu, (111) kırınım pikine atfedilebilen $2\theta = 43.7^\circ$ 'deki küçük geniş pikten anlaşılmaktadır. Metalik ymk Co'ya ilaveten $2\theta = 34.2^\circ$ 'de bulunan pik ymk yapısında CoO'nun (111) düzlemine karşılık gelmekte olup (JCPDS #78-0431), Co nanoparçacıklarının bir kısmının oksitlendiğini göstermektedir.

GH-Ni ve GH-Cu monometalik nanokatalizörlerin XRD desenleri, belirgin keskin kırınım pikleriyle ortaya çıkan kristalin özellikler sergilemektedir (Şekil 42b,c). $2\theta = 46.8^\circ$ ve 53.7° 'de gözlemlenen kırınım pikleri, ymk metalik nikelin (111) ve (200) kafes düzlemlerine karşılık gelmektedir (JCPDS no. 040850). $2\theta = 34.1^\circ$ 'deki pik ise ymk NiO'nun (111) kırınım düzlemine karşılık gelmektedir (JCPDS kart no. #47-1049). Benzer şekilde, GH-Cu XRD deseni, bakırın sırasıyla (111), (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 43.2^\circ$, 50.3° ve 74.2° 'de pikleri göstermektedir (JCPDS no. 040836). $2\theta = 34.2^\circ$ 'de bulunan pik, CuO'nun (110) kristal düzlemi olarak indekslenebilmektedir (PDF # 892531). Bu sonuçlar her üç nanokatalizör örneğinde de nanoparçacıkların kısmi oksitlendiğini göstermektedir.



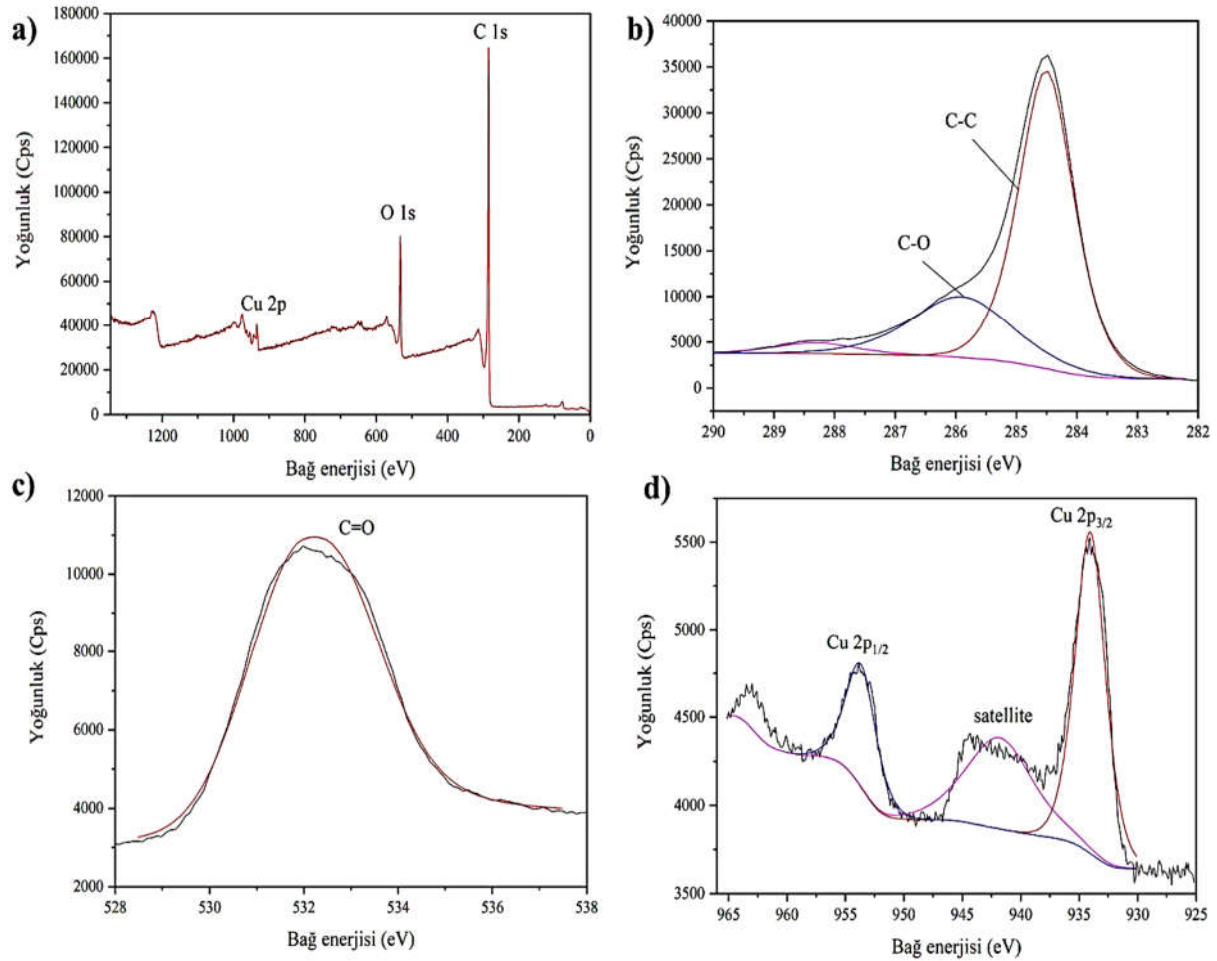
Şekil 42. GH-Co (a), GH-Ni (b) ve GH-Cu (c) monometalik nanokatalizörlerin XRD desenleri.

Daha sonra sentezlenen monometalik GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu nanokatalizörlerin yapısında bulunan Co, Ni ve Cu yüzey atomlarının oksidasyon basamakları XPS analizi kullanılarak araştırıldı. Sentezlenen GH-Co nanokatalizörünün genel XPS spektrumu (Şekil 43a) beklenen elementlerin (C, O ve Co) varlığını göstermiştir. Dekonvule edilmiş yüksek çözünürlükte C1s XPS spektrumunda sırasıyla bağlanma enerjisi (BE) 284,4 ve 288,7 eV'de gözlemlenen C-C ve C=O bağları ile ilgili pikler GO'nun indirgenmesini doğrulamaktadır. Şekil 43c'de sunulan yüksek çözünürlükte O1s XPS spektrumu ise, BE= 531,4 eV'de C=O bağına karşılık gelen tek bir pikin varlığını işaret etmektedir. Şekil 43d'de sunulan Co2p çekirdek düzeyine ait dekonvule edilmiş yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunda, BE = 781,1 eV ve 797,1 eV'de gözlemlenen iki ana pik ve BE= 786,8 eV ve 803,0 eV'de gözlemlenen iki uydu pik yüzey oksitlenmiş Co türlerinin (CoO) sırasıyla Co2p_{3/2} ve Co2p_{1/2} piklerine atfedilebilir. Kobalt nanopartiküllerinin yüzey atomlarının oksitlenmeye karşı dirençsiz oldukları düşünüldüğünde, yüzey oksidasyonunun, sentez sırasında kullanılan sudan, sentezden sonraki yıkama işleminden veya basit bir şekilde havaya maruz kalmadan kaynaklanabileceğini düşünülmektedir.



Şekil 43. Sentezlenmiş GH-Co katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Co (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.

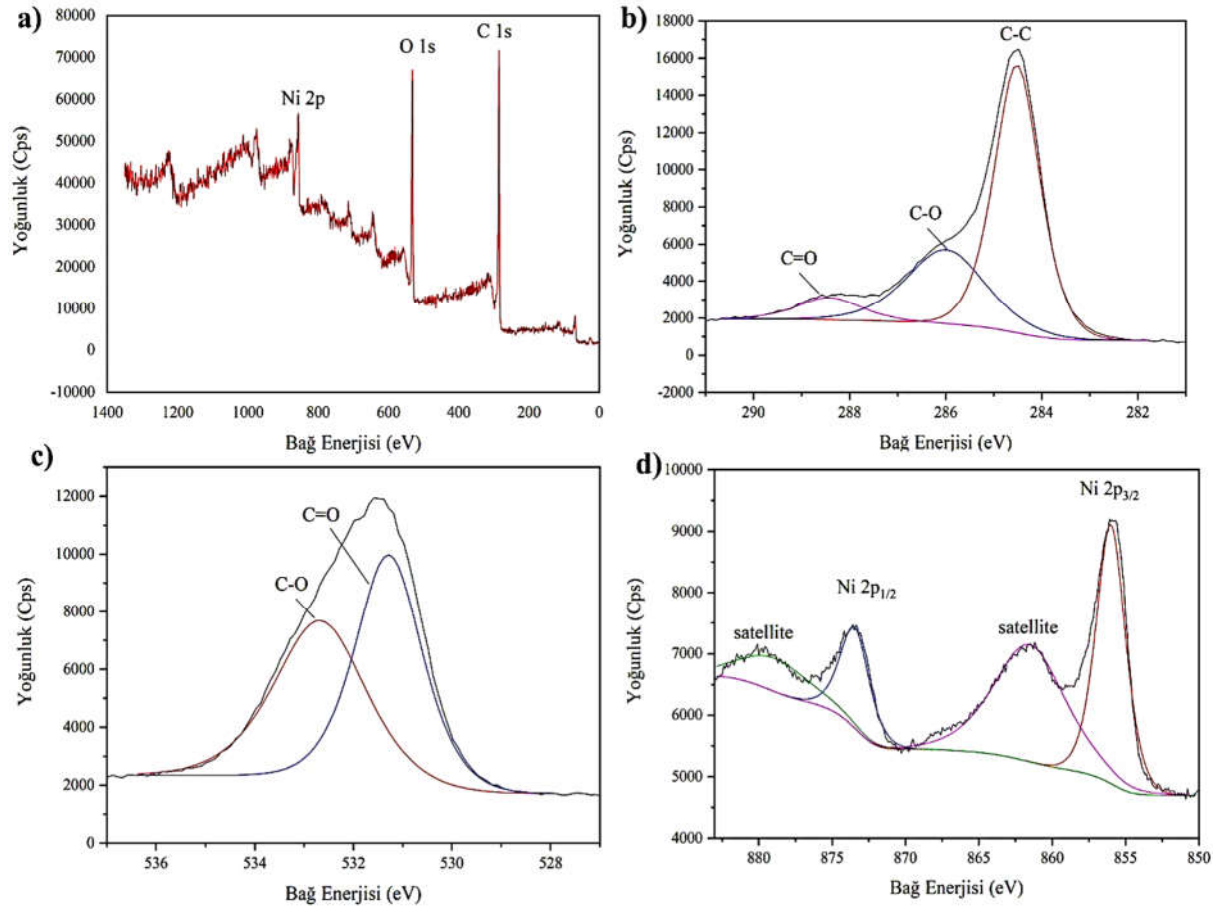
Sentezlenen GH-Cu nanokatalizörünün genel XPS spektrumu (Şekil 44a), C, O ve Cu elementlerinin varlığını kanıtlamaktadır. Şekil 44b ve c'de gösterilen C1s ve O1s XPS spektrumları, GH-Co nanokatalizörüne neredeyse benzer tepe noktaları göstermektedir. Oksijenli türlerin indirgenmesi, genel XPS spektrumundaki O1s pik yoğunluğunun azaltılmasıyla onaylanmaktadır. Cu(2p) çekirdek-seviyesi XPS spektrumunda (Şekil 44d) bağlanma enerjisi 934,7 ve 953,7 eV'de gözlenen iki pikin Cu(OH)₂ ve CuO türlerinin sırasıyla 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} çekirdek-seviyelerine ait olduğu belirlendi. Bu türün varlığı, yüzey oksidasyonu ve alkalın reaksiyon ortamından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 44. Sentezlenmiş GH-Cu katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Cu (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.

Sentezlenen GH-Ni nanokatalizörünün genel XPS spektrumu (Şekil 45a), beklendiği gibi C, O ve Ni elementlerinin varlığını ortaya çıkardı. C 1s XPS spektrumu (Şekil 45b), GH-Co nanokatalizörü için elde edilen spektruma çok benzermektedir ve dolayısıyla GO indirgenmesini doğrulamıştır. O1s XPS spektrumu (Şekil 45c), C=O (BE=531,2 eV) ve C-O (BE=532,6 eV) olmak üzere iki O bağının varlığını ortaya koymaktadır. Şekil 45d'de sunulan Ni2p çekirdek düzeyine ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu yüzey oksitlenmiş Ni türlerinin (NiO) Ni2p_{3/2} ve Ni2p_{1/2} piklerine atfedilebilen, BE = 855,8 ve 873,5 eV'de

gözlemlenen iki ana pik ve BE= 861,6 ve 879,6 eV'de iki uydu pik göstermektedir. Nikel nanoparçacıkların parçacık boyutlarının nanometre boyutta olduğu göz önünde bulundurulduğunda, yüzey atomlarının oksidasyonu, sentez sırasında kullanılan sudan, sentezden sonraki yıkama işleminden veya basit bir şekilde havaya maruz kalmadan kaynaklanabilir.

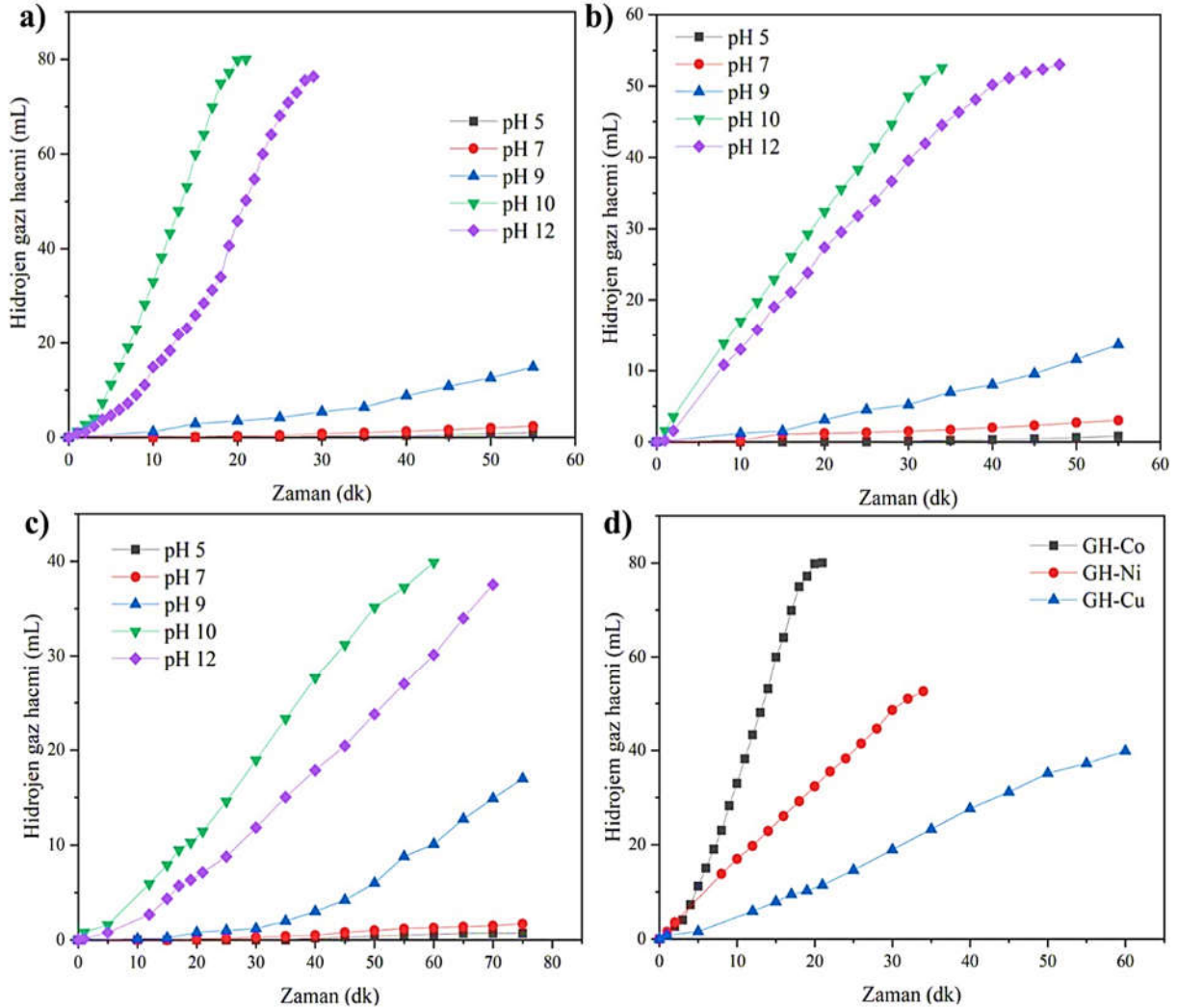


Şekil 45. Sentezlenmiş GH-Ni katalizörün genel (a) C 1s (b) O 1s (c) ve Ni (2p) çekirdek-seviyesi kısmi tarama XPS spektrumları.

Monometalik GH-M (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörlerinin amonyak boran hidrolizindeki katalitik performansı

Farklı pH değerlerinde sentezlenen üç monometalik GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu nanokatalizörlerinin, AB hidrolizinden hidrojen üretiminde katalitik performans sonuçları **Şekil 46a, b, c**'de sunulmaktadır. Ön çalışmalar sırasında, sentezlenen monometalik nanokatalizörlerin AB hidrolizi için SB ön işlemi olmadan uygulanmasının katalitik aktivite sağlamadığı belirlendi. Bu sonuç yıkama prosedüründen kaynaklanan bir yüzey oksidasyonuna maruz kalma eğiliminden kaynaklandığı düşünüldü. Bu bağlamda yüzey oksidasyonunu ortadan kaldırmak ve SB ön işleminden kaçınmak için sentezlenen nanokatalizörler, Ar/H₂ altında 400 °C'de 1 saat tavlandı ve AB hidrolizi için test edildi. 9'dan düşük pH değerleri için, üç katalizör AB'nin hidrolizinde katalitik etkinlik göstermedi. Bu sonuç, hidrotermal işlem

sonra reaksiyon ortamının asitlenmesinden dolayı çok düşük metal yükleme ve EG'un düşük indirgeme kabiliyeti ile açıklanabilir. pH = 9'da, tam bir AB hidrolizi için salınan hidrojen hacminin %19'unu geçmeyen üç monometalik nanokatalizör için hidrojen üretimi gözlemlendi. Elde edilen hidrojen üretim hızları (HÜH) değerleri 4 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'den düşüktü ancak pH=9'da metal yüklemesi sonucunda metal yükleme değeri büyük ölçüde arttı (Tablo 7), ancak bu artış sentezlenen monometalik katalizörlerin katalitik performanslarına yansımada.



Şekil 46. Farklı pH değerlerinde sentezlenen GH-Co (a), GH-Ni (b) and GH-Cu (c) ve optimal pH'ta (pH=10) sentezlenen GH-Co, GH-Ni and GH-Cu (d) varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi

pH= 10 ve 12'de AB hidrolizinden çok daha iyi bir hidrojen üretimi elde edilmedi. Üç monometalik katalizör için pH= 10'da en yüksek HÜH değerlerine ulaşıldı. Bu sonuç, başlangıç pH'sının 10'a ayarlandığında en yüksek olan metal yüklemeleri (Tablo 7) ve EG'yi indirgeme kabiliyetini artıran ve oluşan GH'nin çok gevşek yapısından kaçınan optimal bir kombinasyon ile açıklanabilir. pH=10 ve pH=12'de üç monometalik katalizör için hesaplanan HÜH değerleri Tablo 8'de sunulmaktadır.

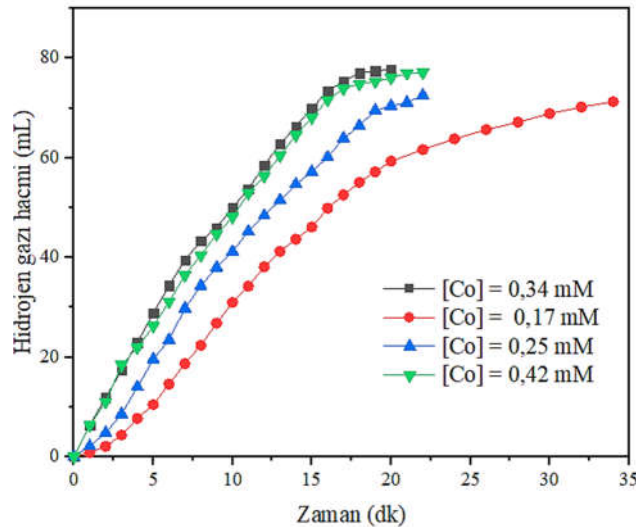
Tablo 8. pH10 ve pH12'de GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu Nanokatalizörlerinin Hidrojen Üretim Hızları (HÜH)

Katalizör	Hidrojen Üretim Hızı HÜH (mL H ₂ g _{kat} ⁻¹ dk ⁻¹)	
	pH=10	pH=12
GH-Co	760,43	358,76
GH-Ni	257,58	179,38
GH-Cu	98,70	42,30

Optimal pH'da (Şekil 46d) üç monometalik nanokatalizörün katalitik performanslarını incelendiğinde, GH-Co'nun elde edilen en yüksek HÜH (mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹) değeri ile teyit edilen en kısa reaksiyon süresinde en yüksek hidrojen üretimini sergilediğini görülebilmektedir. Ek olarak, Co bazlı monometalik katalizör, AB hidrolizinde neredeyse %100 (%97.26) hidrojen salınımı sağlarken, GH-Ni ve GH-Cu nanokatalizörleri varlığında %65 ve %50 hidrojen salınımı elde edildi. Daha sonra nanokatalizörlerin olası katalitik etkinliklerini artırmak adına, üç GH-M nanokatalizörü Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de bir tavlama işlemine tabi tutuldu ve AB hidroliz reaksiyonu için test edildi ancak anlamlı bir katalitik performans artışı gözlenlenmedi.

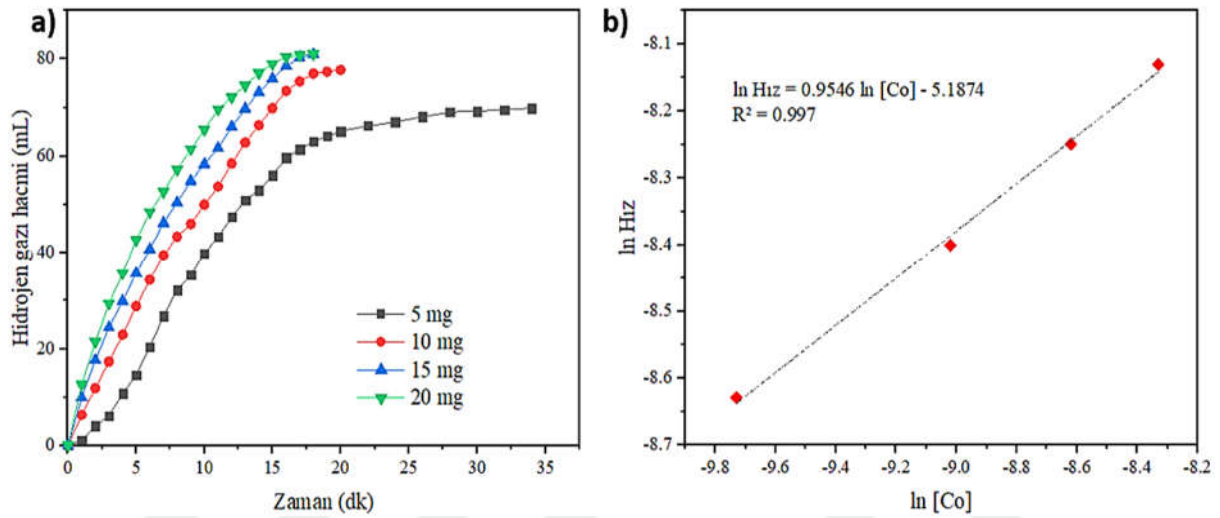
GH-Co nanokatalizörünün AB hidrolizinde kinetik çalışmaları

GH-Co nanokatalizörünün sentezlenen monometalik nanokatalizörler arasında en yüksek katalitik performansı gösterdiğini göz önünde bulundurarak, hız yasalarını ve aktivasyon enerjisini araştırmak için kinetik çalışmaları gerçekleştirildi. GH-Co nanokatalizörünün 25 ± 0,5 °C'de AB hidrolizindeki katalitik performansı, sırasıyla 1 mmol AB ve 10 mg katalizör sabit miktarları için farklı Co başlangıç yüklemesi kullanılarak araştırıldı.



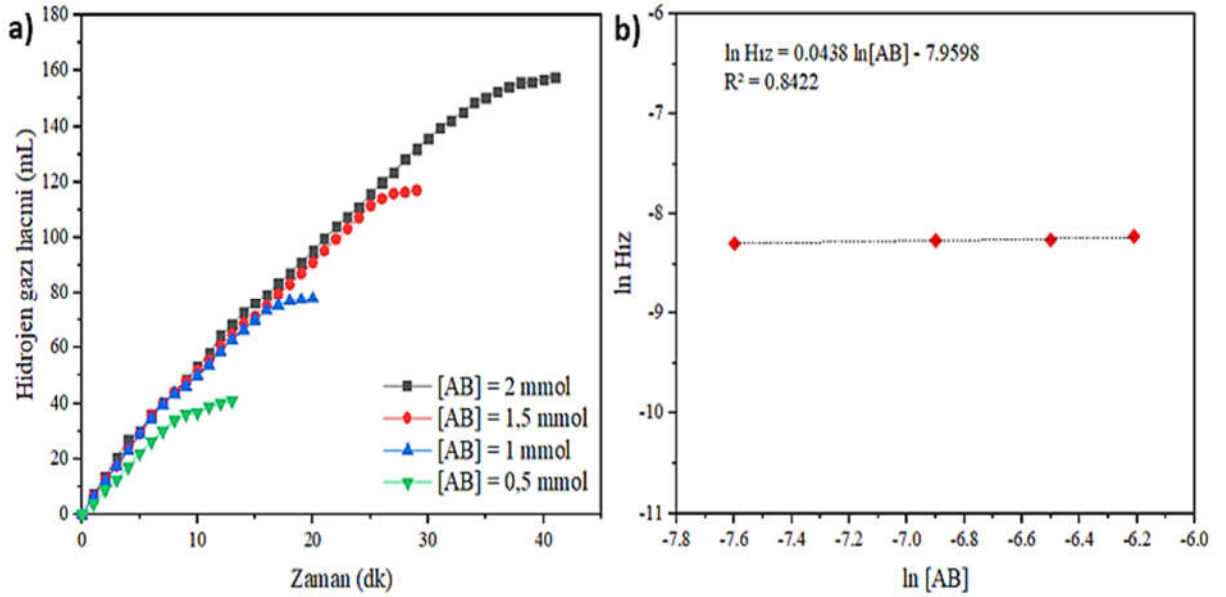
Şekil 47. GH-Co nanokatalizöründe farklı Co başlangıç yüklemelerinin varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi

Şekil 47'de görülebileceği gibi, Co başlangıç yüklemesinin artırılması, daha hızlı ve daha verimli bir AB hidrolizini mümkün kıldı. $[Co] = 0.34 \text{ mM}$ 'den başlayarak tam bir hidroliz gerçekleştirildi ve daha düşük ilk yüklemelerle hidrojen salınımının sadece %80'i elde edildi. En yüksek iki yüklemenin katalitik aktiviteleri hemen hemen benzerdi, ancak karşılık gelen HÜH değerlerinin belirlenmesi, daha yüksek Co başlangıç yüklemesinin, muhtemelen Co NP'ler konsantrasyonu arttıkça daha büyük agregaların oluşumu nedeniyle göreceli GH-Co'nun katalitik performansını geliştirilmediğini gösterdi. Sırasıyla 0,34 ve 0,42 mM Co başlangıç yüklemesi için HÜH değeri 760,43'ten 590,77 mL H_2 mL H_2 $g_{kat}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'e düştüğü gözlemlendi.



Şekil 48. a) GH-Co nanokatalizöründe optimal Co başlangıç yüklemesi kullanılarak sentezlenen farklı miktarlarda katalizör varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Co konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafikleri, her ikisi de logaritmik ölçekte.

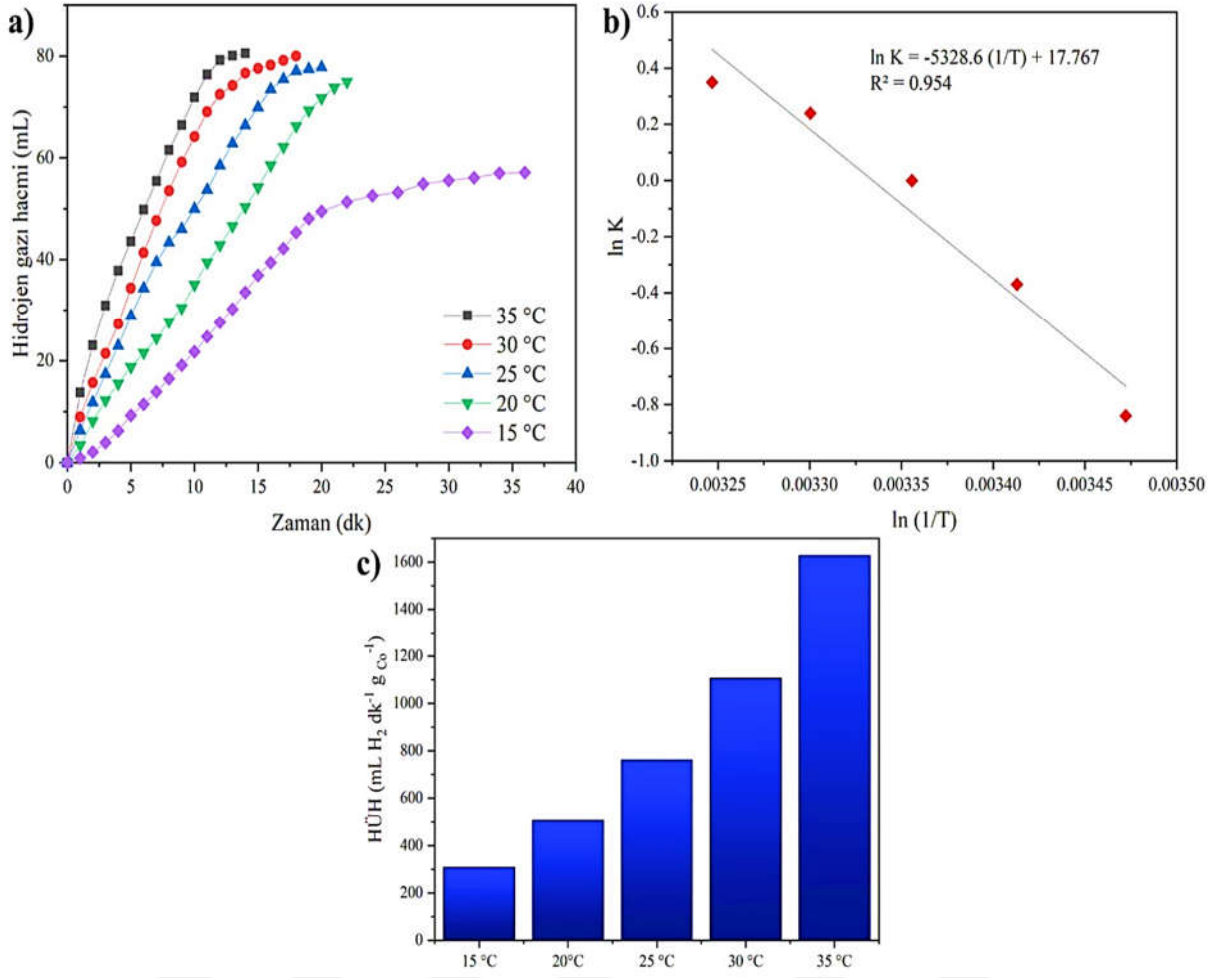
AB hidroliz reaksiyonunun Co'ya göre derecesini belirlemek için, 0,34 mM'lik bir başlangıç Co derişimi kullanılarak bir dizi deney yapıldı. GH-Co nanokatalizör miktarları 5 mg ila 20 mg arasındaydı. $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de elde edilen hidrojen hacimleri **Şekil 48a'**da sunulmaktadır. Değerlendirilen GH-Co nanokatalizör miktarlarına karşılık gelen hesaplanan Co konsantrasyonları 0.06 ila 0.24 mM arasında değişmiştir. Hidrojen üretim hızı, her **Şekil 48a'**da sunulan grafiğin doğrusal kısmından belirlendi. Katalizör konsantrasyonuna göre AB hidroliz reaksiyonunun derecesi logaritmik ölçekte Co'nun konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafiği çizilerek belirlendi. Elde edilen grafikten (**Şekil 48b**) eğim değerine (~ 1) dayanarak, GH-Co tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuç, reaksiyonun Co konsantrasyonuna lineer olarak bağlı bir hızda ilerlediğini göstermektedir; başka bir deyişle, koşullarımızdaki AB hidrolizi tamamen katalitik olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 49. a) Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafikleri

GH-Co katalizörlüğünde AB'nin hidrolizinden hidrojen üretim süreci, sabit katalizör miktarını (10 mg) kullanarak AB derişiminin 0,5 mM'den 2 mM'e değıştirerek çalışıldı. Zamana karşı elde edilen hidrojen üretimi **Şekil 49a**'da gösterilmektedir. AB konsantrasyonuna göre AB hidroliz reaksiyonunun derecesi logaritmik ölçekte AB'nin konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafiğı çizilerek belirlendi. Elde edilen eğrinin eğimin (0,043) (**Şekil 49b**), GH-Co nanokatalizörleri varlığında AB hidrolizinden hidrojen üretiminin AB konsantrasyonundan bağımsız olarak ilerlediğı göstermektedir.

Başka bir deney dizisinde, AB konsantrasyonu (1 mM) ve katalizör miktarı (10 mg) sabit tutulurken sıcaklığın GH-Co katalizörlünde AB'nin hidrolizine etkisi araştırıldı. 15 ila 35°C (288-308 K) aralığında değışen sıcaklıklarda zamana karşı elde edilen hidrojen üretimi **Şekil 50 a**'da gösterilmektedir. Beklendiğı gibi, hidrojen üretim hızı en yüksek sıcaklıkta önemli ölçüde artar. HÜH değeri, sıcaklık artışıyla belirgin bir şekilde 307.89'dan 1626.87 mL H_2 $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ 'e yükseldiğı gözlemlendi. Farklı sıcaklıklarda AB hidrolizinin hız sabiti ($k_{\text{gözlenen}}$) değeri, **Şekil 50a**'daki her grafiğın lineer kısmının eğiminden hesaplandı. GH-Co tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için, $\ln k$ mutlak sıcaklığın karşılıklılığına ($1/T$) karşı çizildi (Arrhenius eğrisi). **Şekil 50b**'de gösterilen doğrunun eğimi ve Arrhenius denklemi ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$) esas alınarak katalitik tepkimenin aktivasyon enerjisi $E_a = 44.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak belirlendi.



Şekil 50. a) AB'nin farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{gözlenen}$ - karşılıklı mutlak sıcaklık $1/T$), c) nanokatalizör GH-Co tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri.

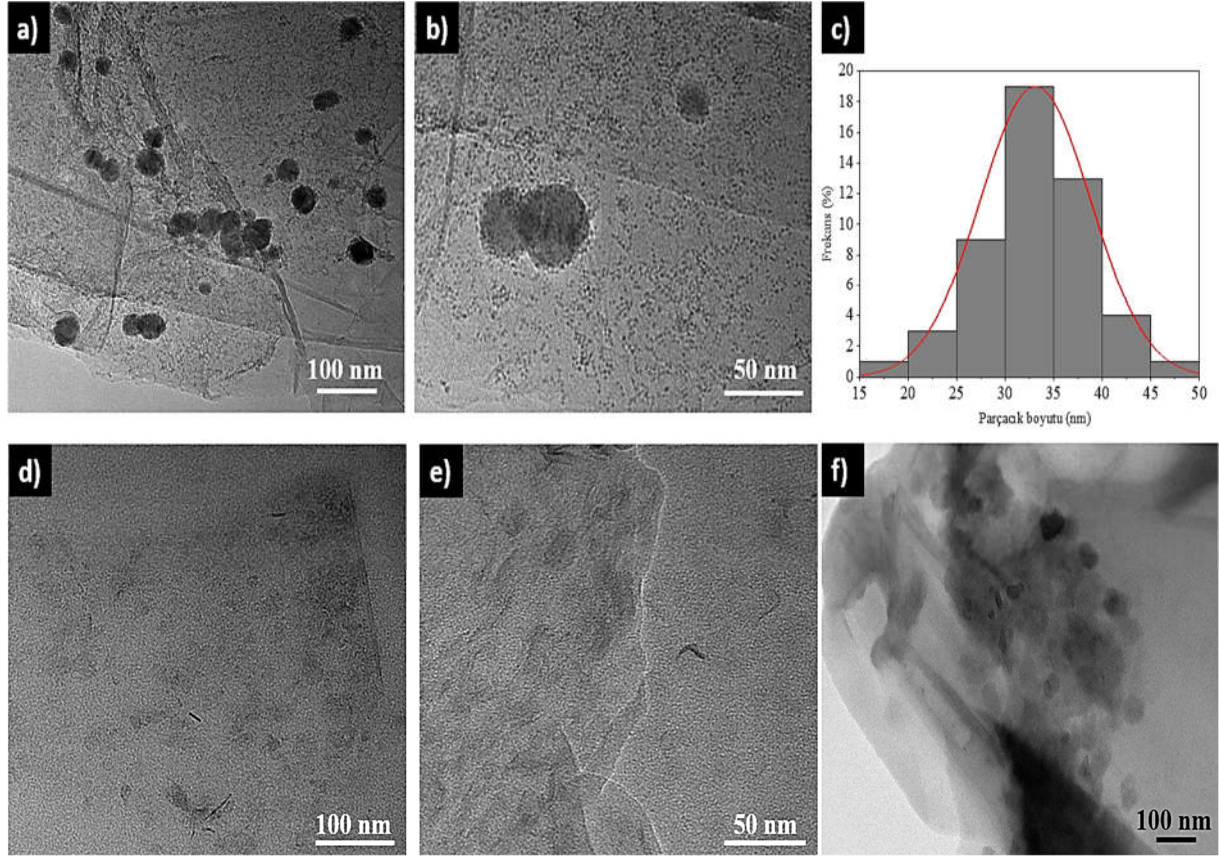
Grafen hidrojel destekli bimetalik nanokatalizörler (GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi)

Grafen hidrojel destekli bimetalik nanokatalizörler, monometalik muadillerinin sentezinden çıkarılan optimal deneysel koşullara dayalı olarak farklı iki metal öncüllerinin bir arada kullanılması ve eş zamanlı indirgenmeleri ile sentezlendi. Farklı metallerin ikili bileşimlerde bir araya gelmesi ile elde edilen sinerjik etkiler ve bu etkilerin AB hidrolizinde bu nanokatalizörlerin katalitik performansları üzerindeki etkilerini değerlendirmek için incelenen üç metali (Co, Ni, Cu) içeren olası ikili alaşım kombinasyonları araştırıldı.

GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi bimetalik nanokatalizörlerinin karakterizasyonu

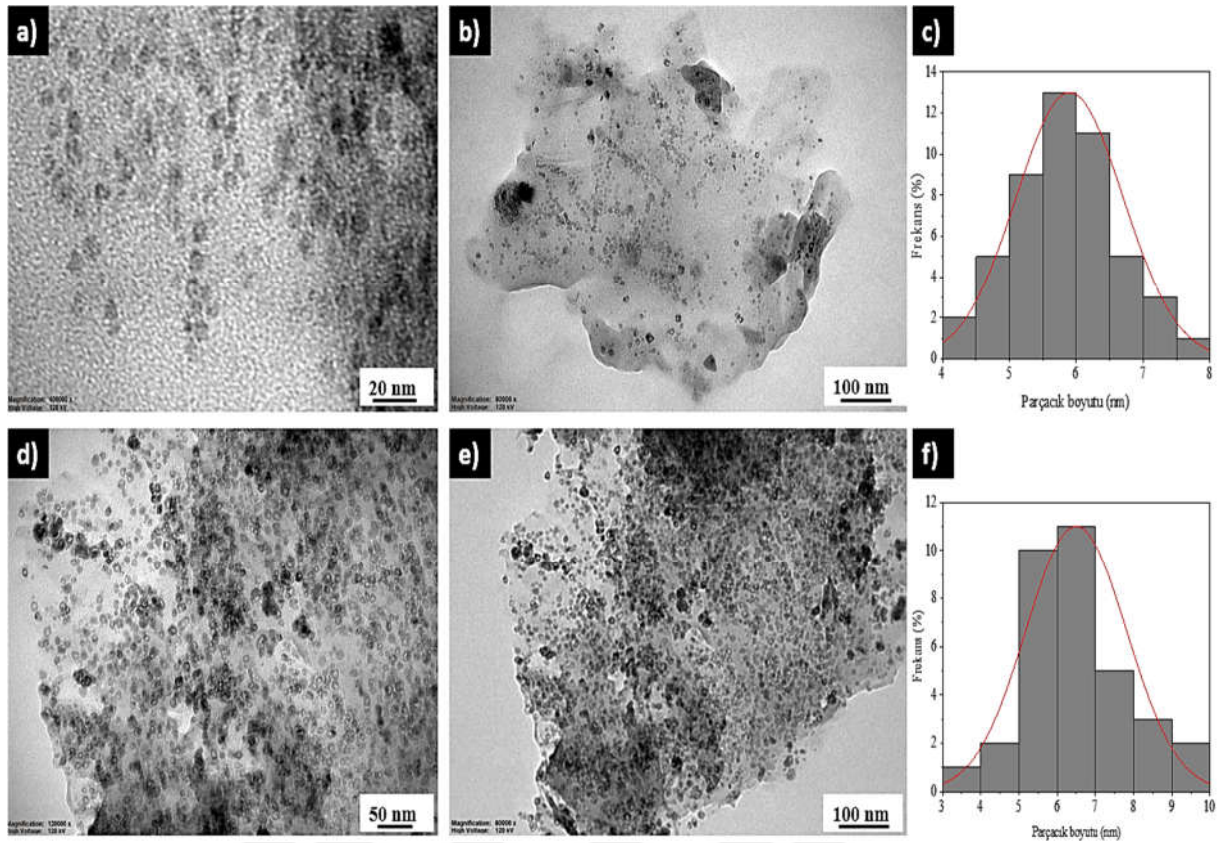
GH-CoCu nanokatalizöre ait TEM görüntüleri (Şekil 51a,b), GO tabakaları üzerinde dağılmış ortalama çap boyutu 35 nm olan küresel NP'lerin varlığını göstermektedir. Ancak GH-CoNi'nin TEM görüntülerinde ortalama çapı 25 nm olan daha küçük NP'ler gözlenmektedir (Şekil 51d,e). GH-CuNi nanokatalizörlerine ait TEM görüntülerinde (Şekil 51f) ise, ortalama parçacık boyutu 50 nm olan küresel NP'lerin bazı bölgelerde lokalize aglomerasyonları

gözlenmektedir. GH-CuNi nanokatalizörlerinin ICP-MS analizlerinden elde edilen metal yükleme oranı, GH-CoCu nanokatalizörüne kıyasla daha fazla metal yüklemesi içerdiğini (40.7% Cu, 18.6 % Co), bunu GH-CoNi (28.51% Ni, 25.02 % Co) ve GH-CuNi'nin (21.23 % Cu, 15.41 % Ni) izlediğini gösterdi. Buna göre sentezlenen bimetalik nanokatalizörler metal kompozisyonları GH-Co₃₀Cu₇₀, GH-Cu₆₀Ni₄₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀ olarak belirlendi.



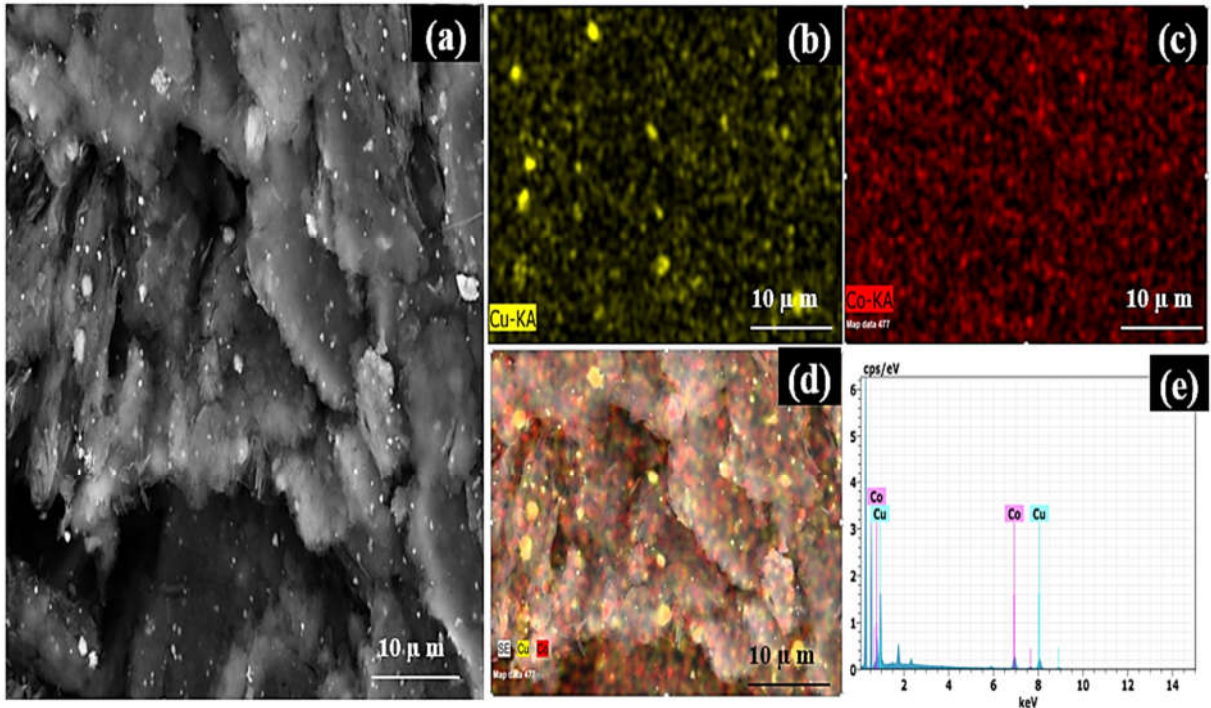
Şekil 51. Sentezlenen bimetalik katalizörler GH-Co₃₀Cu₇₀ (a,b), GH-Co₅₀Ni₅₀ (d,e) ve GH-Cu₅₀Ni₅₀'nin (f) TEM görüntüleri. GH-Co₃₀Cu₇₀'nın partikül boyutu dağılımı (c)

Bimetalik GH-CoCu ve GH-CoNi nanokatalizörlerinin TEM görüntülerinden bimetalik nanopartiküllerinin rGO nanotabakaları üzerinde daha iyi bir dağılım sergilediği için, bu nanokatalizörler Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de bir tavlama işlemine tabi tutulacak katalizörler olarak seçildi. Tavlama işlemi ayrıca, TEM görüntülerinin yeterince net olmadığı GH-CoNi nanokatalizörü için NP'lerin varlığını doğrulamanın bir yoluydu. **Şekil 52** de sunulan tavllanmış GH-Co₃₀Cu₇₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀'nin TEM görüntüleri, genel olarak tavlama işleminden sonra metal içeriğinin artması nedeniyle NP'lerin daha iyi dağılımını ve NP sayısı açısından daha yüksek yoğunluğu gösterdi. Ayrıca, 5-7 nm'lik ortalama çap boyutu ile her iki katalizör için parçacık boyutunda bir azalma gözlemlendi (**Şekil 52** c,f). Bu sonuç, tavlamadan önce metal öncülerinin indirgenmesinin tam olarak tamamlanmadığını gösterebilmektedir (Ma et al., 2014).



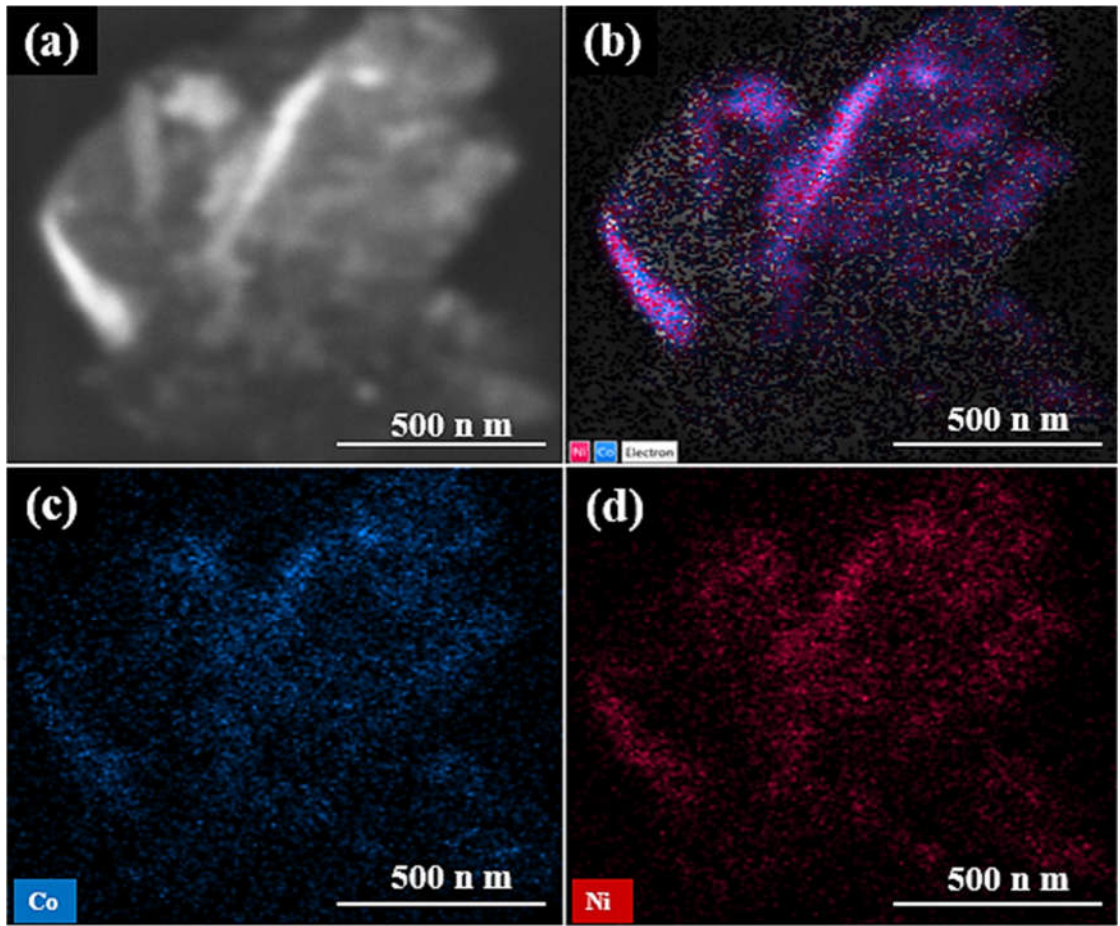
Şekil 52. GH-Co₃₀Cu₇₀ (a,b,c) ve GH-Co₅₀Ni₅₀ (d,e,f) bimetalik katalizörlerinin Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işleminden sonra TEM görüntüleri ve parçacık boyutu dağılımı

Co ve Cu metalleri arasındaki alaşım oluşumunu kanıtlamanın yanı sıra GH-CoCu nanokatalizör yapısındaki Co ve Cu elementlerinin dağılımını göstermek için, nanokatalizörün SEM görüntüsünü ve ilişkili EDS element haritalama görüntülerini kaydedildi (**Şekil 53**). GH-Co₃₀Cu₇₀ nanokatalizörlerinin temsili bir SEM görüntüsü, GH ağlarında biriken çeşitli partikül boyutuna sahip NP'lerin oluşumunu gösterdi (**Şekil 53a**). Co (**Şekil 53b**) ve Cu (**Şekil 53c**) için SEM-EDS element görüntüleri, Co ve Cu elementlerinin GH ağları üzerinde iyi dağılımını gösterdi. Ayrıca, Co ve Cu elementlerinin örtüşen elementel haritalama görüntüsü (**Şekil 53d**), nanokatalizör yapısında CoCu alaşım NP'lerinin oluşumunu doğruladı. **Şekil 53e**'de verilen SEM-EDS spektrumlarına göre, sentezde kullanılan metal öncül miktarı kullanılarak hesaplanan teorik oran ile tutarlı olan Co/Cu atomik oranı 1.0'a çok yakın bulundu.



Şekil 53. a) SEM, (b-d) SEM-EDS element haritalama görüntüleri, (e) GH-Co₃₃Cu₆₇ nanokatalizörlerinin SEM-EDS spektrumu

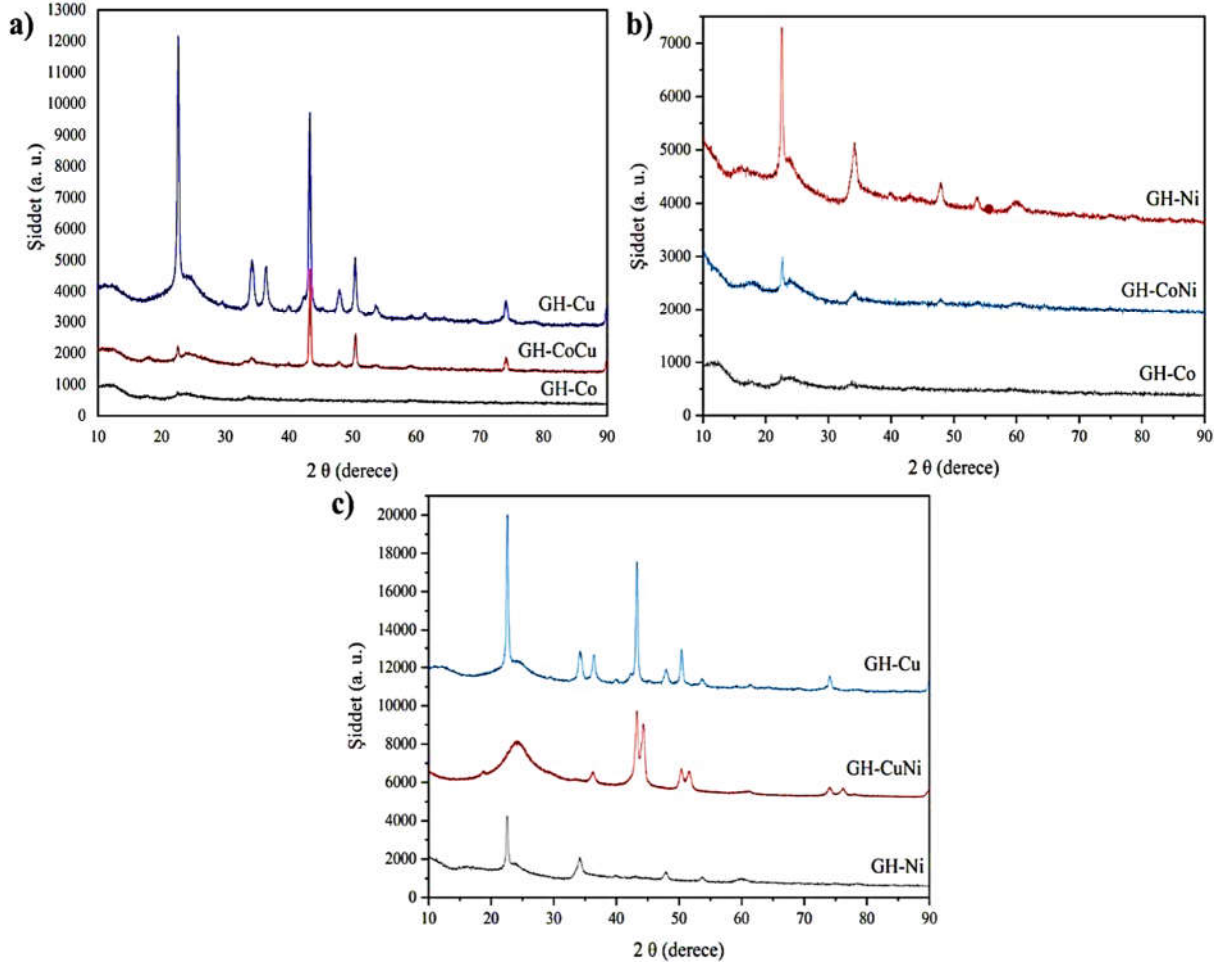
GH-CoNi nanokatalizörü için alınan STEM-HAADF görüntüsü (Şekil 54a) ve bu görüntü ilişkili Co ve Ni elementlerine ait haritalama görüntüleri (Şekil 54 c ve d), ince GH ağı üzerinde Co ve Ni NP'lerin iyi bir elementel dağılım sergilediğini ortaya koydu (Şekil 54). Her iki element, benzer bir metal içeriği gösteren ICP-MS sonuçlarıyla uyumlu olarak nanoparçacık yoğunluğu açısından hemen hemen aynı deseni göstermektedir. Daha da önemlisi Şekil 54b'de Co ve Ni haritalama görüntülerinin üst üste çakışması ile elde edilen elementel dağılım görüntüleri, Co ve Ni'in oluşturdukları desenlerinin üst üste geldiği ve her iki elementin sergilediği desenin örtüştüğünü, yani alaşım oluşumunu açıkça doğrulamaktadır.



Şekil 54. Sentezlenen GH-Co₅₀Ni₅₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c ve d)

Sentezlenen bimetalik nanokatalizörlerin kristal yapıları hakkında bilgi elde etmek ve alaşım oluşumunu araştırmak için toz XRD analizleri gerçekleştirildi. GH-CoCu nanokatalizörünün XRD deseninde (Şekil 55a), sırasıyla (111) ve (220) Miller endekslerine karşılık gelen $2\theta = 44,2^\circ$ ve $75,0^\circ$ 'de yüzey merkezli kübik fazında Co'nun iki karakteristik piki görülmektedir (PDF# 15-0806). $2\theta = 50,9^\circ$ 'de gözlemlenen ymk Cu'nun karakteristik piki (200) Miller indekslerine atfedilmektedir (JCPDS 04-0836). XRD spektrumunun, ürünün herhangi bir safsızlık pik olmadan yüz merkezi kübik Co ve Cu'dan yapıldığını gösterdiği sonucuna varılabilmektedir. Bu nedenle, ürünün bimetalik GH-CoCu alaşım nanokatalizörleri olduğu doğrulanabilmektedir. GH-CoCu alaşım nanopartiküllerinin göreceli olarak yüksek nanokristal boyutu nedeniyle XRD deseninde gözlenen pikler keskindir. Bimetalik GH-Co₅₀Ni₅₀'nin XRD deseni (Şekil 55b), sırasıyla ymk nikelin (111) kafes düzlemlerine (JCPDS no. 040850) ve yüzey merkezli kübik NiO'nun (111) kırınım düzlemine (JCPDS card no. #47-1049) karşılık gelen $2\theta = 34,3^\circ$ ve $47,9^\circ$ 'de gözlemlenen iki küçük pik dışında genelde bir yapı göstermektedir. GH-Co₅₀Ni₅₀'de daha yüksek açılara kaydırılan iki pik, iki metal arasında alaşım oluşumunu doğrulamaktadır. Sentezlenen GH-Cu₆₀Ni₄₀'ın XRD deseninde (Şekil 55c) ymk Cu ve ymk Ni'e ait piklerin sırasıyla $2\theta = 43,2^\circ$, $50,4^\circ$, $44,2^\circ$ ve $51,5^\circ$ 'de yer aldığı görülmektedir (JCPDS no.

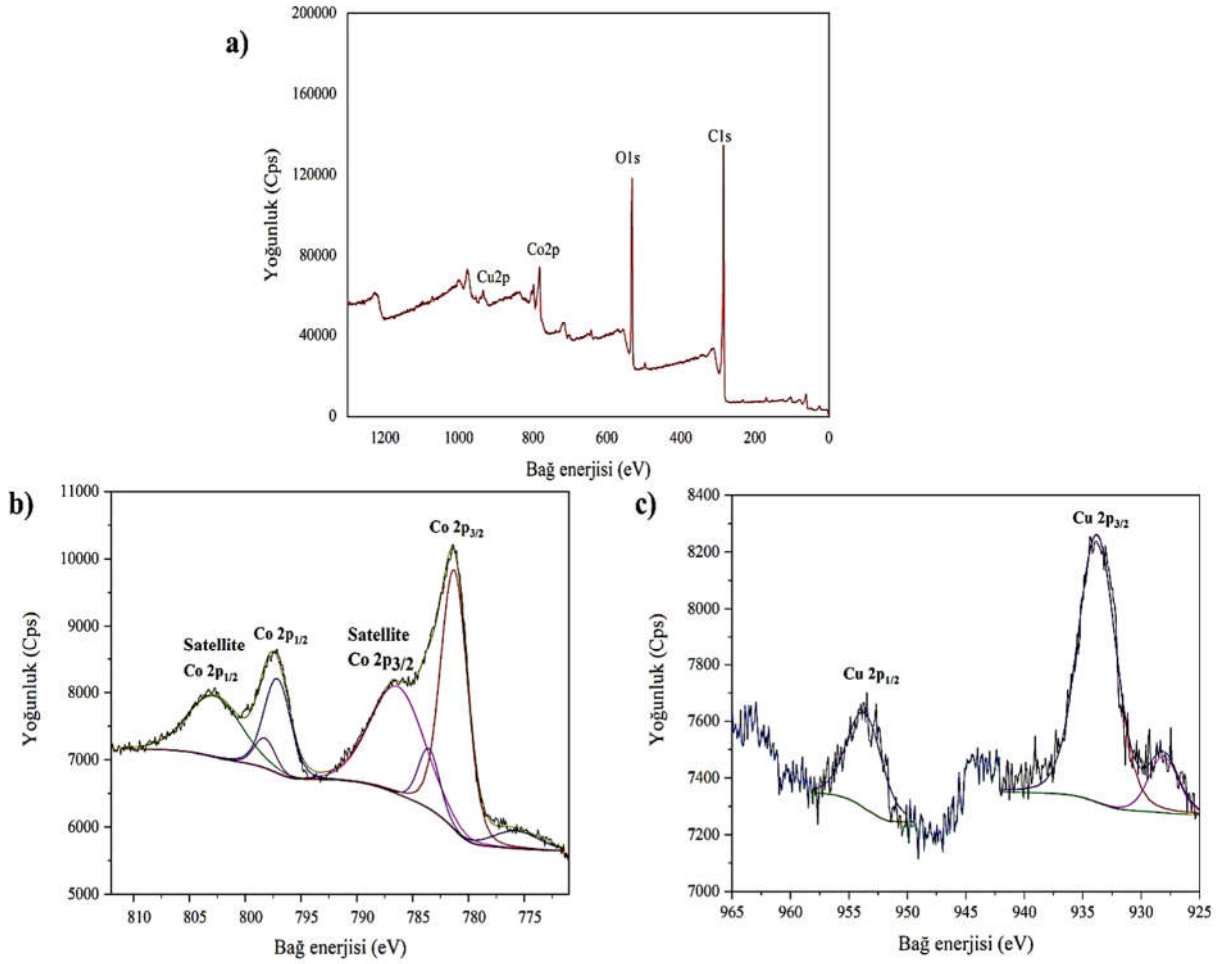
040836 ve 040850). İki metal pikleri tam örtüşme olmadan mevcut olduğundan, elde edilen GH-Cu₆₀Ni₄₀'ın ağırlıklı oranda CuNi alaşım nanopartiküllerini içerdiğini ama düşük oranda da olsa monometalik Cu ve Ni nanoparçacıklarını içerdiği sonucuna varılabilir (Niu et al., 2004; Saeed et al., 2010).



Şekil 55. GH-Co₃₀Cu₇₀ (a), GH-Co₅₀Ni₅₀ (b), GH-Cu₆₀Ni₄₀ bimetal katalizörlerinin ve monometalik karşılıklarının XRD desenleri

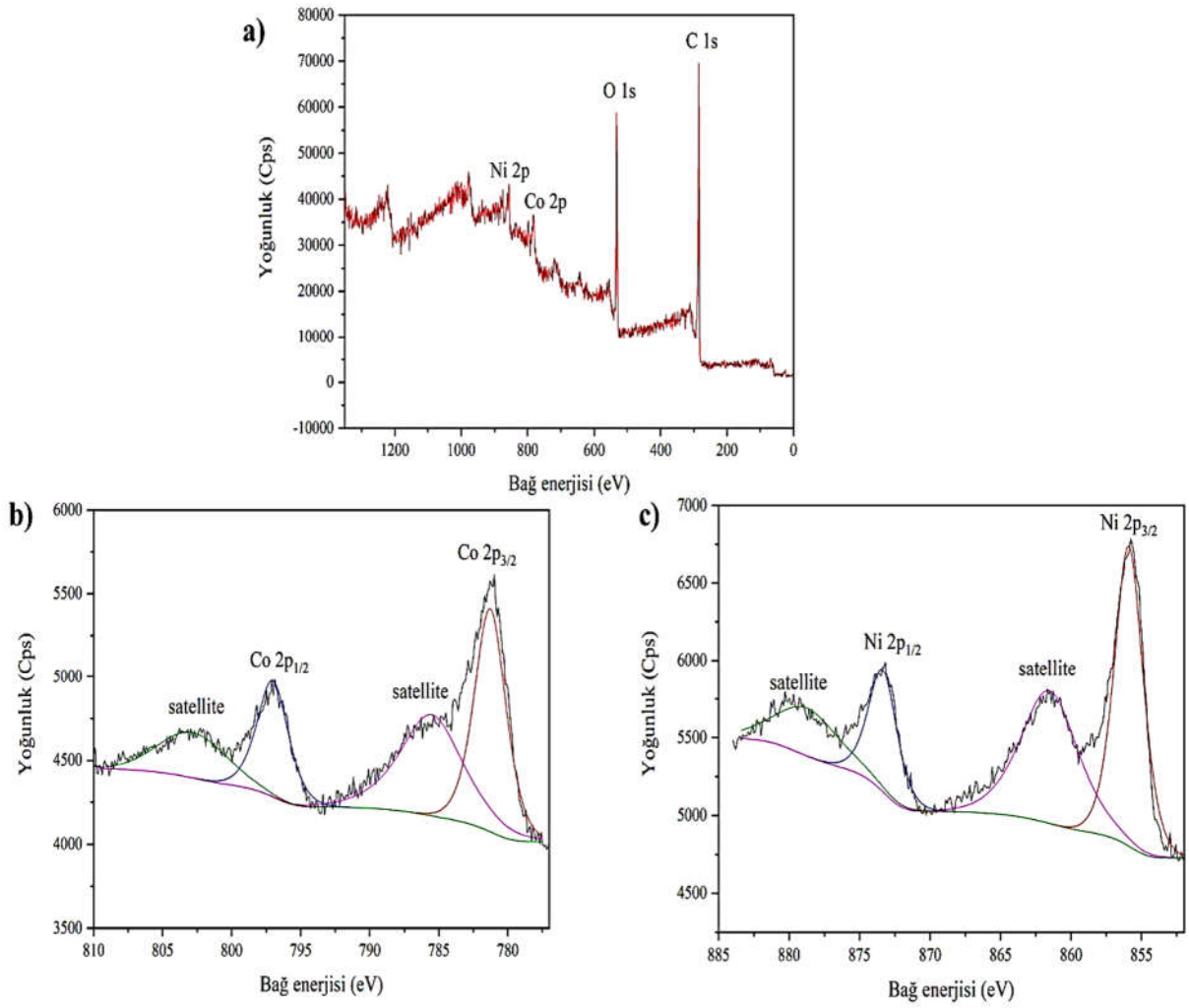
Sentezlenen bimetalik nanokatalizörlerinin yüzeyindeki atomlarının oksidasyon basamaklarını belirlemek adına XPS analizi gerçekleştirildi. Sentezlenen GH-CoCu nanokatalizörünün genel XPS spektrumu (Şekil 56a), yapıdaki C, O, Co ve Cu atomlarının varlığını doğrulamaktadır. Şekil 56c, asimetrik şekilli iki küçük pik ile birlikte iki ana pik noktasının gözlemlenebilir olduğu Cu2p bölgesi için XPS spektrumunu göstermektedir. 933,2 ve 952,9 eV'lik bağlanma enerjilerinde bulunan ana pikler, metalik Cu'nın Cu2p_{3/2} ve Cu2p_{1/2} çekirdek seviyelerine atfedilirken, diğer küçük olanlar, büyük olasılıkla Cu₂O olmak üzere bakır oksit türlerinin varlığına işaret etmektedir (Bulut et al., 2016; Li et al., 2015). Cu türlerinden Co'ya elektron transferini gösteren her iki pikde de gözlemlenebilir hafif bir kayma (≈ 0.2 eV) olduğuna dikkat çekmektedir. Şekil 56b, GH-CoCu nanokatalizörleri için Co2p çekirdek seviyesindeki XPS spektrumunu göstermektedir. Büyük olasılıkla XPS analizi için

numune hazırlama sırasında havaya maruz kalma nedeniyle yüzey oksitlenmiş Co türlerinin $\text{Co}2p_{3/2}$ ve $\text{Co}2p_{1/2}$ piklerine atanmış 780,5 ve 797,5 eV BE'lerde iki ana pik ile 786,48 ve 802,98 eV BE'lerinde iki uydu pik birlikte gözlemlenmektedir (Li et al., 2015).



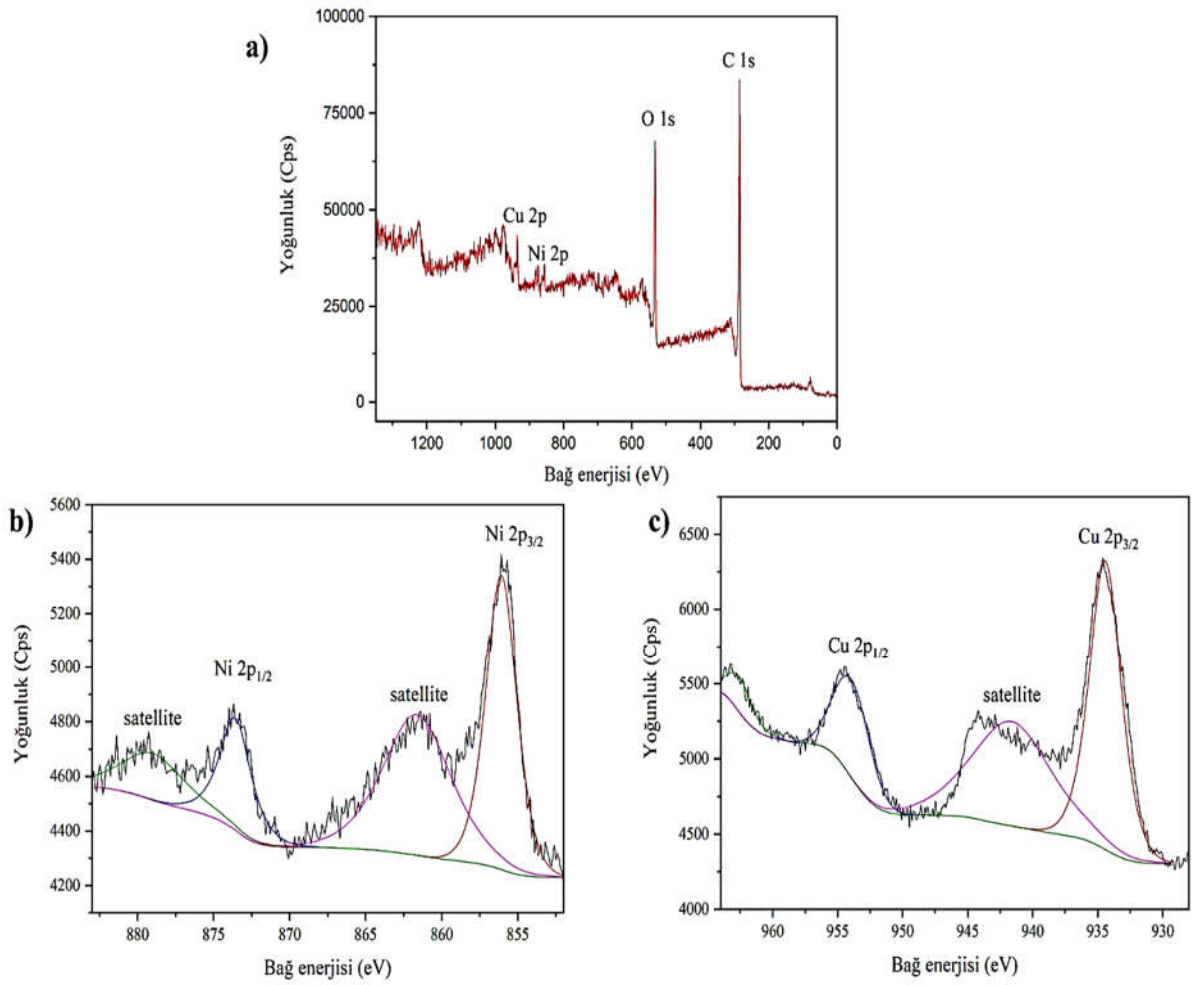
Şekil 56. Sentezlenmiş GH-CoCu katalizörün genel (a) Co 2p'nin (b) ve Cu 2p'nin (c) ve çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları

GH-CoNi'nin genel XPS spektrumu (Şekil 57a), nanokatalizör yapısında beklenen C, O, Ni ve Co elementlerinin varlığını doğrulamaktadır. Co 2p'nin çekirdek seviyesi XPS spektrumu (Şekil 57b), oksitlenmiş Co (CoO) $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ 'e atanan iki ana pik noktasının (BE= 781,3 eV ve BE= 797,6 sırasıyla) varlığını göstermektedir. Karşılık gelen uydu tepe noktaları BE= 785,5 eV ve 803,0 eV'de gözlenmektedir. Ni 2p'nin çekirdek seviye spektrumunda (Şekil 57c), Ni $2p_{3/2}$ ve Ni $2p_{1/2}$ ana pik noktalarında BE= 855,8 eV ve BE= 873,3 eV'de gözlemlenen pikler, oksitlenmiş Ni'ye (NiO) atfedildi. Bu sonucu doğrular nitelikte uydu pik noktaları sırasıyla BE= 861,5 eV BE=879,1'de gözlenmektedir.



Şekil 57. Sentezlenmiş GH-CoNi katalizörün genel (a) Co 2p'nin (b) ve Ni 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları

Sentezlenen GH-CuNi nanokatalizörünün genel XPS spektrumu (Şekil 58a), C, O, Ni ve Cu elementlerinin varlığını kanıtlamıştır.. Şekil 58b'de sağlanan Ni2p çekirdek düzeyinde XPS spektrumu yüzey oksitlenmiş Ni türlerinin (NiO) Ni2p_{3/2} ve Ni2p_{1/2} piklerine atfedilebilen, BE = 856,1 eV ve 873,6 eV'de gözlemlenen iki ana pik ve iki uydu pik (BE= 861,4 eV ve 879,2 eV'de) göstermektedir. Cu 2p çekirdek-seviyesi XPS spektrumunda (Şekil 58c) bağlanma enerjisi 934,7 ve 953,7 eV'de gözlenen iki pikin Cu(OH)₂ ve CuO türlerinin sırasıyla 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} çekirdek-seviyelerine ait olduğu belirlendi.

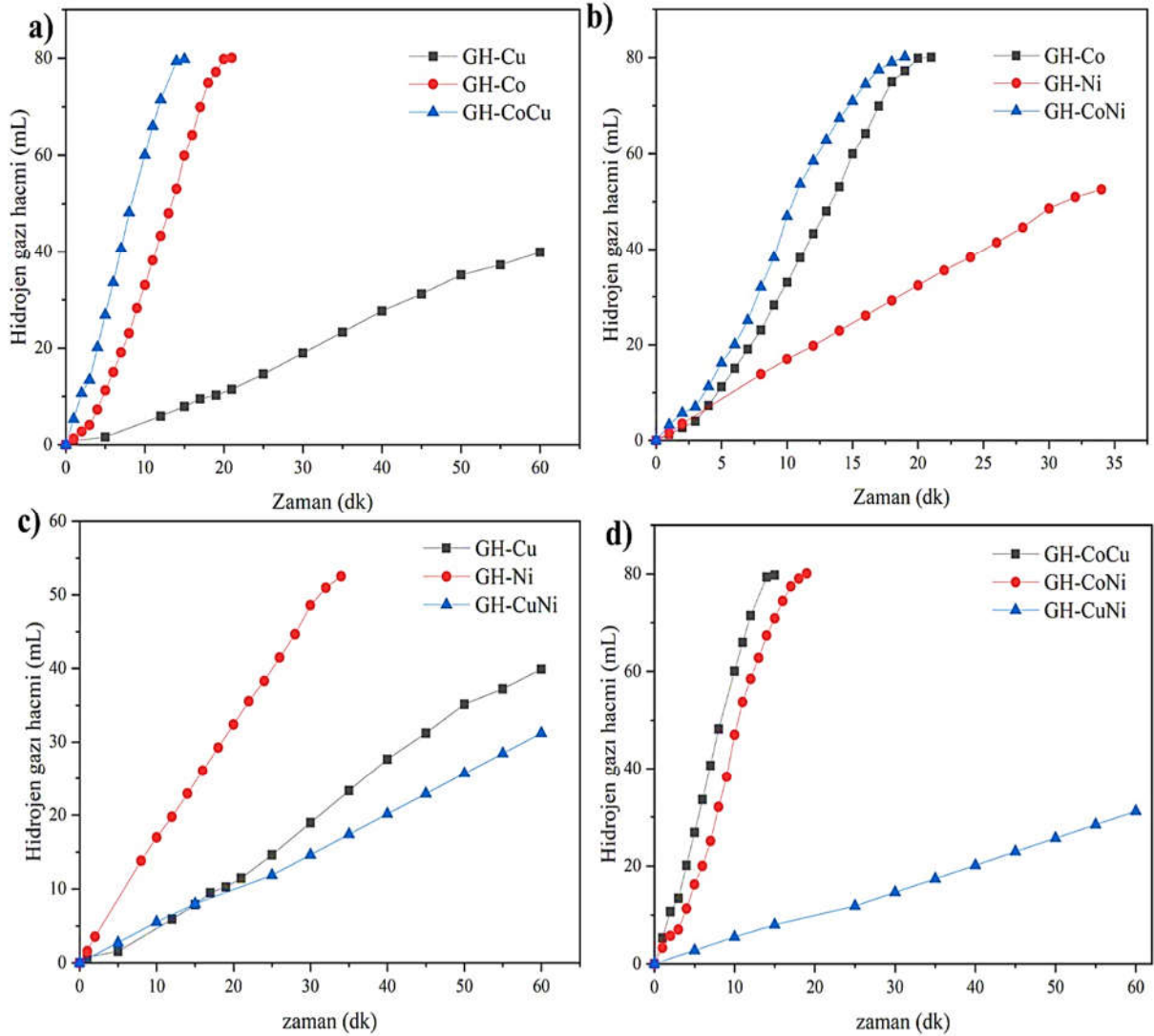


Şekil 58. Sentezlenmiş GH-CuNi katalizörün genel (a) Ni 2p'nin (b) ve Cu 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları

GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi nanokatalizörlerinin AB'nin hidrolizinde katalitik performansı

Tek kapta sentezlenen GH destekli bimetalik GH-CoNi, GH-CoCu ve GH-CuNi nanokatalizörlerinin katalitik etkinlikleri AB hidrolizinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Hidrojen üretimi ve reaksiyon süresi açısından katalitik performansları, monometalik muadilleriyle birlikte **Şekil 59'**de gösterilmektedir. Grafen hidrojel destekli CoCu ve CoNi NP'leri (**Şekil 59a,b**), monometalik muadillerine kıyasla daha kısa reaksiyon sürelerinde ve %100 hidrojen salımı ile gelişmiş katalitik performans sergiledi. Bununla birlikte, grafen hidrojel destekli CuNi NP'ler, yalnızca %37,5 hidrojen salınımı ile daha zayıf performans gösterdi. Bu sonuç, GH-CuNi'nin tamamen CuNi alaşımı tarafından oluşturulmadığını gösteren XRD analizi ile uyum içerisinde olup, bu nedenle bunların birleşmesinden önemli bir sinerji üretilmediği sonucuna varılabilir. ICP-MS analizlerine göre, hem GH-CoCu hem de GH-CuNi, sırasıyla Co ve Ni yüklemelerine kıyasla yüksek Cu yüklemesi içermektedir. GH-CoCu nanokatalizörü daha yüksek Cu/Co kütle yüzdesi oranı (2,2) içermesine rağmen, Co ve Cu arasına karşılık gelen alaşım oluşumunu doğrulayan sinerjik bir etki gözlemlendi. **Şekil 59**

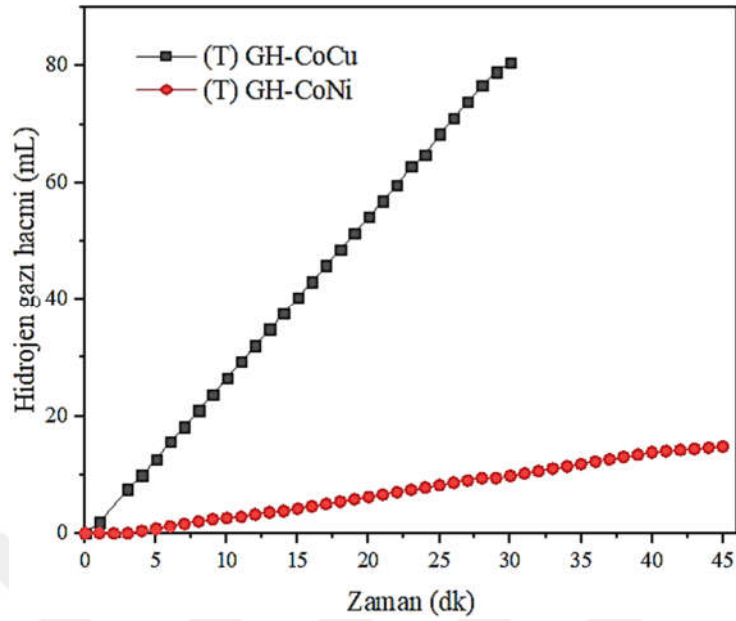
d'den görüleceği üzere, test edilen üç bimetalik nanokatalizör için hesaplanan HÜH değerlerinden, AB hidrolizinde en yüksek katalitik performansı GH-CoCu nanokatalizörünün $HÜH = 1015,809 \text{ mL H}_2 \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ ile gösterdiği sonucuna varıldı. GH-CoNi ve GH-CuNi için hesaplanan HÜH değerleri sırasıyla 912,432 ve 136,641 $\text{mL H}_2 \text{ g}_{\text{kat}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplandı.



Şekil 59. AB'nin $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de sentezlenmiş grafen hidrojel destekli bimetalik GH-CoCu, GH-CoNi, GH-CuNi (d) ve monometalik karşılıklarıyla birlikte (a, b, c) varlığında hidrolizinden hidrojen üretimi

Daha sonra AB hidrolizinde yüksek katalitik performans gösteren GH-Co₃₀Cu₇₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀ nanokatalizörlerinin katalitik performansını artırmak adına, bu nanokatalizörler Ar/H₂ gaz akışı altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlandı. Tavlanmış GH-Co₃₀Cu₇₀ nanokatalizörü, 2 kat daha uzun bir reaksiyon süresinde %100 hidrojen salınımı elde ederken, tavlanmış GH-CoNi çok yavaş ve verimsiz bir hidrojen salınımı gösterdi (Şekil 60). Bu sonuçtan, Co ve Cu arasında oluşturulan sinerjinin sadece katalitik performanslarını iyileştirmekle kalmayıp, aynı zamanda tavlama işleminden sonra oksidasyona karşı dirençlerini arttırdığı ve SB ön indirgememesinin yokluğunda bile aktif kaldığı anlaşılmaktadır. GH-Co₅₀Ni₅₀, hava ve su

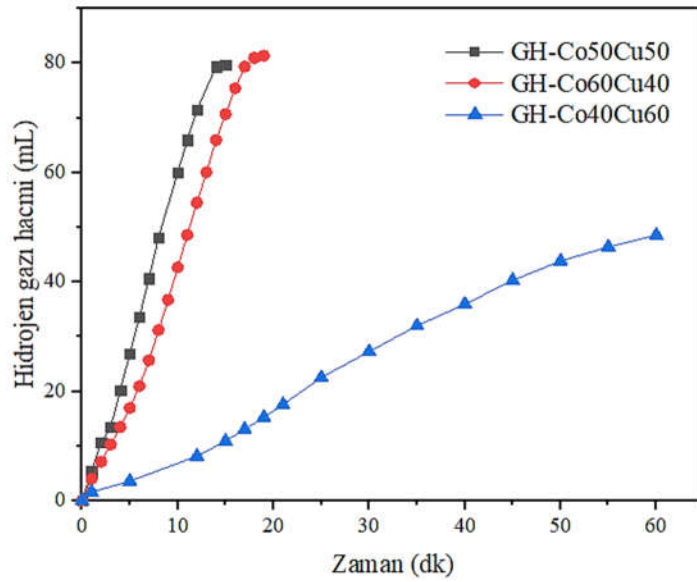
nedeniyle oluşan oksidasyondan daha fazla etkilendiği sonucuna varıldı. Tavlanmış GH-Co₃₀Cu₇₀ nanokatalizörü AB'nin hidrolizinde 386,591 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ HÜH sağladı.



Şekil 60. AB'nin 25 ± 0,5°C'de (T) GH-Co₃₀Cu₇₀ ve (T) GH-Co₅₀Ni₅₀ olarak etiketlenmiş tavlanmış bimetalik nanokatalizörlerin varlığıyla hidrolizinden hidrojen üretimi.

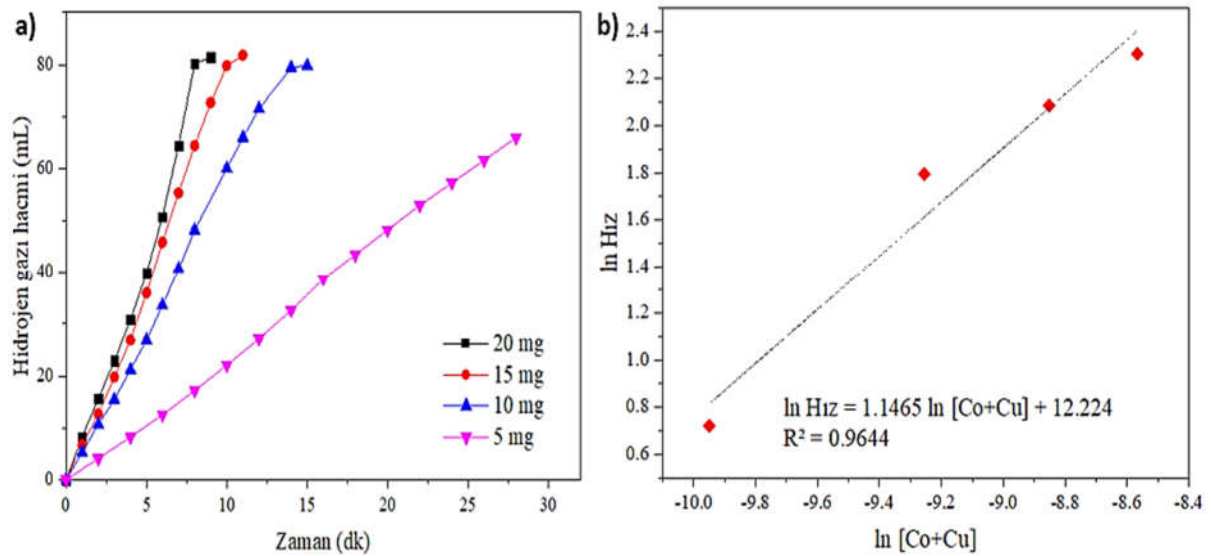
GH-CoCu nanokatalizörünün AB hidrolizinde kinetik çalışmaları

Bimetalik nanokatalizörler için kinetik çalışma, en yüksek HÜH değerini ürettiği için SB ön işlemi uygulanmış, tavlanmamış GH-Co₃₀Cu₇₀ üzerinde gerçekleştirildi. Co ve Cu miktarlarının GH-CoCu katalitik aktivitesi üzerindeki etkisini araştırmak için üç kompozisyon düşünüldü. Kullanılan metal yüzdesine göre (% molar) AB hidrolizi için üç nanokatalizör kompozisyonu (GH-Co₆₀Cu₄₀, GH-Co₅₀Cu₅₀ ve GH-Co₄₀Cu₆₀) çalışıldı. **Şekil 61**, 25 ± 0,5°C'de GH-Co₆₀Cu₄₀, GH-Co₅₀Cu₅₀ ve GH-Co₄₀Cu₆₀ varlığında 1 mM AB çözeltisinin katalitik hidrolizi sırasında zamana karşı gelişen hidrojen hacminin grafiklerini göstermektedir. ICP-MS analizlerine göre GH-Co₃₀Cu₇₀ olarak etiketlenen GH-Co₅₀Cu₅₀, diğer iki numuneye kıyasla AB hidrolizine karşı en yüksek katalitik performansı sergiledi.



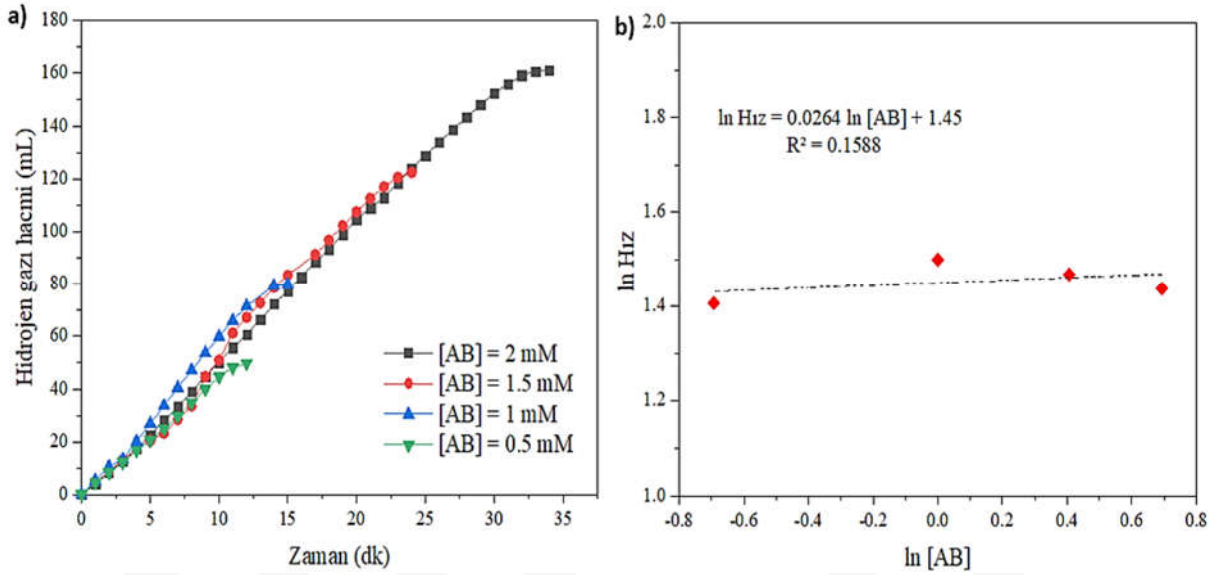
Şekil 61. Farklı Co-Cu bileşimlerinin varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi.

Daha sonra katalizör konsantrasyonlarının AB hidrolizi üzerindeki etkisi, 2,96 ila 11,86 mg metal miktarı aralığına karşılık gelen 5 mg ila 20 mg arasındaki katalizör miktarlarıyla araştırıldı. AB miktarı 1,0 mmol'de sabit tutuldu. **Şekil 62a**, farklı miktarlarda GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin grafiklerini göstermektedir. Aktif türlerin artması nedeniyle katalizör miktarının artmasıyla tam hidroliz için gereken tepkime süresi azaldığı gözlemlendi. Hesaplanan hidrojen üretim hızı, her ikisi de log ölçeğinde katalizör konsantrasyonuna karşı çizildi. **Şekil 62b**'de gösterilen düz çizginin eğimi, GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu gösterdi.



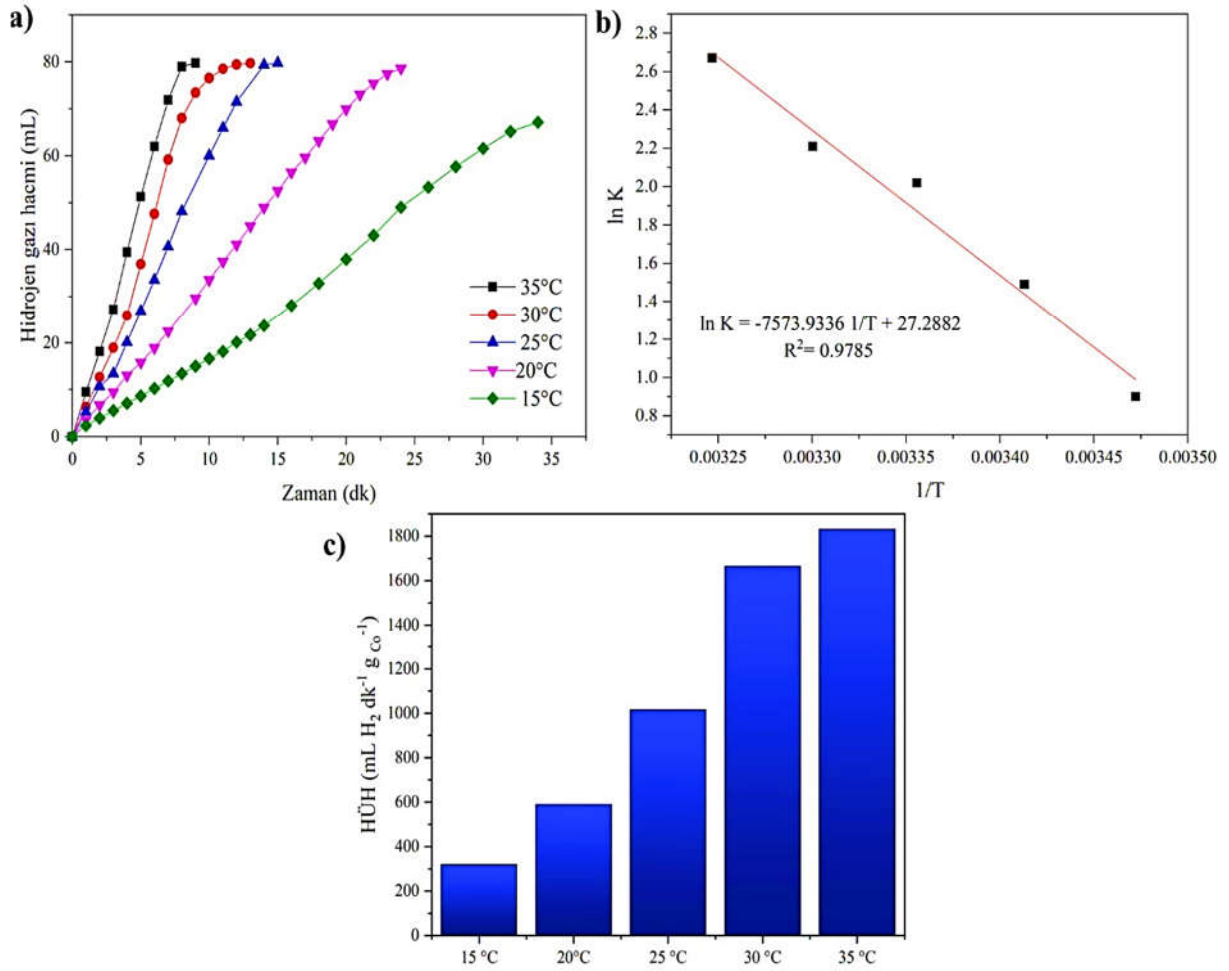
Şekil 62. a) Farklı miktarlarda GH-Co₃₀Cu₇₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte olmak üzere, hidrojen üretim hızına karşı Co konsantrasyonunun grafiği.

Sabit katalizör miktarında farklı AB konsantrasyonları ile bir dizi deney yapıldı. **Şekil 63a**, farklı AB konsantrasyonlarında AB hidrolizi sırasında hidrojen hacminin zamana karşı grafiğini göstermektedir. AB konsantrasyonunun artması, reaksiyonun başlangıç hızı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığını ortaya koydu. Bu sonuç, bir log-log ölçeğinde AB konsantrasyonuna karşı hidrojen oluşum hızının çizilmesinden hesaplanan eğimle iyi bir şekilde belirlendi (**Şekil 63b**). Hesaplanan eğimden (0,026), GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin AB konsantrasyonuna göre sıfırıncı dereceden bir reaksiyon olduğu sonucuna varıldı.



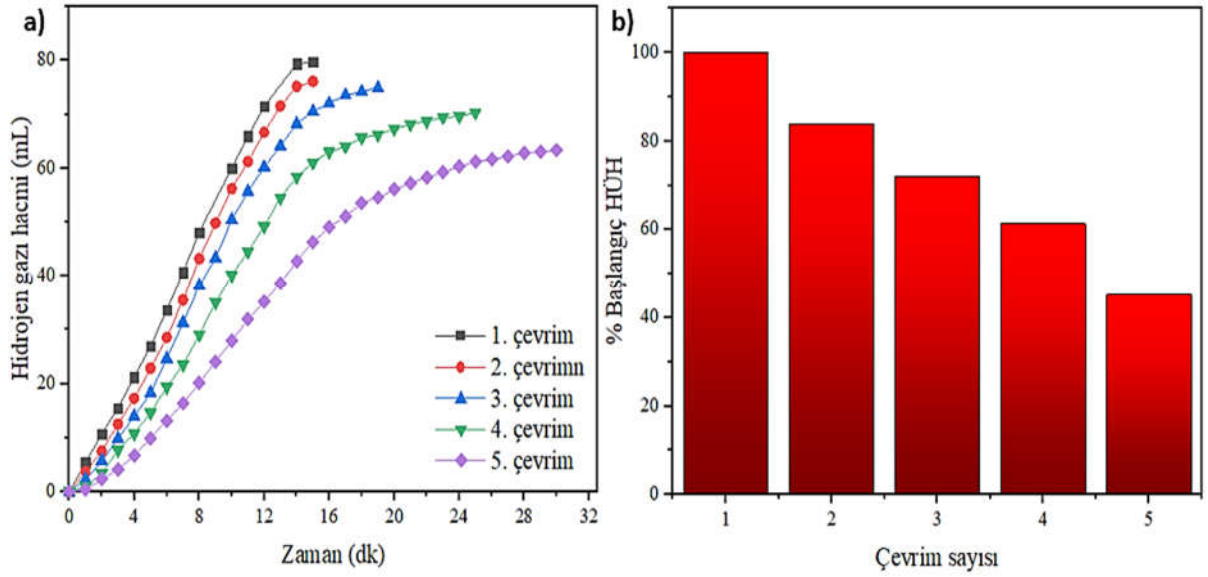
Şekil 63. a) Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Co₃₀Cu₇₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı

GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin katalitik aktivitesi üzerindeki reaksiyon sıcaklığının etkisi, diğer reaksiyon koşulları değiştirilmeden de incelendi (**Şekil 64a**). HÜH değerleri, sıcaklık artışıyla bariz bir şekilde 319,73'den 1831,85 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ yükselmiştir (**Şekil 64c**). Farklı sıcaklıklarda katalitik AB hidrolizinin görünen hız sabitleri k_{app}, **Şekil 64 b**'deki her grafiğin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanmıştır. GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için ln k'ya karşı mutlak sıcaklık (1/T) eğrisi çizildi. **Şekil 64b**'de gösterilen doğrunun eğimine göre GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından katalizlenen AB'nin hidrolizinin aktivasyon enerjisinin 63,16 kJ mol⁻¹ olduğu belirlendi.



Şekil 64. a) AB'nin farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k$ - karşılıklı mutlak sıcaklık $1/T$), c) nanokatalizör GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri

AB hidrolizinde GH-Co₃₀Cu₇₀ nanokatalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği de beş aşamalı bir yeniden kullanılabilirlik testi gerçekleştirilerek araştırıldı. Yeniden kullanılabilirlik testi için zamana karşı hidrojen hacmi grafiklerini sunan **Şekil 65**, GH-Co₃₀Cu₇₀ nanokatalizörlerinin art arda gerçekleştirilen 2. katalitik çevrimden sonra ilk aktivitesinin %83,8'ini, 3. çevrimden sonra %71,9'unu, 4. çalıştırmadan sonra %61,3'ünü ve 5. çalıştırmadan sonra %45,1'ini koruduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, GH-CoCu nanokatalizörlerinin AB'nin hidrolizinde istenilen düzeyde olmasa da kararlı katalizörler olduğunu işaret etmektedir. Ancak her çevrimden sonra katalizör yüzeyini aktive etmede gerekli işlemler uygulanırsa tamamen yeniden kullanılabilir katalizörler olabilecekleri öngörülmektedir.



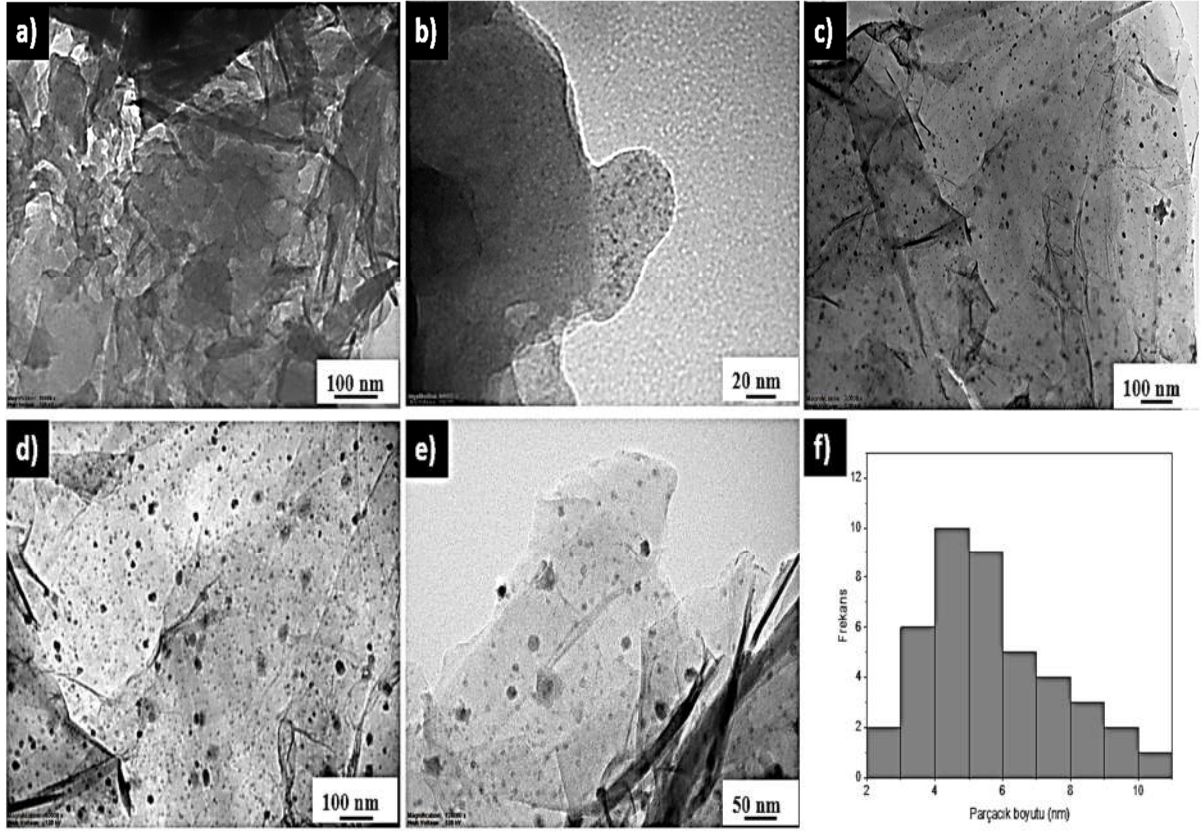
Şekil 65. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Co₃₀Cu₇₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizi için yeniden kullanımından sonra ardışık çalışmalarda GH-Co₃₀Cu₇₀ tarafından elde edilen ilk H₂ yüzdesi

Grafen Hidrojel Destekli Trimetalik GH-Conicü Nanokatalizörleri

Bu tez çerçevesinde incelenen üç soy olmayan geçiş metalinin bimetalik kombinasyonlarını araştırdıktan sonra, AB hidrolizinde bu metallerin trimetalik birleşmesinden üretilebilecek sinerjiyi araştırmak ilginç olacak düşüncesi ile grafen hidrojele trimetalik CoNiCu nanokatalizörleri sentezlendi. Grafen hidrojel trimetalik CoNiCu, monometalik emsallerinden elde edilen optimal deney koşullarının ardından sentezlenmiş ve tavlamanın nanokatalizör yapısı ve AB hidrolizine yönelik katalitik performans üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörünü karakterizasyonu

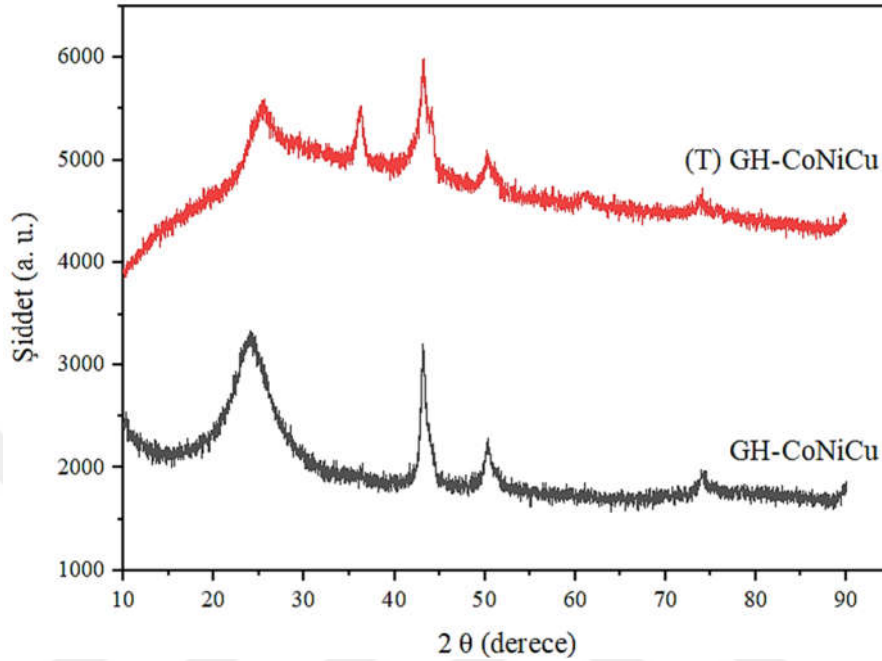
Tavlama işleminden önce sentezlenen trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörleri için elde edilen TEM görüntüleri (Şekil 66a), partikül aglomerasyonu nedeniyle partikül boyutu dağılımını değerlendirmek için yeterince net olmamıştır. Numunenin 400°C 'de Ar/H₂ altında 1 saat boyunca tavlansından sonra, rGO tabakalarına dağılmış durumda, ortalama 7 nm büyüklüğünde yuvarlak nanoparçacıkların varlığını gösteren çok daha az aglomerasyonla daha net TEM görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 66c,d,e). CoNiCu NP'lerin sentez sonrası yıkama işlemi sırasında veya fırında kurutma sırasında basitçe havaya maruz bırakılmasıyla meydana gelebilecek yüzey oksidasyonu, daha büyük ve zor tanımlanabilen nanoparçacıkları ortaya çıkaran TEM görüntüleri üretebilir. Parçacık boyutu artması ve ortaya çıkan şekil düzensizliği, bulanık ve kümelenmiş NP'ler oluşturur. Tavlama işlemi ile oksitlerin ortadan kaldırılması, daha net TEM görüntüleri sağlamıştır.



Şekil 66. Sentezlenen GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀'nin tavlama öncesi (a,b) ve tavlama sonrası (c,d e) partikül boyutu dağılımı (f) ile TEM görüntüleri.

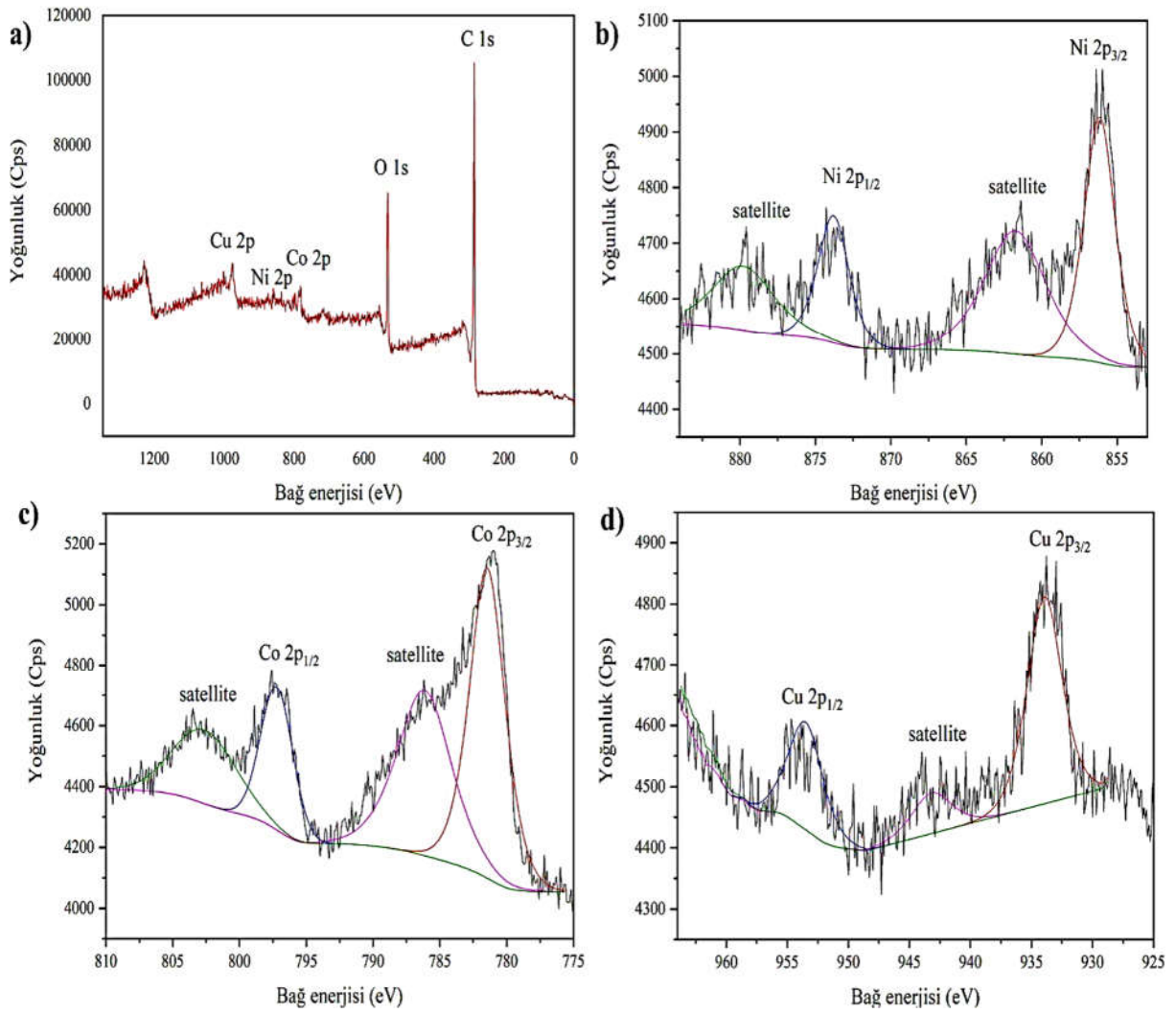
ICP-MS analizleri, trimetalik nanokatalizörler için genel metal yüklemesinin (%18,45), ortalama genel metal yüklemesinin yaklaşık %50 olduğu bimetalik olanlara kıyasla azaldığını gösterdi. Metallerin kütlece yüzde paylarının dağılımı yine de Cu yüksek içerikle bimetalik nanokatalizörlere benzerlik göstermektedir. Monometalik nanokatalizörler için genel metal yüklemesi kütlece en yüksek oldu (%65) ve en düşük yükleme GH-Cu nanokatalizörleri için elde edildi (%58,84). Bu sonuç, Ni veya Co veya her ikisi ile birleştirildiğinde Cu'nun daha iyi indirgenmediği ve GH ağına daha iyi saplandığı kanıtlar. Sentezlenen trimetalik nanokatalizörlerin ICP-MS ile analizi, bunun %9,53 Cu, %3,87 Ni ve %5,05 Co'dan (kütlece %) oluştuğunu ortaya çıkardı. Molar oranlar açısından, trimetalik katalizör GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ olarak etiketlendi. Bimetalik ve trimetalik nanokatalizörlerdeki metal yüklemesinin azalması, ilgili metallerin indirgenebilirlik kapasitelerindeki farkla açıklanabilir. GH-CoNi nanokatalizöründe Co ve Ni'nin çok yakın kimyasal özellikleri, ilgili iki metal katyonunun aynı anda indirgenmesi nedeniyle GH'ye benzer bir metal yüklemesi (neredeyse 50/50) oluşturdu. İndirgenebilirlik kapasitelerindeki fark, alaşım oluşumu ile GH'nin kendi kendine montajı arasında hafif bir zaman gecikmesi de oluşturabilir. Multimetalik nanokatalizörlerdeki metal yüklemesinin azalması, basitçe GO yüzeyindeki bağlanma bölgeleri için rekabet eden bir dizi metal katyonunun varlığından da kaynaklanabilir (Amirov et al., 2018) .

Sentezlenen trimetalik nanoparçacıkların kristal yapısı, X-ışını toz kırınım (XRD) analiziyle incelenmiştir. Tavlamadan önceki ve sonraki XRD desenleri, $2\theta=43,2^\circ$ ve $50,3^\circ$ 'de gözlemlenen iki ana tepe noktası göstermektedir. Bu sonuç, rapor edilen CoNiCu NP'leri (Alshehri & Malik, 2020) ile tam bir uyum içindedir ve gözlemlenen tepe noktaları sırasıyla (111) ve (200) kristal düzlemlerine atfedilebilir.



Şekil 67. Tavlamadan önce ve sonra GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ nanokatalizörünün XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ olarak etiketlenmiştir.)

Şekil 68'de sentezlenen GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ nanokatalizörlerin XPS sonuçlarını göstermektedir. Şekilde sunulan genel XPS spektrumu, beklenen elementlerin (C, O, Ni, Co ve Cu) varlığını doğrulamaktadır. Ni 2p XPS spektrumunda (**Şekil 68a**), BE=856,2 ve 873,7 eV'da gözlemlenen iki ana tepe noktası oksitlenmiş Ni 2p_{3/2} ve Ni 2p_{1/2} 'ye atfedilmektedir. Co XPS spektrumu (**Şekil 68b**), BE=781,5 ve 797,2 eV'da gözlemlenen ve oksitlenmiş Co'ya atfedilen Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} piklerini göstermektedir. **Şekil 68d'**de Cu 2p'nin piklerini göstermektedir. BE= 933,8 ve 953,6 eV'da gözlemlenen iki tepe noktası sırasıyla sıfır değerli Cu'nun Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} 'sine atfedilmektedir. Cu'nun kararlılığı, önce Cu NP'lerin oluşumunu, ardından oksidasyona karşı koruyucu bir tabaka oluşturan Ni ve Co NP'lerin oluşumunu gösterebilir (Meng et al., 2014). Dış tabaka ise numune hazırlama sırasında oksitlendiği belirlendi.

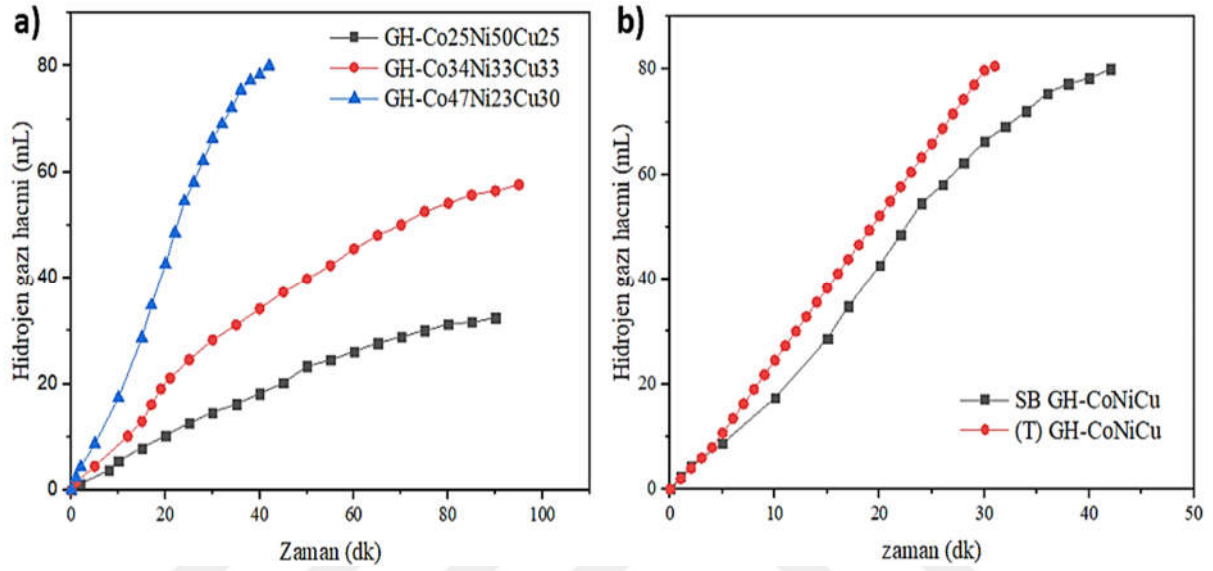


Şekil 68. Sentezlenmiş GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ nanokatalizörünün genel (a) Ni 2p'nin (b), Co 2p'nin (c) ve Cu 2p'nin (c) çekirdek-seviyesi tarama XPS spektrumları

Trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar

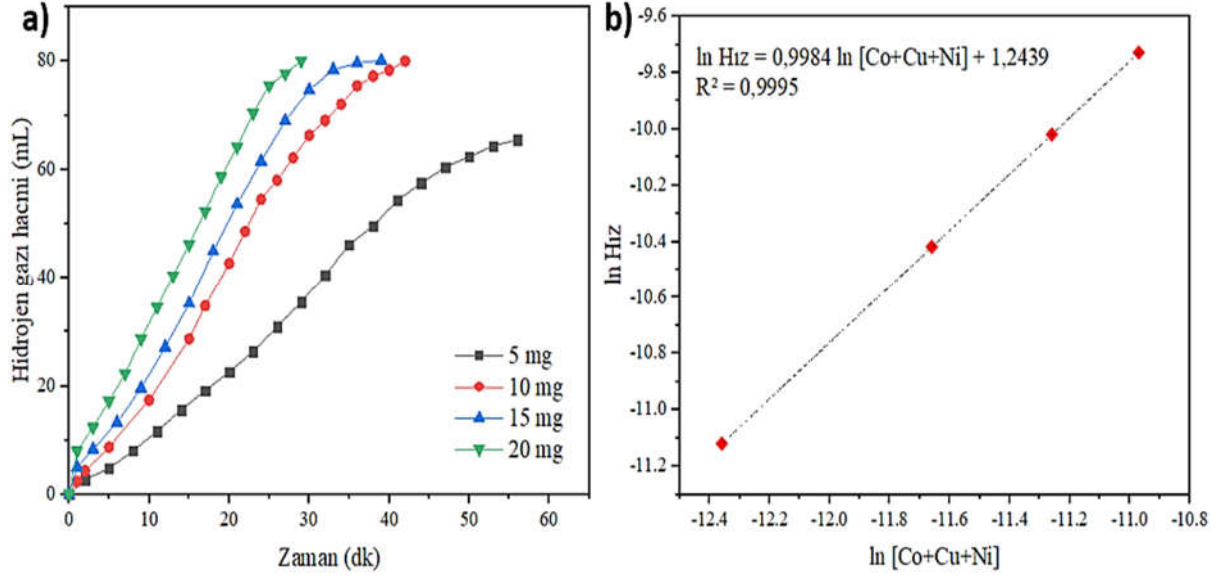
Trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde optimize metal bileşim kompozisyonu bulmak için önce farklı başlangıç metal oranlarıyla GH-CoNiCu nanokatalizörleri sentezlendi. İlk molar oranlara dayalı olarak GH-Co₂₅Ni₅₀Cu₂₅, GH-Co₃₄Ni₃₃Cu₃₃ ve GH-Co₄₇Ni₂₃Cu₃₀ olarak etiketlenen hidrotermal-poliyol işlemi ile üç trimetalik katalizör sentezlendi. ICP-MS analizlerine göre GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ etiketli trimetalik GH-Co₄₇Ni₂₃Cu₃₀, daha kısa reaksiyon süresi ve %100 hidrojen salınımı ile AB hidrolizine yönelik en iyi katalitik performansı sağladı (**Şekil 69**). Diğer iki trimetalik nanokatalizör kompozisyonu çok düşük katalitik performans gösterdi ve hatta AB'nin hidrolizini tamamlayamadılar (%25 ve %70 hidrojen salımı). Trimetalik nanokatalizörlerin katalitik performansı, GH-Co₂₅Ni₅₀Cu₂₅, GH-Co₃₄Ni₃₃Cu₃₃ ve GH-Co₄₇Ni₂₃Cu₃₀ için sırasıyla %50, %67 ve %77 olan Co ve Cu'nun başlangıçtaki metal yüklemesinin artmasıyla yükseldiği gözlemlendi. CoCu NP'leri, çalışılan bimetalik nanokatalizörler arasında en iyi sinerjiyi

gösterdiğinden, bu sonuç tahmin edilebilirdir. Tavlanmış GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ ile, SB ön işleme tabi tutulmuş numuneye kıyasla daha hızlı bir AB hidrolizi elde edilmiş, ancak tavlama işleminden sonra metal içeriğinin artması nedeniyle daha düşük bir HÜH değerine ulaşıldı. Tavlanmış ve SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ için hesaplanan HÜH hemen hemen aynı çıkmış ve sırasıyla 1200,01 ve 1210,33 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ 'e ulaşmıştır. Bu nedenle katalitik AB hidrolizinin kinetiğini incelemek için, SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ nanokatalizörü seçildi.



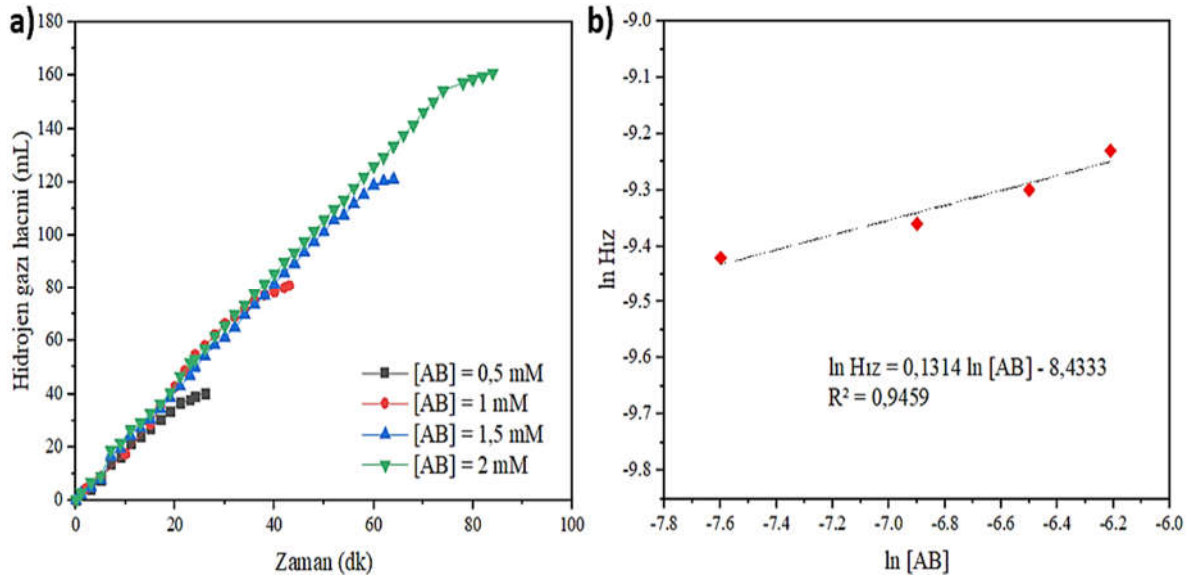
Şekil 69. (a) trimetalik GH-CoNiCu nanokatalizöründeki farklı başlangıç molar bileşimlerinin (b) tavlanmış ve SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi.

Üç metalin toplamına göre AB hidrolizinin sırasını belirlemek için farklı katalizör miktarlarıyla bir dizi deney yapıldı. **Şekil 70a**, farklı miktarlarda GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ ile katalizlenen AB hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin grafiklerini göstermektedir. Hesaplanan hidrojen üretim hızı, her ikisi de log ölçeğinde katalizör konsantrasyonuna karşı çizilmiştir. **Şekil 70b**'de gösterilen düz çizginin eğimi, GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



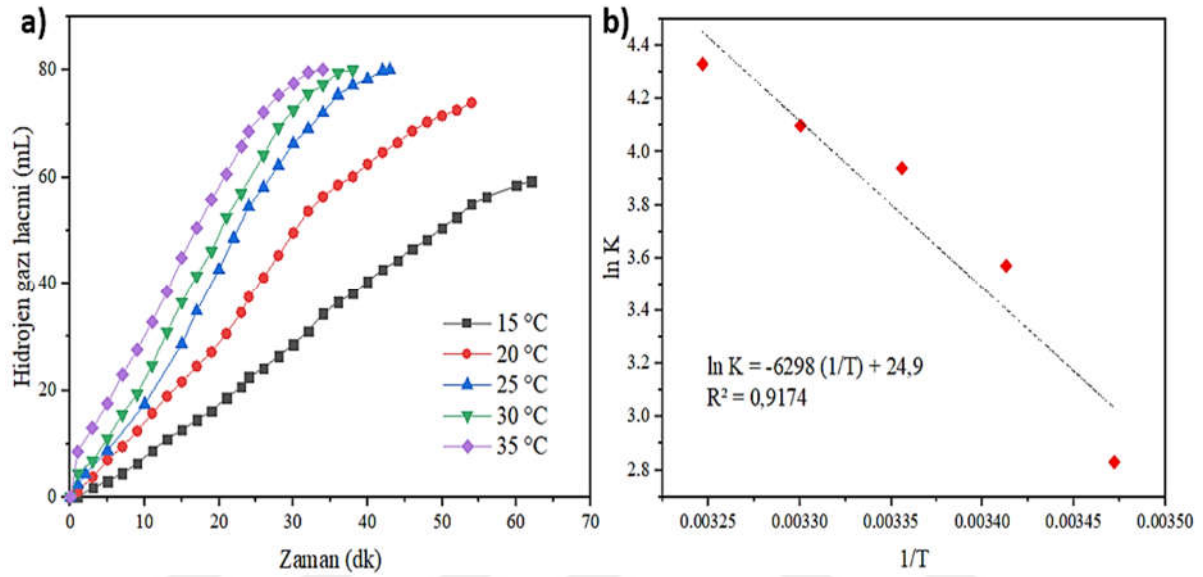
Şekil 70. a) Farklı miktarlarda GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Co konsantrasyonu grafikleri

AB'ye göre AB hidrolizinin derecesinin belirlenmesi, farklı AB konsantrasyonlarında aynı miktarda katalizörün katalitik performansının değerlendirilmesiyle gerçekleştirildi (Şekil 71a). logaritmik ölçekte AB'nin konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı grafiği Şekil 71b'de sunuldu. Hesaplanan eğim 0.131 olarak bulundu. Sonuç olarak, GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretimi, AB konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon olarak ilerlemektedir.



Şekil 71. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına karşı AB konsantrasyonu (b)

Sentezlenen GH- $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{50}$ nanokatalizörünün farklı sıcaklıklarda AB hidrolizine yönelik katalitik performansı (Şekil 72a), 30 °C ve 35 °C'de sırasıyla 1310,86 ve 1716,99 mL H_2 $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{dk}^{-1}$ HÜH değerleri ile küçük bir artış gösterdi. 25 °C'den düşük sıcaklıklarda AB hidrolizi, ancak %92 ve %74 hidrojen salımı ile tamamlanabilmiştir. Şekil 72b'de GH- $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{50}$ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için $\ln k$ 'ya karşı mutlak sıcaklık ($1/T$) eğrisi çizildi. Elde edilen Arrhenius eğrisinin eğimine göre aktivasyon enerjisinin 52.51 kJ mol^{-1} olarak hesaplandı.



Şekil 72. a) AB'nin GH- $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{50}$ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k = f(1/T)$)

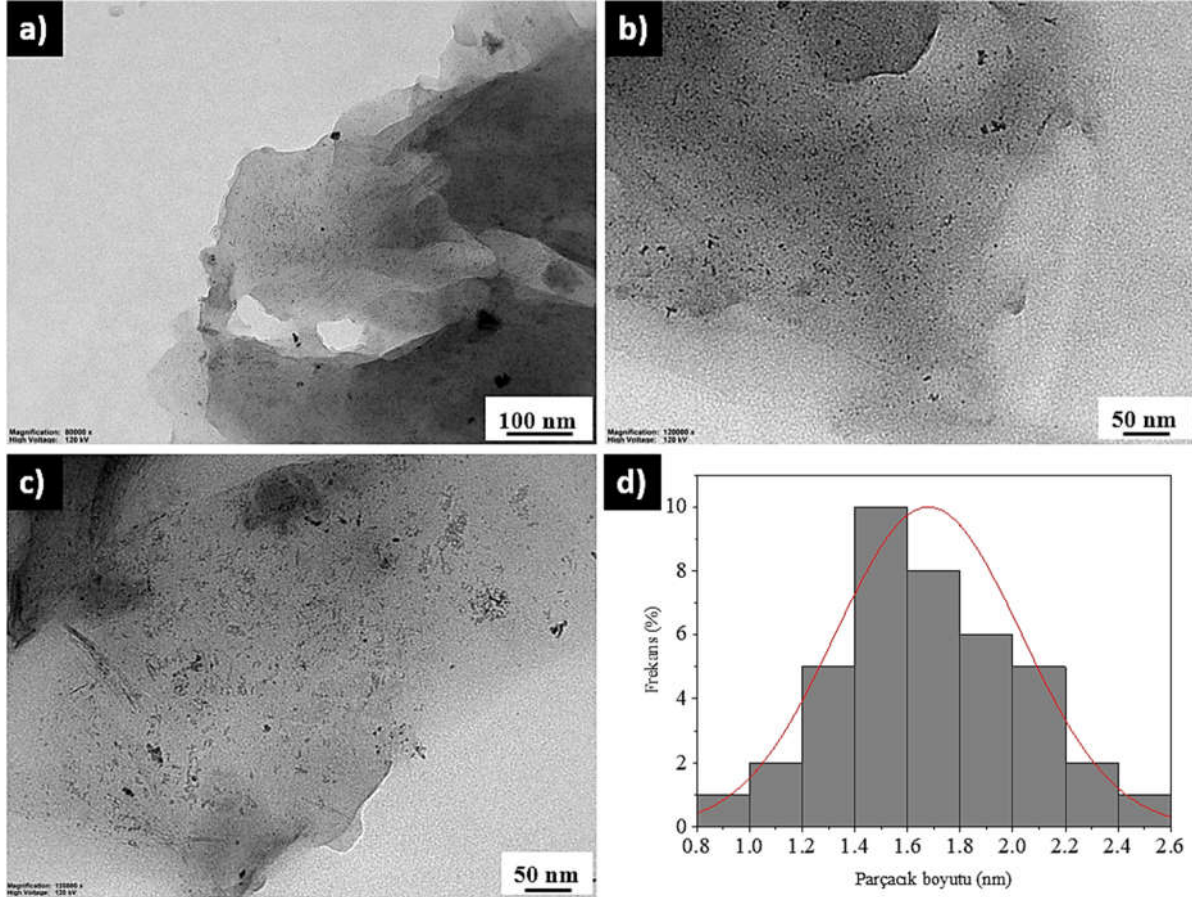
Grafen Hidrojel Destekli GH-Ru Nanokatalizörleri

AB hidrolizinde üç soy olmayan metal Co, Ni ve Cu'nun katalitik performansını araştırdıktan sonra, optimize edilmiş hidrotermal-poliyol sentez yöntemini kullanarak grafen hidrojel destekli Ru'nun verimliliğini değerlendirmeye karar verildi. Ana hedefimiz, Ru ve incelenen soy olmayan metaller arasında üretilebilecek nihai sinerjileri araştırarak daha verimli Ru bazlı bimetalik nanokatalizörler elde etmektir. Rutenyum seçimi, artırılmış katalitik aktiviteye sahip uygun maliyetli nanokatalizörler geliştirilmesine izin verebilecek diğer soy metallerle kıyasla düşük fiyatına dayanmaktadır.

Monometalik GH-Ru nanokatalizörünü karakterizasyonu

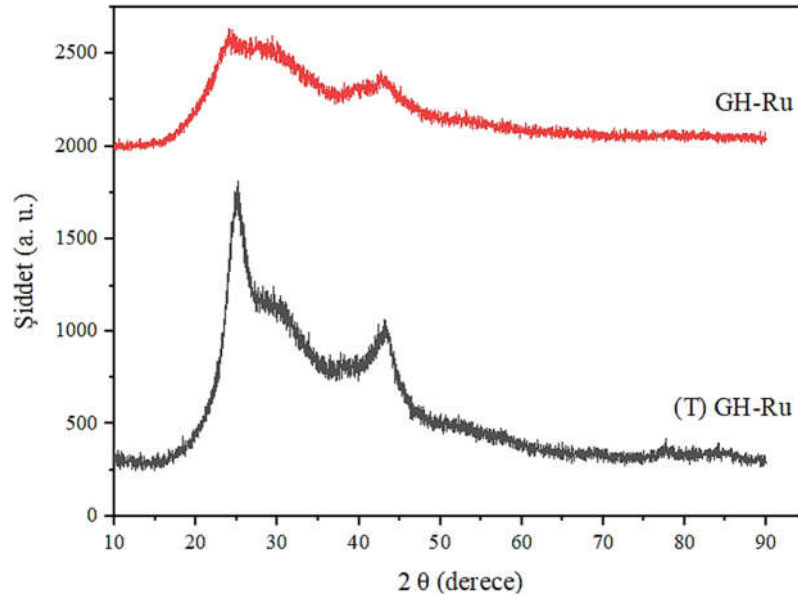
Şekil 73'de sunulan sentezlenmiş GH-Ru'nun TEM görüntüleri, birkaç alanda agregasyon oluşumu ile rGO tabakaları üzerinde dağılmış ortalama 1,6 nm büyüklüğünde küçük NP'lerin oluşumunu göstermektedir. Ar/ H_2 altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işleminden sonra tavllanmış GH-Ru'nun TEM görüntüleri neredeyse benzer parçacık boyutu ve dağılım modeli gösterdi (Şekil 73c). Ru'nun oksidasyona direnci, tüm soy metaller gibi (Habibullah et al., 2021)

, tavlama öncesi ve sonrası benzer TEM görüntüleri ile iyi bir şekilde gösterildi. Bu sonuç, aynı zamanda, tavlama işleminden sonra soy olmayan nanokatalizörlerin TEM görüntülerinde gözlenen farklılığın arkasındaki nedenin yüzey oksidasyonu olduğunun bir başka kanıtıdır. Başka bir deyişle, bu çalışmada kullanılan ön işlemler (SB veya tavlama) sadece GH ağı içinde halihazırda oluşturulmuş olan NP'ler üzerindeki oksidasyon etkisini ortadan kaldırmak için kullanıldı.



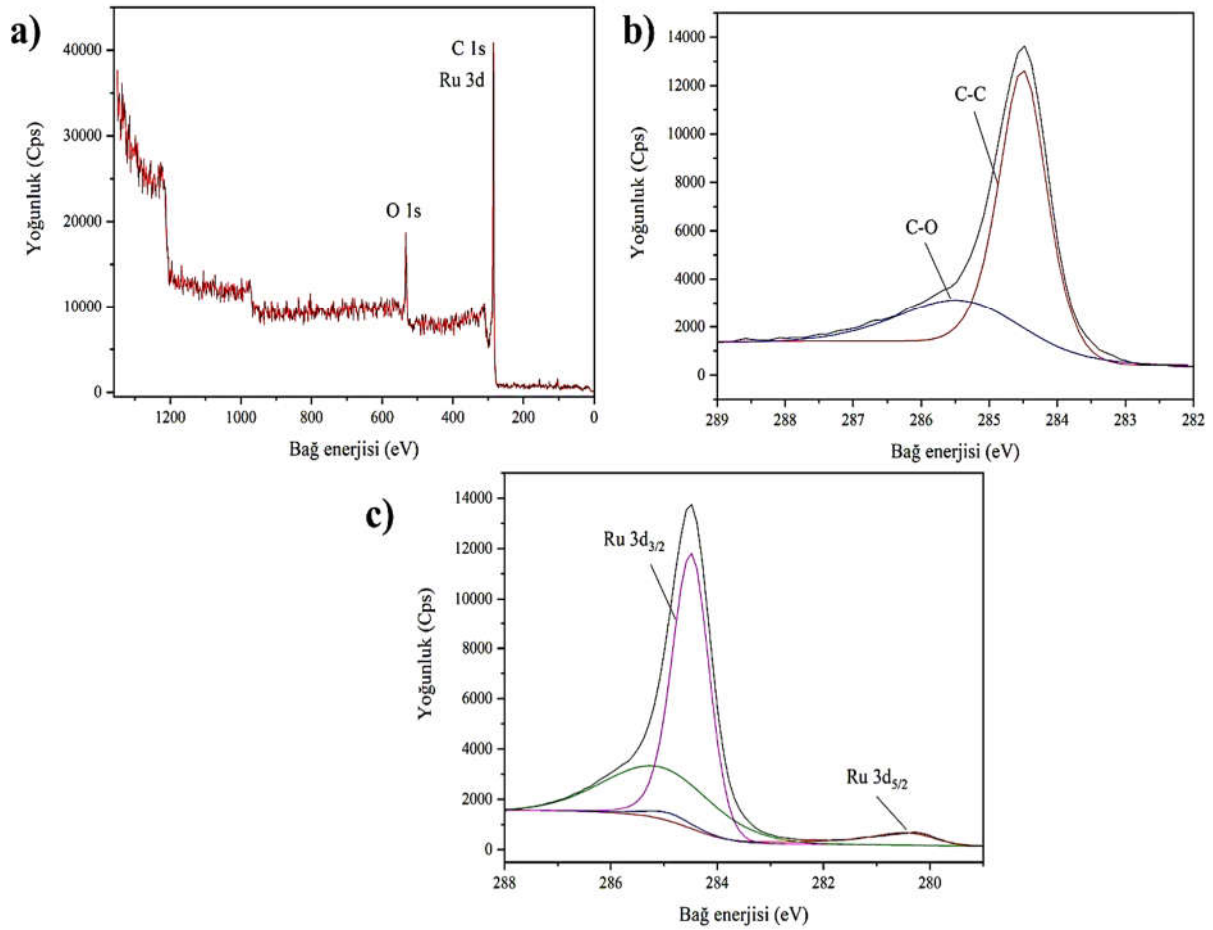
Şekil 73. Sentezlenen GH-Ru'nun (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c) TEM görüntüleri

ICP-MS analizlerinden elde edilen sentezlenmiş GH-Ru'daki Ru yüklemesi (kütlece), soy olmayan monometalik katalizörler için elde edilen metal yüklemesine kıyasla en düşük (%18,12) olmuştur. Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işleminden sonra ölçülen Ru yüklemesi %21,53 olmuştur. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru'nun XRD modeli **Şekil 74**'de sunulmaktadır. Sentezlenen monometalik nanokatalizör GH-Ru'nun XRD desenleri, kristalli sıkı paket hegzagonal rutenyum fazının standart desenleriyle iyi eşleşen (101) düzleme karşılık gelen $2\theta = 43,3^\circ$ 'de aynı piki sergilemiştir (JCPDS Kart kodu 06-663). Piki genişliği, karşılık gelen TEM görüntülerinde gözlemlenen küçük parçacık boyutuyla uyumludur. Tavlama işleminden sonra, numune kristalliğinin iyileştirilmesi nedeniyle Ru pik noktası daha görünür hale gelir.



Şekil 74. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru'nun XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-Ru olarak etiketlenmiştir)

Tavlama işleminden sonra sentezlenen GH-Ru'nun genel XPS spektrumu, örneğin sadece C, O ve Ru'dan oluştuğunu doğrulamaktadır (**Şekil 75a**). **Şekil 75b**'de sunulan C1s XPS spektrumu, GO'nun indirgenmesini doğrulayan C-C ve C-O bağları (sırasıyla BE= 284,4 eV ve 285,4 eV) ile ilgili pikleri göstermektedir. Ru 3d çekirdek seviyesinin XPS'sinde (**Şekil 75c**) metalik Ru 3d_{3/2}'ye atanan BE= 284.4 eV'de bir ana pik gözlemlendi. BE=280,38 eV'de gözlemlenen çok küçük pik, oksitlenmiş (RuO₂) Ru 3d_{5/2}'ye ait olduğu belirlendi.



Şekil 75. Tavlanmış GH-Ru nanokatalizörünün genel (a) C 1s (b) Ru 3d ve (c) XPS spektrumları

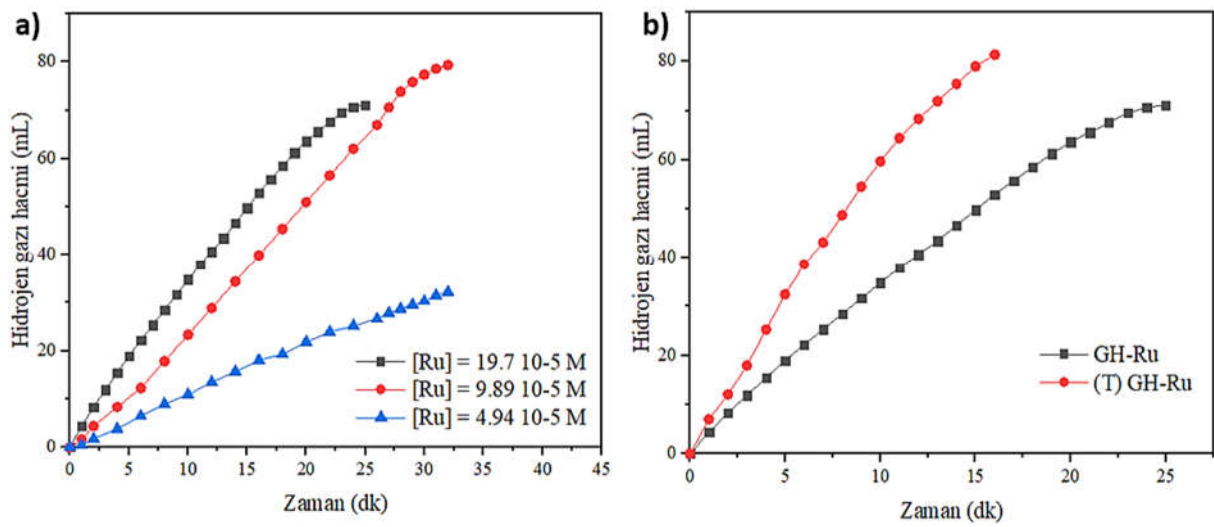
Monometalik GH-Ru nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar

Grafen hidrojel destekli Ru nanokatalizörü, optimize edilmiş hidrotermal-poliyol yöntemine göre sentezlendi. Ön deneyler olarak, GH-Ru sentezi, daha önce grubumuz tarafından elde edilen GH-Pd ile karşılaştırmak için pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirildi (Eghbali et al., 2018). GH-Pd aktif iken, aynı deney protokolüne göre sentezlenen GH-Ru, tavlama işlemlerinden sonra bile hiçbir aktivite göstermedi. Soy bir metal olarak sınıflandırılmasına rağmen, Ru, kararlı bir kolloidal NP süspansiyonu elde etmek için çalışılan üç soy olmayan metal gibi bir alkalın ortama ihtiyaç duyulmuştur. Bu kararlılık ya PVP ya da asetat gibi bir kapatma maddesi vasıtasıyla ya da sentez sırasında EG ya da indirgeyici ajan gibi genel poliyoller kullanılarak NaOH ilavesiyle elde edildi (Fievet et al., 2018).

İlk olarak başlangıç Ru alımı, tam bir hidrojen salınımı elde etmek adına gerekli minimum Ru miktarını belirlemek için incelendi. Dikkate alınan ilk miktarlar, $4,94 \cdot 10^{-5}$, $9,83 \cdot 10^{-5}$ ve $19,7 \cdot 10^{-5}$ mol başlangıç molar konsantrasyonlarına karşılık gelen 5, 10 ve 20 mg Ru kullanıldı. Üç katalizörün katalitik performansları **Şekil 76a**'da sunulmuştur. Başlangıç Ru alımında 10 ve 20 mg kullanılarak hidrojenin neredeyse %100'ü (%88,57 ve %99,16)

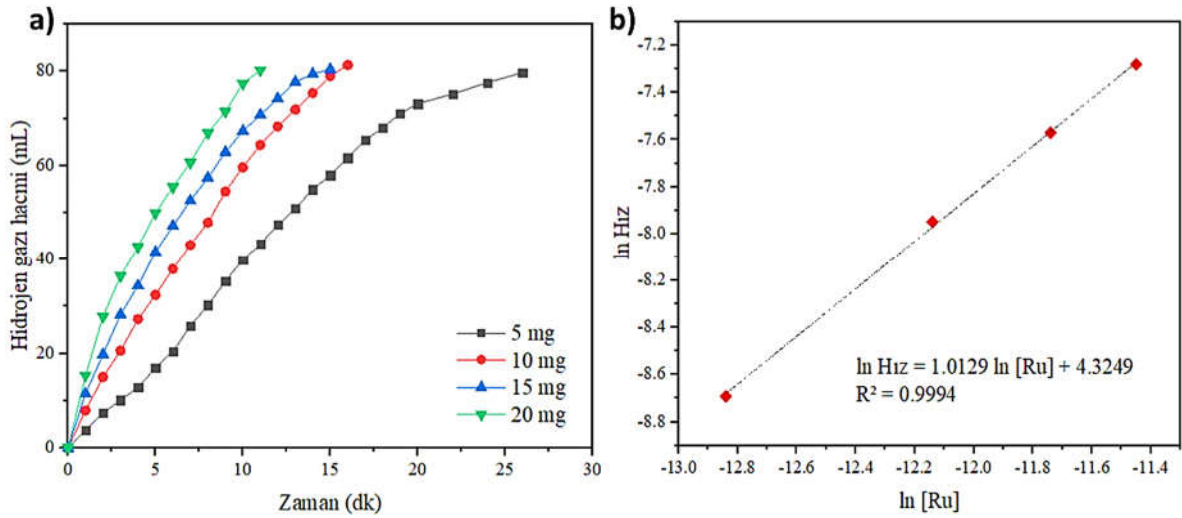
salınırken, 5 mg kullanılarak yalnızca %40 hidrojen salınımı elde edildi. GH-Ru (20 mg) ile elde edilen HÜH, 2124,72 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplandı.

Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işlemi, daha yüksek başlangıç Ru miktarı kullanmadan katalitik aktivitesinin nihai gelişimini değerlendirmek için en yüksek metal başlangıç alımına sahip numune üzerinde gerçekleştirildi. Tavlanmış numune, daha kısa bir reaksiyon süresinde (1,5 kez) tam bir hidrojen salınımı göstermektedir. Hesaplanan HÜH 2999,03 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ değerine ulaştı. GH-Ru kullanılarak AB hidroliz reaksiyonunun kinetik çalışması, daha yüksek HÜH ve daha kısa reaksiyon süresi nedeniyle tavlanmış numune üzerinde gerçekleştirildi.



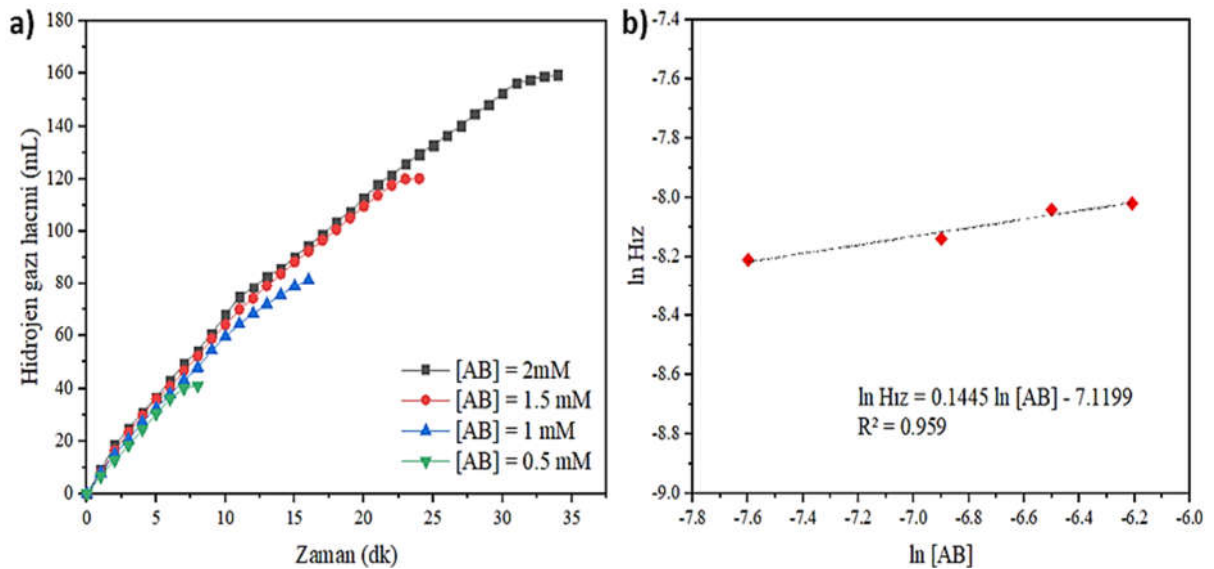
Şekil 76. a) sentezlenmiş GH-Ru'da farklı başlangıç Ru içeriği b) tavlanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi.

GH-Ru nanokatalizör miktarına göre AB hidroliz reaksiyonunun belirlenmesi, 2,65, 5,3, 7,95 ve 10,6 10⁻³ mM Ru konsantrasyonlarına karşılık gelen 5, 10, 15 ve 20 mg kullanılarak gerçekleştirildi. Zamana karşı hidrojen hacmi açısından karşılık gelen katalitik performanslar Şekil 77a'da sunulmaktadır. Her ikisi de log ölçeğinde katalizör konsantrasyonuna karşı çizilen hesaplanmış hidrojen üretim oranları, Şekil 77b'de gösterilen düz bir çizgi ile sonuçlandı. Elde edilen eğim değeri 1 (1,019) olmuştur; bu, GH-Ru tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 77. a) Farklı miktarlarda GH-Ru varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu

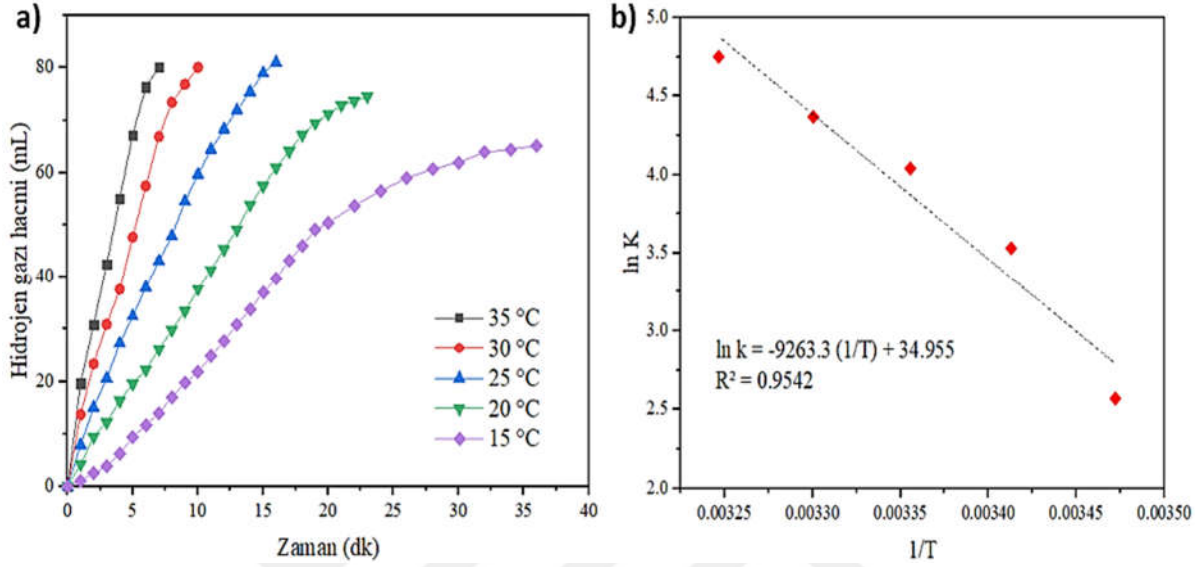
Farklı AB konsantrasyonlarının varlığında aynı miktarda GH-Ru nanokatalizörü (10 mg) kullanılarak bir dizi deney yapıldı. **Şekil 78a**, her AB konsantrasyonu için zamana karşı üretilen hidrojen hacmini göstermektedir. AB konsantrasyonuna göre hidroliz reaksiyonunun sırasını belirlemek için, bir log-log ölçeğinde AB konsantrasyonuna karşı hidrojen oluşum hızının çizilmesinden hesaplanan eğim (**Şekil 78b**) 0,144 olup, bu, GH-Ru tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin AB konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu göstermektedir



Şekil 78. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) Her ikisi de logaritmik ölçekte AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (b)

Değişmeyen AB konsantrasyonu ve katalizör miktarı (sırasıyla 1 mM ve 10 mg) kullanılarak sentezlenen GH-Ru'nun katalitik performansı üzerindeki sıcaklığın etkisi **Şekil 79a**'da sunulmaktadır. Sentezlenen GH-Ru, nispeten düşük sıcaklıklarda bile, 20°C ve 15°C 'de

sırasıyla %92 ve %80 olmak üzere yüksek bir hidrojen salınımı gösterdi. Elde edilen HÜH, 15 °C'de 375,23 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ 'den 35°C'de 7459,58 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ 'e önemli ölçüde arttığı belirlendi. Sentezlenen GH-Ru tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini belirlemek için, $\ln k_{\text{gözlenn}} = f(1/T)$ grafiği çizilmiştir. **Şekil 79b**'de gösterilen doğrunun eğimine göre aktivasyon enerjisi $E_a = 76,97 \text{ kJmol}^{-1}$ olarak belirlendi.

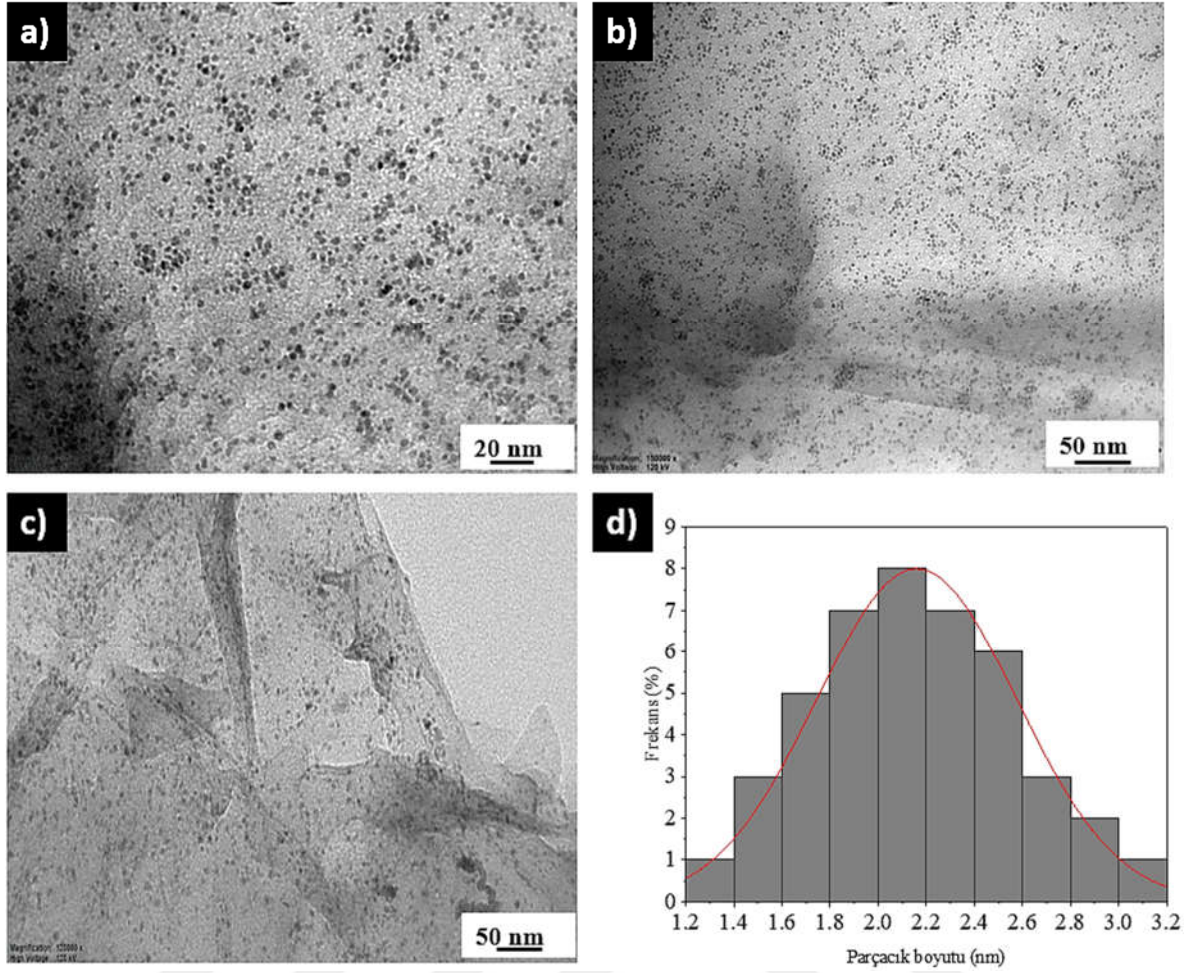


Şekil 79. a) GH-Ru kullanılarak farklı sıcaklıklarda AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenn}}$ - mutlak sıcaklık ($1/T$)).

Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik GH-Ruco Nanokatalizörleri

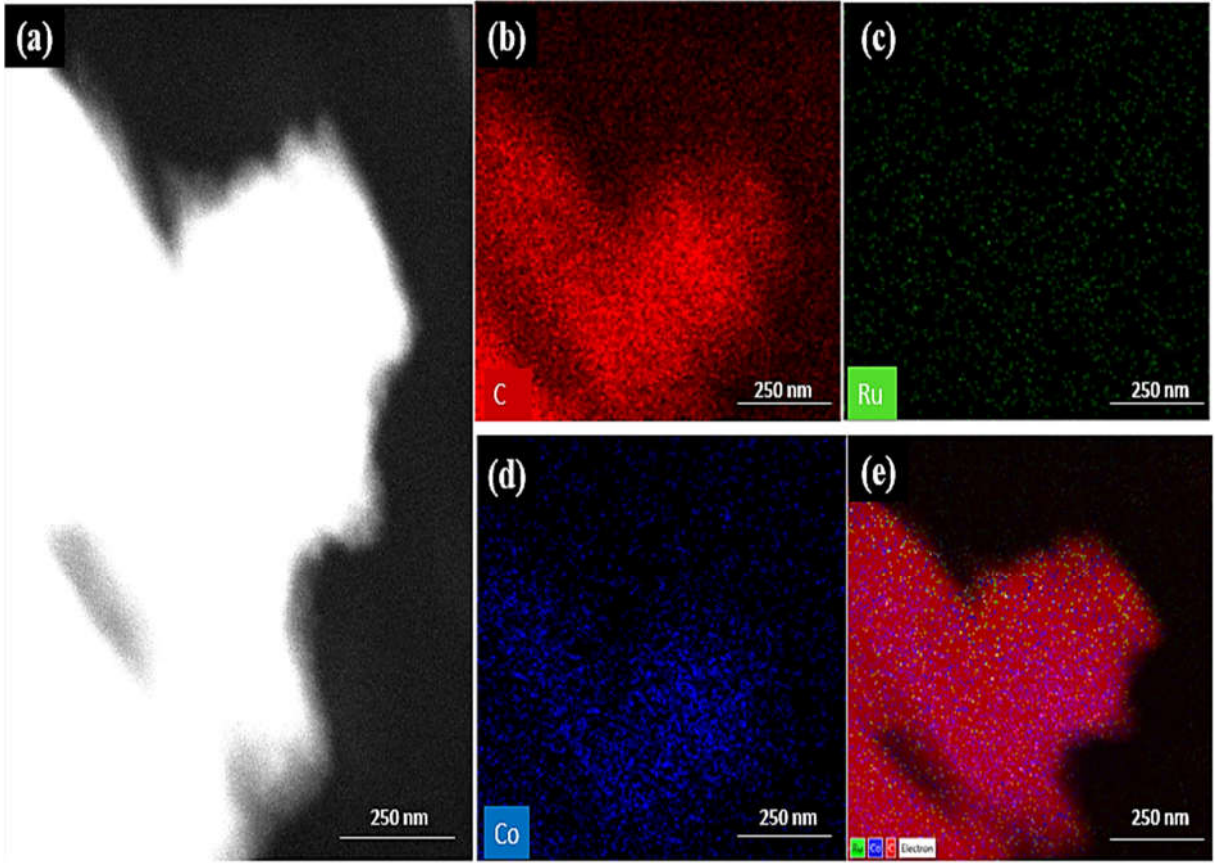
Bimetalik GH- RuCo nanokatalizörünü karakterizasyonu

Sentezlenen GH-RuCo (**Şekil 80**) için elde edilen TEM görüntüleri, GH tabakaları üzerinde iyi dağılmış küçük parçacık boyutuna (2,1 nm ortalama) sahip nanoparçacıklar sergilemektedir. Önceki bölümde sunulan GH-Ru nanokatalizörlerinin TEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, RuCo NP'ler daha iyi bir dağılım ve daha homojen boyut dağılımı göstermektedir (**Şekil 80d**). Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işleminden sonra, tavllanmış GH-RuCo'nun TEM görüntülerinde, parçacık boyutu ve dağılım modelinde bir değişiklik gözlenmedi. ICP-MS analizleri, diğer sentezlenmiş bimetalik katalizörlere kıyasla düşük bir metal yüklemesi ortaya çıkardı. Genel metal yüklemesi (% kütle) Co için %7,47 ve Ru için 3,62 olmak üzere 11,36 olarak bulundu. Bu nedenle sentezlenen bimetalik nanokatalizör GH-Ru₂₀Co₈₀ olarak etiketlendi.



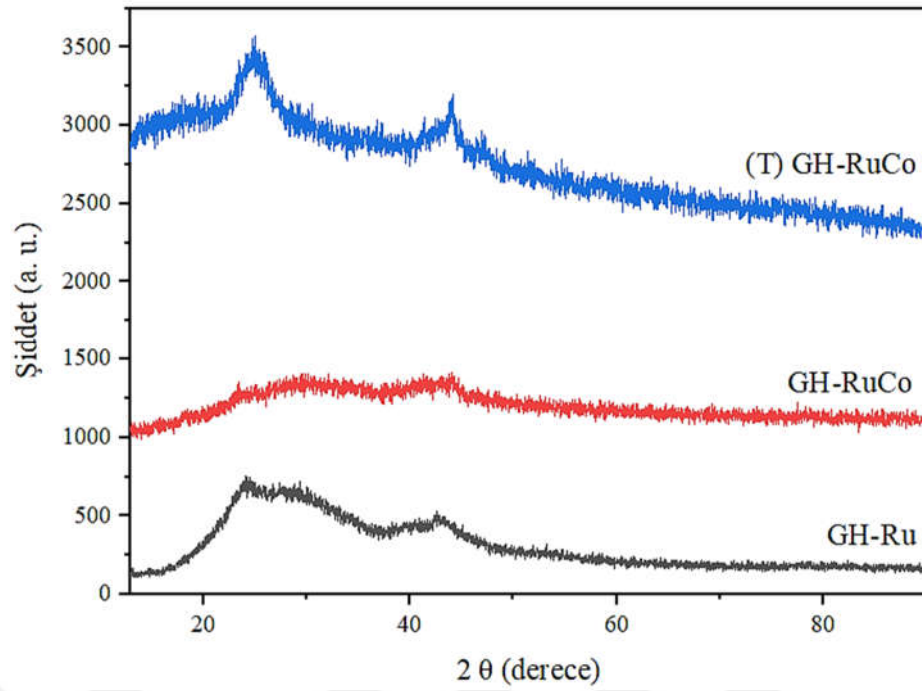
Şekil 80. Sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörünün TEM görüntüleri (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c).

Şekil 81'de sunulan sentezlenmiş GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörünün TEM haritalama görüntüleri, ICP-MS analizi ile elde edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir. Şekil 81c ve d'de Co'ya kıyasla düşük Ru yüklemesi ve her iki metal NP'nin rGO nanotabakaları üzerindeki iyi dağılımı açıkça göstermektedir. Örtüşen haritalama görüntüsü (Şekil 81e) RuCo alaşım oluşumunu doğrulamaktadır.



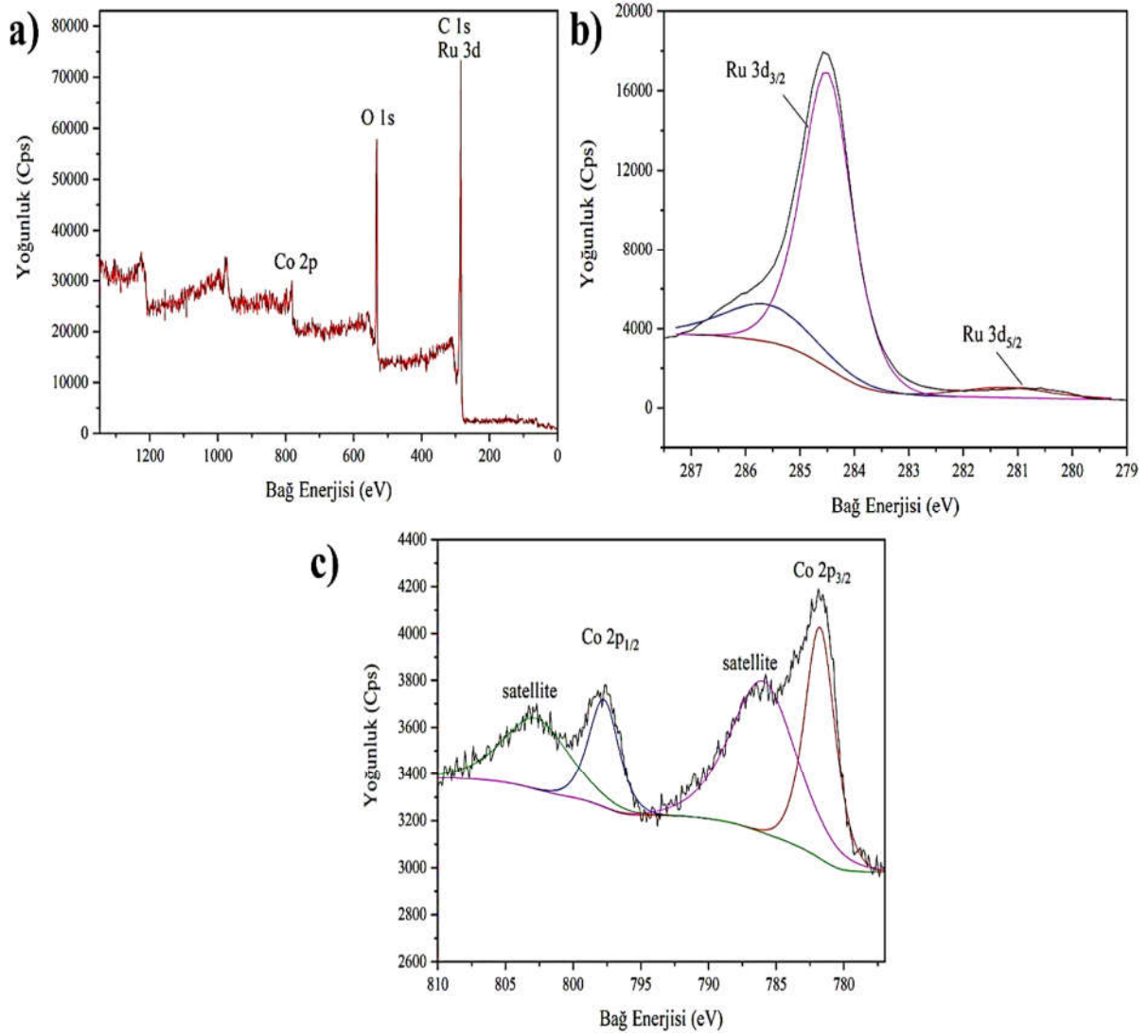
Şekil 81. Sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e)

Sunulan deneysel prosedürle sentezlenen RuCo nanoparçacıklarının kristal yapısı hakkında bilgi edinmek ve alaşım oluşumunu ortaya çıkarmak için grafen hidrojel destekli bimetalik RuCo'nun toz XRD analizleri gerçekleştirildi. Sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀'in X-ışını kırınım (XRD) modeli (**Şekil 82**) numunenin neredeyse amorf gibi çok belirgin bir kırınım pikine sahip değildi. Bu, temel olarak TEM görüntülerinde gözlemlendiği gibi çok küçük parçacık boyutuna sahip metal nanoparçacıkların yanı sıra düşük metal yüklerinden kaynaklanıyor olabilir. Tavlamadan sonra kristallikteki iyileşmeye bağlı olarak berrak pikler gözlemlendi. GH-Ru₂₀Co₈₀'in XRD modelinde $2\theta = 43.7^\circ$ 'deki kırınım pik noktası, sıkı paket hegzagonal Ru (0) kristalleri referans kartı (04-003-0364) için olanla tutarlıdır. Bu kırınım pik noktası, Ru(0) nanoparçacıklarının (101) miller indislerine karşılık gelmektedir. GH-Ru-XRD modelinde ($2\theta = 43.28^\circ$) gözlemlenen pik ile karşılaştırıldığında, Ru piki daha yüksek açılara kaydığı saptandı. Bu sonuç, RuCo alaşımının oluşumunu doğrulamaktadır.



Şekil 82. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru ve GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörün XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-RuCo olarak etiketlenmiştir).

Şekil 83a'da sunulan sentezlenmiş GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörün genel XPS spektrumu, C, O, Ru ve Co'nun varlığını doğrulamaktadır. Ru 3d'nin XPS spektrumunda (**Şekil 83b**), BE=280,9 ve 284,5 eV'de gözlemlenen tepe noktaları sırasıyla sıfır değerli Ru 3d_{5/2} ve Ru 3d_{3/2}'ye atfedilmiştir. **Şekil 83c'**de sağlanan Co 2p çekirdek düzeyinde yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu yüzey oksitlenmiş Co türlerinin Co 2p_{3/2} ve Co 2p_{1/2} piklerine atfedilebilen, BE = 781,7 ve 797,7 eV'de gözlemlenen iki ana pik ve iki uydu pik (BE= 786,1 ve 802,8 eV'de) göstermiştir. Oksit oluşumu büyük olasılıkla numune hazırlama sırasında meydana gelmiştir.



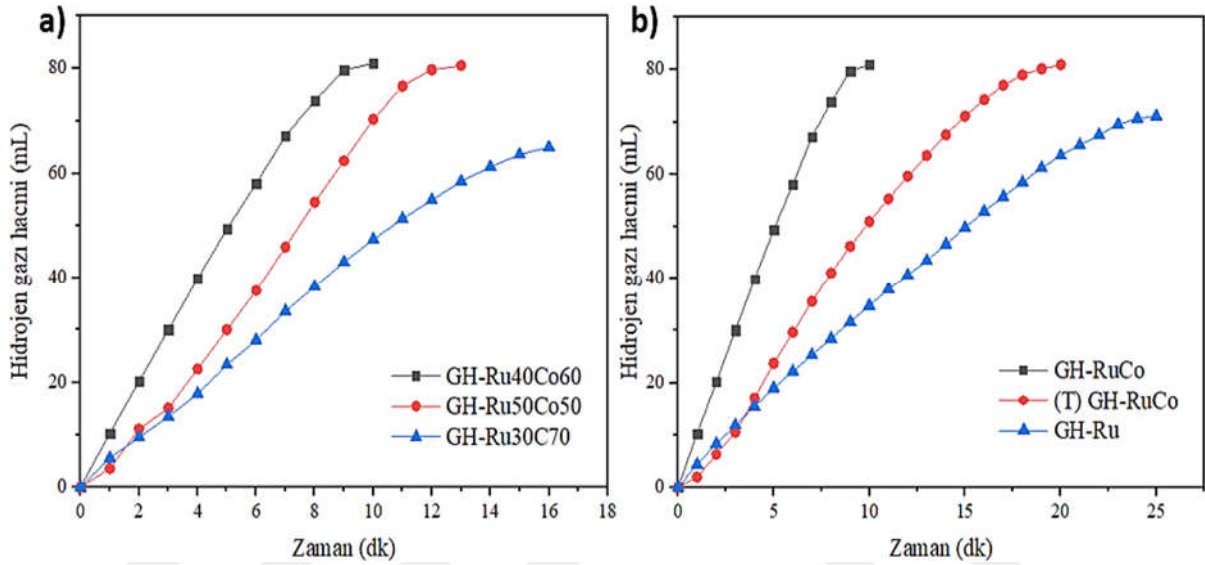
Şekil 83. Sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Co 2p (c)

Bimetalik GH-RuCo nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar

Bimetalik GH-RuCo, monometalik GH-Ru için yapılan kinetik çalışmada düşünülen Ru miktarının yarısı kullanılarak sentezlenmiştir. Amaç, çalışılan tüm katalizörler için sabit bir genel başlangıç metal alımını (20 mg) sağlamaktır. Ru ve Co mol oranlarının etkisini araştırmak için farklı metal içeriğine sahip üç bimetalik (GH-Ru₄₀Co₆₀, GH-Ru₅₀Co₅₀ ve GH-Ru₃₀Co₇₀) katalizör sentezlendi. Eşit başlangıç metal alımından başlayarak (kütlesel) ve GH-Ru₄₀Co₆₀'a karşılık sentezlenen katalizör, daha yüksek bir hidrojen üretimi sergilemiştir (**Şekil 84**). Başlangıç Ru alımının arttırılması, daha düşük katalitik performansa (molar Ru/Co = 0,66) ve H₂'nin sadece %75'inin (molar Ru/Co = 1) salınmasıyla tamamlanmamış AB ayrışmasına sahip katalizörler üretildi.

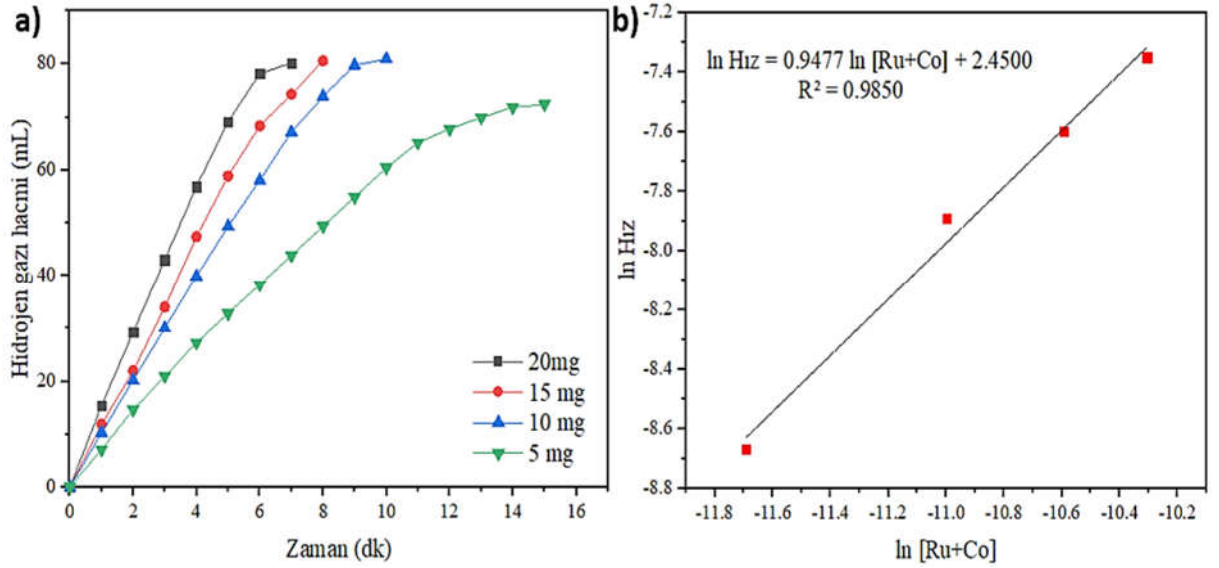
Şekil 84b'den de anlaşılacağı üzere, ICP-MS analizine göre GH-Ru₂₀Co₈₀ olarak etiketlenen GH-Ru₄₀Co₆₀, AB hidrolizinde Ru tutarının iki katını içeren GH-Ru'ya göre 2,5 kat

daha kısa reaksiyon süresi ile çok daha yüksek katalitik performans sergiledi. Tavlanmış GH-Ru₂₀Co₈₀, SB ön işleme tabi tutulmadan AB hidrolizi için katalizör olarak uygulanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş tavlanmamış numuneye kıyasla daha düşük katalitik performans gösterdi. Monometalik GH-Ru ile karşılaştırıldığında, tavlanmış GH-Ru₂₀Co₈₀, daha kısa reaksiyon süresinde çok daha yüksek hidrojen salınımı sergiledi. SB ile ön işleme tabi tutulmuş tavlanmamış GH-Ru₂₀Co₈₀ kullanılarak elde edilen HÜH, 8911,50 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'e ulaşırken, tavlanmış GH-Ru₂₀Co₈₀ ve GH-Ru, 2641,46 ve 2124,72 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ HÜH değerlerine ulaştı.



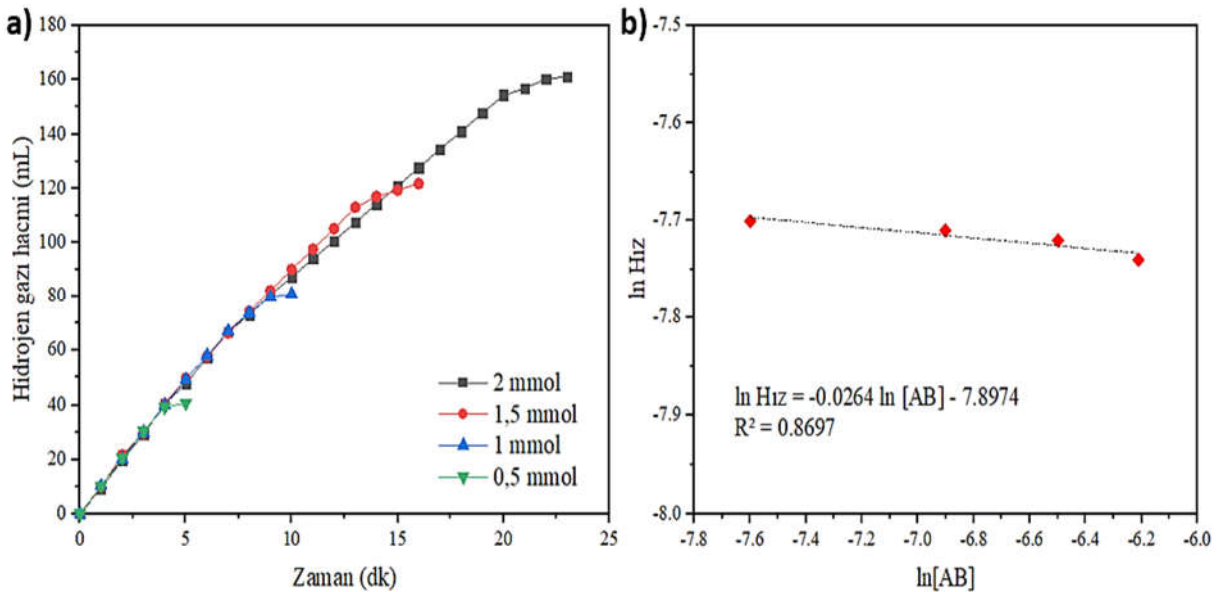
Şekil 84. (a) bimetalik GH-RuCo nanokatalizöründe farklı başlangıç molar bileşimlerinin varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (b) tavlanmış ve SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru₂₀Co₈₀

Tavlanmamış, SB ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru₂₀Co₈₀, AB hidrolizinin kinetik çalışması için düşünülmüştür. Katalizör konsantrasyonlarının AB hidrolizi üzerindeki etkisi, 0,835 ila $3,342 \cdot 10^{-5}$ M arasında bir metal (Ru+Co) molar aralığına karşılık gelen 5 mg ila 20 mg arasındaki katalizör miktarlarıyla araştırıldı. AB konsantrasyonu 1,0 mmol AB'de sabit tutuldu. **Şekil 85a**, farklı miktarlarda GH-Ru_{0.2}Co_{0.8} tarafından katalizlenen AB hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin grafiklerini göstermektedir. Aktif türlerin artması nedeniyle katalizör konsantrasyonlarının artmasıyla tam hidroliz için reaksiyon süresi azaldığı gözlemlendi. Hesaplanan hidrojen üretim hızının, hem log ölçeğinde hem de katalizör konsantrasyonuna karşı grafiği oluşturuldu. **Şekil 85b**'de gösterilen düz çizginin eğimi, GH-Ru₂₀Co₈₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



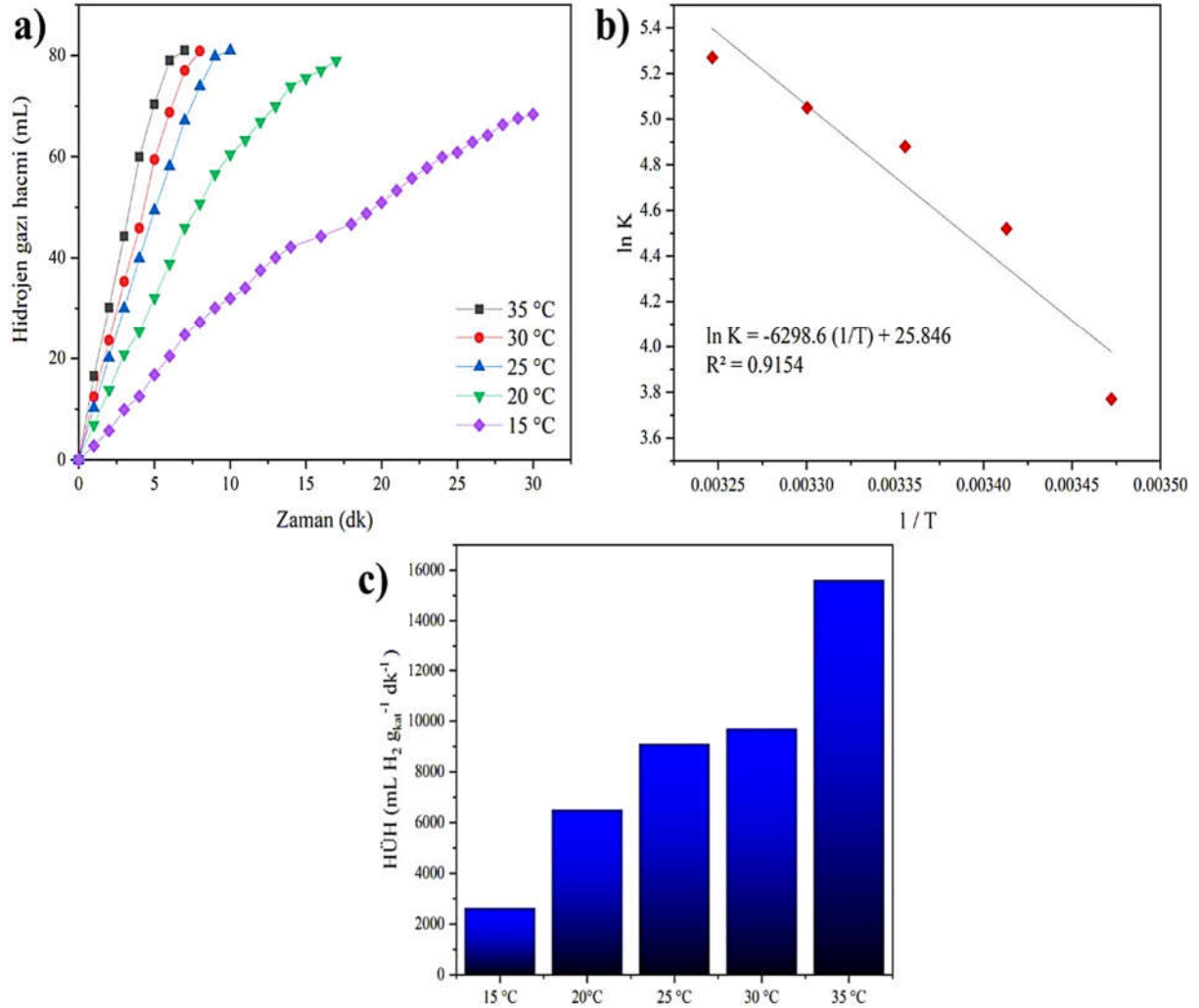
Şekil 85. a) Farklı miktarlarda GH-Ru₂₀Co₈₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu

AB konsantrasyonlarının GH-RuCo tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretimi üzerindeki etkisi de araştırıldı. Katalizör miktarını sabit tutarken farklı AB konsantrasyonları ile bir dizi deney yapıldı. **Şekil 86a**, farklı AB konsantrasyonlarında AB hidrolizi sırasında hidrojen hacminin zamana karşı grafiğini göstermektedir. AB konsantrasyonunun artması, reaksiyonun başlangıç hızı üzerinde önemli bir etki oluşturmadığı belirlendi. Bu sonuç, bir log-log ölçeğinde AB konsantrasyonuna karşı hidrojen oluşum hızının çizilmesinden hesaplanan eğimle açıkça gösterildi (**Şekil 86b**). Hesaplanan eğim 0,026'dır ve bu değer, GH-Ru₂₀Co₈₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin AB konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu gösterir.



Şekil 86. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru₂₀Co₈₀ varlığında 25 ± 0,5°C'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) Her ikisi de logaritmik ölçekte AB konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (b).

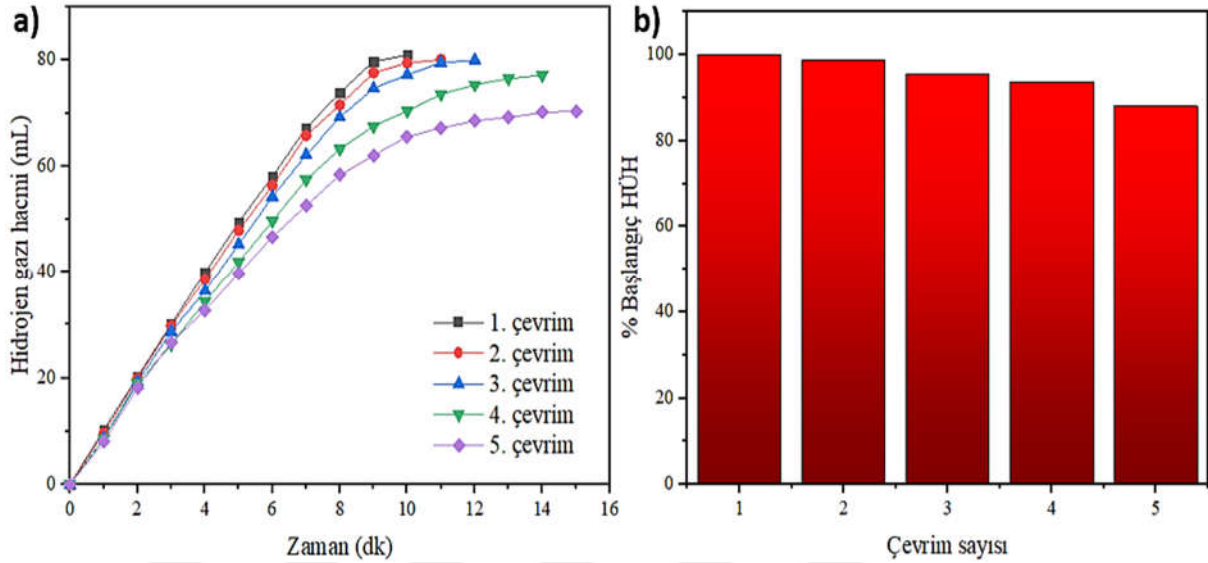
AB hidrolizinde GH-Ru₂₀Co₈₀'in katalitik performansı üzerindeki reaksiyon sıcaklığı etkisi, diğer reaksiyon koşulları değiştirilmeden bir dizi deney gerçekleştirilerek araştırıldı (Şekil 87a). HÜH değerleri, sıcaklık artışıyla birlikte 2620,78'den 15594,86 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'e belirgin bir şekilde yükseldiği gözlemlendi. Farklı sıcaklıklarda AB hidrolizinin k_{gözenlen} değerleri, Şekil 87a'deki her bir grafiğin eğiminden değerlendirildi. GH-Ru_{0.2}Co_{0.8} tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini belirlemek için, ln k_{gözenlen} = f(1/T) grafiği çizildi. Şekil 87b'de gösterilen doğrunun eğimine göre aktivasyon enerjisi 52,46 kJ mol⁻¹ olarak belirlendi.



Şekil 87. a) AB'nin GH-Ru₂₀Co₈₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözenlen}} = f(1/T)$), c) Nanokatalizör GH-Ru₂₀Co₈₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri

Katalizörün yeniden kullanılabilirliği, pratik uygulaması için çok önemlidir. Sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörlerinin geri dönüştürülebilirliği, 5 çevrimli yeniden kullanılabilirlik testi yapılarak incelendi. AB hidrolizinde GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörlerinin yeniden kullanılabilirliği için hidrojen grafiklerinin zamana karşı hacmine dayalı olarak (Şekil 88), katalitik performansın gelişimi değerlendirildi. GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörleri başlangıç aktivitesinin %98,6'sını ikinci çevrimden sonra, üçüncü çevrimden sonra %95,5, dördüncü

çevrimden sonra %93,7 ve beşinci çevrimden sonra %90,1'ini korumuştur. Bu nedenle sentezlenen GH-Ru₂₀Co₈₀ nanokatalizörleri, AB hidrolizinde dayanıklı ve geri dönüştürülebilir katalizörler olarak kabul edilebilir.

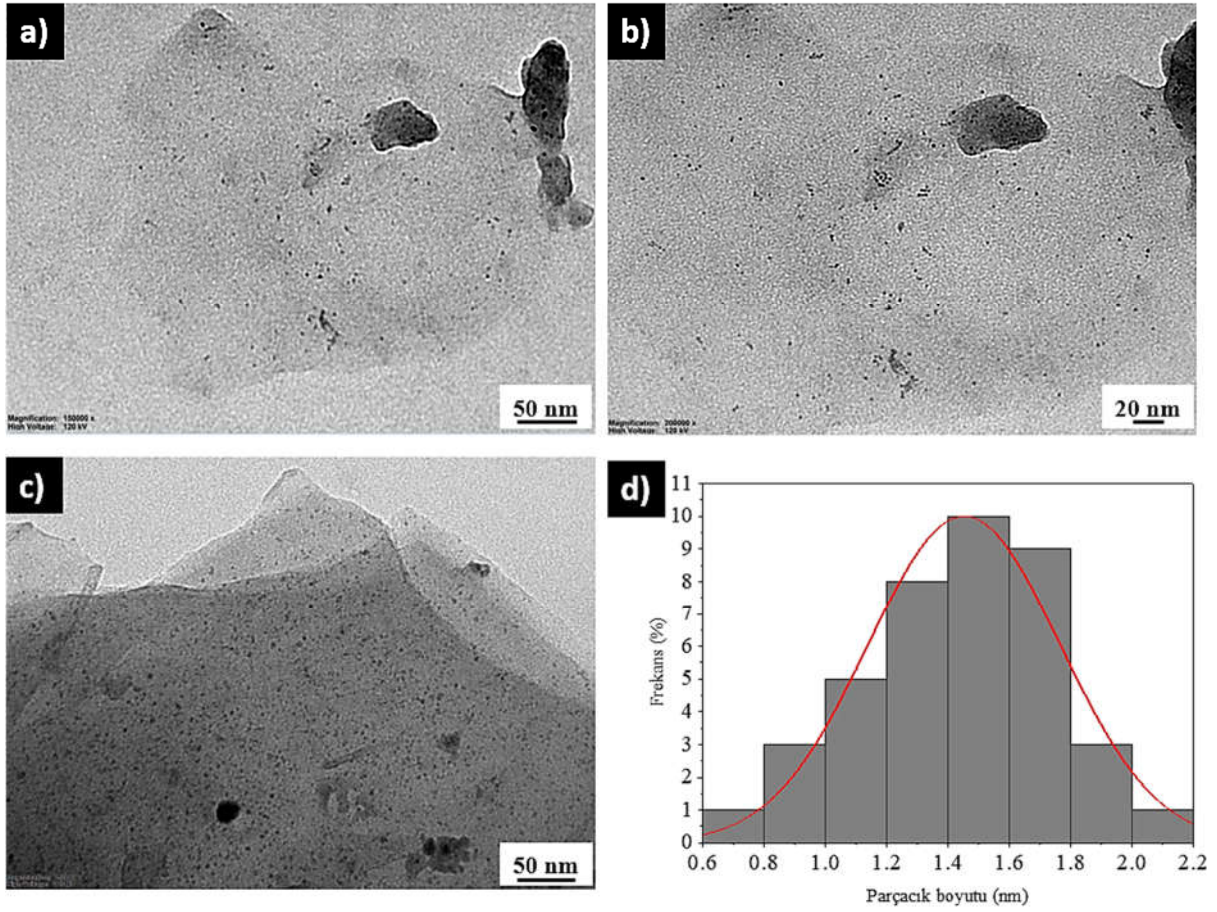


Şekil 88. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Ru₂₀Co₈₀ varlığında AB'nin 25 ± 0.5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin hidrolizi için yeniden kullanımdan sonraki ardışık çalışmalarda GH-Ru₂₀Co₈₀ tarafından elde edilen başlangıç H₂H yüzdesi.

Grafen Hidrojel Destekli Bimetalik GH-Rucu Nanokatalizörleri

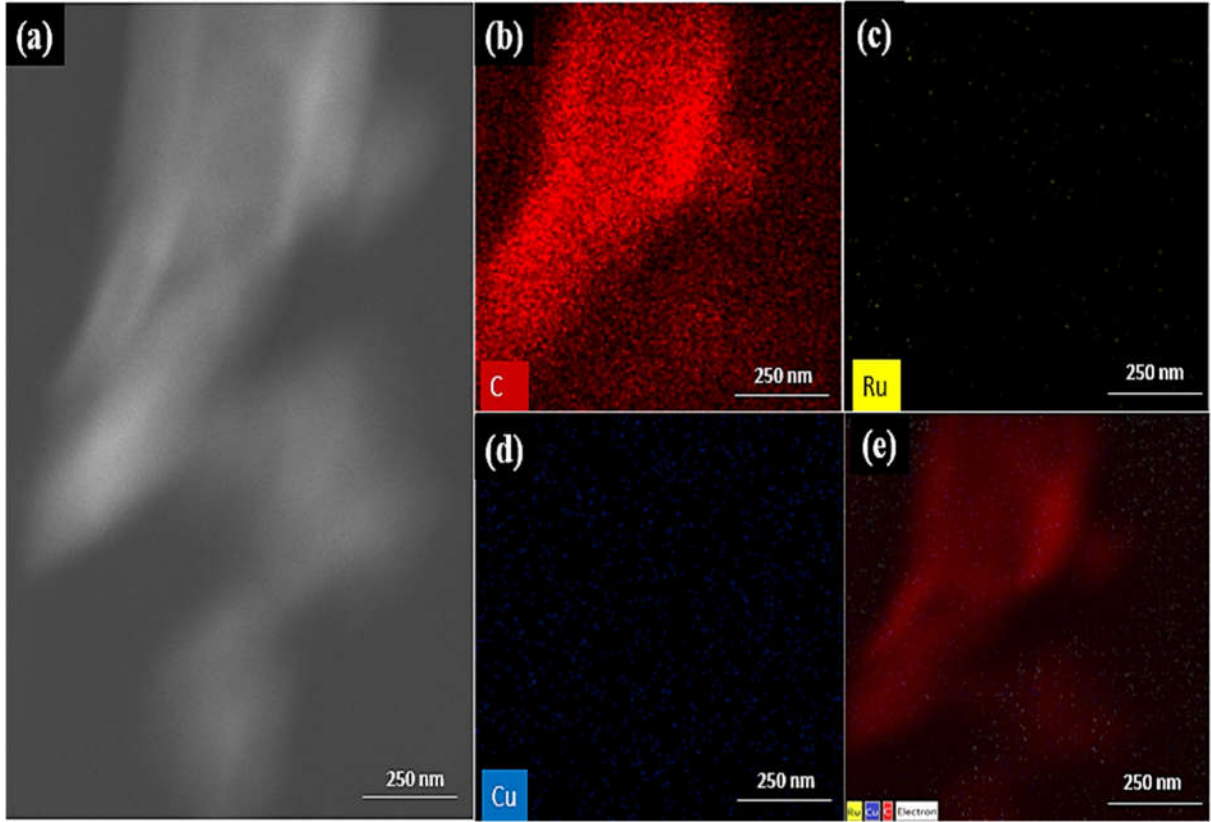
Bimetalik GH-RuCu nanokatalizörünü karakterizasyonu

Hidrotermal-poliyol optimize prosedürüne göre sentezlenen bimetalik GH-RuCu, nanoparçacıkların nihai oluşumunu ve dağılımını araştırmak için TEM ile karakterize edilmiştir. Ar/H₂ altında 1 saat boyunca 400 °C'de tavlama işleminden önce ve sonra GH-RuCu'nun TEM görüntüleri **Şekil 89**'de sunulmaktadır. Tavlama öncesi ve sonrası TEM görüntüleri, genel metal yüklemesinin artması nedeniyle tavlama sonrası TEM görüntülerinde daha yüksek yoğunlukta aynı nanoparçacık şeklini ve boyutunu sergilemektedir. Nanopartiküller, ortalama çap boyutu 1,4 nm olan yuvarlak bir şekle sahip olmuştur. Sentezlenmiş bimetalik GH-Ru₂₀Co₈₀ için elde edilen TEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, oluşan nanoparçacıklar rGO tabakalarına iyi yayılmamıştır (**Şekil 89a b**). ICP-MS analizi, sentezlenen GH-RuCu'nun Cu için %9,82 ve Ru için %1,75'lik bir kütle metal yüzdesine sahip olduğunu göstermiştir. Gerçek molar dağılımına göre, katalizör GH-Ru₁₀Cu₉₀ olarak etiketlenmiştir.



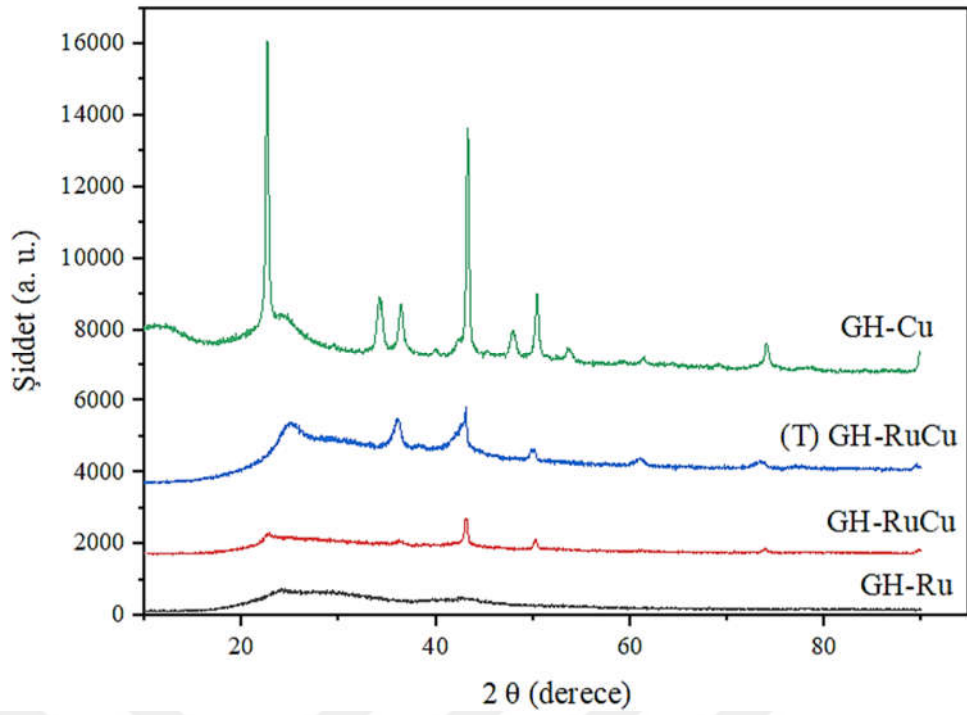
Şekil 89. Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀'ın (a,b) partikül boyutu dağılımı (d) ve tavlama sonrası (c) TEM görüntüleri

Şekil 90'de sunulan sentezlenmiş GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörünün TEM haritalama görüntüleri, ICP-MS analizi ile elde edilen sonuçlarla uyumludur. **Şekil 90d** ve **e**'de Cu'ya kıyasla düşük Ru yüklemesi ve her iki metal NP'nin rGO nanotabakaları üzerindeki iyi dağılımı açıkça gözlemlenebilmektedir. Daha da önemlisi her iki metalin örtüştürüldüğü haritalama görüntüsü (**Şekil 90a**) RuCu alaşım oluşumunu doğrulamaktadır.



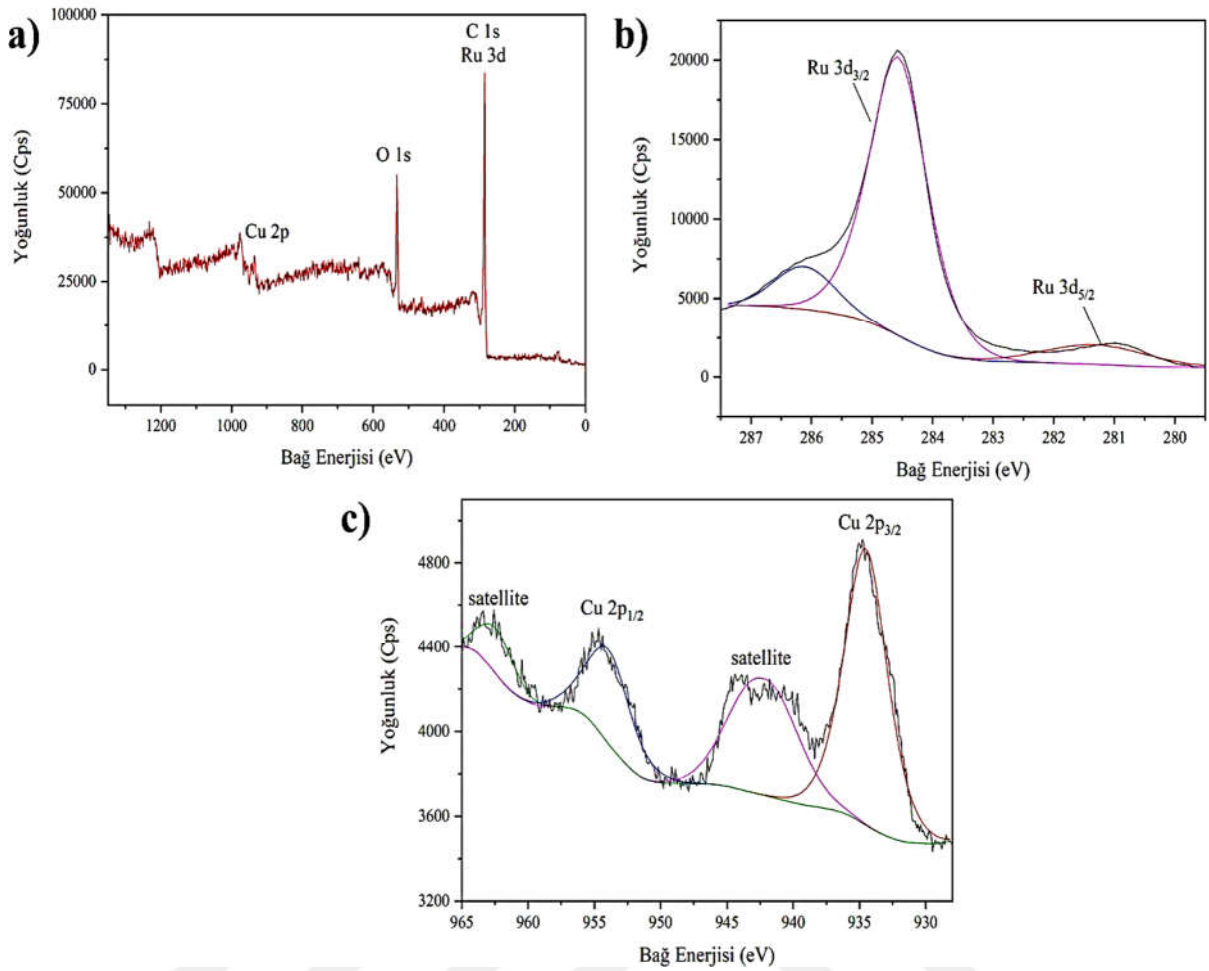
Şekil 90. Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e)

Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀'ın kristal yapısı toz XRD analizi ile araştırıldı. Tavlama işleminden önce ve sonra monometalik GH-Ru, GH-Cu ve GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörünün XRD desenleri **Şekil 91**'de sunulmaktadır. Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀'ın tavlamadan önceki ve sonraki XRD'si, esas olarak sırasıyla (111), (200) ve (220) kristal düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 43.0^\circ$, 50.2° ve 73.6° 'de gözlemlenen üç tipik Cu pik noktasını göstermektedir (JCPDS no. 040836). Bu, ICP-MS analizi ile belirlenen çok düşük Ru/Cu molar oranı (0,11) ile açıklanabilir. Monometalik GH-Cu'nun XRD desenleriyle karşılaştırıldığında, dikkate alınan pik noktaları, alaşım oluşumunu doğrulayabilen daha düşük açılara kaymaktadır.



Şekil 91. Tavlamadan önce ve sonra GH-Ru, GH-Cu ve GH-Ru₁₀Cu₉₀'ın XRD modeli (tavlanmış numune (T) GH-RuCu olarak etiketlenmiştir)

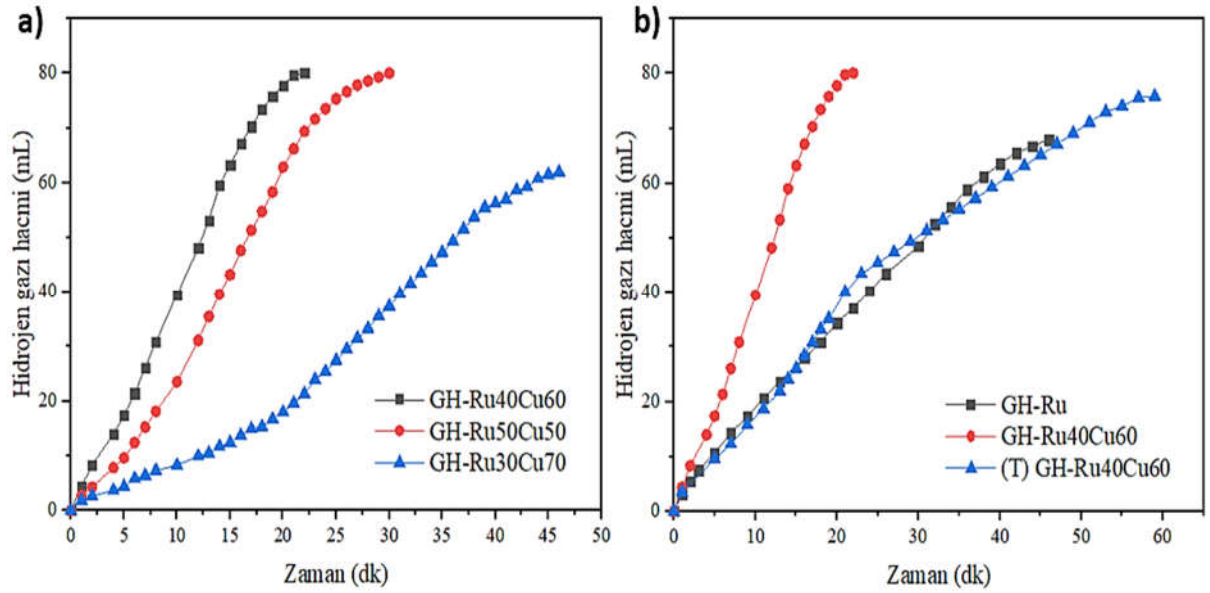
Şekil 92a'da sunulan sentezlenmiş GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörün genel XPS spektrumu, C, O, Ru ve Cu'nun varlığını doğrulamaktadır. Ru 3d'nin XPS spektrumunda (**Şekil 92b**), BE=281,1 ve 284,5 eV'de gözlemlenen tepe noktaları sırasıyla sıfır değerli Ru 3d_{5/2} ve Ru 3d_{3/2}'ye atanmaktadır. **Şekil 92c'**de sağlanan Cu 2p çekirdek düzeyinde yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu yüzey oksitlenmiş Cu türlerinin Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} piklerine atfedilebilen, BE = 934,5 ve 954,2 eV'de gözlemlenen iki ana pik ve iki uydu pik (BE= 942,4 ve 962,9 eV'de) göstermektedir. Oksidasyon, sentez sırasındaki sudan, sentezden sonraki yıkama işleminden veya basit bir şekilde havaya maruz kalmadan kaynaklanabilir.



Şekil 92. Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörünün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Cu 2p (c)

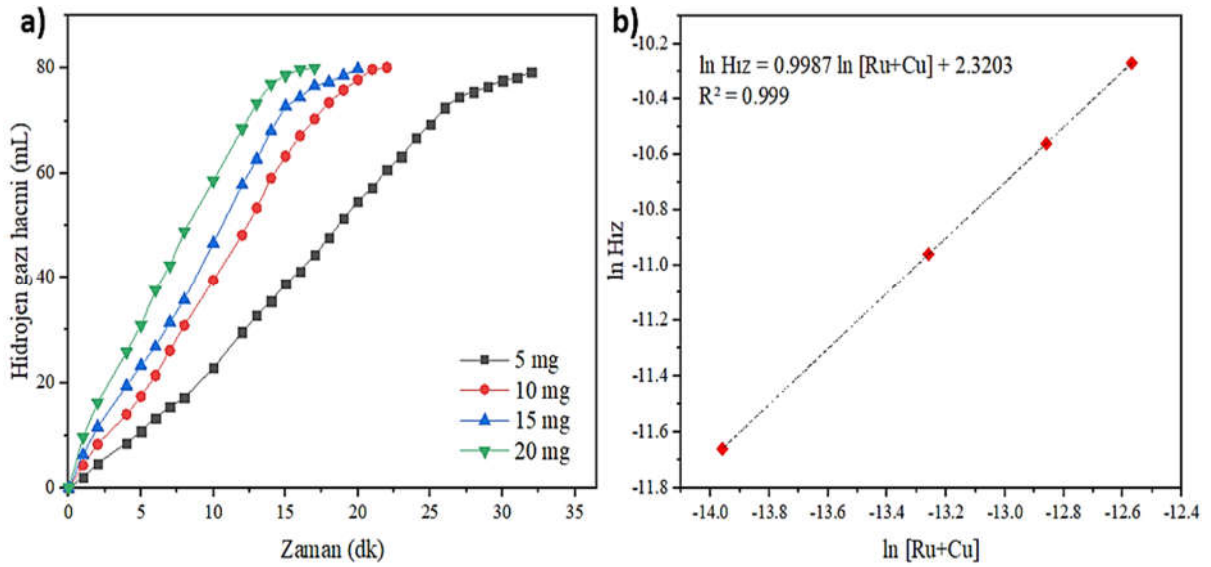
Bimetalik GH-RuCu nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar

Bimetalik GH-RuCu sentezi için Ru ve Cu'daki molar bileşimleri araştırıldı. AB'nin hidrolizi için katalizör olarak farklı başlangıç metal molar içeriğine sahip numuneler uygulandı. **Şekil 93**, hidrojen salımı açısından hazırlanan üç farklı nanokatalizör kompozisyonunun katalitik performanslarını göstermektedir. GH-Ru₄₀Cu₆₀ ve GH-Ru₅₀Cu₅₀ katalizörleri %100 hidrojen salımı sağlarken, GH-Ru₃₀Cu₇₀ ile %75 hidrojen salınımı elde edildi. Reaksiyon süresi açısından en iyi performans, ICP-MS analizine göre GH-Ru₁₀Cu₉₀ olarak etiketlenen GH-Ru₄₀Cu₆₀ katalizörü kullanılarak elde edildi. GH-Ru₄₀Cu₆₀ katalizörünün katalitik performansını iyileştirmek için Ar/H₂ altında 400 °C'de 1 saat tavlama işlemi gerçekleştirilmiş ve tavllanmış katalizör AB'nin hidrolizinde SB ön işlemi olmadan uygulandı. Elde edilen hidrojen oluşumları **Şekil 93b**'de sunulmaktadır. En iyi HÜH, 3582,54 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'e ulaşıtıve SB ile ön işleme tabi tutulmuş tavlananmamış GH-Ru₄₀Cu₆₀ ile elde edildi. Tavllanmış numune için hesaplanan HÜH ise 908,60 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ olarak belirlendi.



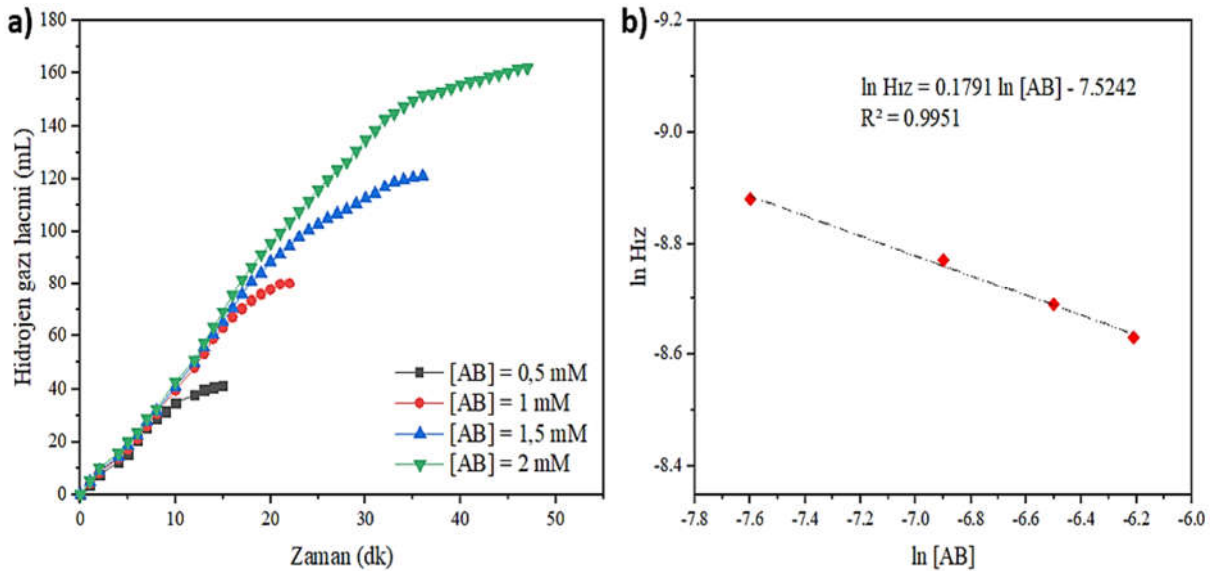
Şekil 93. (a) Bimetalik GH-RuCu nanokatalizöründe farklı başlangıç molar bileşimlerinin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden ve (b) tavlanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru₁₀Cu₉₀ varlığında hidrojen üretimi

Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀, GH-Ru₂₀Co₈₀ ile karşılaştırıldığında çok düşük Ru içeriğine ve Co'nun AB hidrolizine karşı üstün reaktivitesine rağmen, Ru monometalik muadillerine kıyasla çok daha yüksek bir katalitik aktivite sergiledi. Bu sonuç, RuCu birlikteliğinden elde edilen sinerjinin RuCo'dakinden daha yüksek olduğu sonucuna varmamızı sağlayabilir. GH-Ru₁₀Cu₉₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin kinetik çalışması, daha yüksek H₂U nedeniyle tavlanmamış numune kullanılarak gerçekleştirildi. AB hidroliz reaksiyonunun katalizöre doğru sırası, 5 mg ila 20 mg arasında değişen farklı miktarlarda GH-Ru₁₀Cu₉₀ kullanılarak araştırıldı. **Şekil 94a**, AB hidroliz reaksiyonunda farklı GH-Ru₁₀Cu₉₀'ın katalitik performanslarını sunmaktadır. Hidrojen üretim oranları, **Şekil 94a**'daki grafiklerden belirlenmiştir. Bir log-log ölçeğinde (**Şekil 94b**) hidrojen evrim hızına karşı katalizör konsantrasyonu eğimi 0,99'dur ve bu, GH-Ru₁₀Cu₉₀ NP'leri tarafından katalizlenen AB hidrolizinin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğunu göstermektedir.



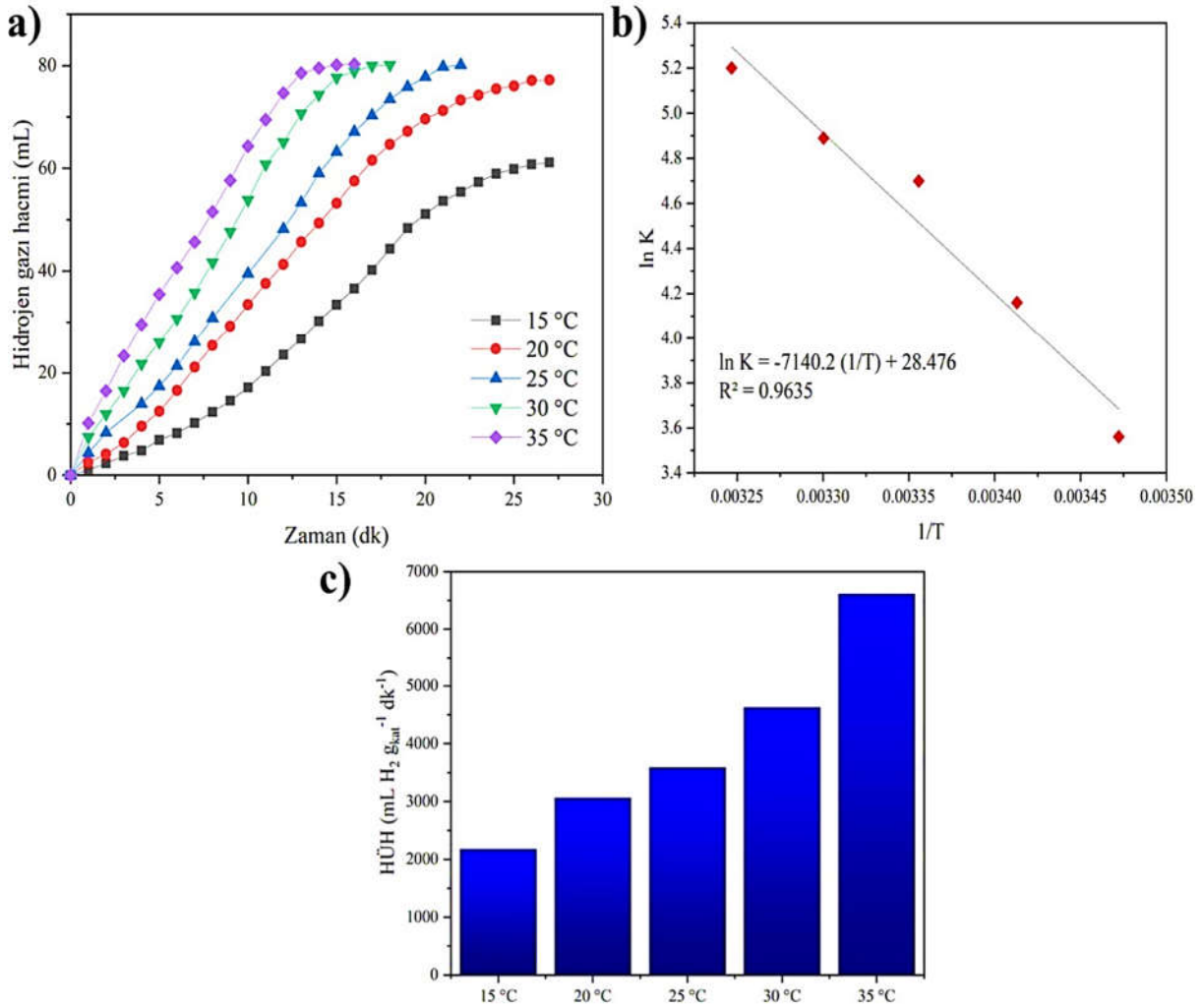
Şekil 94. a) Farklı miktarlarda GH-Ru₁₀Cu₉₀ varlığında AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu

GH-Ru₁₀Cu₉₀ katalizörü kullanılarak AB konsantrasyonuna doğru AB hidroliz reaksiyonunun sırası, katalizör miktarını $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'de sabit tutarken farklı AB konsantrasyonlarının varlığında reaksiyonun gerçekleştirilmesiyle belirlendi. **Şekil 95a**, her bir AB konsantrasyonuna karşılık gelen katalitik performansları göstermektedir. Bir log-log ölçeğinde AB konsantrasyonuna karşı hidrojen oluşum hızı grafiğinin çizgi eğimi 0,179 olarak belirlendi (**Şekil 95b**). Bu, GH-Ru₁₀Cu₉₀ NP'leri tarafından katalizlenen AB hidrolizinin AB konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



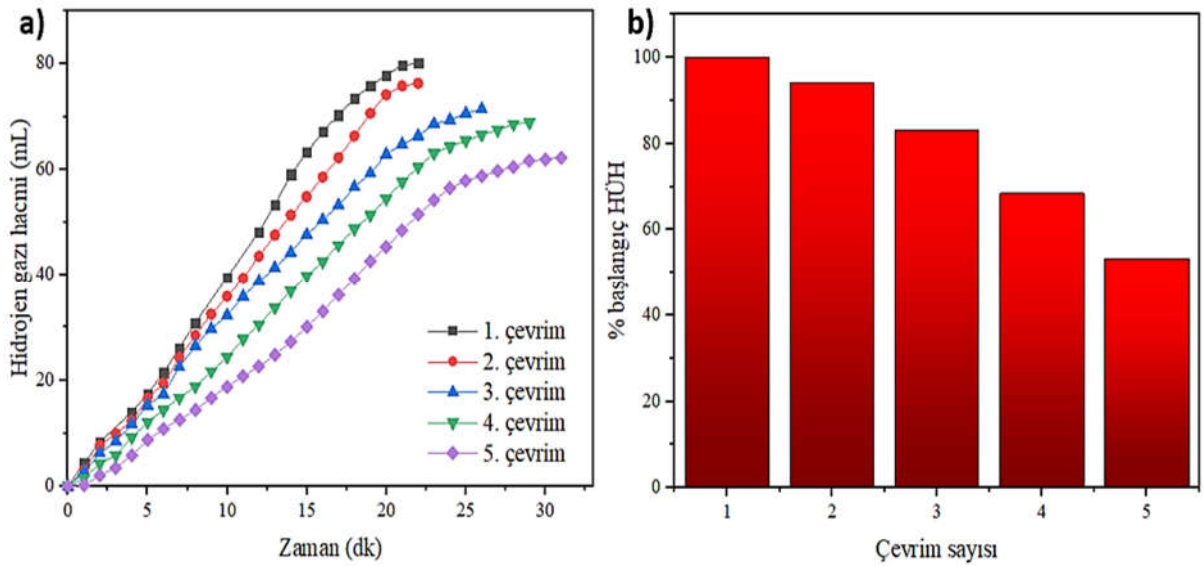
Şekil 95. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru₁₀Cu₉₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına karşı AB konsantrasyonu (b)

GH-Ru₁₀Cu₉₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için hidrolitik reaksiyonlar 15-35 °C aralığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi (Şekil 96a). Farklı sıcaklıklardaki k sabiti değerleri, Şekil 96a'daki grafiklerin eğiminden hesaplandı. Şekil 96b'de sunulan Arrhenius grafiğine ($\ln k_{\text{gözlenen}} = f(1/T)$) dayanarak aktivasyon enerjisi 58,11 kJ mol⁻¹ olarak belirlendi. Elde edilen HÜH değerleri, 15°C'de 2170.93 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'den 35°C'de 6606.45 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'e yükseldi (Şekil 96c).



Şekil 96. a) AB'nin GH-Ru₁₀Cu₉₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlenen}} = f(1/T)$), c) Nanokatalizör GH-Ru₁₀Co₉₀ kullanılarak elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri

GH-Ru₁₀Cu₉₀ nanokatalizörünün yeniden kullanılabilirliğini araştırmak için, AB'nin hidrolizinden 1. çevrimden 5. çevrime kadar hidrojen üretimi not edildi ve Şekil 97a'da sunulmaktadır. Sentezlenen GH-Ru₁₀Cu₉₀ katalizörü %77,78 hidrojen salımı sağlamış ve ilk HÜH değerinin %53,21'ini koruduğu gözlemlendi. GH-Ru₁₀Cu₉₀, 5 çevrimden sonra katalitik performansının yarısından fazlasını koruduğu için nispeten kararlı bir katalizör olarak kabul edilebilir, ancak GH-Ru₂₀Co₈₀ ile karşılaştırıldığında yeniden kullanılabilirlik testinde daha düşük direnç gösterdi.



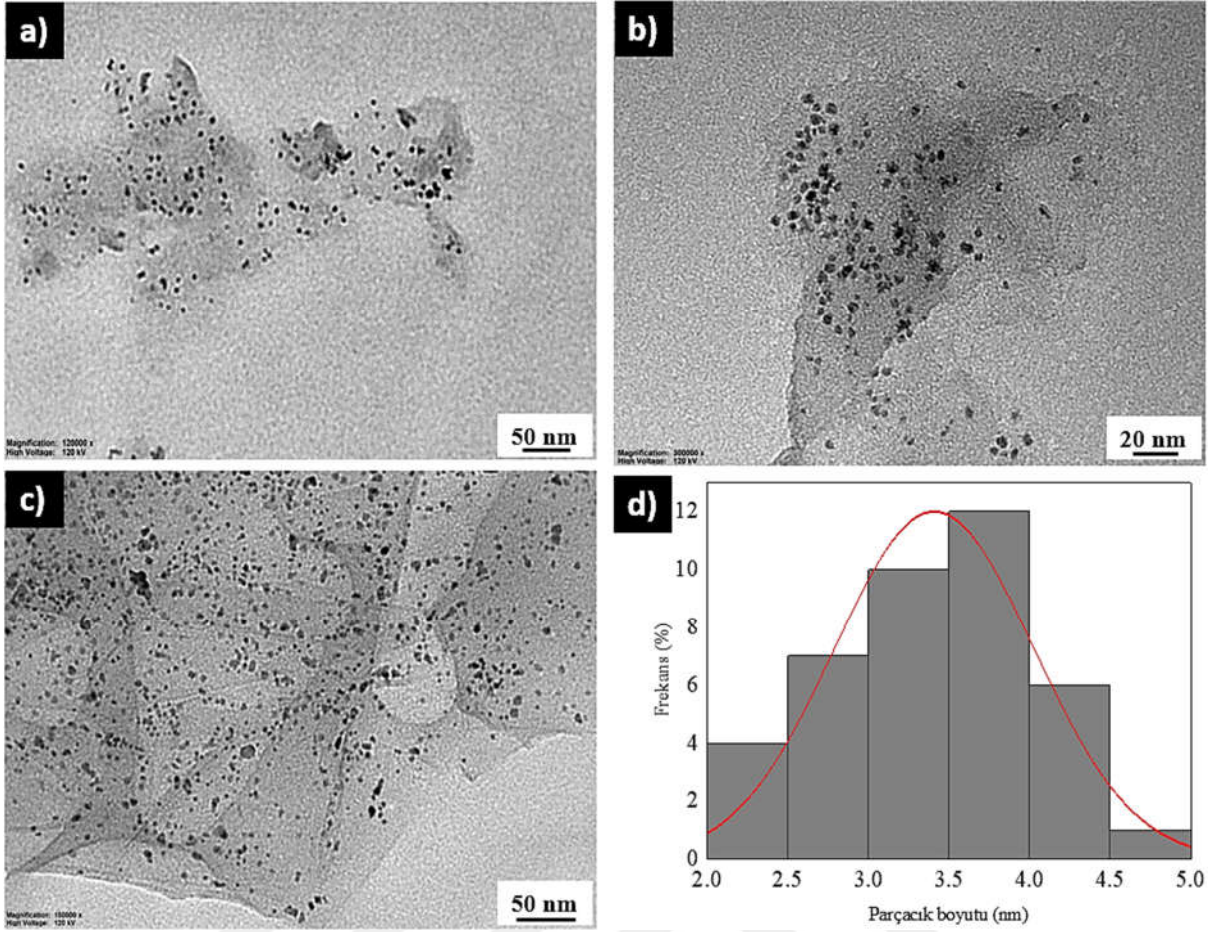
Şekil 97. a) 1. çevrimden 5. çevrimye kadar GH-Ru₁₀Cu₉₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin hidrolizi için yeniden kullanımdan sonraki ardışık çalışmalarda GH-Ru₁₀Cu₉₀ tarafından elde edilen başlangıç H₂H yüzdesi.

Grafen hidrojel destekli bimetallik GH-RuNi NP nanokatalizörleri

Bimetallik GH-RuNi nanokatalizörünü karakterizasyonu

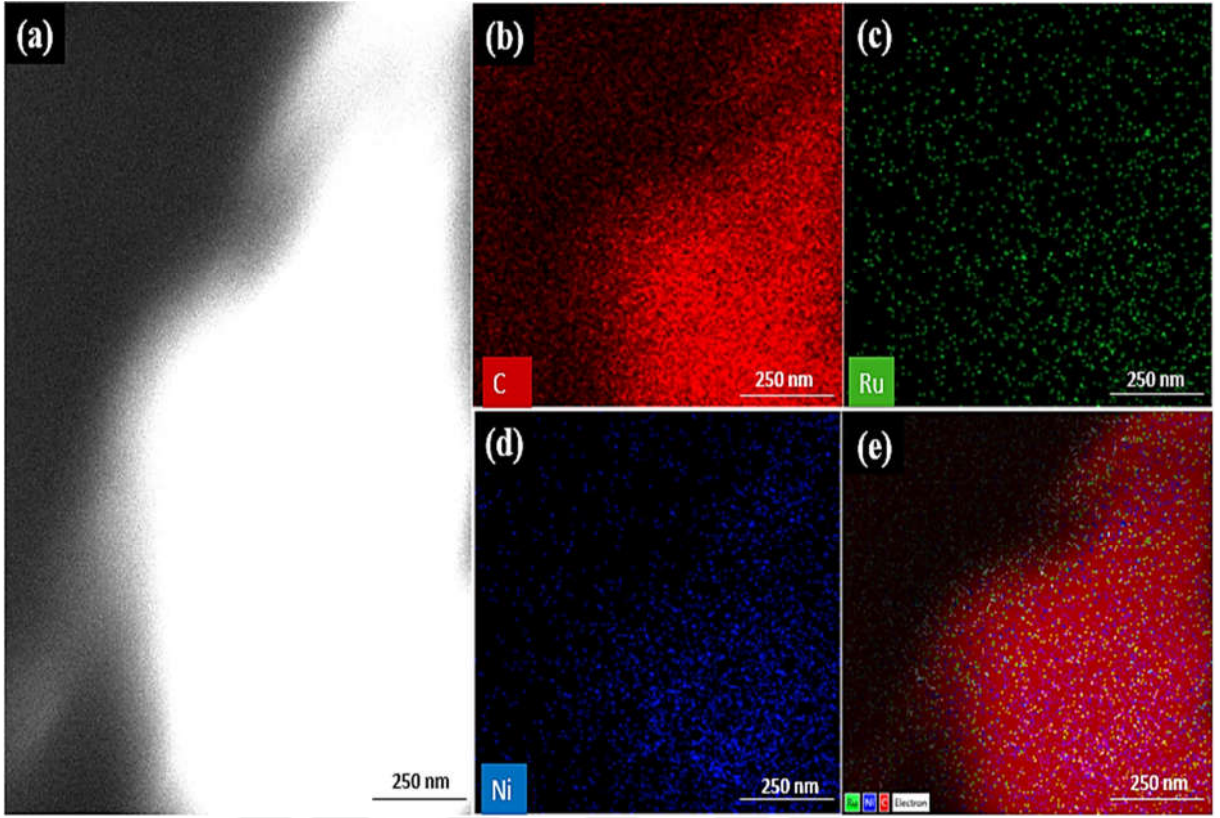
Sentezlenen GH-RuNi nanokatalizörünün morfolojisi ve oluşturulan RuNi nanoparçacıklarının GH üzerindeki parçacık boyutu dağılımı, TEM ile karakterize edilmiştir. **Şekil 98a,b**'de sunulan TEM görüntülerinden görülebileceği üzere, RuNi NP'ler ince grafen hidrojel tabakaları üzerinde iyi bir şekilde dağıldığı ve parçacıklar baskın bir küresel şekle sahiptir. Oluşan RuNi NP'lerin ortalama parçacık boyutu 3,4 nm olarak hesaplandı. Tavlamadan sonra GH-RuNi'nin TEM görüntüleri (**Şekil 98c**), benzer parçacık boyutu ve dağılımı gösterdi. Parçacık sayısı açısından daha yüksek yoğunluk, tavlamadan sonra artan metal yüklemesinden kaynaklanmaktadır. ICP-MS analizi, sentezlenen GH-RuNi'nin GH-RuCo ve GH-RuCu ile karşılaştırıldığında en yüksek Ru içeriğine sahip olduğunu gösterdi. Kütle yüzdeleri Ni için %6,99, Ru için %5,3 olarak bulundu. Soy olmayan bimetallik nanokatalizörlerle karşılaştırıldığında, RuM (M: Co, Ni, Cu) nanokatalizörleri çok daha düşük bir toplam metal yüklemesi sergiledi. Bu sonuç, daha önce yaptığımız açıklama ile uyum içerisindedir. İlgili metallerin indirgenebilirlik kapasitelerindeki fark, multimetallik nanokatalizörlerde metal yüklemesinin azalmasının arkasındaki nedendir. İlgili metaller arasındaki indirgenebilirlik farkı ne kadar önemliyse, en düşük metal yüklemesi elde edildi.

Tavlamadan sonra iki metal miktarı da aynı şekilde artışı gözlemlendi. Bu nedenle hem tavllanmış hem de tavlansız GH-RuNi katalizörleri, ICP-MS analizi ile sağlanan molar içeriklerine göre GH-Ru₃₀Ni₇₀ olarak etiketlenebilir.



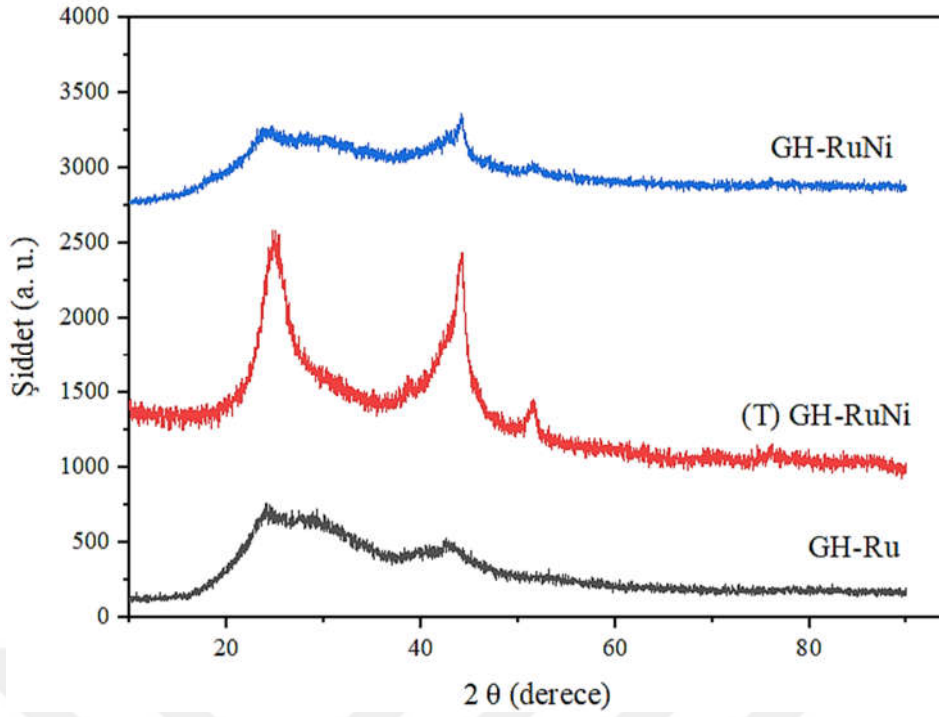
Şekil 98. (a,b) Sentezlenen GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizörünün (c) tavlama sonrası TEM görüntüleri ve (d) partikül boyutu dağılımı

Şekil 99'da sunulan sentezlenmiş GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizörünün TEM haritalama görüntüleri, ICP-MS analizi ile elde edilen sonuçlar ile uyum içerisindedir. **Şekil 99'**de, diğer iki bimetalik nanokatalizör ile karşılaştırıldığında GH-Ru₃₀Ni₇₀'deki Ru yüklemesindeki artış açıkça görülmektedir (**Şekil 99c**). Ayrıca, her iki metal NP'leri rGO nanotabakaları üzerinde iyi bir dağılım gösterdi. Örtüşen haritalama görüntüsü (**Şekil 99e**) RuNi alaşım oluşumunu doğrulamaktadır.



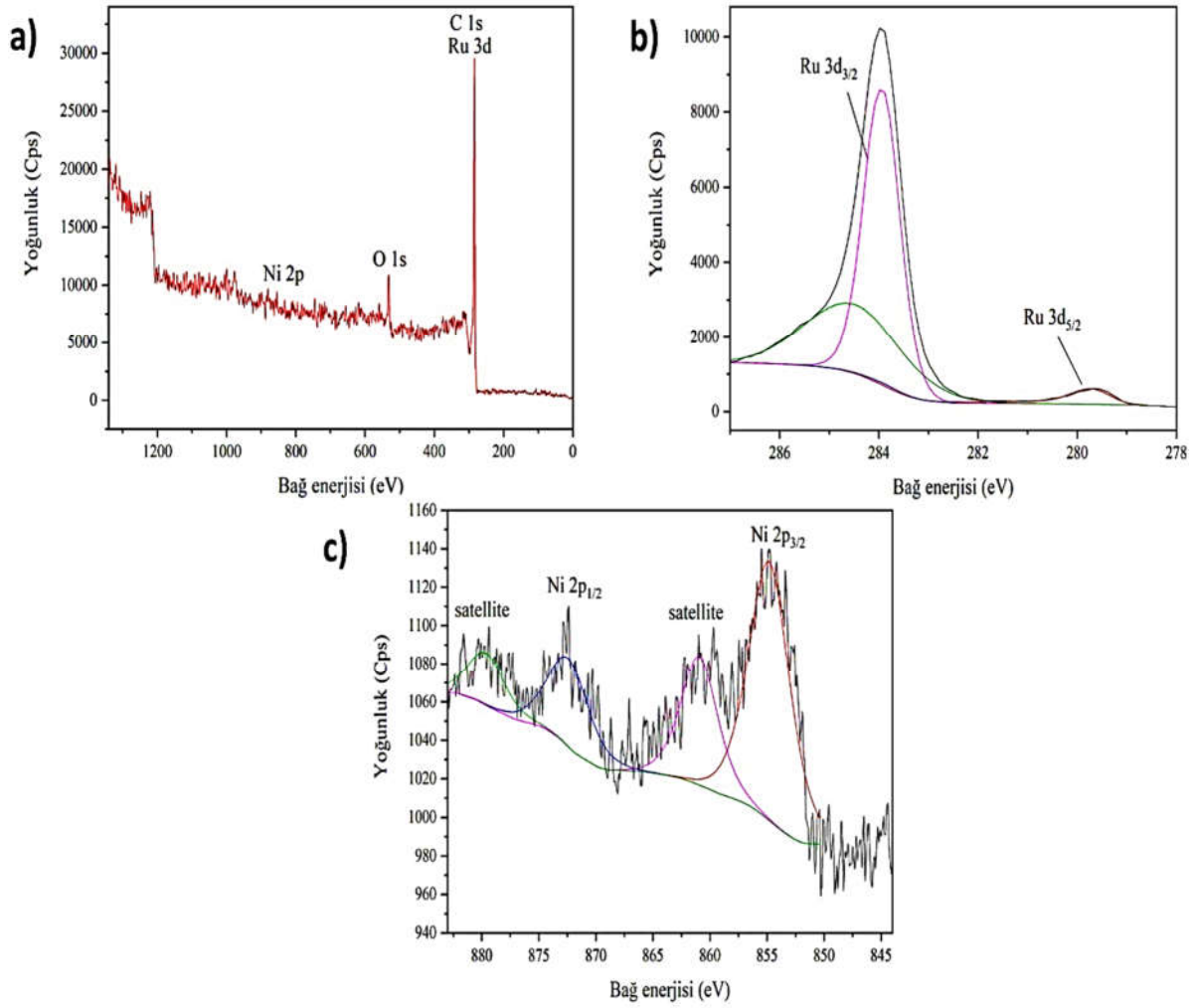
Şekil 99. Sentezlenen GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizörünün STEM-HAADF görüntüsü (a) ve görüntü ilişkili elementel haritalama görüntüleri (b, c, d ve e)

Sentezlenen GH-Ru₃₀Ni₇₀, kristal yapısını incelemek ve alaşım oluşumu hakkında bilgi edinmek için XRD ile analiz edildi. GH-Ru₃₀Ni₇₀'in tavlama öncesi ve sonrası XRD desenleri, monometalik GH-Ru için elde edilen XRD deseni ile birlikte **Şekil 100**de sunulmaktadır. GH-Ru₃₀Ni₇₀ ve GH-Ru'nun XRD modelini karşılaştırıldığında, kristal sıkı paket hegzagonal rutenyumun (101) düzlemine karşılık gelen pik noktasının varlığı görülmektedir. Pikin genişliği, TEM analizinde gözlemlenen küçük partikül boyutuyla eşleşmektedir. Ele alınan pik, tavllanmış ve tavlınmamış GH-Ru₃₀Ni₇₀ XRD modelinde $2\theta = 43,8^\circ$ 'de yer alırken, monometalik GH-Ru için $2\theta = 43,2^\circ$ 'de gözlemlendi. Daha yüksek açılara doğru kayma, RuNi alaşımının oluştuğunun bir kanıtı olarak değerlendirildi.



Şekil 100. Tavlama öncesi ve sonrası GH-Ru ve GH-Ru₃₀Ni₇₀'nin XRD modeli (tavlama numune (T) GH-RuNi olarak etiketlenmiştir)

Tavlama işleminden sonra GH-Ru₃₀Ni₇₀'nin genel XPS spektrumu, beklenen C, O, Ru ve Ni elementlerinin varlığını doğruladı (Şekil 101a). Ru 3d çekirdek seviyesinin XPS'sinde (Şekil 101b) metalik Ru 3d_{3/2}'ye atanan BE= 284.4 eV'de bir ana pik gözlemlenmektedir. BE=280,38 eV'de gözlemlenen çok küçük pik, oksitlenmiş (RuO₂) Ru 3d_{5/2}'ye ait olduğu belirlendi. Ni 2p çekirdek seviyesinin XPS spektrumunda (Şekil 101c) iki uydu pik (BE= 879,1 ve 860,4 eV) ile iki ana pik noktası (BE= 871,9 ve 854,5 eV) gözlemlendi ve sırasıyla yüzey oksitlenmiş Ni türlerinin (NiO) Ni 2p_{1/2} ve Ni 2p_{3/2} piklerine atandı. Ni oksit türlerinin oluşumu muhtemelen XPS ölçümleri için numune hazırlama prosedüründe meydana geldi. Havaya maruz kaldığında RuNi NP'lerinin kısmen oksidasyonundan kaynaklanabilmektedir. GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizöründeki Ru pikleri, monometalik GH-Ru'daki piklerine kıyasla daha düşük enerjilere kaydıgı gözlemlendi. Bu da Ru'nun elektrik yapısının Ni'nin varlığından etkilendiğini düşündürmektedir.

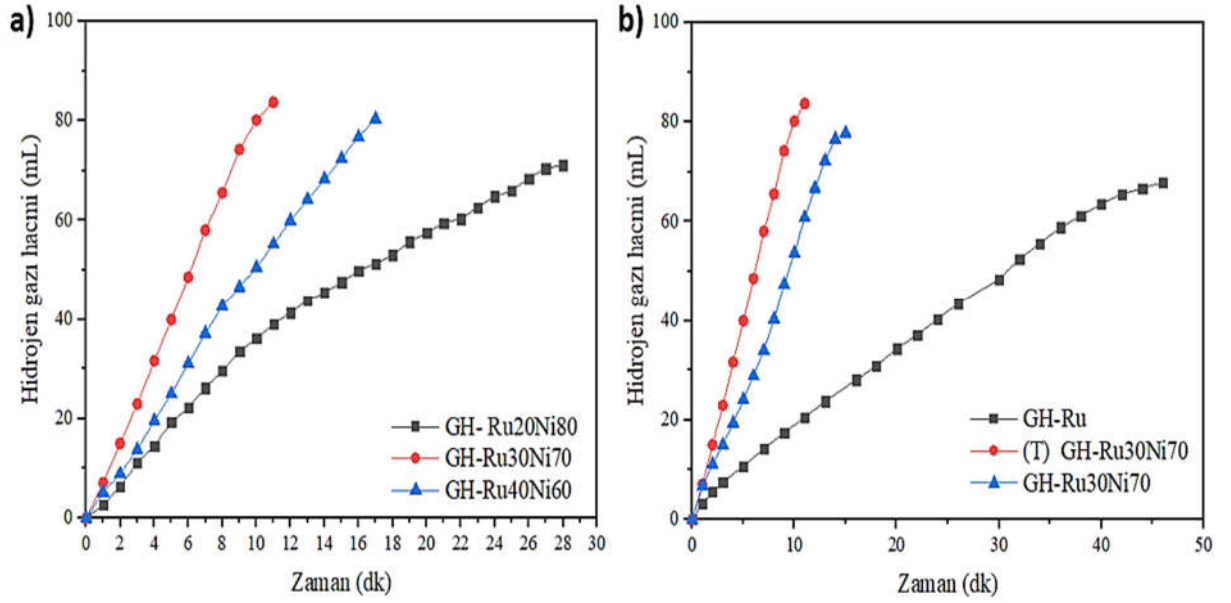


Şekil 101. Tavlanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizörünün XPS spektrumları: Genel (a) Ru 3d (b) Ni 2p (c)

Bimetalik GH-RuNi nanokatalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik performansı ve kinetik çalışmalar

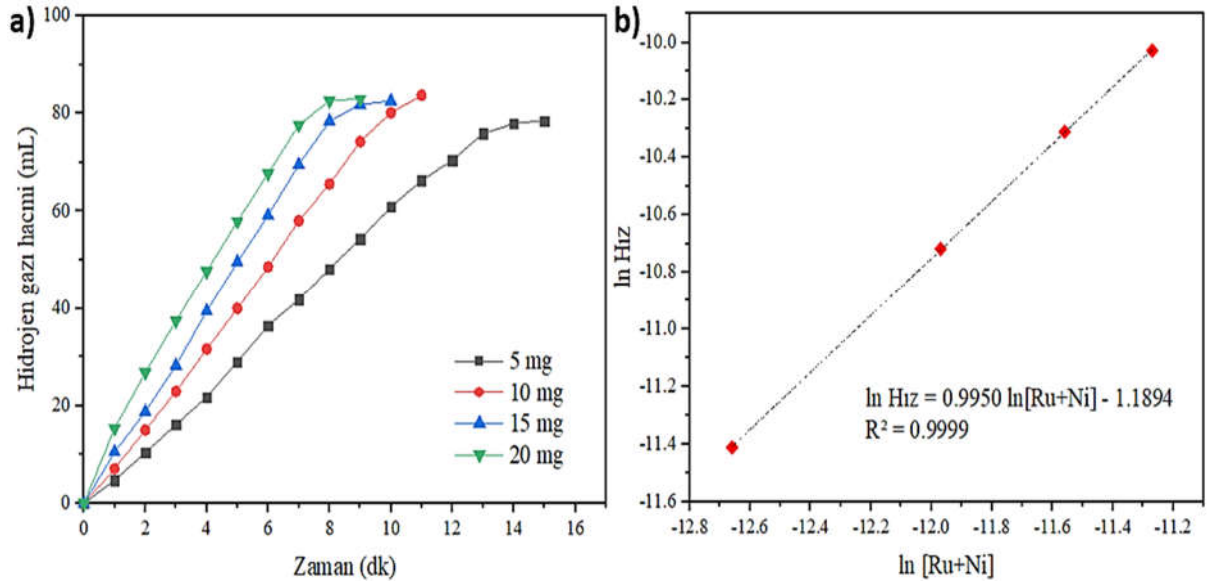
Ru ve Ni'nin molar oranlarının etkisini araştırmak için, farklı başlangıç metal içeriklerine sahip 3 farklı kompozisyonda bimetalik nanokatalizör sentezlendi; GH-Ru₂₀Ni₈₀, GH-Ru₃₀Ni₇₀ ve GH-Ru₄₀Ni₆₀. Eşit başlangıç metal alımından (kütle miktarında) sentezlenen ve GH-Ru₃₀Ni₇₀'e karşılık gelen katalizör, daha yüksek bir hidrojen üretimi sergilediği gözlemlendi (Şekil 102a).

Şekil 102b'den görülebileceği gibi, hem tavlanmış hem de SB ön işleme tabi tutulmuş GH-RuNi, GH-Ru'ya kıyasla %100 hidrojen salımı ve daha kısa reaksiyon süreleri ile daha yüksek katalitik performans sergilediği gözlemlendi. Tavlanmış GH-RuNi, sırasıyla 5306,64 ve 4495,93 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹'e ulaşan HÜH ile tavlanmamış SB ön işleme tabi tutulmuş numuneye kıyasla reaksiyon süresi ve HÜH değerleri açısından daha yüksek katalitik verim gösterdi. Bu sonuçlar, çok düşük metal yüklemesine rağmen sentezlenen katalizörün performansını geliştiren Ru-Ni alaşım oluşumundan kaynaklanan sinerjik etkiyi göstermektedir.



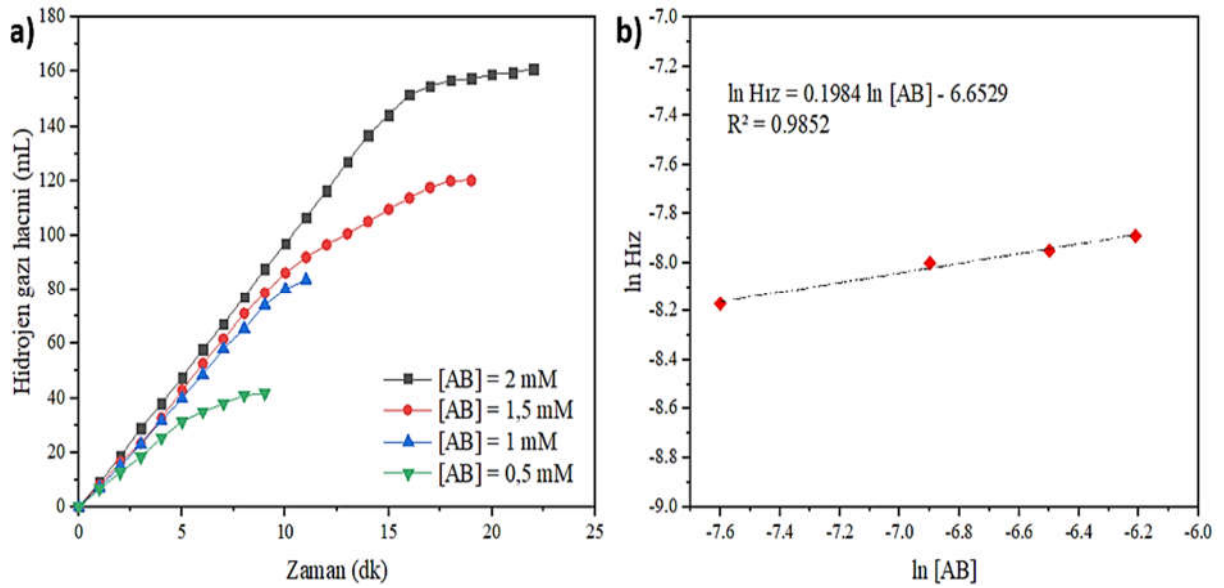
Şekil 102. AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de hidrolizinden hidrojen üretimi (a) bimetalik GH-RuNi nanokatalizöründeki farklı başlangıç molar bileşimleri (b) tavllanmış ve SB ile ön işleme tabi tutulmuş GH-Ru₃₀Ni₇₀

Kinetik yasaları ve aktivasyon enerjisini belirlemek için GH-Ru₃₀Ni₇₀ kullanılarak AB hidrolizinin kinetiği incelendi. İncelenen numune, en iyi katalitik performansı sağladığı için tavllanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀ oldu. Katalizör konsantrasyonlarının AB hidrolizi üzerindeki etkisi, $11,02$ ila $44,11 \cdot 10^{-3}$ mM (Ru+Ni) molar aralığına karşılık gelen 5 mg ila 20 mg arasında değişen katalizör miktarlarıyla araştırılmıştır. AB miktarı $1,0$ mmol'de tutuldu. **Şekil 103a**, farklı miktarlarda tavllanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacminin grafiğini göstermektedir. Aktif türlerin artması nedeniyle artan katalizör konsantrasyonları ile tam hidroliz için reaksiyon süresinin azaldığı gözlemlendi. Hesaplanan hidrojen üretim hızı, katalizör konsantrasyonuna karşı logaritmik bir ölçekte çizildi. **Şekil 103b**'de gösterilen düz çizginin eğimi, GH-Ru₃₀Ni₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin, katalizör konsantrasyonuna göre birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



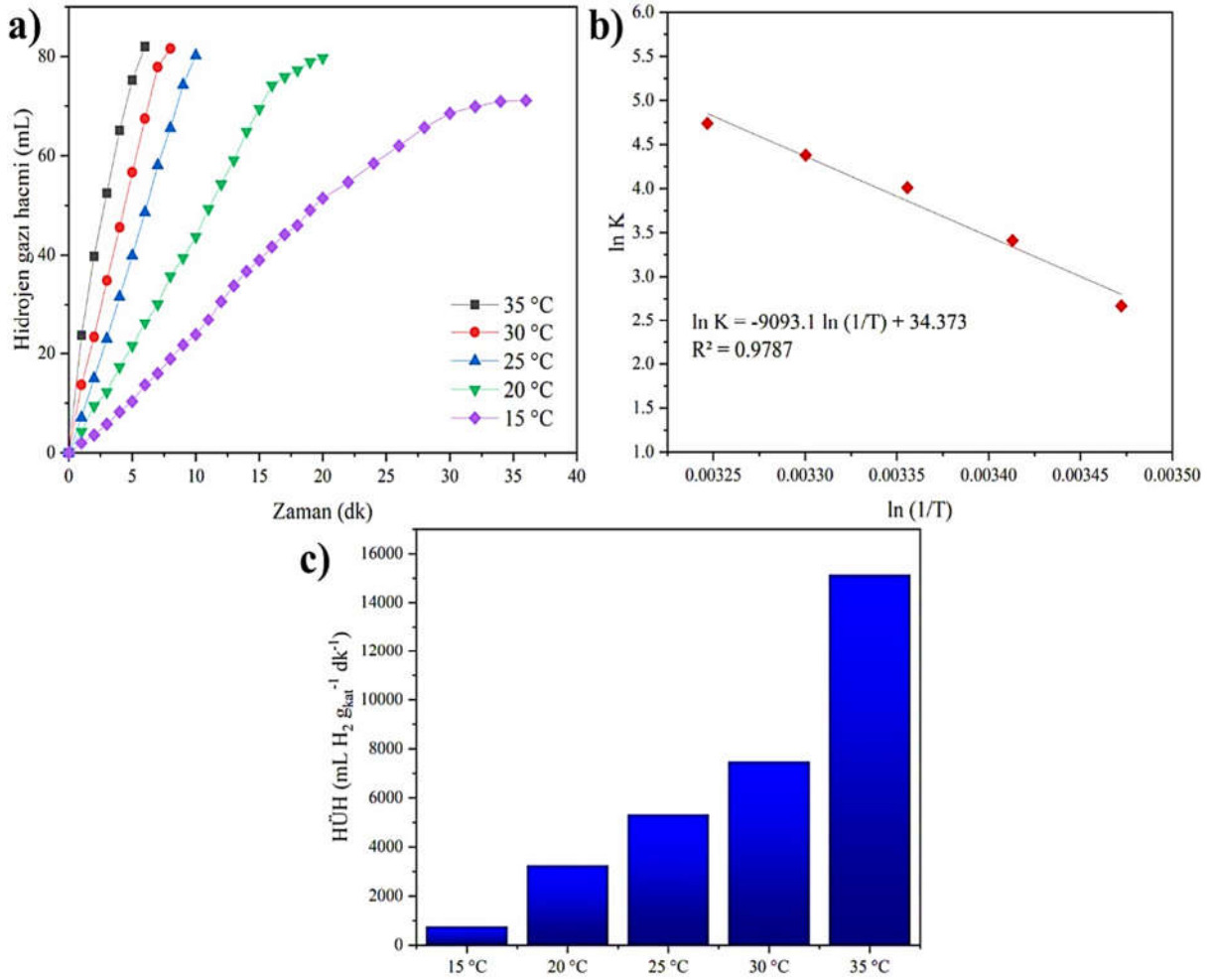
Şekil 103. a) Farklı miktarlarda GH-Ru₁₀Cu₉₀ varlığında AB'nin 25 ± 0,5°C'de hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Her ikisi de logaritmik ölçekte, hidrojen üretim hızına karşı Ru konsantrasyonu

AB konsantrasyonlarının GH-Ru₃₀Ni₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretimi üzerindeki etkisi de araştırıldı. Katalizör miktarını sabit tutarak farklı AB konsantrasyonları ile bir dizi deney yapıldı. **Şekil 104a**, farklı AB konsantrasyonlarında AB hidrolizi sırasında hidrojen hacminin zamana bağlı grafiğini göstermektedir. AB konsantrasyonundaki artışın, reaksiyonun başlangıç hızı üzerinde önemli bir etkisi olmadı. Bu sonuç, log-log ölçeğinde AB konsantrasyonuna bağlı hidrojen oluşum hızı grafiğinden hesaplanan eğim ile açıkça gösterildi (**Şekil 104b**). Hesaplanan eğim sıfıra (0,198) yaklaştığı için, GH-RuNi tarafından katalizlenen AB hidrolizinden hidrojen üretiminin AB konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.



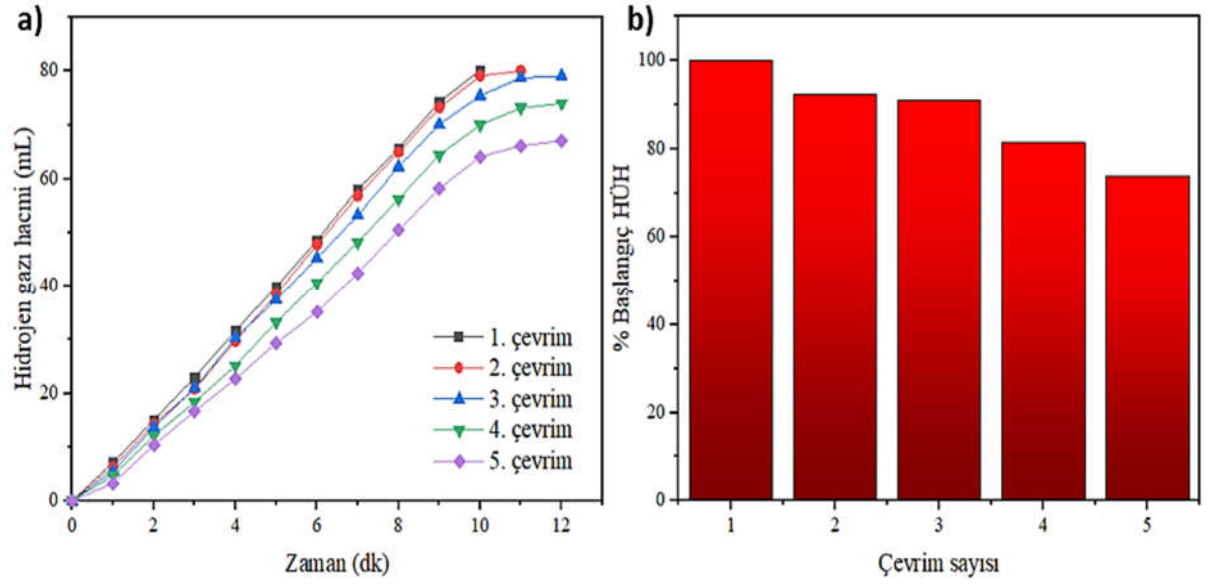
Şekil 104. Farklı AB konsantrasyonları kullanılarak GH-Ru₃₀Ni₇₀ varlığında $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de AB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi (a) her ikisi de logaritmik ölçekte Hidrojen üretim hızına bağlı AB konsantrasyonu (b)

GH-Ru₃₀Ni₇₀ ile katalizlenen AB hidrolizinin katalitik aktivitesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi, diğer reaksiyon koşulları değiştirilmeden incelendi (Şekil 105a). HÜH değerleri, sıcaklıktaki artışla 755,38'den 15129,78 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ 'e önemli ölçüde yükseldi (Şekil 105c). AB hidrolizinin farklı sıcaklıklardaki k sabiti değerleri, Şekil 105 b'deki grafiğin eğiminden değerlendirildi. GH-Ru₃₀Ni₇₀ tarafından katalizlenen AB hidrolizinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için, $\ln k_{\text{gözlener}} = f(1/T)$ grafiği çizildi. Şekil 105b'de gösterilen doğrunun eğiminden hareketle aktivasyon enerjisi 75,83 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı.



Şekil 105. a) AB'nin GH-Ru₃₀Ni₇₀ kullanılarak farklı sıcaklıklarda hidrolizinden hidrojen üretimi, b) Arrhenius grafiği ($\ln k_{\text{gözlendi}} = f(1/T)$), c) nanokatalizör GH- Ru₃₀Ni₇₀ tarafından elde edilen farklı sıcaklıklarda hesaplanan HÜH değerleri

Tavlanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀'in kararlılıklarını değerlendirmek için, AB hidrolizi için katalizöre 25 °C'de 5 çevrim uygulayarak yeniden kullanılabilirlik testi gerçekleştirildi. Hidrojen üretimi ve reaksiyon süresi açısından karşılık gelen katalitik performanslar, **Şekil 106a**'da sunulmaktadır. Tavlanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀'in düşük metal yüklemesinde bile Ru ve Ni alaşımından kaynaklanan yüzey oksidasyonuna karşı yüksek direncini ortaya çıkarabilen SB ön işlemi olmadan, 5 çevrimden sonra tavlanmış GH-Ru₃₀Ni₇₀ nanokatalizörü %80'den fazla hidrojen salınımı sağlamış, GH-Ru₁₀Cu₉₀'dan daha yüksek ve GH-Ru₂₀Co₈₀ ile karşılaştırılabilir olan başlangıç HÜH değerinin %73,86'sını koruduğu gözlemlendi.



Şekil 106. a) 1. çevrimden 5. çevrime kadar GH-Ru₃₀Ni₇₀ varlığında $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 'de AB hidrolizinden hidrojen üretimi, b) AB'nin $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de Hidroliz için tekrarlı çalışmalarda GH-Ru₃₀Ni₇₀ tarafından elde edilen başlangıç HÜH yüzdesi.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında iki temel amaç üzerine odaklanılmıştır. Birincisi, GO'nun GH'ye indirgenmesine ve aynı zamanda GH yapısına bağlanmış geçiş metali nanoparçacıklarının oluşumuna izin veren yüzey aktif madde içermeyen tek kapta sentez yönteminin geliştirilmesidir. İkinci amaç ise, AB hidrolizi için ekonomik ve verimli olan bimetalik ve trimetalik katalizör-destek malzeme sistemlerinin hazırlanmasıdır.

Hidrotermal-poliyol bazlı sentez yöntemi, GH oluşumunu etkilemeden Co, Ni, Cu ve Ru öncüllerinin indirgenmesine izin vermek için esas olarak pH parametresine odaklanarak başarıyla optimize edildi. Reaksiyon ortamının pH optimizasyonu, ICP-MS ile ölçülen sentezlenmiş nanokatalizörlerdeki metal yüklemesine ve oda sıcaklığında AB hidrolizindeki katalitik performansa dayandırıldı. Hidrotermal sentezden sonra pH'ın izlenmesinin, ortamın asitleşmesini ve oluşan metal nanopartiküllerin olası iyonizasyonunu önlemek için önemli olduğu belirlendi. Gerçekleştirilen pH artışı, sentezlenen monometalik nanokatalizörlerin metal yüklemesinin artmasını destekledi. Ancak, GH yapısının daha fazla gevşemesi nedeniyle belirli bir alkalilik derecesinden sonra metal yüklemesi düşmeye başladığı gözlemlendi. Tek kapta sentez GH-destekli nanokatalizörlerin sentezi için ve hidrotermal işleminden sonra nötr bir ortama sağlayan optimal pH'ın 10 olduğu bulundu. TEM, XRD ve XPS kullanılarak boş GH hidrojel yapısının karakterizasyonu, GO'nun başarıyla GH'ye indirgendiğini kanıtlandı. Soy olmayan monometalik katalizörler, GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu için sırasıyla 20-30 nm, 2-4 nm ve 10-20 nm aralığında yer alan yığın nanoparçacıklarla yüksek metal yüklemeleri sergilediği belirlendi. GH-Ru nanokatalizörü ise daha düşük metal yüklemesi ve GO tabakaları üzerinde daha iyi dağılıma sahip daha küçük nanopartiküller (1,6 nm) sergiledi. AB hidrolizi için elde edilen katalitik performanslar, yalnızca GH-Co ve GH-Ru nanokatalizörleri tarafından tam bir hidrojen salınımının sağlandığını ortaya koydu. Sentezlenen monometalik nanokatalizörler için belirlenen hidrojen üretim hızı H₂ H₂ değerleri sırasıyla GH-Ru, GH-Co, GH-Ni ve GH-Cu ile elde edilen 2124,72, 760,43, 257,58 ve 98,70 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplandı. Tavlanmış soy olmayan monometalik, tavlanmış GH-Ru'nun H₂ H₂ oranı artarken (2999,03 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹) anlamlı bir katalitik performans sergiledi. GH-Co ve GH-Ru üzerinde yapılan kinetik çalışmalar benzer kinetik yasaları ortaya çıkarmıştır ve elde edilen aktivasyon enerjileri GH-Co ve GH-Ru için sırasıyla 44,54 ve 76,97 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı. Bu sonuçlara dayanarak, optimize edilmiş tek kapta sentez yöntemi, eşzamanlı GH kendi kendine montaj ve metal nanoparçacık oluşumu ile aktif nanokatalizörleri başarılı bir şekilde üretebildiğinden, bu tez çalışmasının ilk amacına başarıyla ulaşıldı.

Optimize edilmiş sentez yöntemi ilk olarak farklı Co, Ni ve Cu kombinasyonlarından kaynaklanan bimetalik ve trimetalik nanokatalizörler elde etmek için uygulandı. Amaç, soy bir metal kullanılmadan katalitik performansı artırmak için olası sinerjiden yararlanmak üzerine kuruldu. En aktif bimetalik nanokatalizörler GH-Co₃₀Cu₇₀, GH-Cu₆₀Ni₄₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀ olmuştur ve partikül boyutu 25 ila 35 nm arasında değişen monometalik muadillerine göre daha iyi katalitik performans ve daha iyi nanopartikül dağılımı göstermişlerdir. Üç bimetalik için alaşım oluşumu XRD ve XPS ile doğrulanmıştır. Belirlenen HÜH, GH-Co₃₀Cu₇₀, GH-Cu₆₀Ni₄₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀ için sırasıyla 1015,80, 912,43 ve 136,64 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplandı. Tavlama işleminden sonra, GH-Cu₆₀Ni₄₀ ve GH-Co₅₀Ni₅₀ aktif değilken, GH-Co₃₀Cu₇₀ önemli fakat daha düşük bir aktivite gösterdi (HÜH = 386,59 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹). Buna göre, Co ve Cu arasındaki sinerjinin oksidasyona karşı daha iyi bir kararlılık oluşturduğu sonucuna varıldı. Bimetalik nanokatalizörlerle karşılaştırıldığında, sentezlenen trimetalik GH-Co₃₀Ni₂₀Cu₅₀ (NP ortalama boyutu: 7nm) daha iyi bir kararlılık ve her iki ön işlemde de neredeyse benzer olan nispeten yüksek HÜH (1200,01 ve 1210,33 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹) sergiledi. Belirlenen aktivasyon enerjisi 52,51 kJ mol⁻¹ olup, en aktif bimetalik GH-Co₃₀Cu₇₀ (63,16 kJ mol⁻¹) için belirlenenden daha düşük çıktı. Soy metaller arasında en ucuzu olan Ru'nun Co, Ni ve Cu ile birleşmesi, 1,4 ve 3,4 nm arasında değişen ince nanoparçacık boyutlarına sahip ilgili bimetalik nanokatalizörlerin katalitik performansında ciddi bir artış sağladığı ortaya konuldu. Üretilen yüksek sinerji, yapı analizi ve elde edilen aktivite ile doğrulanmıştır. En iyi katalitik performanslar hem SB hem de tavlama ön işlemlerinden sonra iyi bir verim sergileyen GH-Ru₂₀Co₈₀, GH-Ru₁₀Cu₉₀ ve GH-Ru₃₀Ni₇₀ ile elde edildi. GH-Ru₂₀Co₈₀ ve GH-Ru₁₀Cu₉₀, SB işleminden sonra daha yüksek HÜH (sırasıyla 8911,50 ve 3582,54 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹) gösterirken, GH-Ru₃₀Ni₇₀, oksidasyona karşı daha iyi bir kararlılık gösterebilen tavllanmış numune ile daha yüksek HÜH elde edildi (5306,64 mL H₂ g_{kat}⁻¹ dk⁻¹). Üç Ru bazlı bimetalik nanokatalizörler benzer tepkime kinetiği ortaya koyduğu belirlendi. Hesaplanan aktivasyon enerjileri GH-Ru₂₀Co₈₀ ve GH-Ru₁₀Cu₉₀ (sırasıyla 52,46 ve 58,11 kJ mol⁻¹) için GH-Ru₃₀Ni₇₀ (75,83 kJ mol⁻¹) ile karşılaştırıldığında nispeten düşük bulundu.

Bu tez çalışmasında, sentezlenen nanokatalizörleri değerlendirmek ve karşılaştırmak için elde edilen katalitik performanslara odaklanıldı. Hidrojen üretim hızları (HÜH) olarak ifade edilen katalitik aktivitelerin, nanopartiküllerin hesaplanan ortalama partikül boyutuna doğrudan bağlı olmadığı belirlenmiştir. Örneğin, GH-Ru ile karşılaştırıldığında, bimetalik GH-RuCo ve GH-RuNi nanokatalizörleri, daha büyük NP boyutuna sahip olmalarına rağmen AB'nin hidrolizinde daha yüksek katalitik performanslar sergilediler. Benzer durum soy metal içermeyen nanokatalizörlerin katalitik etkinliklerinde de görülmektedir. Sonuç olarak, nanokatalizörlerin AB'in hidrolizindeki katalitik etkinlikleri, oluşan nanoparçacık boyutuna

doğrudan ilişkilendirilememiştir. Daha ziyade bimetalik alaşım nanopartiküllerinde ortaya çıkan sinerjik etkilerden (geometrik ve elektronik) daha fazla etkilendiği sonucuna varılmıştır.

Yapılan yeniden kullanılabilirlik testleri, bu tez çalışmasında sentezlenen tüm nanokatalizörler arasında en yüksek katalitik performansı elde etmenin yanı sıra, GH-Ru₂₀Co₈₀'nin en kararlı nanokatalizör olduğunu gösterdi. Buna göre, ekonomik ve verimli multimetalik nanokatalizörlere ulaşılabileceğinden, bu tezin ikinci amacı da başarıyla gerçekleştirildi. Burada sentezlenen tüm nanokatalizörlerin AB'nin hidrolizinden hidrojen eldesi dışında başka kimyasal dönüşümlerde, özellikle de organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılma potansiyeli yüksektir. Bu bağlamda bu tezin sonuçları kataliz ve enerji alanında önemli katkılar sağlamaktadır.



KAYNAKLAR

- Abay, B., & Rakap, M. (2020). Hydrogen generation from ammonia borane by NiRu nanoparticles catalysts [Article; Early Access]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 9. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1815776>
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., & Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602-627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 726-765. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072-15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
- Akal, D., Öztuna, S., & Büyükakın, M. K. (2020). A review of hydrogen usage in internal combustion engines (gasoline-Lpg-diesel) from combustion performance aspect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 35257-35268.
- Akbayrak, S., Çakmak, G., Öztürk, T., & Özkar, S. (2021). Rhodium(0), Ruthenium(0) and Palladium(0) nanoparticles supported on carbon-coated iron: Magnetically isolable and reusable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(25), 13548-13560.
- Akbayrak, S., Tonbul, Y., & Ozkar, S. (2016). Ceria supported rhodium nanoparticles: Superb catalytic activity in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B-Environmental*, 198, 162-170.
- Al-Baghdadi, M. A.-R. S. (2002). A study on the hydrogen-ethyl alcohol dual fuel spark ignition engine. *Energy Conversion and Management*, 43(2), 199-204.
- Albonetti, S., Pasini, T., Lolli, A., Blosi, M., Piccinini, M., Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J. A., Morgan, D. J., Carley, A. F., Hutchings, G. J., & Cavani, F. (2012). Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO₂-supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio. *Catalysis Today*, 195(1), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.039>
- Alshehri, A. A., & Malik, M. A. (2020). Facile One-Pot Biogenic Synthesis of Cu-Co-Ni Trimetallic Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Dye Degradation [Article]. *Catalysts*, 10(10), 21, Article 1138. <https://doi.org/10.3390/catal10101138>
- Amali, A. J., & Rana, R. K. (2009). Stabilisation of Pd(0) on surface functionalised Fe₃O₄ nanoparticles: magnetically recoverable and stable recyclable catalyst for hydrogenation and Suzuki-Miyaura reactions. *Green Chemistry*, 11(11), 1781-1786.
- Amirov, R. R., Shayimova, J., Nasirova, Z., Solodov, A., & Dimiev, A. M. (2018). Analysis of competitive binding of several metal cations by graphene oxide reveals the quantity and spatial distribution of carboxyl groups on its surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(4), 2320-2329. <https://doi.org/10.1039/c7cp07055a>
- Ammar, S., & Fievet, F. (2020). Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles. *Nanomaterials*, 10(6).
- An, K., & Somorjai, G. A. (2012). Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. *Chemcatchem*, 4(10), 1512-1524.

- Andersson, J., & Gronkvist, S. (2019). Large-scale storage of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11901-11919.
- Anonymous. (2011). *Considering Whether an FDA-Regulated Product Involves the Application of Nanotechnology*. Retrieved 08.03.2020 from <https://www.fda.gov/regulatory-information/search-fda-guidance-documents/considering-whether-fda-regulated-product-involves-application-nanotechnology>
- Antolini, E. (2012). Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 123, 52-68.
- Asha, A. B., & Narain, R. (2020). Chapter 15 - Nanomaterials properties. In R. Narain (Ed.), *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 343-359). Elsevier.
- Astruc, D., Lu, F., & Aranzaes, J. R. (2005). Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(48), 7852-7872.
- Baharudin, L., & Watson, M. J. (2018). Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(1), 43-72.
- Bai, L. Y., Fan, J. M., Cao, Y. B., Yuan, F. L., Zuo, A., & Tang, Q. (2009). Shape-controlled synthesis of Ni particles via polyol reduction [Article]. *Journal of Crystal Growth*, 311(8), 2474-2479.
- Balat, M. (2008). Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15), 4013-4029.
- Barthelemy, H., Weber, M., & Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254-7262.
- Baruwati, B., Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2009). Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 50(11), 1215-1218.
- Bastus, N. G., Casals, E., Ojea, I., Varon, M., & Puntès, V. (2012). *The Reactivity of Colloidal Inorganic Nanoparticles*. <Go to ISI>://WOS:000385160900019
- Beaumier, E. P., Pearce, A. J., See, X. Y., & Tonks, I. A. (2019). Modern applications of low-valent early transition metals in synthesis and catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, 3(1), 15-34.
- Bethoux, O. (2020). Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives. *Energies*, 13(21).
- Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holeywijn, J. E., Xu, X. D., Kapteijn, F., van Dillen, A. J., & de Jong, K. P. (2006). Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(12), 3956-3964.
- Biglione, C., Cappelletti, A. L., Strumia, M. C., Martin, S. E., & Uberman, P. M. (2018). Magnetic Pd nanocatalyst Fe₃O₄@Pd for C-C bond formation and hydrogenation reactions. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(5).
- Bingwa, N., & Meijboom, R. (2015). Evaluation of catalytic activity of Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 396, 1-7.

- Bingwa, N., Ndolomingo, M. J., Noh, J. H., Antonels, N., Carleschi, E., Doyle, B. P., Haumann, M., & Meijboom, R. (2020). Synergistic effect of mesoporous metal oxides and PtO₂ nanoparticles in aerobic oxidation of ethanol and ionic liquid induced acetaldehyde selectivity. *Molecular Catalysis*, 492.
- Biniwale, R. B., Rayalu, S., Devotta, S., & Ichikawa, M. (2008). Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 360-365.
- Brodie, B. C. (1860). XXIII.—Researches on the atomic weight of graphite [10.1039/QJ8601200261]. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 12(1), 261-268.
- Bulut, A., Yurderi, M., Ertas, I. E., Celebi, M., Kaya, M., & Zahmakiran, M. (2016). Carbon dispersed copper-cobalt alloy nanoparticles: A cost-effective heterogeneous catalyst with exceptional performance in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Applied Catalysis B-Environmental*, 180, 121-129.
- Byrappa, K., & Adschiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(2), 117-166.
- Cai, W. T., Mu, R. T., Zha, S. J., Sun, G. D., Chen, S., Zhao, Z. J., Li, H., Tian, H., Tang, Y., Tao, F., Zeng, L., & Gong, J. L. (2018). Subsurface catalysis-mediated selectivity of dehydrogenation reaction. *Science Advances*, 4(8).
- Can, H., & Metin, O. (2012). A facile synthesis of nearly monodisperse ruthenium nanoparticles and their catalysis in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Applied Catalysis B-Environmental*, 125, 304-310.
- Cao, N., Hu, K., Luo, W., & Cheng, G. (2014). RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 241-246.
- Cao, N., Luo, W., & Cheng, G. (2013). One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 11964-11972.
- Cao, N., Su, J., Luo, W., & Cheng, G. (2014a). Graphene supported Ru@Co core-shell nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Catalysis Communications*, 43, 47-51.
- Cao, N., Su, J., Luo, W., & Cheng, G. (2014b). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core-shell nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 426-435.
- Cardenas-Trivino, G. (2005). Chemical reactions at nanometal particles. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 50(3), 603-612. <Go to ISI>://WOS:000232185900014
- Carvalho, L. L., Colmati, F., & Tanaka, A. A. (2017). Nickel-palladium electrocatalysts for methanol, ethanol, and glycerol oxidation reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(25), 16118-16126.
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109-162.
- Chabot, V., Higgins, D., Yu, A. P., Xiao, X. C., Chen, Z. W., & Zhang, J. J. (2014). A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science*, 7(5), 1564-1596.

- Chalk, S. G., & Miller, J. F. (2006). Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. *Journal of Power Sources*, 159(1), 73-80.
- Chandra, M., & Xu, Q. (2006). A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Power Sources*, 156(2), 190-194.
- Chandra, M., & Xu, Q. (2006). A high-performance hydrogen generation system: Transition metal-catalyzed dissociation and hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Power Sources*, 156(2), 190-194.
- Chandra, S., Kumar, A., & Tomar, P. K. (2014). Synthesis of Ni nanoparticles and their characterizations [Article]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 437-442.
- Chen, G., Desinan, S., Rosei, R., Rosei, F., & Ma, D. (2012). Synthesis of Ni–Ru Alloy Nanoparticles and Their High Catalytic Activity in Dehydrogenation of Ammonia Borane [<https://doi.org/10.1002/chem.201200292>]. *Chemistry – A European Journal*, 18(25), 7925-7930.
- Chen, H., Yu, S. M., Shin, D. W., & Yoo, J. B. (2010). Solvothermal Synthesis and Characterization of Chalcopyrite CuInSe₂ Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 5(1), 217-223.
- Chen, S., Duan, J. J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2013). Three-Dimensional N-Doped Graphene Hydrogel/NiCo Double Hydroxide Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Evolution [Article]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 52(51), 13567-13570.
- Chen, T. M., Gokhale, J., Shofer, S., & Kuschner, W. G. (2007). Outdoor air pollution: Nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. *American Journal of the Medical Sciences*, 333(4), 249-256.
- Chen, X. L., Wei, M., Jiang, S. H., & Forster, S. (2019). Two Growth Mechanisms of Thiol-Capped Gold Nanoparticles Controlled by Ligand Chemistry. *Langmuir*, 35(37), 12130-12138.
- Chen, Y. Q., Chen, L. B., Bai, H., & Li, L. (2013). Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(6), 1992-2001.
- Cheng, Y., Guo, M. S., Zhai, M. M., Yu, Y. A., & Hu, J. B. (2020). Nickel Nanoparticles Anchored onto Ni Foam for Supercapacitors with High Specific Capacitance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(4), 2402-2407.
- Chiche, D., Chaneac, C., Revel, R., & Jolivet, J. P. (2011). Use of polyols as particle size and shape controllers: application to boehmite synthesis from sol-gel routes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(13), 6241-6248.
- Chou, C. C., Liu, C. H., & Chen, B. H. (2014). Effects of reduction temperature and pH value of polyol process on reduced graphene oxide supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction [Article]. *Energy*, 70, 231-238.
- Choudhary, V. R., Dumbre, D. K., & Bhargava, S. K. (2009). Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde by tert-Butyl Hydroperoxide over Nanogold Supported on TiO₂ and other Transition and Rare-Earth Metal Oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(21), 9471-9478.

- Chugh, H., Sood, D., Chandra, I., Tomar, V., Dhawan, G., & Chandra, R. (2018). Role of gold and silver nanoparticles in cancer nano-medicine. *Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology*, 46, S1210-S1220.
- Costa, N. J. S., Jardim, R. F., Masunaga, S. H., Zanchet, D., Landers, R., & Rossi, L. M. (2012). Direct Access to Oxidation-Resistant Nickel Catalysts through an Organometallic Precursor. *Acs Catalysis*, 2(6), 925-929.
- Crespo-Quesada, M., Yarulin, A., Jin, M. S., Xia, Y. N., & Kiwi-Minsker, L. (2011). Structure Sensitivity of Alkynol Hydrogenation on Shape- and Size-Controlled Palladium Nanocrystals: Which Sites Are Most Active and Selective? *Journal of the American Chemical Society*, 133(32), 12787-12794.
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9), 3893-3946.
- Daas, B. M., & Ghosh, S. (2016). Fuel cell applications of chemically synthesized zeolite modified electrode (ZME) as catalyst for alcohol electro-oxidation - A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 783, 308-315.
- Demirbas, A. (2005). Hydrogen and boron as recent alternative motor fuels. *Energy Sources*, 27(8), 741-748.
- Demirci, U. B. (2017). Ammonia borane, a material with exceptional properties for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9978-10013.
- Demirci, U. B. (2020). Ammonia Borane: An Extensively Studied, Though Not Yet Implemented, Hydrogen Carrier. *Energies*, 13(12).
- den Breejen, J. P., Radstake, P. B., Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Froseth, V., Holmen, A., & de Jong, K. P. (2009). On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 131(20), 7197-7203.
- Deng, C.-H., Gong, J.-L., Zeng, G.-M., Zhang, P., Song, B., Zhang, X.-G., Liu, H.-Y., & Huan, S.-Y. (2017). Graphene sponge decorated with copper nanoparticles as a novel bactericidal filter for inactivation of Escherichia coli. *Chemosphere*, 184, 347-357.
- Denicourt-Nowicki, A., & Roucoux, A. (2010). Noble Metal Nanoparticles Stabilized by Cyclodextrins: A Pertinent Partnership for Catalytic Applications. *Current Organic Chemistry*, 14(13), 1266-1283.
- Dhand, C., Dwivedi, N., Loh, X. J., Ying, A. N. J., Verma, N. K., Beuerman, R. W., Lakshminarayanan, R., & Ramakrishna, S. (2015). Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview. *Rsc Advances*, 5(127), 105003-105037.
- Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J. A., & Hutchings, G. J. (2012). Selective liquid phase oxidation with supported metal nanoparticles [Article]. *Chemical Science*, 3(1), 20-44.
- Dincer, I. (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3), 265-285.
- Ding, M. N., Tang, Y. F., & Star, A. (2013). Understanding Interfaces in Metal-Graphitic Hybrid Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(1), 147-160.
- Ding, S. P., Guo, Y. L., Hulsey, M. J., Zhang, B., Asakura, H., Liu, L. M., Han, Y., Gao, M., Hasegawa, J. Y., Qiao, B. T., Zhang, T., & Yan, N. (2019). Electrostatic Stabilization of Single-Atom Catalysts by Ionic Liquids. *Chem*, 5(12), 3207-3219.

- Doherty, R. E., Sazanovich, I. V., McKenzie, L. K., Stasheuski, A. S., Coyle, R., Baggaley, E., Bottomley, S., Weinstein, J. A., & Bryant, H. E. (2016). Photodynamic killing of cancer cells by a Platinum(II) complex with cyclometallating ligand. *Scientific Reports*, 6.
- Dong, H., Chen, Y. C., & Feldmann, C. (2015). Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chemistry*, 17(8), 4107-4132.
- Du, C., Ao, Q., Cao, N., Yang, L., Luo, W., & Cheng, G. (2015). Facile synthesis of monodisperse ruthenium nanoparticles supported on graphene for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(18), 6180-6187.
- Du, X. G., Tai, Y. P., Liu, H. Y., Zhang, J., Su, M. F., Li, F. Y., & Wang, S. M. (2020). Highly Dispersed CuNi Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide as Efficient Catalysts for Hydrogen Generation from NH_3BH_3 [Article]. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 234(10), 1645-1659.
- Du, Y. S., Cao, N., Yang, L., Luo, W., & Cheng, G. Z. (2013). One-step synthesis of magnetically recyclable rGO supported Cu@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane [Article]. *New Journal of Chemistry*, 37(10), 3035-3042.
- Dunne, P. W., Munn, A. S., Starkey, C. L., Huddle, T. A., & Lester, E. H. (2015). Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 373(2057).
- Durbin, D. J., & Malardier-Jugroot, C. (2013). Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(34), 14595-14617.
- Eghbali, P., Nisanci, B., & Metin, O. (2018). Graphene hydrogel supported palladium nanoparticles as an efficient and reusable heterogeneous catalysts in the transfer hydrogenation of nitroarenes using ammonia borane as a hydrogen source. *Pure and Applied Chemistry*, 90(2), 327-335.
- El-Sayed, M. A. (2001). Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. *Accounts of Chemical Research*, 34(4), 257-264.
- Elazab, H. A., Sadek, M. A., & El-Idreesy, T. T. (2018). Microwave-assisted synthesis of palladium nanoparticles supported on copper oxide in aqueous medium as an efficient catalyst for Suzuki cross-coupling reaction. *Adsorption Science & Technology*, 36(5-6), 1352-1365.
- Fan, X. P., Luo, Z. M., Xue, L. Q., Ma, X. L., & Chen, S. (2013). Synthesis of Highly Dispersed Ag Nanoparticles under Microwave Irradiation with PAMAM Dendrimer as Reductant and Stabilizer for Nonenzymatic Detecting Hydrogen Peroxide. *Advances in Environmental Technologies, Pts 1-6*, 726-731, 1387-+.
- Feng, W., Yang, L., Cao, N., Du, C., Dai, H., Luo, W., & Cheng, G. (2014). In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(7), 3371-3380.

- Feng, Y. F., Zhang, J., Ye, H. L., Li, L. L., Wang, H. Z., Li, X., Zhang, X. B., & Li, H. (2019). Ni_{0.5}Cu_{0.5}Co₂O₄ Nanocomposites, Morphology, Controlled Synthesis, and Catalytic Performance in the Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Production [Article]. *Nanomaterials*, 9(9), 16, Article 1334.
- Fievet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., Peron, J., Piquemal, J. Y., Sicard, L., & Viau, G. (2018). The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, 47(14), 5187-5233.
- Filiz, B. C., Figen, A. K., & Piskin, S. (2018). Dual combining transition metal hybrid nanoparticles for ammonia borane hydrolytic dehydrogenation. *Applied Catalysis a-General*, 550, 320-330.
- Foppa, L., Dupont, J., & Scheeren, C. W. (2014). Platinum nanoparticles supported on ionic liquid-modified-silica gel: hydrogenation catalysts. *Rsc Advances*, 4(32), 16583-16588.
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277.
- Fu, F. Y., Wang, C. L., Wang, Q., Martinez-Villacorta, A. M., Escobar, A., Chong, H. B., Wang, X., Moya, S., Salmon, L., Fouquet, E., Ruiz, J., & Astruc, D. (2018). Highly Selective and Sharp Volcano-type Synergistic Ni₂Pt@ZIF-8-Catalyzed Hydrogen Evolution from Ammonia Borane Hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 140(31), 10034-10042.
- Fu, Y. K., Zeng, G. M., Lai, C., Huang, D. L., Qin, L., Yi, H., Liu, X. G., Zhang, M. M., Li, B. S., Liu, S. Y., Li, L., Li, M. F., Wang, W. J., Zhang, Y. J., & Pi, Z. J. (2020). Hybrid architectures based on noble metals and carbon-based dots nanomaterials: A review of recent progress in synthesis and applications. *Chemical Engineering Journal*, 399.
- Fu, Z. C., Xu, Y., Chan, S. L. F., Wang, W. W., Li, F., Liang, F., Chen, Y., Lin, Z. S., Fu, W. F., & Che, C. M. (2017). Highly efficient hydrolysis of ammonia borane by anion (-OH, F-, Cl-)-tuned interactions between reactant molecules and CoP nanoparticles. *Chemical Communications*, 53(4), 705-708.
- Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 974-+.
- Gao, C. Y., Wang, H. Y., Li, S. H., Liu, B., Yang, J. H., Gao, J., Peng, Z. K., Zhang, Z. H., & Liu, Z. Y. (2019). Enhanced cobalt-based catalysts through alloying ruthenium to cobalt lattice matrix as an efficient catalyst for overall water splitting. *Electrochimica Acta*, 327.
- Gao, H. C., & Duan, H. W. (2015). 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications [Review]. *Biosensors & Bioelectronics*, 65, 404-419.
- Garcia-Bordeje, E., Victor-Roman, S., Sanahuja-Parejo, O., Benito, A. M., & Maser, W. K. (2018). Control of the microstructure and surface chemistry of graphene aerogels via pH and time manipulation by a hydrothermal method [Article]. *Nanoscale*, 10(7), 3526-3539.
- Gatoo, M. A., Naseem, S., Arfat, M. Y., Dar, A. M., Qasim, K., & Zubair, S. (2014). Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations. *Biomed Research International*, 2014.
- Ge, Y. Z., Ye, W. Y., Shah, Z. H., Lin, X. J., Lu, R. W., & Zhang, S. F. (2017). PtNi/NiO Clusters Coated by Hollow Silica: Novel Design for Highly Efficient Hydrogen Production from Ammonia-Borane. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 9(4), 3749-3756.

- Ghosh, M., Seshadri, R., & Rao, C. N. R. (2004). A solvothermal route to ZnO and Mn-doped ZnO nanoparticles using the cupferron complex as the precursor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 4(1-2), 136-140.
- Gigot, A., Fontana, M., Pirri, C. F., & Rivolo, P. (2018). Graphene/Ruthenium Active Species Aerogel as Electrode for Supercapacitor Applications [Article]. *Materials*, 11(1), 12, Article 57.
- Goodarzi, F., & Zendehboudi, S. (2019). A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(1), 281-309.
- Graham, C. R., Ott, L. S., & Finke, R. G. (2009). Ranking the Lacunary (Bu₄N)(9){H[(α²)-P₂W₁₇O₆₁] } Polyoxometalate's Stabilizing Ability for Ir(0)(n) Nanocluster Formation and Stabilization Using the Five-Criteria Method Plus Necessary Control Experiments. *Langmuir*, 25(3), 1327-1336.
- Guo, K., Li, H., & Yu, Z. (2018). Size-Dependent Catalytic Activity of Monodispersed Nickel Nanoparticles for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(1), 517-525.
- Gurav, J. L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E. S., & Nadargi, D. Y. (2010). Silica Aerogel: Synthesis and Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 409310.
- Haag, D., & Kung, H. H. (2014). Metal Free Graphene Based Catalysts: A Review. *Topics in Catalysis*, 57(6-9), 762-773.
- Habibullah, G., Viktorova, J., & Ruml, T. (2021). Current Strategies for Noble Metal Nanoparticle Synthesis. *Nanoscale Research Letters*, 16(1), Article 47.
- Hagen, J. (2006). Industrial Catalysis: A Practical Approach. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 1-507. <Go to ISI>://WOS:000297851600019
- Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., & Manners, I. (2009). B-N compounds for chemical hydrogen storage [Review]. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 279-293.
- Handa, S., Slack, E. D., & Lipshutz, B. H. (2015). Nanonickel-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Couplings in Water. *Angewandte Chemie-International Edition*, 54(41), 11994-11998.
- Harraz, F. A., El-Hout, S. E., Killa, H. M., & Ibrahim, I. A. (2012). Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene. *Journal of Catalysis*, 286, 184-192.
- Haruta, M. (2004). Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*, 37(1-2), 27-36.
- Hassani, A., Eghbali, P., Ekicibil, A., & Metin, O. (2018). Monodisperse cobalt ferrite nanoparticles assembled on mesoporous graphitic carbon nitride (CoFe₂O₄/mpg-C₃N₄): A magnetically recoverable nanocomposite for the photocatalytic degradation of organic dyes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 456, 400-412.
- Hayashi, H., & Hakuta, Y. (2010). Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water. *Materials*, 3(7), 3794-3817.
- He, K., Chen, G. Q., Zeng, G. M., Chen, A. W., Huang, Z. Z., Shi, J. B., Huang, T. T., Peng, M., & Hu, L. (2018). Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 228, 19-28.
- Heiligt, F. J., & Niederberger, M. (2013). The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16(7-8), 262-271.

- Heo, D. N., Yang, D. H., Moon, H. J., Lee, J. B., Bae, M. S., Lee, S. C., Lee, W. J., Sun, I. C., & Kwon, I. K. (2012). Gold nanoparticles surface-functionalized with paclitaxel drug and biotin receptor as theranostic agents for cancer therapy. *Biomaterials*, 33(3), 856-866.
- Hirakawa, H., Shiraishi, Y., Sakamoto, H., Ichikawa, S., Tanaka, S., & Hirai, T. (2015). Photocatalytic hydrogenolysis of epoxides using alcohols as reducing agents on TiO₂ loaded with Pt nanoparticles. *Chemical Communications*, 51(12), 2294-2297.
- Hoa, L. T., Chung, J. S., & Hur, S. H. (2016). A highly sensitive enzyme-free glucose sensor based on Co₃O₄ nanoflowers and 3D graphene oxide hydrogel fabricated via hydrothermal synthesis. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 223, 76-82.
- Hoa, L. T., Sun, K. G., & Hur, S. H. (2015). Highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on Pt nanoparticle decorated graphene oxide hydrogel. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 210, 618-623.
- Hochella, M. F., Mogk, D. W., Ranville, J., Allen, I. C., Luther, G. W., Marr, L. C., McGrail, B. P., Murayama, M., Qafoku, N. P., Rosso, K. M., Sahai, N., Schroeder, P. A., Vikesland, P., Westerhoff, P., & Yang, Y. (2019). Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science*, 363(6434), 1414-+.
- Hou, R. J. (2017). Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene on Pd-Ni Bimetallic Catalyst: From Model Surfaces to Supported Catalysts. *Catalytic and Process Study of the Selective Hydrogenation of Acetylene and 1,3-Butadiene*, 45-72.
- Houpis, I. N., Shilds, D., Nettekoven, U., Schnyder, A., Bappert, E., Weerts, K., Canters, M., & Vermuelen, W. (2009). Utilization of Sequential Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in the Stereospecific Synthesis of Trisubstituted Olefins. *Organic Process Research & Development*, 13(3), 598-606.
- Hu, J., Kang, Z., Li, F., & Huang, X. (2014). Graphene with three-dimensional architecture for high performance supercapacitor. *Carbon*, 67, 221-229.
- Hu, J. T., Chen, Z. X., Li, M. X., Zhou, X. H., & Lu, H. B. (2014). Amine-Capped Co Nanoparticles for Highly Efficient Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6(15), 13191-13200.
- Hu, K. W., Xie, X. Y., Cerruti, M., & Szkopek, T. (2015). Controlling the Shell Formation in Hydrothermally Reduced Graphene Hydrogel [Article]. *Langmuir*, 31(20), 5545-5549.
- Hu, K. W., Xie, X. Y., Szkopek, T., & Cerruti, M. (2016). Understanding Hydrothermally Reduced Graphene Oxide Hydrogels: From Reaction Products to Hydrogel Properties. *Chemistry of Materials*, 28(6), 1756-1768.
- Hu, M., Ming, M., Xu, C. L., Wang, Y., Zhang, Y., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2018). Towards High-Efficiency Hydrogen Production through insitu Formation of Well-Dispersed Rhodium Nanoclusters. *Chemsuschem*, 11(18), 3253-3258.
- Hu, M., Wang, H., Wang, Y., Zhang, Y., Wu, J., Xu, B., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2017). Alumina nanofiber-stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic materials for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(38), 24142-24149.
- Huang, J. J., Lin, C. C., & Wu, D. S. (2014). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and its metal induced crystallization of poly-Si thin film application. *Materials Research Express*, 1(4).

- Huang, X., Liu, Y., Wen, H., Shen, R., Mehdi, S., Wu, X., Liang, E., Guo, X., & Li, B. (2021). Ensemble-boosting effect of Ru-Cu alloy on catalytic activity towards hydrogen evolution in ammonia borane hydrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 287, 119960.
- Huang, X. M., Liu, L. Z., Zhou, S., & Zhao, J. J. (2020). Physical properties and device applications of graphene oxide. *Frontiers of Physics*, 15(3).
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- Hwang, H. T., & Varma, A. (2014). Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
- Inshakova, E., & Inshakov, O. (2017). World market for nanomaterials: structure and trends. *International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (Icmtmte 2017)*, 129.
- Ishizaki, T., Yatsugi, K., & Akedo, K. (2016). Effect of Particle Size on the Magnetic Properties of Ni Nanoparticles Synthesized with Trioctylphosphine as the Capping Agent [Article]. *Nanomaterials*, 6(9), 13, Article 172.
- ISO/TS. (2010). *Nanotechnology – Vocabulary – Part 1: Core Terms*. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland. Retrieved 08.03.2021 from
- Jacinto, M. J., Landers, R., & Rossi, L. M. (2009). Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. *Catalysis Communications*, 10(15), 1971-1974.
- Jacinto, M. J., Santos, O. H. C. F., Jardim, R. F., Landers, R., & Rossi, L. M. (2009). Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General*, 360(2), 177-182.
- Jacinto, M. J., Silva, F. P., Kiyohara, P. K., Landers, R., & Rossi, L. M. (2012). Catalyst Recovery and Recycling Facilitated by Magnetic Separation: Iridium and Other Metal Nanoparticles. *Chemcatchem*, 4(5), 698-703.
- Jamkhande, P. G., Ghule, N. W., Bamer, A. H., & Kalaskar, M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 53.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., & Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9, 1050-1074.
- Jiang, F., Zeng, L., Li, S. R., Liu, G., Wang, S. P., & Gong, J. L. (2015). Propane Dehydrogenation over Pt/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Acs Catalysis*, 5(1), 438-447.
- Jiang, Z.-J., Liu, C.-Y., & Sun, L.-W. (2005). Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(5), 1730-1735.
- Jin, Z., Xia, H., Yang, W., Liu, M., Liu, X., Xiang, J., Qayum, A., Hu, L., Duan, L., Gao, W., Liu, Z., & Lu, F. (2022). Remarkably boosting Ru-Ni nanocatalysis via surface/interface regulation for efficient hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Fuel*, 307, 121800.
- Johnstone, T. C., Suntharalingam, K., & Lippard, S. J. (2016). The Next Generation of Platinum Drugs: Targeted Pt(II) Agents, Nanoparticle Delivery, and Pt(IV) Prodrugs. *Chemical Reviews*, 116(5), 3436-3486.

- Kang, M., Lee, S. Y., Chung, C. H., Cho, S. M., Han, G. Y., Kim, B. W., & Yoon, K. J. (2001). Characterization of a TiO₂ photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl₃ decomposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 144(2-3), 185-191.
- Karakhanov, E. A., Maksimov, A. L., Zolotukhina, A. V., & Kardasheva, Y. S. (2013). Hydrogenation catalysts based on metal nanoparticles stabilized by organic ligands. *Russian Chemical Bulletin*, 62(7), 1465-1492.
- Khalily, M. A., Eren, H., Akbayrak, S., Susapto, H. H., Biyikli, N., Ozkar, S., & Guler, M. O. (2016). Facile Synthesis of Three-Dimensional Pt-TiO₂ Nano-networks: A Highly Active Catalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane. *Angewandte Chemie-International Edition*, 55(40), 12257-12261.
- Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, 6(1), 21-26.
- Kim, J., Kim, D., Veriansyah, B., Kang, J. W., & Kim, J. D. (2009). Metal nanoparticle synthesis using supercritical alcohol. *Materials Letters*, 63(21), 1880-1882.
- Kiran, E. (2014). Reactions in Hydrothermal and Supercritical Water. In *Hydrothermal and Supercritical Water Processes* (Vol. 5, pp. 265-322). Elsevier.
- Klerke, A., Christensen, C. H., Norskov, J. K., & Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities [Article]. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), 2304-2310.
- Klerke, A., Saadi, S., Toftegaard, M. B., Madsen, A. T., Nielsen, J. H., Jensen, S., Hansen, O., Christensen, C. H., & Quaade, U. J. (2006). PtRu colloid nanoparticles for CO oxidation in microfabricated reactors. *Catalysis Letters*, 109(1-2), 7-12.
- Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., & Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44(41), 17883-17905.
- Kolahalam, L. A., Viswanath, I. V. K., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today-Proceedings*, 18, 2182-2190.
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V., & Gorchinskiy, A. D. (1999). Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771-778.
- Kulkarni, P. A., Shendage, S. S., & Awale, A. G. (2018). Carbon-Carbon Bond Formation Reaction with Pd/reduced Graphene Oxide Composite. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(2), 881-886.
- Lam, E., & Luong, J. H. T. (2014). Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *Acs Catalysis*, 4(10), 3393-3410.
- Lamouri, R., Mounkachi, O., Salmani, E., Hamedoun, M., Benyoussef, A., & Ez-Zahraouy, H. (2020). Size effect on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles: A Monte Carlo study. *Ceramics International*, 46(6), 8092-8096.
- Lee, S. H., & Jun, B. H. (2019). Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(4).
- Li, D. W., Zhu, Y., Wang, H., & Ding, Y. (2013). Nanoporous gold as an active low temperature catalyst toward CO oxidation in hydrogen-rich stream. *Scientific Reports*, 3.

- Li, J., Liu, C. Y., & Liu, Y. (2012). Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Chemistry*, 22(17), 8426-8430.
- Li, J., Zeng, X., Ren, T., & Van der Heide, E. (2014). The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. *Lubricants*, 2(3), 137-161.
- Li, J., Zhu, Q. L., & Xu, Q. (2015). Non-noble bimetallic CuCo nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks: synergetic catalysis in the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation. *Catalysis Science & Technology*, 5(1), 525-530.
- Li, M. X., Hu, J. T., & Lu, H. B. (2016). A stable and efficient 3D cobalt-graphene composite catalyst for the hydrolysis of ammonia borane [Article]. *Catalysis Science & Technology*, 6(19), 7186-7192.
- Li, P. Z., Aijaz, A., & Xu, Q. (2012). Highly Dispersed Surfactant-Free Nickel Nanoparticles and Their Remarkable Catalytic Activity in the Hydrolysis of Ammonia Borane for Hydrogen Generation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(27), 6753-6756.
- Li, Y.-T., Zhang, X.-L., Peng, Z.-K., Liu, P., & Zheng, X.-C. (2020). Hierarchical Porous g-C₃N₄ Coupled Ultrafine RuNi Alloys as Extremely Active Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(22), 8458-8468.
- Li, Y. R., Chen, J., Huang, L., Li, C., Hong, J. D., & Shi, G. Q. (2014). Highly Compressible Macroporous Graphene Monoliths via an Improved Hydrothermal Process. *Advanced Materials*, 26(28), 4789-+.
- Li, Y. T., Zhang, S. H., Zheng, G. P., Liu, P., Peng, Z. K., & Zheng, X. C. (2020). Ultrafine Ru nanoparticles anchored to porous g-C₃N₄ as efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis. *Applied Catalysis a-General*, 595.
- Li, Y. T., Zhang, X. L., Peng, Z. K., Liu, P., & Zheng, X. C. (2020). Hierarchical Porous g-C₃N₄ Coupled Ultrafine RuNi Alloys as Extremely Active Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(22), 8458-8468.
- Liang, Y., Hilal, N., Langston, P., & Starov, V. (2007). Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-35, 151-166.
- Liang, Z., Xiao, X., Yu, X., Huang, X., Jiang, Y., Fan, X., & Chen, L. (2018). Non-noble trimetallic Cu-Ni-Co nanoparticles supported on metal-organic frameworks as highly efficient catalysts for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 501-508.
- Lim, H. N., Huang, N. M., Lim, S. S., Harrison, I., & Chia, C. H. (2011). Fabrication and characterization of graphene hydrogel via hydrothermal approach as a scaffold for preliminary study of cell growth [Article]. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 1817-1823.
- Lin, H. Q., Xu, C. L., Wang, Q., Wu, J., Wang, Y., Zhang, Y., & Fan, G. Y. (2019). Facile and eco-friendly synthesis of porous carbon nanosheets as ideal platform for stabilizing rhodium nanoparticles in efficient hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(39), 21527-21535.

- Liu, C. B., Wang, K., Luo, S. L., Tang, Y. H., & Chen, L. Y. (2011). Direct Electrodeposition of Graphene Enabling the One-Step Synthesis of Graphene-Metal Nanocomposite Films. *Small*, 7(9), 1203-1206.
- Liu, C. B., Zhang, H., Tang, Y. H., & Luo, S. L. (2014). Controllable growth of graphene/Cu composite and its nanoarchitecture-dependent electrocatalytic activity to hydrazine oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4580-4587.
- Liu, J., Yue, Y. Y., Liu, H. Y., Da, Z. J., Liu, C. C., Ma, A. Z., Rong, J. F., Su, D. S., Bao, X. J., & Zheng, H. D. (2017). Origin of the Robust Catalytic Performance of Nanodiamond Graphene-Supported Pt Nanoparticles Used in the Propane Dehydrogenation Reaction. *Acs Catalysis*, 7(5), 3349-3355.
- Liu, J. W., Yang, T., Ma, L. Y., Chen, X. W., & Wang, J. H. (2013). Nickel nanoparticle decorated graphene for highly selective isolation of polyhistidine-tagged proteins. *Nanotechnology*, 24(50).
- Liu, L. C., Lopez-Haro, M., Lopes, C. W., Li, C. G., Concepcion, P., Simonelli, L., Calvino, J. J., & Corma, A. (2019). Regioselective generation and reactivity control of subnanometric platinum clusters in zeolites for high-temperature catalysis. *Nature Materials*, 18(8), 866-+.
- Liu, S. B., Zhang, B. F., & Liu, G. Z. (2021). Metal-based catalysts for the non-oxidative dehydrogenation of light alkanes to light olefins. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(1), 9-26.
- Liu, X. Q., Yu, Y. A., Niu, Y. L., Bao, S. J., & Hu, W. H. (2017). Cobalt nanoparticle decorated graphene aerogel for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis [Article]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5930-5937.
- Liu, Y., Zhang, J., Guan, H. J., Zhao, Y. F., Yang, J. H., & Zhang, B. (2018). Preparation of bimetallic Cu-Co nanocatalysts on poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized halloysite nanotubes for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Surface Science*, 427, 106-113.
- Livshits, V., Philosoph, A., & Peled, E. (2008). Direct ethylene glycol fuel-cell stack - Study of oxidation intermediate products. *Journal of Power Sources*, 178(2), 687-691.
- Lourenco, C., Teixeira, M., Simoes, S., & Gaspar, R. (1996). Steric stabilization of nanoparticles: Size and surface properties. *International Journal of Pharmaceutics*, 138(1), 1-12.
- Lozhkomoev, A. S., Pervikov, A. V., Chumaevsky, A. V., Dvilis, E. S., Paygin, V. D., Khasanov, O. L., & Lerner, M. I. (2019). Fabrication of Fe-Cu composites from electroexplosive bimetallic nanoparticles by spark plasma sintering. *Vacuum*, 170.
- Lu, D., Liao, J., Zhong, S., Leng, Y., Ji, S., Wang, H., Wang, R., & Li, H. (2018). Cu_{0.6}Ni_{0.4}Co₂O₄ nanowires, a novel noble-metal-free catalyst with ultrahigh catalytic activity towards the hydrolysis of ammonia borane for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(11), 5541-5550.
- Lu, H., Zhang, S. T., Guo, L., & Li, W. H. (2017). Applications of graphene-based composite hydrogels: a review. *Rsc Advances*, 7(80), 51008-51020.
- Lu, R., Hu, M., Xu, C. L., Wang, Y., Zhang, Y., Xu, B., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2018). Hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane catalyzed by Rh/g-C₃N₄ under mild conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(14), 7038-7045.

- Lu, R., Xu, C. L., Wang, Q., Wang, Y., Zhang, Y., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2018). Ruthenium nanoclusters distributed on phosphorus-doped carbon derived from hypercrosslinked polymer networks for highly efficient hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(39), 18253-18260.
- Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z. J., Yang, Y. W., & Chen, X. S. (2014). Nanocatalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane and Hydrazine Borane. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
- Lubitz, W., & Tumas, W. (2007). Hydrogen: An Overview. *Chemical Reviews*, 107(10), 3900-3903.
- Ma, D., Xie, J., Li, J., Liu, S., Wang, F., Zhang, H., Wang, W., Wang, A., & Sun, H. (2014). Synthesis and hydrogen reduction of nano-sized copper tungstate powders produced by a hydrothermal method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 46, 152-158.
- Ma, J., Su, Y., Zhou, Y., & Zhang, Z. (2003). Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(1), 77-83.
- Ma, Y. L., Li, X. J., Zhang, Y., Chen, L., Wu, J. T., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2017). Ruthenium nanoparticles supported on TiO₂ (B) nanotubes: Effective catalysts in hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 270-277.
- Machado, B. F., & Serp, P. (2012). Graphene-based materials for catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2(1), 54-75.
- Mahyari, M., & Shaabani, A. (2014). Nickel nanoparticles immobilized on three-dimensional nitrogen-doped graphene as a superb catalyst for the generation of hydrogen from the hydrolysis of ammonia borane [Article]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(39), 16652-16659.
- Malinga, S. P., Arotiba, O. A., Krause, R. W., Mapolie, S. F., & Mamba, B. B. (2012). Synthesis and characterisation of generation 2 and 3 poly(propylene imine) dendrimer capped NiFe nanoalloy. *Materials Letters*, 68, 324-326.
- Manna, J., Akbayrak, S., & Özkar, S. (2017). Palladium(0) nanoparticles supported on polydopamine coated CoFe₂O₄ as highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 208, 104-115.
- Marin, O., Gonzalez, V., Budini, N., Tirado, M., & Comedi, D. (2020). The influence of methanol and NH₄Cl on solvothermal ZnO synthesis and properties. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 126(6).
- Martinez-Vargas, S., Mtz-Enriquez, A. I., Flores-Zuniga, H., Encinas, A., & Oliva, J. (2020). Enhancing the capacitance and tailoring the discharge times of flexible graphene supercapacitors with cobalt ferrite nanoparticles. *Synthetic Metals*, 264.
- Matsumoto, T., Takahashi, K., Kitagishi, K., Shinoda, K., Huaman, J. L. C., Piquemal, J. Y., & Jeyadevan, B. (2015). Dissolution and reduction of cobalt ions in the polyol process using ethylene glycol: identification of the active species and its role. *New Journal of Chemistry*, 39(6), 5008-5018.
- Mattei, G., de Julián Fernández, C., Mazzoldi, P., Sada, C., De, G., Battaglin, G., Sangregorio, C., & Gatteschi, D. (2002). Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Co, Ni, and Co-Ni Alloy Nanocluster-Doped SiO₂ Films by Sol-Gel Processing. *Chemistry of Materials*, 14(8), 3440-3447.

- Matter, F., Luna, A. L., & Niederberger, M. (2020). From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. *Nano Today*, 30.
- Mazloomi, K., & Gomes, C. (2012). Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3024-3033.
- Meher, L. C., Sagar, D. V., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248-268.
- Mehr, F. P., Khanjani, M., & Vatani, P. (2015). Synthesis of Nano-Ag particles using Sodium Borohydride. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(3), 1831-1833. <Go to ISI>://WOS:000364946400067
- Mehrpooya, M., Sayyad, S., & Zonouz, M. J. (2017). Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine. *Journal of Cleaner Production*, 148, 283-294.
- Meng, X., Yang, L., Cao, N., Du, C., Hu, K., Su, J., Luo, W., & Cheng, G. (2014). Graphene-Supported Trimetallic Core-Shell Cu@CoNi Nanoparticles for Catalytic Hydrolysis of Amine Borane. *ChemPlusChem*, 79(2), 325-332.
- Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S., & Sun, S. S. (2010). Monodisperse Nickel Nanoparticles; and Their Catalysis in Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Journal of the American Chemical Society*, 132(5), 1468-+.
- Miao, H., Ma, K. M., Zhu, H. R., Yin, K., Zhang, Y., & Cui, Y. M. (2019). Ammonia borane dehydrogenation and selective hydrogenation of functionalized nitroarene over a porous nickel-cobalt bimetallic catalyst. *Rsc Advances*, 9(26), 14580-14585.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(3), 255-271.
- Mirfakhraei, S., Hekmati, M., Eshbala, F. H., & Veisi, H. (2018). Fe₃O₄/PEG-SO₃H as a heterogeneous and magnetically-recyclable nanocatalyst for the oxidation of sulfides to sulfones or sulfoxides. *New Journal of Chemistry*, 42(3), 1757-1761.
- Mo, T.-C., & Chen, S.-Y. (2001). Physical characterization and electrical properties of chelating-agents added PZT films. *Ferroelectrics*, 259(1), 305-310.
- Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J. V., Kurmus, H., Milas, J., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., & Abdul Kadir, A. (2019). Nanoparticles in Construction Materials and Other Applications, and Implications of Nanoparticle Use. *Materials (Basel, Switzerland)*, 12(19), 3052.
- Moller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., & Li, H. W. (2017). Hydrogen - A sustainable energy carrier [Review]. *Progress in Natural Science-Materials International*, 27(1), 34-40.
- Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., da Silva, M. M., Santos, L. V. D., Jacob, R. S., de Vasconcelos, C. K. B., & Viana, M. M. (2020). Graphene oxide in the remediation of norfloxacin from aqueous matrix: simultaneous adsorption and degradation process. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*, 27(27), 34513-34528.
- Mori, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebitani, K., & Kaneda, K. (2004). Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: A highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34), 10657-10666.

- Mungse, H. P., Sharma, O. P., Sugimura, H., & Khatri, O. P. (2014). Hydrothermal deoxygenation of graphene oxide in sub- and supercritical water [Article]. *Rsc Advances*, 4(43), 22589-22595.
- Murzin, D., & Salmi, T. (2005). Chapter 2 - Catalysis. In D. Murzin & T. Salmi (Eds.), *Catalytic Kinetics* (pp. 27-72). Elsevier Science.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2014). Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews*, 114(12), 6179-6212.
- Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2016). Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 312, 99-148.
- Navlani-Garcia, M., Mori, K., Kuwahara, Y., & Yamashita, H. (2018). Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts. *Npg Asia Materials*, 10, 277-292.
- Ndolomingo, M. J., & Meijboom, R. (2016). Kinetics of the catalytic oxidation of morin on gamma-Al₂O₃ supported gold nanoparticles and determination of gold nanoparticles surface area. and sizes by quantitative ligand adsorption. *Applied Catalysis B-Environmental*, 199, 142-154.
- Ndolomingo, M. J., & Meijboom, R. (2017). Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over gamma-Al₂O₃ supported copper and gold nanoparticles. *Applied Surface Science*, 398, 19-32.
- Neikov, O. D., & Yefimov, N. A. (2019). Chapter 9 - Nanopowders. In O. D. Neikov, S. S. Naboychenko, & N. A. Yefimov (Eds.), *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders (Second Edition)* (pp. 271-311). Elsevier.
- Nemanashi-Maumela, M., Nongwe, I., Motene, R. C., Davids, B. L., & Meijboom, R. (2017). Au and Ag nanoparticles encapsulated within silica nanospheres using dendrimers as dual templating agent and their catalytic activity. *Molecular Catalysis*, 438, 184-196.
- Nguyen, S. T., Nguyen, H. T., Rinaldi, A., Nguyen, N. P. V., Fan, Z., & Duong, H. M. (2012). Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 352-358.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.
- Niu, H. L., Chen, Q. W., Lin, Y. S., Jia, Y. S., Zhu, H. F., & Ning, M. (2004). Hydrothermal formation of magnetic Ni-Cu alloy nanocrystallites at low temperatures. *Nanotechnology*, 15(8), 1054-1058, Article Pii s0957-4484(04)78474-3.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Odenbach, S. (2003). Ferrofluids - magnetically controlled suspensions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 217(1-3), 171-178.
- Oh, Y., Lee, J., & Lee, M. (2018). Fabrication of Ag-Au bimetallic nanoparticles by laser-induced dewetting of bilayer films. *Applied Surface Science*, 434, 1293-1299.
- Okano, K. (2016). Development Histories: Fuel Cell Technologies. *Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective*, 93-115.

- Okram, G. S., Soni, A., & Prasad, R. (2011). The pH-Controlled Particle Size Tuning of Nanocrystalline Ni in Polyol Synthesis Method Without Additional Capping. *Advanced Science Letters*, 4(1), 132-135.
- Ozay, O., Inger, E., Aktas, N., & Sahiner, N. (2011). Hydrogen production from ammonia borane via hydrogel template synthesized Cu, Ni, Co composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(14), 8209-8216.
- Patil, R. S., Kokate, M. R., Salvi, P. P., & Kolekar, S. S. (2011). A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic liquid and their biocidal activity. *Comptes Rendus Chimie*, 14(12), 1122-1127.
- Pelisson, C. H., Vono, L. L. R., Hubert, C., Denicourt-Nowicki, A., Rossi, L. M., & Roucoux, A. (2012). Moving from surfactant-stabilized aqueous rhodium (0) colloidal suspension to heterogeneous magnetite-supported rhodium nanocatalysts: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Catalysis Today*, 183(1), 124-129.
- Penner, S. S. (2006). Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, 31(1), 33-43.
- Pentsak, E. O., & Ananikov, V. P. (2019). Pseudo-Solid-State Suzuki-Miyaura Reaction and the Role of Water Formed by Dehydration of Arylboronic Acids. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019(26), 4239-4247.
- Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 27(5-8), 990-993.
- Polshettiwar, V., Baruwati, B., & Varma, R. S. (2009). Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol. *Green Chemistry*, 11(1), 127-131.
- Prabu, S., & Chiang, K. Y. (2020). Improved catalytic effect and metal nanoparticle stability using graphene oxide surface coating and reduced graphene oxide for hydrogen generation from ammonia-borane dehydrogenation [Article]. *Materials Advances*, 1(6), 1952-1962.
- Prat, D., Hayler, J., & Wells, A. (2014). A survey of solvent selection guides. *Green Chemistry*, 16(10), 4546-4551.
- Pritchard, J., Kesavan, L., Piccinini, M., He, Q., Tiruvalam, R., Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J. A., Carley, A. F., Edwards, J. K., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2010). Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide and Benzyl Alcohol Oxidation Using Au-Pd Catalysts Prepared by Sol Immobilization. *Langmuir*, 26(21), 16568-16577.
- Qu, J. F., Chen, D. Y., Li, N. J., Xu, Q. F., Li, H., He, J. H., & Lu, J. M. (2018). Engineering 3D Ru/Graphene Aerogel Using Metal-Organic Frameworks: Capture and Highly Efficient Catalytic CO Oxidation at Room Temperature [Article]. *Small*, 14(16), 9, Article 1800343.
- Rachiero, G. P., Demirci, U. B., & Miele, P. (2011a). Bimetallic RuCo and RuCu catalysts supported on γ -Al₂O₃. A comparative study of their activity in hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12), 7051-7065.
- Rachiero, G. P., Demirci, U. B., & Miele, P. (2011b). Facile synthesis by polyol method of a ruthenium catalyst supported on γ -Al₂O₃ for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Catalysis Today*, 170(1), 85-92.

- Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, A. (2009). Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(42), 7752-7777.
- Ren, L., Hui, K. S., & Hui, K. N. (2013). Self-assembled free-standing three-dimensional nickel nanoparticle/graphene aerogel for direct ethanol fuel cells [Article]. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18), 5689-5694.
- Revia, R. A., & Zhang, M. Q. (2016). Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances. *Materials Today*, 19(3), 157-168.
- Rittner, M. N., & Abraham, T. (1998). Nanostructured materials: An overview and commercial analysis. *International Journal of Powder Metallurgy*, 34(6), 33-36. <Go to ISI>://WOS:000075998900009
- Roldan Cuenya, B. (2010). Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, 518(12), 3127-3150.
- Rossi, L. M., Costa, N. J. S., Silva, F. P., & Goncalves, R. V. (2013). Magnetic nanocatalysts: supported metal nanoparticles for catalytic applications. *Nanotechnology Reviews*, 2(5), 597-614.
- Rossi, L. M., Nangoi, I. M., & Costa, N. J. S. (2009). Ligand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control. *Inorganic Chemistry*, 48(11), 4640-4642.
- Rossi, L. M., Vono, L. L. R., Silva, F. P., Kiyohara, P. K., Duarte, E. L., & Matos, J. R. (2007). Magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. *Applied Catalysis a-General*, 330, 139-144.
- Ruppert, A. M., Grams, J., Jedrzejczyk, M., Matras-Michalska, J., Keller, N., Ostojka, K., & Sautet, P. (2015). Titania-Supported Catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on -Valerolactone Yield. *ChemSuschem*, 8(9), 1538-1547.
- Saeed, G. H. M., Radiman, S., Gasaymeh, S. S., Lim, H. N., & Huang, N. M. (2010). Mild Hydrothermal Synthesis of Ni-Cu Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2010, Article 184137.
- Saghir, S., Fu, E. F., & Xiao, Z. G. (2020). Synthesis of CoCu-LDH nanosheets derived from zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) as an efficient adsorbent for azo dye from waste water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297.
- Saito, H., & Sekine, Y. (2020). Catalytic conversion of ethane to valuable products through non-oxidative dehydrogenation and dehydroaromatization. *Rsc Advances*, 10(36), 21427-21453.
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 20.
- Salvi, B. L., & Subramanian, K. A. (2015). Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 51, 1132-1155.
- Sankar, M., Dimitratos, N., Miedziak, P. J., Wells, P. P., Kiely, C. J., & Hutchings, G. J. (2012). Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future. *Chemical Society Reviews*, 41(24), 8099-8139.

- Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., & Weckhuysen, B. M. (2014). Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chemical Reviews*, 114(20), 10613-10653.
- Sau, T. K., Lopez, M., & Goia, D. V. (2009). Method for Preparing Carbon Supported Pt–Ru Nanoparticles with Controlled Internal Structure. *Chemistry of Materials*, 21(15), 3649-3654.
- Schaming, D., & Remita, H. (2015). Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. *Foundations of Chemistry*, 17(3), 187-205.
- Seechurn, C. C. C. J., Kitching, M. O., Colacot, T. J., & Snieckus, V. (2012). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. *Angewandte Chemie-International Edition*, 51(21), 5062-5085.
- Shang, Y., Zhang, J., Xu, L., Liu, H., Zhou, B., Tang, Y., Zhu, L., Jiang, X., & Jiang, X. (2018). Facile synthesis of a graphene/nickel-cobalt hydroxide ternary hydrogel for high-performance supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 531, 593-601.
- Sharma, B. B., & Parashar, A. (2020). A review on thermo-mechanical properties of bi-crystalline and polycrystalline 2D nanomaterials. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 45(2), 134-170.
- Shen, C., Barrios, E., McInnis, M., Zuyus, J., & Zhai, L. (2017). Fabrication of Graphene Aerogels with Heavily Loaded Metallic Nanoparticles. *Micromachines*, 8(2), 47.
- Sheng, K. X., Xu, Y. X., Li, C., & Shi, G. Q. (2011). High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide. *New Carbon Materials*, 26(1), 9-15.
- Shervani, Z., Ikushima, Y., Sato, M., Kawanami, H., Hakuta, Y., Yokoyama, T., Nagase, T., Kuneida, H., & Aramaki, K. (2008). Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(4), 403-410.
- Shobana, R., Saravanakumar, B., Ravi, G., & Yuvakkumar, R. (2018). Effect of CTAB Concentration on Synthesis of Nickel Doped Manganese Oxide Nanoparticles. *2nd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (Icc-2017)*, 1953.
- Shokouhimehr, M., Piao, Y. Z., Kim, J., Jang, Y. J., & Hyeon, T. (2007). A magnetically recyclable nanocomposite catalyst for olefin epoxidation. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46(37), 7039-7043.
- Shore, S. G., & Parry, R. W. (1955). THE CRYSTALLINE COMPOUND AMMONIA-BORANE, $1 \text{ H}_3\text{NBH}_3$. *Journal of the American Chemical Society*, 77(22), 6084-6085.
- Silva, R. J. M., Fiorio, J. L., Vidinha, P., & Rossi, L. M. (2019). Gold Catalysis for Selective Hydrogenation of Aldehydes and Valorization of Bio-Based Chemical Building Blocks. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(10), 2162-2169.
- Singh, S., Srivastava, P., & Singh, G. (2013). Synthesis, characterization of Co–Ni–Cu trimetallic alloy nanocrystals and their catalytic properties, Part – 91. *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 150-155.
- Smith, A. M., & Whyman, R. (2014). Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. *Chemical Reviews*, 114(10), 5477-5510.
- Smith, S. E., Siamaki, A. R., Gupton, B. F., & Carpenter, E. E. (2016). CuPd nanoparticles as a catalyst in carbon-carbon cross-coupling reactions by a facile oleylamine synthesis. *Rsc Advances*, 6(94), 91541-91545.

- Son, S. U., Jang, Y., Yoon, K. Y., Kang, E., & Hyeon, T. (2004). Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles. *Nano Letters*, 4(6), 1147-1151.
- Song, F.-Z., Zhu, Q.-L., Yang, X.-C., & Xu, Q. (2016). Monodispersed CuCo Nanoparticles Supported on Diamine-Functionalized Graphene as a Non-noble Metal Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chemnanomat*, 2(10), 942-945.
- Song, F. Z., Zhu, Q. L., Yang, X. C., & Xu, Q. (2016). Monodispersed CuCo Nanoparticles Supported on Diamine-Functionalized Graphene as a Non-noble Metal Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chemnanomat*, 2(10), 942-945.
- Su, J., Yang, Y., Xia, G., Chen, J., Jiang, P., & Chen, Q. (2017). Ruthenium-cobalt nanoalloys encapsulated in nitrogen-doped graphene as active electrocatalysts for producing hydrogen in alkaline media. *Nature Communications*, 8(1), 14969.
- Sugiawan, Y., & Managi, S. (2019). New evidence of energy-growth nexus from inclusive wealth. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 103, 40-48.
- Suktha, P., Phattharasupakun, N., & Sawangphruk, M. (2018). Transparent supercapacitors of 2 nm ruthenium oxide nanoparticles decorated on a 3D nitrogen-doped graphene aerogel [Article]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(8), 1799-1805.
- Sun, Q. M., Wang, N., Bai, R. S., Hui, Y., Zhang, T. J., Do, D. A., Zhang, P., Song, L. J., Miao, S., & Yu, J. H. (2019). Synergetic Effect of Ultrasmall Metal Clusters and Zeolites Promoting Hydrogen Generation. *Advanced Science*, 6(10).
- Tan, C. L., & Zhang, H. (2015). Wet-chemical synthesis and applications of non-layer structured two-dimensional nanomaterials. *Nature Communications*, 6.
- Tao, Y., Kong, D. B., Zhang, C., Lv, W., Wang, M. X., Li, B. H., Huang, Z. H., Kang, F. Y., & Yang, Q. H. (2014). Monolithic carbons with spheroidal and hierarchical pores produced by the linkage of functionalized graphene sheets. *Carbon*, 69, 169-177.
- Taşçı, E., Akbayrak, S., & Özkar, S. (2018). Ruthenium(0) nanoparticles supported on silica coated Fe₃O₄ as magnetically separable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15124-15134.
- Thielbeer, F., Donaldson, K., & Bradley, M. (2011). Zeta Potential Mediated Reaction Monitoring on Nano and Microparticles. *Bioconjugate Chemistry*, 22(2), 144-150.
- Thompson, D. (2007). Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 267-269.
- Tian, Z., Wang, X., Li, B., Li, H., & Wu, Y. (2019). High rate capability electrode constructed by anchoring CuCo₂S₄ on graphene aerogel skeleton toward quasi-solid-state supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 298, 321-329.
- Toda, K., Furue, R., & Hayami, S. (2015). Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Analytica Chimica Acta*, 878, 43-53.
- Tonbul, Y., Akbayrak, S., & Özkar, S. (2018). Nanozirconia supported ruthenium(0) nanoparticles: Highly active and reusable catalyst in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 287-294.
- Tonbul, Y., Akbayrak, S., & Özkar, S. (2019). Group 4 oxides supported Rhodium(0) catalysts in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14164-14174.
- Toyota. (2016). *Outline of the Mirai*. Retrieved 10.04.2021 from https://www.toyota-europe.com/download/cms/euen/ToyotaMiraiFCV_Posters_LR_tcm-11-564265.pdf

- Trpkov, D., Panjan, M., Kopanja, L., & Tadic, M. (2018). Hydrothermal synthesis, morphology, magnetic properties and self-assembly of hierarchical α -Fe₂O₃ (hematite) mushroom-, cube- and sphere-like superstructures. *Applied Surface Science*, 457, 427-438.
- Tsuji, M. (2017). Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanomaterials in Liquid Phase. *Chemistryselect*, 2(2), 805-819.
- Tsung, C. K., Kuhn, J. N., Huang, W. Y., Aliaga, C., Hung, L. I., Somorjai, G. A., & Yang, P. D. (2009). Sub-10 nm Platinum Nanocrystals with Size and Shape Control: Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, 131(16), 5816-5822.
- Tyagi, H., Kushwaha, A., Kumar, A., & Aslam, M. (2016). A Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature. *Nanoscale Research Letters*.
- Valente, A., Iribarren, D., & Dufour, J. (2018). Harmonising the cumulative energy demand of renewable hydrogen for robust comparative life-cycle studies. *Journal of Cleaner Production*, 175, 384-393.
- Vanrenterghem, B., Geboes, B., Bals, S., Ustarroz, J., Hubin, A., & Breugelmans, T. (2016). Influence of the support material and the resulting particle distribution on the deposition of Ag nanoparticles for the electrocatalytic activity of benzyl bromide reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 542-549.
- Varanda, L. C., Souza, C. G. S., Moraes, D., Neves, H. R., Souza, J. B., Silva, M. F., Bini, R. A., Albers, R. F., Silva, T. L., & Beck, W. (2019). Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review. *Anais Da Academia Brasileira De Ciencias*, 91(4).
- Vatanparast, H., Shahabi, F., Bahramian, A., Javadi, A., & Miller, R. (2018). The Role of Electrostatic Repulsion on Increasing Surface Activity of Anionic Surfactants in the Presence of Hydrophilic Silica Nanoparticles. *Scientific Reports*, 8.
- Verho, O., Gao, F. F., Johnston, E. V., Wan, W., Nagendiran, A., Zheng, H. Q., Backvall, J. E., & Zou, X. D. (2014). Mesoporous silica nanoparticles applied as a support for Pd and Au nanocatalysts in cycloisomerization reactions. *Appl Materials*, 2(11).
- Vimala, K., Shanthi, K., Sundarraj, S., & Kannan, S. (2017). Synergistic effect of chemophotothermal for breast cancer therapy using folic acid (FA) modified zinc oxide nanosheet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 92-108.
- Walter, P., Welcomme, E., Hallegot, P., Zaluzec, N. J., Deeb, C., Castaing, J., Veyssiere, P., Breniaux, R., Leveque, J. L., & Tsoucaris, G. (2006). Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. *Nano Letters*, 6(10), 2215-2219.
- Wang, A. Q., Li, J., & Zhang, T. (2018). Heterogeneous single-atom catalysis. *Nature Reviews Chemistry*, 2(6), 65-81.
- Wang, C. L., & Astruc, D. (2021). Recent developments of nanocatalyzed liquid-phase hydrogen generation. *Chemical Society Reviews*, 50(5), 3437-3484.
- Wang, C. L., Ciganda, R., Yate, L., Tuninetti, J., Shalabaeva, V., Salmon, L., Moya, S., Ruiz, J., & Astruc, D. (2017). Redox synthesis and high catalytic efficiency of transition-metal nanoparticle-graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(41), 21947-21954.

- Wang, D., Muratori, M., Eichman, J., Wei, M., Saxena, S., & Zhang, C. (2018). Quantifying the flexibility of hydrogen production systems to support large-scale renewable energy integration. *Journal of Power Sources*, 399, 383-391.
- Wang, H., Gao, Q., Li, H. T., Han, B., Xia, K. S., & Zhou, C. G. (2019). One-pot synthesis of a novel hierarchical Co(II)-doped TiO₂ nanostructure: Toward highly active and durable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of antibiotics and other organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 368, 377-389.
- Wang, H. W., Xu, Z. J., Yi, H., Wei, H. G., Guo, Z. H., & Wang, X. F. (2014). One-step preparation of single-crystalline Fe₂O₃ particles/graphene composite hydrogels as high performance anode materials for supercapacitors. *Nano Energy*, 7, 86-96.
- Wang, J., Ke, D., Li, Y., Zhang, H., Wang, C., Zhao, X., Yuan, Y., & Han, S. (2017). Efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride catalyzed by cobalt nanoparticles supported on three-dimensional graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, 95, 204-210.
- Wang, J., Zhong, Q., Zeng, Y. Q., Cheng, D. Y., Xiong, Y. H., & Bu, Y. F. (2019). Rational construction of triangle-like nickel-cobalt bimetallic metal-organic framework nanosheets arrays as battery-type electrodes for hybrid supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 555, 42-52.
- Wang, Q., Fu, F. Y., Yang, S., Moro, M. M., Ramirez, M. D., Moya, S., Salmon, L., Ruiz, J., & Astruc, D. (2019). Dramatic Synergy in CoPt Nanocatalysts Stabilized by "Click" Dendrimers for Evolution of Hydrogen from Hydrolysis of Ammonia Borane. *Acs Catalysis*, 9(2), 1110-1119.
- Wang, Q. T., Zhang, Z., Liu, J., Liu, R. C., & Liu, T. (2018). Bimetallic non-noble CoNi nanoparticles monodispersed on multiwall carbon nanotubes: Highly efficient hydrolysis of ammonia borane. *Materials Chemistry and Physics*, 204, 58-61.
- Wang, X. Q., Li, Q. Q., Yang, N. N., Yang, Y. F., He, F., Chu, J., Gong, M., Wu, B. H., Zhang, R. L., & Xiong, S. X. (2019). Hydrothermal synthesis of NiCo-based bimetal-organic frameworks as electrode materials for supercapacitors. *Journal of Solid State Chemistry*, 270, 370-378.
- Wang, Y., Li, S. S., Yang, H. Y., & Luo, J. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *Rsc Advances*, 10(26), 15328-15345.
- Wang, Y., Ren, J., Deng, K., Gui, L., & Tang, Y. (2000). Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media. *Chemistry of Materials*, 12(6), 1622-1627.
- Wang, Y., Wang, C., Wang, L., Wang, L., & Xiao, F.-S. (2021). Zeolite Fixed Metal Nanoparticles: New Perspective in Catalysis. *Accounts of Chemical Research*, 54(11), 2579-2590.
- Wasalathilake, K. C., Galpaya, D. G. D., Ayoko, G. A., & Yan, C. (2018). Understanding the structure-property relationships in hydrothermally reduced graphene oxide hydrogels. *Carbon*, 137, 282-290.
- Wei, Z., Liu, Y., Peng, Z., Song, H., Liu, Z., Liu, B., Li, B., Yang, B., & 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 Chemistry & Engineering*, 7(7), 7014-7023.
- Wen, Z. Y., Fu, Q., Wu, J., & Fan, G. Y. (2020). Ultrafine Pd Nanoparticles Supported on Soft Nitriding Porous Carbon for Hydrogen Production from Hydrolytic Dehydrogenation of Dimethyl Amine-Borane [Article]. *Nanomaterials*, 10(8), 10, Article 1612.

- Wu, D., Liu, H., Chen, J., Liu, W., Histan, G., & Wang, T. (2020). Cu NPs-embedded cross-linked microporous 3D reduced graphene hydrogels as photocatalyst for hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 577, 441-449.
- Wu, H., Cheng, Y., Fan, Y., Lu, X., Li, L., Liu, B., Li, B., & Lu, S. (2020). Metal-catalyzed hydrolysis of ammonia borane: Mechanism, catalysts, and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30325-30340.
- Xie, Y. H., Sheng, X. X., Xie, D. L., Liu, Z. X., Zhang, X. Y., & Zhong, L. (2016). Fabricating graphene hydrogels with controllable pore structure via one-step chemical reduction process. *Carbon*, 109, 673-680.
- Xu, C. X., Liu, A. H., Qiu, H. J., & Liu, Y. Q. (2011). Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance. *Electrochemistry Communications*, 13(8), 766-769.
- Xu, L., Liang, H. W., Yang, Y., & Yu, S. H. (2018). Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing. *Chemical Reviews*, 118(7), 3209-3250.
- Xu, M., Huai, X. L., & Zhang, H. (2018). Highly dispersed CuCo nanoparticles supported on reduced graphene oxide as high-activity catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane hydrolysis [Article]. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(12), 13, Article 329.
- Xu, Q., & Chandra, M. (2006). Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia–borane at room temperature. *Journal of Power Sources*, 163(1), 364-370.
- Xu, Y. X., Sheng, K. X., Li, C., & Shi, G. Q. (2010). Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *Acs Nano*, 4(7), 4324-4330.
- Xu, Z. Q., Long, Q., Deng, Y., & Liao, L. (2018). In situ synthesis and catalytic application of reduced graphene oxide supported cobalt nanowires [Article]. *Applied Surface Science*, 441, 955-964.
- Yam, K. M., Guo, N., Jiang, Z., Li, S., & Zhang, C. (2020). Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene. *Catalysts*, 10(1).
- Yan, J. M., Wang, Z. L., Wang, H. L., & Jiang, Q. (2012). Rapid and energy-efficient synthesis of a graphene-CuCo hybrid as a high performance catalyst [Article]. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 10990-10993.
- Yang, C., Wong, C. P., & Yuen, M. M. F. (2013). Printed electrically conductive composites: conductive filler designs and surface engineering. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(26), 4052-4069.
- Yang, L., Cao, N., Du, C., Dai, H., Hu, K., Luo, W., & Cheng, G. (2014). Graphene supported cobalt(0) nanoparticles for hydrolysis of ammonia borane. *Materials Letters*, 115, 113-116.
- Yang, W., Veroniaina, H., Qi, X. L., Chen, P. Y., Li, F., & Ke, P. C. (2020). Soft and Condensed Nanoparticles and Nanoformulations for Cancer Drug Delivery and Repurpose. *Advanced Therapeutics*, 3(1).
- Yang, X., Cheng, F., Tao, Z., & Chen, J. (2011). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by carbon supported Co core–Pt shell nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2785-2789.
- Yang, X., Li, Q. L., Li, L. L., Lin, J., Yang, X. J., Yu, C., Liu, Z. Y., Fang, Y., Huang, Y., & Tang, C. C. (2019). CuCo binary metal nanoparticles supported on boron nitride nanofibers as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Power Sources*, 431, 135-143.

- Yang, Y. W., Lu, Z. H., & Chen, X. S. (2015). Cu-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis and methanolysis of ammonia borane. *Materials Technology*, 30(sup2), A89-A93.
- Yang, Y. W., Zhang, F., Wang, H. L., Yao, Q. L., Chen, X. S., & Lu, Z. H. (2014). Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane by Cobalt Nickel Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide for Hydrogen Generation [Article]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 9, Article 294350.
- Yang, Y. Y., Liang, Y. R., Zhang, Y. D., Zhang, Z. Y., Li, Z. M., & Hu, Z. Q. (2015). Three-dimensional graphene hydrogel supported ultrafine RuO₂ nanoparticles for supercapacitor electrodes. *New Journal of Chemistry*, 39(5), 4035-4040.
- Yao, Y. J., Xu, C., Qin, J. C., Wei, F. Y., Rao, M. N., & Wang, S. B. (2013). Synthesis of Magnetic Cobalt Nanoparticles Anchored on Graphene Nanosheets and Catalytic Decomposition of Orange II. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17341-17350.
- Yaqoob, A. A., Parveen, T., Umar, K., & Ibrahim, M. N. M. (2020). Role of Nanomaterials in the Treatment of Wastewater: A Review. *Water*, 12(2).
- Ye, J. C., An, Y. H., Montalvo, E., Campbell, P. G., Worsley, M. A., Tran, I. C., Liu, Y. Y., Wood, B. C., Biener, J., Jiang, H. Q., Tang, M., & Wang, Y. M. (2016). Solvent-directed sol-gel assembly of 3-dimensional graphene-tented metal oxides and strong synergistic disparities in lithium storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(11), 4032-4043.
- Yu, C., Guo, X. F., Shen, M. Q., Shen, B., Muzzio, M., Yin, Z. Y., Li, Q., Xi, Z., Li, J. R., Seto, C. T., & Sun, S. H. (2018). Maximizing the Catalytic Activity of Nanoparticles through Monolayer Assembly on Nitrogen-Doped Graphene. *Angewandte Chemie-International Edition*, 57(2), 451-455.
- Yu, H. D., Regulacio, M. D., Ye, E., & Han, M. Y. (2013). Chemical routes to top-down nanofabrication. *Chemical Society Reviews*, 42(14), 6006-6018.
- Yuan, J. J., Zhu, J. W., Bi, H. P., Zhang, Z. Z., Chen, S., Liang, S. M., & Wang, X. (2013). Self-assembled hydrothermal synthesis for producing a MnCO₃/graphene hydrogel composite and its electrochemical properties. *Rsc Advances*, 3(13), 4400-4407.
- Yuan, M., Liu, A. P., Zhao, M., Dong, W. J., Zhao, T. Y., Wang, J. J., & Tang, W. H. (2014). Bimetallic PdCu nanoparticle decorated three-dimensional graphene hydrogel for non-enzymatic amperometric glucose sensor. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 190, 707-714.
- Yüksel Alpaydın, C., Gülbay, S. K., & Ozgur Colpan, C. (2020). A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(5), 3414-3434.
- Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. *Advances in Material & Processing Technologies Conference*, 184, 469-477.
- Zeng, X. K., McCarthy, D. T., Deletic, A., & Zhang, X. W. (2015). Silver/Reduced Graphene Oxide Hydrogel as Novel Bactericidal Filter for Point-of-Use Water Disinfection. *Advanced Functional Materials*, 25(27), 4344-4351.
- Zhang, J., Chen, W., Ge, H., Chen, C., Yan, W., Gao, Z., Gan, J., Zhang, B., Duan, X., & Qin, Y. (2018). Synergistic effects in atomic-layer-deposited PtCo/CNTs catalysts enhancing hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 235, 256-263.

- Zhang, J. K., Chen, C. Q., Yan, W. J., Duan, F. F., Zhang, B., Gao, Z., & Qin, Y. (2016). Ni nanoparticles supported on CNTs with excellent activity produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Catalysis Science & Technology*, 6(7), 2112-2119.
- Zhang, L., Zhang, X., Zou, Y., Xu, Y. H., Pan, C. L., Hu, J. S., & Hou, C. M. (2015). Hydrothermal synthesis, influencing factors and excellent photocatalytic performance of novel nanoparticle-assembled Bi₂FeO₄ tetrahedrons. *Crystengcomm*, 17(34), 6527-6537.
- Zhang, Q. Q., Yang, X. Y., & Guan, J. Q. (2019). Applications of Magnetic Nanomaterials in Heterogeneous Catalysis. *Acs Applied Nano Materials*, 2(8), 4681-4697.
- Zhang, W., Qi, H. L., Li, L. S., Wang, X., Chen, J., Peng, K. S., & Wang, Z. H. (2009). Hydrothermal Heck reaction catalyzed by Ni nanoparticles. *Green Chemistry*, 11(8), 1194-1200.
- Zhang, W. N., He, W., & Jing, X. L. (2010). Preparation of a Stable Graphene Dispersion with High Concentration by Ultrasound. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 114(32), 10368-10373.
- Zhang, X. H., Chen, X., Chen, C. G., Liu, T., Liu, M. M., Zhang, C. C., Huang, T., & Yu, A. S. (2018). Ruthenium oxide modified hierarchically porous boron-doped graphene aerogels as oxygen electrodes for lithium-oxygen batteries [Article]. *Rsc Advances*, 8(70), 39829-39836.
- Zhang, X. T., Sui, Z. Y., Xu, B., Yue, S. F., Luo, Y. J., Zhan, W. C., & Liu, B. (2011). Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources [Article]. *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6494-6497.
- Zhang, Z. J., Wang, L. M., Wang, J., Jiang, X. M., Li, X. H., Hu, Z. J., Ji, Y. H., Wu, X. C., & Chen, C. Y. (2012). Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods as a Light-Mediated Multifunctional Theranostic Platform for Cancer Treatment. *Advanced Materials*, 24(11), 1418-1423.
- Zhang, Z. Y., Guo, B. S., Wang, X. T., Li, Z. M., Yang, Y. Y., & Hu, Z. A. (2018). Design and synthesis of an organic (naphthoquinone) and inorganic (RuO₂) hybrid graphene hydrogel composite for asymmetric supercapacitors [Article]. *New Journal of Chemistry*, 42(18), 14956-14964.
- Zhang, Z. Y., Xiao, F., Guo, Y. L., Wang, S., & Liu, Y. Q. (2013). One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO₂-Graphene Hydrogel with Improved Adsorption Capacities and Photocatalytic and Electrochemical Activities. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(6), 2227-2233.
- Zhao, B., Liu, J., Zhou, L., Long, D., Feng, K., Sun, X., & Zhong, J. (2016). Probing the electronic structure of M-graphene oxide (M=Ni, Co, NiCo) catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Surface Science*, 362, 79-85.
- Zhao, J., Pan, R., Sun, R., Wen, C., Zhang, S.-L., Wu, B., Nyholm, L., & Zhang, Z.-B. (2019). High-conductivity reduced-graphene-oxide/copper aerogel for energy storage. *Nano Energy*, 60, 760-767.
- Zhao, X., Ke, D., Han, S., Li, Y., Zhang, H., & Cai, Y. (2019). Reduced Graphene Oxide Sheets Supported Waxberry-like Co Catalysts for Improved Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Chemistryselect*, 4(9), 2513-2518.

- Zhao, X. H., Wei, C., Gai, Z. Q., Yu, S. X., & Ren, X. J. (2020). Chemical vapor deposition and its application in surface modification of nanoparticles. *Chemical Papers*, 74(3), 767-778.
- Zhao, Z. F., Wang, X. B., Qiu, J. L., Lin, J. J., Xu, D. D., Zhang, C., Lv, M. J., & Yang, X. Y. (2014). Three-Dimensional Graphene-Based Hydrogel/Aerogel Materials. *Reviews on Advanced Materials Science*, 36(2), 137-151. <Go to ISI>://WOS:000335203600004
- Zhong, F. Y., Wane, Q., Xu, G. L., Yang, Y. C., Wang, Y., Zhang, Y., Gao, D. J., Bi, J., & Fan, G. Y. (2018). Ultrafine and highly dispersed Ru nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanosheets: Efficient catalysts for ammonia borane hydrolysis. *Applied Surface Science*, 455, 326-332.
- Zhou, L. M., Meng, J., Li, P., Tao, Z. L., Mai, L. Q., & Chen, J. (2017). Ultrasmall cobalt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanowires for hydrogen evolution from ammonia borane. *Materials Horizons*, 4(2), 268-273.
- Zhu, B., Qu, C., Gao, S., Liang, Z., Zhang, H., & Zou, R. (2018). Ultralow Loading Ruthenium Nanoparticles on Nitrogen-Doped Graphene Aerogel for Trifunctional Electrocatalysis. *Chemcatchem*, 10(5), 1113-1121.
- Zhu, L., Cui, J., Ruan, L., Zhang, H., Yu, C., Chen, B. H., & Xiao, Q. (2019). Tiny Ruthenium-Cobalt-Cobalt Hydroxide Nanoparticles Supported on Graphene for Efficiently Catalyzing Naphthalene Complete Hydrogenation. *Chemistryselect*, 4(29), 8394-8397.
- Zhu, Q. L., & Xu, Q. (2015). Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, 8(2), 478-512.
- Zhu, T., Huang, J., Huang, B. L., Zhang, N., Liu, S. H., Yao, Q., Haw, S. C., Chang, Y. C., Pao, C. W., Chen, J. M., Shao, Q., Hu, Z. W., Ma, Y. H., & Huang, X. Q. (2020). High-Index Faceted RuCo Nanoscrews for Water Electrosplitting. *Advanced Energy Materials*.
- Zhu, W., Michalsky, R., Metin, Ö., Lv, H., Guo, S., Wright, C. J., Sun, X., Peterson, A. A., & Sun, S. (2013). Monodisperse Au Nanoparticles for Selective Electrocatalytic Reduction of CO₂ to CO. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16833-16836.
- Ziemann, P., & Schimmel, T. (2012). Physics, chemistry and biology of functional nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, 843-845.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	İbtihel ZAİER
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Lyceé Pilote de l'Ariana
Lisans:	Ulusal Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Enstitüsü (2009)
Yüksek lisans:	Ulusal Uygulamalı Bilimler ve Teknoloji Enstitüsü (2011)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
Fransızca:	Çok iyi
İngilizce:	Çok iyi
Arapça:	Çok iyi
İspanyolca:	İyi
İtalyanca:	Orta
Tezden Üretilmiş Yayınlar	
Zaier, I. Metin, O. " One-pot synthesis of graphene hydrogel-anchored cobalt-copper nanoparticles and their catalysis in hydrogen generation from ammonia borane". Turkish Journal of Chemistry. (2021). DOI: 10.3906/kim-2107-32	