

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AKILLI HİDROJEL VE KOMPOZİTLERİN
İÇERİSİNDE METAL NANOPARTİKÜLLERİN
HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HİDROJEN
ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Alper Ömer YAŞAR

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 25/09/2013

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Alper ÖMER YAŞAR tarafından **DOÇ. DR. NURETTİN ŞAHİNER** yönetiminde hazırlanan “**AKILLI HİDROJEL VE KOMPOZİTLERİN İÇERİSİNDE METAL NANOPARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**” başlıklı tez tarafınızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER

Danışman

Prof. Dr. Selehattin YILMAZ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Kıvanç SEL

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 25/09/2013

Doç. Dr. Zeki KARACA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi TÜBİTAK tarafından 110T649 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Alper Ömer YAŞAR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve sağladığı imkanlar ile tezin gerçekleşmesini sağlayan danışmanım Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER'e teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bana yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 110T649 no'lu projesi ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Alper Ömer YAŞAR

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
APS	Amonyum persülfat
CTAB	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
DLS	Dinamik ışık saçılması
E_a	Aktivasyon enerjisi
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
Göz-p(4-VP)	Gözenekli-poli(4-vinil pridin)
Göz-p(VI)	Gözenekli-poli(vinil imidazol)
H_2	Hidrojen
h	Planck sabiti
K	Kelvin
k_B	Boltzmann sabiti
Kap-p(4-VP)	Kapsül poli(4-vinil pridin)
Kap-p(VI)	Kapsül poli(vinil imidazol)
M	Molar
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
mM	Milimolar
mV	Milivolt
nm	Nanometre
p	Poli
P(4-VP)	Poli(4-vinil pridin)
P(4-VP)-Si	Poli(4-vinil pridin)-Silika kompozit
P(VI)	Poli(vinil imidazol)
P(VI)-Si	Poli(vinil imidazol)-Silika kompozit
ppm	Milyonda bir (miligram/litre)

R	İdeal gaz sabiti
SDS	Sodium dodesil sülfat
T	Sıcaklık
TEOS	Tetraetil ortosilikat
TGA	Termogravimetrik analiz
VI	Vinil imidazol
VTEOS	Trietoksi vinilsilan
VTMOS	Trimetoksi vinilsilan
4-VP	4-vinil pridin
ΔH	Entalpi değişimi
ΔS	Entropi değişimi
μL	Mikrolitre
Ω	Ohm
$^{\circ}C$	Derece Celcius

ÖZET

AKILLI HİDROJEL VE KOMPOZİTLERİN İÇERİSİNDE METAL NANOPARTİKÜLLERİN HAZIRLANMASI VE BUNLARIN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KULLANILMASI

Alper Ömer YAŞAR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurettin ŞAHİNER

25/09/2013, 61

Bu araştırmada, p(4-VP) ve p(VI) partikülleri silika ile kompozit, gözenekli ve kapsül gibi değişik morfolojilerde ve değişik boyutlarda sentezlenmiştir. P(4-VP) ve p(VI) partikülleri mikro emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Gözenekli p(4-VP) ve p(VI) partikülleri hazırlamak için VTEOS kullanarak p(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin silikalı kompozitleri hazırlanmış daha sonra hidroflorik asit (HF) ile muamele edilerek silikalar uzaklaştırılmıştır. Kapsül formunda p(4-VP) ve p(VI) partiküllerini hazırlamak için ise VTEOS ve TEOS kimyasalları kullanılarak yüzeyi vinil kaplı silika partikülleri sentezlenmiş daha sonra bu partiküller, 4-VP ve VI monomerleri ile reaksiyona sokularak, silika partikülleri p(4-VP) ve p(VI) partikülleriyle kapsüllenmiştir. Kapsüllenilen silika partikülleri HF asit ile muamele edilerek silikalar uzaklaştırılmış ve kapsül formunda partiküller elde edilmiştir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan partiküllerin karakterizasyonu için FT-IR, DLS, Zeta potansiyeli, SEM, TGA ve BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerik partiküller sulu ortamlardan, içerisinde metal iyonları yüklendikten sonra NaBH_4 ile indirgenerek bunların içerisinde Co, Ni ve Cu metal nanopartikülleri hazırlanmıştır. Hazırlanan metal nanopartiküllerin miktarları AAS analizleri ile belirlenmiştir. Polimerik partikül-M (M: Co, Ni, Cu) kompozitlerinin NaBH_4 veya NH_3BH_3 hidroliziyle hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Hidroliz reaksiyonlarında metal nanopartikül türü, NaOH konsantrasyonu, metal katalizör miktarı, sıcaklık ve polimerik partiküllerin morfolojisi gibi parametreler incelenmiştir. Kapsül p(4-VP)-M ve p(VI)-M kompozit partikülleri farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim verileri kullanılarak aktivasyon

enerjisi (E_a), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) gibi parametreler hesaplanmıştır.

Anahtar sözcükler: Polimerik partikül, metal nanopartikül, hidrojen enerjisi, hidrojen üretimi, NaBH_4 veya NH_3BH_3 hidrolizi, silika kompozit, gözenekli kompozit.

ABSTRACT

PREPARATION OF METAL NANOPARTICLES WITHIN SMART HYDROGEL AND ITS COMPOSITES AND THEIR USE IN HYDROGEN PRODUCTION

Alper Omer YASAR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Nurettin ŞAHİNER

25/09/2013, 61

In this investigation, p(4-VP) and p(VI) particles were synthesized as composites with silica precursors, porous and capsule at different morphology and different sizes. P(4-VP) and p(VI) particles were synthesized employing micro emulsion polymerization method. To prepare porous p(4-VP), and p(VI) particles, silica composites of p(4-VP) and p(VI) were prepared using VTEOS and then, the silica were removed from the structure by HF treatment. To prepare capsule of p(4-VP) and p(VI) particles, silica particles were prepared containing vinyl groups at the surface using VTEOS and TEOS. Following the reaction of these vinyl groups with 4-VP and VI monomers, the silica cores were encapsulated with p(4-VP) and p(VI) shell. Then, the particles in capsule structures were obtained by removing silica by HF treatment. The characterization of prepared particles were carried out using FT-IR, DLS, Zeta potential, SEM, TGA and BET surface area. Metal nanoparticles of Co, Ni and Cu were prepared within the synthesized polymeric particles by loading the corresponding metal ions from environments and reducing with NaBH_4 . The content of metal nanoparticles was determined with AAS measurements. Polymeric particles-M (M: Co, Ni, Cu) composites were used as catalyst in the hydrolysis of NaBH_4 or NH_3BH_3 for hydrogen production. In hydrolysis reactions, different parameters such as the types of metal nanoparticles, NaOH concentration, the amounts of catalyst, the temperature and the morphology of polymeric particle were investigated. The activation parameters such as E_a , ΔH and ΔS were calculated by using hydrogen production results of capsules of p(4-VP)-M and p(VI)-M composite particles at different temperatures.

Keywords: Polimeric particles, metal nanoparticles, hydrogen energy, hydrogen production, NaBH_4 and NH_3BH_3 hydrolysis, silica composite, porous particle.

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	ix
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Hidrojellere Genel Bakış	4
2.2. Polimerizasyon Çeşitleri	6
2.2.1. Kondenzasyon (Aşamalı) polimerizasyonu	6
2.2.2. Katılma (Zincir) polimerizasyonu	6
2.2.2.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu	6
2.3. Polimerizasyon Teknikleri.....	8
2.3.1. Kütle - Yığın (Bulk) polimerizasyonu.....	8
2.3.2. Emülsiyon polimerizasyonu.....	8
2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu	9
2.4. Hidrojel Kompozit Sentezi	9
2.5. Hidrojellerin İçerisinde Metal Nanopartiküller Hazırlanması	10
2.6. Hidrojene Genel Bakış.....	11
2.7. Hidrojen Kaynağı Olarak NaBH_4 Bileşiğinin Kullanımı	12
2.8. NaBH_4 ve NH_3BH_3 Hidroliz Reaksiyonlarının Kinetiğini Etkileyen Parametreler	12
BÖLÜM 3-MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1. Kullanılan Kimyasallar	14

3.2. Partiküllerin Karakterizasyonunda Kullanılan Enstrümental Cihazlar	14
3.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR).....	14
3.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	14
3.2.3. Dinamik ışık saçılması (DLS)	15
3.2.4. Zeta potansiyeli.....	15
3.2.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı	15
3.2.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).....	15
3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	16
3.3. Deneysel Yöntem	16
3.3.1. P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküllerinin sentezi	16
3.3.1.1. P(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin sentezi	16
3.3.1.2. P(4-VP)-Si ve p(VI)-Si kompozit partiküllerinin sentezi	17
3.3.1.3. Gözenekli p(4-VP) ve p(VI) polimerik partiküllerinin hazırlanması.....	17
3.3.2. Kap-P(4-VP) ve kap-p(VI) partiküllerinin sentezi.....	18
3.3.3. Kap-p(4-VP) partiküllerin modifikasyonu	20
3.3.4. Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin saf su fazında hazırlanması	21
3.3.5. Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin etanol fazında hazırlanması	22
3.3.6. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin miktarının belirlenmesi	22
3.3.7. Metal nanopartiküllerin NaBH ₄ ve NH ₃ NH ₃ hidrolizinde katalizör olarak kullanılması ve H ₂ (g) üretimi.....	23
3.3.8. Aktivasyon parametreleri hesaplamaları.....	24
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	25
4.1. P(4-VP) ve P(VI) Esaslı Polimerik Partiküllerin Yapısal Karakterizasyonu	25
4.2. P(4-VP) ve P(VI) Esaslı Polimerik Partiküllerin BET Analizleri.....	31
4.3. Metal Nanopartiküllerin Hidrojen Üretiminde Kullanılması	33

4.3.1. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartikül miktarlarının belirlenmesi	34
4.3.2. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanmış metal nanopartiküllerin NaBH_4 hidrolizi için katalizör olarak kullanılması.....	35
4.3.3. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanmış metal nanopartiküllerin NH_3BH_3 hidrolizi için katalizör olarak kullanılması	45
4.3.4. Co metal nanopartikülleriyle katalizlenen NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun döngü frekansı (TOF) ve hidrojen üretim hızı değerleri	47
4.3.5. NaBH_4 hidroliz reaksiyonun aktivasyon parametrelerinin hesaplanması ...	48
BÖLÜM 5-SONUÇLAR ve ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	V

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Günümüzde başlıca enerji kaynağı olarak kullanılan petrol ve kömür gibi fosil yakıtların çevreye verdiği zararlardan dolayı bilim adamları yenilenebilir ve çevreye duyarlı yeni enerji kaynakları araştırmaya başlamışlardır (Muir, 2011; Panwara ve ark., 2011; Andrews ve Shabani, 2012; Tiwari ve Pandey, 2012). Fosil yakıtların çevreye zarar vermesinin sebebi yanma reaksiyonları sırasında çevreye toz, kül ve CO_x, SO_x, NO_x gibi sera gazları salmasından kaynaklanmaktadır. Dünya genelindeki artan sera gazlarının salımı, atmosfer ve yeryüzündeki ortalama sıcaklık değerlerinin artmasına ve bunun sonucu olarakta küresel ısınmaya yol açmaktadır. Küresel ısınma, kutuplardaki buzulların erimesi ve bunun sonucu olarak deniz seviyesinin yükselmesiyle birçok yerleşim yerinin sular altında kalacağı bilim adamları tarafından öngörülmektedir. Ayrıca, küresel ısınma günümüzde iklim değişikliklerine ve bunun sonucu olarak kuraklık, sel ve şiddetli fırtınalara sebep olarak insanların ve doğal hayatın yaşamını olumsuz etkilemektedir. Bu yüzden fosil yakıtların yerine yeni enerji kaynaklarının araştırılmasının gerekliliği daha önemli bir hal almıştır. Bu enerji kaynaklarının ulaşım taşıtlarında kullanılabilir olması, yüksek kullanım verimliliğine sahip olması, kullanımının güvenli olması, ekonomik olması ve en önemlisi çevreye karşı kirletici olmaması istenmektedir. Araştırmacılar, belirtilen özelliklere sahip enerji teknolojileri geliştirebilmek için rüzgar enerjisi, termonükleer enerji, güneş enerjisi, jeotermal enerji, okyanus akıntıları, dalgalar, gel-git ve hidrojen enerjisi gibi birçok alanda çalışmalara devam etmektedirler. Bunların içerisinde özellikle hidrojen enerjisi fosil yakıtlardan biri olan petrolün yerine geçerek alternatif bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir ve dolayısıyla bununla ilgili çalışmalar son zamanlarda artmıştır (Yuksel, 2008; Moriarty ve Honnery, 2009).

Hidrojen çevre dostu yeni bir enerji taşıyıcısı olması bakımından en uygun yakıt olarak kendini göstermektedir. Hidrojen, birer proton ve elektrondan oluşan periyodik cetvelin bir numaralı elementidir. Hidrojen evrende en çok bulunan element olmasına rağmen dünyamızda bulunan hidrojen su (H₂O) örneğinde olduğu gibi farklı elementlerle, farklı oranlarda bileşikler halinde bulunurlar. Endüstriyel uygulamalarda hidrojen enerjisini kullanılabilmek için; verimli, güvenli ve kullanışlı hidrojen taşıma ve besleme sistemleri geliştirilmektedir (Liu ve Li, 2009; Andrews ve Shabani, 2012). Hidrojen eldesi için araştırmacılar elektroliz, termoliz veya kimyasal hidrürler gibi farklı yöntem ve kaynakları kullanmışlardır (Baykara, 2004; Biniwale, 2007; Zhang ve ark., 2010).

Araştırmacılar tarafından en çok kullanılan kimyasal hidrürleri MgH_2 , $NaAlH_4$, LiH , CaH_2 , $LiAlH_4$, NH_3BH_3 ve $NaBH_4$ olarak sıralayabiliriz (Grosjean ve Roue, 2006; Huang ve ark., 2008; Patel ve ark., 2008; Gislou ve Prosini, 2011; Mao ve ark., 2011). Bunların arasında, özellikle $NaBH_4$ ve NH_3BH_3 'ün hidrojen depolama kapasitesi, stabilitesi, yanıcı olmaması, toksik olmaması gibi özellikleri geleceğin yakıtı olma konusunda uygun olduğunu göstermektedir (Ersoz ve ark., 2007; Çakanyıldırım ve Gürü, 2009; Sagbas ve Sahiner, 2012; Şahin ve ark., 2013). Her sıcaklıkta hidrojen gazı üretebilmesi ve hidrojen üretiminin kontrol edilebilir olması endüstriyel açıdan kullanımlarını avantajlı hale getirmektedir. $NaBH_4$ ve NH_3BH_3 hidroliziyle hidrojen üretiminde katalizör olarak rutenyum (Ru), paladyum (Pd), titanyum (Ti), altın (Au), kobalt (Co), nikel (Ni), demir (Fe) veya bakır (Cu) gibi metal nanopartiküller kullanılarak daha iyi sonuçlar alındığı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Özellikle Co, Ni ve Cu gibi metaller, diğer metallere göre daha ucuz ve pahalı metallerin özelliklerine yakın özellikler gösterebilmesi bakımından araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir (Li ve ark., 2006; Chen ve Kim, 2008; Walter ve ark., 2008; Rakap ve ark., 2011; Sahiner ve ark., 2011; Li, 2012; Li ve Kim, 2012; Yuzawa ve ark., 2012; Turhan ve ark., 2013).

Katalizörler, destek materyalleri olarak polimerik partiküller, silika kompozitler içerisinde hazırlanabilir (Jeong ve ark., 2007; Tong ve ark., 2007; Sahiner ve Sagbas, 2014). Katalizörler günümüzde endüstriyel olarak üretilen birçok kimyasal ürünün hazırlanmasında zorunlu olarak kullanılmaktadır. Endüstride veya laboratuarda çok yaygın bir şekilde değişik katalizörler kullanılarak ürün kalitesi ve verimi artırılırken, ekonomik maliyetin de düşürülmesi amaçlanmaktadır. Dolayısı ile bu yöndeki çalışmalar da, yeni katalizör üretim sistemleri ve kullanımını oluşturulmaktadır. Çok değişik katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda istenen temel özellikler bunların ekonomik olması, termodinamik açıdan istemli ve yeterince hızlı olmasıdır. Katalizörlerin çok özel reaksiyonları istenilen ürün için seçici ve spesifik olarak katalizlemesi, kararlı ve uzun ömürlü olması, tekrar kullanılabilir, çevre duyarlı olması, yüksek verimli ve ucuz olması istenmektedir. Endüstriyel birçok reaksiyon için genelde metal ve metal oksit materyalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Katalizör olarak kullanılan metal nanopartiküllerin tek başlarına kullanıldıklarında kolayca oksitlenerek kararlılıklarını kaybetmelerinden ve bozularak kümeleşmelerinden dolayı verimleri azalmakta ve etkinliklerini kolayca yitirmektedirler (Choi ve ark., 2011; Ozay ve ark., 2011). Son yıllarda makro, mikro veya nano boyutlarda sentezlenebilen hidrojeller veya silika kompozitler, destek materyali olarak kullanılarak içerisinde çok değişik metal nanopartiküller hazırlanabilmektedir (Sahiner, 2006; Jeong ve ark., 2007; Tong ve ark., 2007; Tekmen ve ark., 2010; Sahiner

ve Sagbas, 2014). Hazırlanan bu hidrojel metal nanopartikül kompozitleri de NaBH_4 ve NH_3BH_3 gibi hidrojen taşıyıcıların hidrolizinde kullanılmaktadır (Schexnaider ve Schmidt, 2009; Sahiner ve ark., 2011).

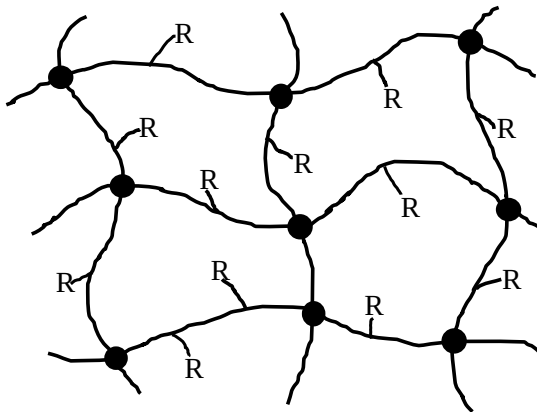
Bu tez önerisi kapsamında, 4-VP ve VI monomerleri, EGDMA ile çapraz bağlanarak polimerik partiküller sentezlenmiştir. Ayrıca bu monomerlerle TEOS ve VTEOS gibi silikalı kimyasallar kullanılarak kompozit partiküller sentezlenmiş ve bu partiküllerden silika uzaklaştırılarak, gözenekli ve kapsül yapısında polimerik malzemeler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu polimerik partiküller DLS, Zeta potansiyeli, FT-IR, BET yüzey alanı ve TGA analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonlarda, DLS ile boyut analizi, zeta potansiyeli ile elektriksel yük analizi, FT-IR ile polimerik partiküllerin moleküler yapıları, BET analizleriyle partiküllerin yüzey alanları, gözenek boyutları ve hacimleri, termogravimetrik analizlerle de partiküllerin termal davranışları ve kompozitlerin içerisindeki silika yüzde miktarı belirlenmiştir. Hazırlanan bu polimerik kompozit materyaller içerisinde Co, Ni ve Cu metal nanopartiküller hazırlanarak bunların NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizinde katalizör olarak kullanılmıştır.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Hidrojellere Genel Bakış

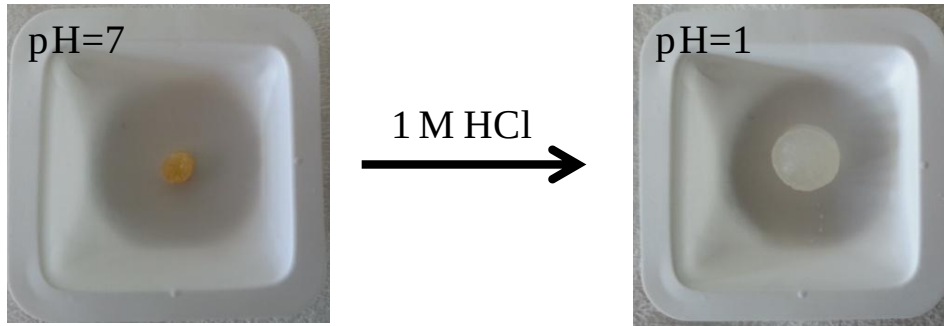
Monomer adı verilen küçük mol kütleli moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları daha büyük moleküllere polimer denir. Çok sayıda monomerdan oluşan polimer zincirinde, ana zincir dışında yan gruplarda mevcuttur ve bu gruplar polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini belirlemede etkili olur. Araştırmacılar tarafından son yıllarda geliştirilen polimer sentezi yöntemleriyle ve polimer teknolojisinin gelişmesiyle daha ucuz ve kolay yeni polimerik materyaller sentezlenmeye başlamıştır. Polimerlerin bir türü olan hidrojeller çapraz bağlı ve üç boyutlu polimer ağ yapılarına sahip materyallerdir. (Tanaka, 1981; Badiger ve ark., 1993; Shibayama ve Tanaka, 1993). Hidrojellerin polimer ağ yapısı şematik olarak Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Polimer zincirlerinde -OH, -COOH, -NH₂, -PO₃H -SO₃H gibi hidrofilik yan gruplara sahip olan hidrojeller, sulu ortamlarda kendi ağırlıklarının 1000 katına kadar su tutarak, yumuşak, esnek ve elastik bir yapıya sahip olurlar (Dinu ve ark., 2007; Zhu, 2010; Sahiner ve ark., 2011, 2013; Huang ve ark., 2012; Patenaude ve Hoare, 2012; Turhan ve ark., 2013). Hidrojellerin suyu absorplama miktarı bulunduğu ortam, çözücü, pH, sıcaklık, iyonik şiddet, magnetik ve/ya elektrik alan gibi değişik çevre faktörlerine bağlıdır (Richter ve ark., 2008; Guiseppi-Elite, 2010; Buengera ve ark., 2012; Liu ve ark., 2012; Wang ve ark., 2012). Bu çevresel değişimlere anında cevap verebilen bu hidrojeller; genellikle etki-tepki hidrojelleri, akıllı malzemeler veya akıllı hidrojeller şeklinde adlandırılmaktadır.



●: Çapraz bağlanma noktası R: Fonksiyonel grup

Şekil 2.1. Hidrojel ağ yapısının şematik gösterimi.

Örneğin, p(4-VP) hidrojelleri ortamın pH'sı düştüğünde yani asidik bir ortamda şişerek daha fazla suyu absorpladığı belirlenmiştir ve Şekil 2.2’de gösterilmiştir (Sahiner ve ark., 2011).



Şekil 2.2. Farklı pH ortamlarında p(4-VP) hidrojellerinin görüntüleri.

Bir polimerik materyal olan olan hidrojellerin, bulunduğu ortam şartlarında meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik şiddet, manyetik veya elektrik alan değişimlerine göre şişerek veya büzüşerek cevap verebilme yeteneği, polimer zincirlerindeki hidrofilik grupların ($-SO_3H$, $-COOH$, NH_2) büyük miktarlarda suyu bünyelerine alarak şişmesinden kaynaklanmaktadır (Lim ve ark., 2012). Bu özellikten dolayı hidrojeller medikal uygulamalarda, çevrede, sensörlerde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde içeren çeşitli endüstri alanlarında çok çeşitli uygulama alanlarına sahiptir (Davies ve ark., 1992; Nasef ve Güven, 2012; Hebeish ve ark., 2013). Özellikle, polimerler modifiye edilerek veya silikayla kompozitleri hazırlanarak, istenilen özelliklerde gözenekli polimerik materyaller sentezlenmiştir (Sahiner ve Yasar, 2013). Hidrojellerin silikalı kompozitleri yapılarak hem mekanik açıdan daha dayanıklı hale getirebilmekte, hem de gözenek boyutunu kontrol edilebilmesine olanak sağlanabilmektedirler (Krupa ve ark., 2011). Silikanın, yüksek yüzey alanlarıyla, farklı büyüklüklerdeki gözenek büyüklükleriyle, modifiye edilebilir olmalarıyla katalizör, ilaç salınımı, optik veya medikal alanlarda birçok kullanım alanları mevcuttur (Bagwe ve ark., 2006; Wan ve ark., 2009). Ayrıca bu materyallerin kimyasal yapısının, toksik olmaması ve biyo uyumlu olması araştırmacıların ilgisi çekmektedir (Kanezashi ve ark., 2010).

Akıllı hidrojeller, makro (bulk), mikro ve nano boyutlarda sentezlenebilirler. Sentezlenen bu materyallerin boyutları küçüldükçe, yüzey alanlarının arttığı ve daha iyi fiziksel ve kimyasal özellikler gösterdiği, bu yüzden mikro ve nano boyutun, makro boyuta göre daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Mikro ve nano boyuttaki partiküller yüzey

aktif madde (SDS vb.) kullanarak mikro emülsiyon polimerizasyonu yöntemiyle, yüzey aktif madde kullanmadan (surfactant-free) süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenebilmektedir. Ayrıca, monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı miktarları, sıcaklık, karıştırma hızı, yüzey aktif madde derişimi gibi polimerizasyon parametreleri değiştirilerek farklı boyutlarda mikro veya nanojeller sentezlenebilmektedir (Sahiner ve Ozay, 2011).

2.2. Polimerizasyon Çeşitleri

Polimerler çok değişik tekniklerle elde edilebilir. Bir polimer çeşidi olan ve suyun seven hidrojellerde çeşitli polimerizasyon yöntemleri kullanarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon çeşitleri genel olarak iki başlık altında incelenir:

- 1) Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu
- 2) Katılma (Zincir) polimerizasyonu

2.2.1. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde bifonksiyonel monomerler uç gruplarından kondenzasyon reaksiyonları ile birbirine bağlanarak polimerleri oluşturduğu için, kondenzasyon polimerizasyonu olarak adlandırılmıştır. Monomerler birbirleriyle birleşerek oligomerleri, bunlar da monomerler veya oligomerlerle birleşerek polimerleri oluştururlar. Monomerler fonksiyonel grup olarak -OH, -COOH veya -NH gibi fonksiyonel gruplarından en az iki tanesini taşırlar ve esterleşme ve amitleşme reaksiyonları vererek H₂O, CO₂ veya NH₃ gibi küçük moleküller açığa çıkarırlar.

2.2.2. Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde vinil grupları gibi doymamış bağ içeren monomerlerden birinin, polimerizasyon başlatıcısı ile bağ kırıılarak radikal oluşturulur. Oluşan radikalik monomerler birbirlerine bağlanarak makromolekül zinciri oluştururlar. Bu polimerizasyon yönteminin en önemli özellikleri kısa süre ve yüksek molekül kütleli polimerlerin sentezlenebilmesidir.

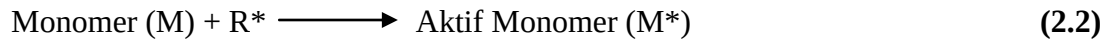
2.2.2.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu

Serbest radikaller, reaksiyon sisteminde ortaklanmamış elektronu bulunan moleküllerdir. Bu moleküller oktet kuralına uymadığı için etrafındaki elektron koparabilecekleri bir molekülle reaksiyona girmeyi tercih ederler. Serbest radikaller monomerlerde bulunan ve π bağlarına sahip vinil gruplarına saldırarak, buradaki π bağ kopararak karbon molekülüne bağlanır. Karbon-karbon bağından arta kalan diğer

elektron serbest hale gelir ve yeni bir radikal oluşmuş olur. Böylece reaksiyon monomer varlığında devam eder.

Serbest radikal katılma polimerizasyonu, başlama, büyüme ve sonlama olmak üzere üç aşamada gerçekleşir.

Başlama: Reaksiyon ortamında bulunan monomerler veya çapraz bağlayıcıların birbirleriyle reaksiyona girmesi için çeşitli yöntemlerle radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Böylece polimerleşme reaksiyonu başlatılır (2.1 ve 2.2).



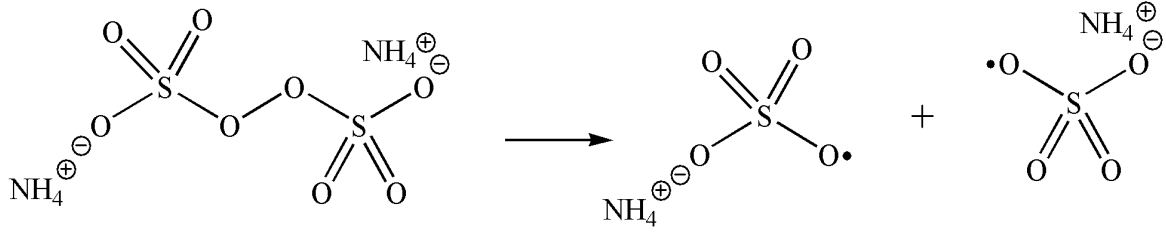
Büyüme: Aktif monomer, aktif olmayan diğer bir monomeri etkileyerek birleşir ve bu şekilde oluşan yeni radikaller reaksiyon ortamında bulunan monomerle reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesini sağlarlar (2.3 ve 2.4).



Sonlanma: Polimerizasyonu reaksiyonunda ortamdaki monomer sayısı azaldıkça ortamdaki radikaller pasifleşerek reaksiyon sonlanmaya başlar ve polimerleşme sonlanır (2.5).



Başlatıcı olarak adlandırılan ve kimyasal, ısı, ışık gibi dış etkenlerin yardımıyla parçalanarak ortaklanmamış elektron içeren bileşiklere dönüşüme örnek olarak, amonyum persulfat başlatıcısının serbest radikale dönüşümü Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Amonyum persülfat'ın serbest radikale dönüşme reaksiyonu.

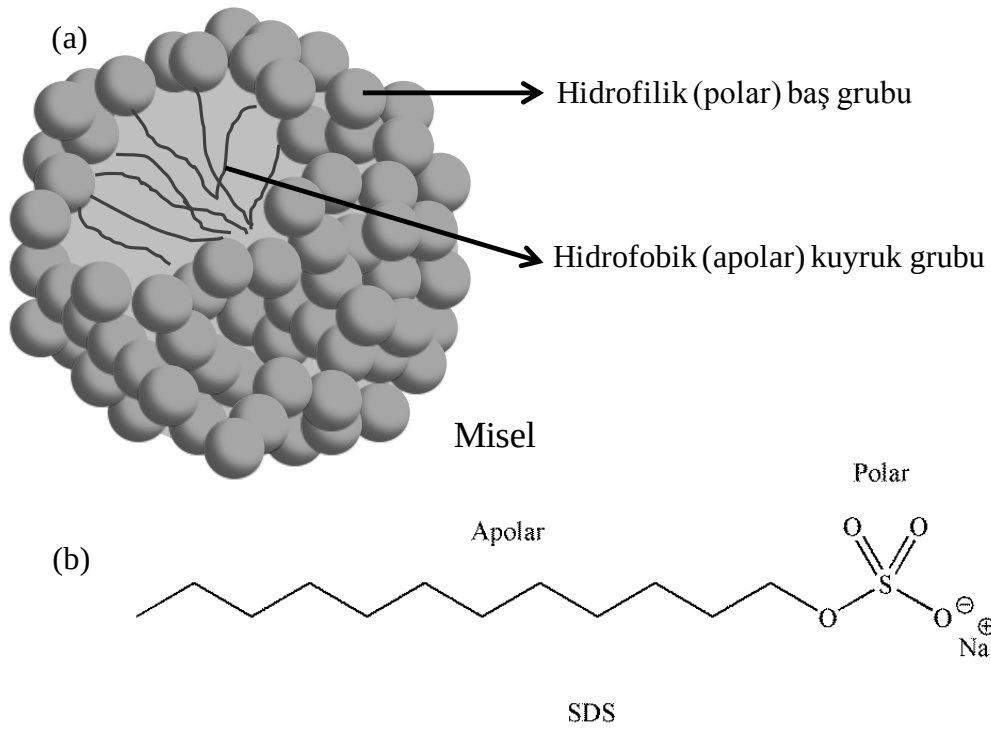
2.3. Polimerizasyon Teknikleri

2.3.1. Kütle - Yığın (Bulk) polimerizasyonu

Monomerler ve çapraz bağlayıcılar tek başlarına veya bir başlatıcı yardımıyla, belirli bir sıcaklıkta büyük mol kütleli polimerin sentezlendiği bir polimerizasyon çeşididir. Bu yöntemle makro hidrojeller sentezlenebilmektedir. Bu polimerizasyon çeşidinin en önemli özelliklerinden biri oldukça saf polimerin elde edilebilmesidir. Ayrıca polimerin sentezlendikten sonra ayırma veya saflaştırma gibi ayırma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaması önemli artılarından. Kütle polimerizasyonun, ekzotermik bir reaksiyon olması ve sıcaklığın kontrol edilememesi ve viskozitenin çok hızlı bir şekilde artması dezavantajları olarak sıralanabilir.

2.3.2. Emülsiyon polimerizasyonu

Bu yöntemde, monomer emülsiyon yapıcı madde ve mekanik karıştırma ile ortamda dağılmış halde bulunur. Monomerler yüzey aktif maddelerin oluşturduğu misel ile kararlı hale getirilir. Misel, çözeltide dağılmış yüzey aktif madde molekülerinin kümelenmesidir. Misellerin oluşabilmesi için yüzey aktif maddenin çözeltide belli bir derişimde olması gerekmektedir ve bu derişim değerine kritik misel konsantrasyonu denir. Yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat'a (SDS) baktığımız zaman oluşturduğu miselin bir ucunun hidrofilik ve diğer ucunun hidrofobik olduğu Şekil 2.4'de gösterilmiştir. Kısaca bu polimerizasyon yöntemiyle, monomerler ve çapraz bağlayıcılar misellerle kararlı hale getirilerek mikro ve nano boyutlarda polimerik partiküller sentezlenebilmektedir.



Şekil 2.4. (a) Misel yapısının şematik gösterimi, (b) Yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat'ın (SDS) yapısı.

2.3.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunu ilk kez Hoffman ve Delbruch tarafından 1909'da geliştirilmiştir. Süspansiyon polimerizasyonunda farklı iki faz vardır ve polimerizasyon süspanse olmuş monomer damlalarının partiküle dönüşmesi ile gerçekleşir. Bu sistemde polimerizasyon çoğunlukla serbest radikal mekanizmasıyla gerçekleşir ve polimerizasyon şartlarına bağlı olarak nano boyuttan mikron boyuta kadar partiküller elde edilir. Hazırlanacak süspansiyonun kararlı olması için kararlı kılıcı kimyasallar (bentoit, kaolin vb.) kullanılabilir. Ayrıca, bu polimerizasyon yöntemini emülsiyon polimerizasyonu yönteminde misel oluşturmak için kullanılan yüzey aktif madde kullanılmasına gerek kalmaması, ısı aktarımı ve sıcaklık kontrolünün kolay olması önemli avantajlarındandır.

2.4. Hidrojel Kompozit Sentezi

Hidrojeller farklı inorganik materyaller ile kompozitler halinde hazırlanarak hem mekanik açıdan daha dayanıklı hale getirilebilmekte hem de yapıya yeni fonksiyonel gruplar ve özellikler kazandırılabilir. Hidrojeller için kompozit yapıcı olarak kullanılan materyallerden biri de silika partikülleri oluşturulabilen kimyasal malzemelerdir. Silika partikülleri, nanoboyutlarda geniş yüzey alanı, farklı büyüklüklerde gözenek

boyutları ve modifikasyona elverişli olmalarından dolayı çok yaygın bir kullanım alanına sahiptirler (Bagwe ve ark., 2006; Wan ve ark., 2009; Krupa ve ark., 2011). Silikalı kompozit materyallerin sentezlenmesinde en çok kullanılan alkoksisilanlar tetraetil ortosilikat (TEOS) ve vinil fonksiyonel grubu içeren trietoksi vinilsilan (VTEOS) ya da trimetoksi vinilsilandır (VTMOS). Ayrıca bu materyallerin kimyasal yapısı, toksik olmaması ve biyo uyumlu olması araştırmacıların ilgisi çekmektedir (Kanezashi ve ark., 2010). Silikalı kompozit hidrojellerden NaOH veya HF asit yardımıyla silikalar uzaklaştırılarak gözenekli materyaller elde edilebilir (Jersionowski ve Krysztalkiewicz, 2002). Gözenekli hidrojeller; kimyasal yapıları, yüzey özellikleri, modifiye edilebilen gözenek boyutlarıyla günümüzde oldukça önemli materyaller haline gelmiştir (Gökmen ve ark., 2012). Gözenekliliği kontrol edilebilen akıllı hidrojeller; kolay sentezlenmeleri, ekonomik olmaları modifiye edilebilen şekil ve boyutlara sahip olmaları, farklı fonksiyonel gruplara sahip olmaları nedeniyle; ilaç salınımı (Malmsten ve ark., 2010; Kim ve ark., 2012), biosensör (Hettiarachchi ve Lee, 2010), antimikrobiyal (Sahiner ve Yasar, 2013), katalizör (Karg ve Hellweg, 2009) ve kimyasal saflaştırıcı (Ballauff ve Lu, 2007) materyaller gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar.

2.5. Hidrojellerin İçerisinde Metal Nanopartiküller Hazırlanması

Metal nanopartiküller su içerisinde çözünmüş Co(II), Ni(II) ve Cu(II) gibi metal iyonlarından veya etanol içerisinde çözünmüş CoCl₂, NiCl₂ ve CuCl₂ metal tuzlarının NaBH₄ ile indirgenmesiyle hazırlanmıştır. Metal nanopartiküller, destek materyalleri olarak polimerik partiküller ve silika kompozitler içerisinde hazırlanabilir (Tong ve ark., 2007; Jeong ve ark., 2007; Sahiner ve Yasar, 2013). Katalizör olarak kullanılan metal nanopartiküllerin tek başlarına kullanıldıklarında kolayca oksitlenerek kararlılıklarını kaybetmelerinden ve bozunarak kümeleşmelerinden dolayı verimleri azalmakta dolayısıyla etkinliklerini kolayca yitirmektedirler. Son yıllarda değişik boyutlarda sentezlenebilen hidrojeller destek materyali olarak kullanılarak içerisinde Co, Ni ve Cu gibi metal nanopartiküller hazırlanabilmektedir (Sahiner, 2006; Ozay ve ark., 2011). Hazırlanan bu polimerik partikül-metal nanopartikül kompozitleride yenilenebilir, çevre dostu hidrojen kaynağı olan NaBH₄ ve NH₃BH₃ gibi kimyasal hidrürlerin hidrolizinde katalizör olarak kullanılarak hidrojen üretimi daha ucuz, kolay ve yüksek verimlilikte gerçekleştirilmektedir (Schexnailder ve Schmidt, 2009; Sahiner ve Ozay, 2011).

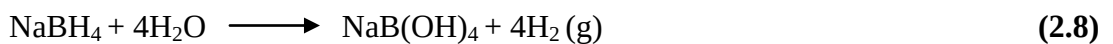
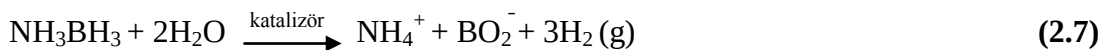
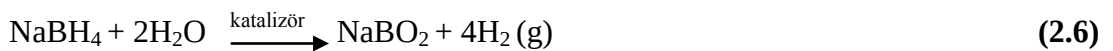
2.6. Hidrojene Genel Bakış

Renksiz ve kokusuz bir gaz olan hidrojen, birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıttır. Üst ısı değeri 140,9 MJ/kg, alt ısı değeri 120,7 MJ/kg olan hidrojen gazının ısı değeri, benzinin ısı değerinden yaklaşık 3 kat daha fazladır. Hidrojeni ideal bir enerji taşıyıcısı yada yakıt yapan bazı özellikleri, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte birçok kaynaktan üretilebilir olması, yüksek verimlilikte diğer enerji formlarına dönüşümü, hidrojen üretimi için gereken suyun dünyamızda bol miktarda bulunması, yenilenebilir ve çevreye duyarlı bir yakıt olması, yan ürünlerin saf su ve su buharı olması, depolanabilmesi ve taşınabilmesi şeklinde sıralanabilir.

Kompleks hidrürler, yapısında hidrojen ve genellikle metal elementleri olan diğer iki bileşen ile sabit oranlarda birleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. $Mg(BH_4)_2$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, KBH_4 , $LiBH_4$ ve $NaBH_4$ bileşikler kompleks hidrürlere örnek olarak verilebilir. Bunların içerisinde $NaBH_4$, reaksiyon kontrol edilebilirliği, bileşikteki hidrojen içeriği, elementlerin elverişliliği, reaksiyon ısısı, geri dönüşüm gibi özelliklerinden dolayı ticari olarak üretilen ve bilimsel çalışmalarda kullanılan kompleks hidrürlerden biridir (MacPherson, 1992).

$NaBH_4$ ve NH_3BH_3 hidroliziyle hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılan rutenyum, palladyum, kobalt gibi metal nanopartiküllerin nikel, demir veya bakır gibi metal nanopartiküllerden daha iyi sonuçlar alındığı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Chen ve Kim, 2008; Walter ve ark., 2008; Sahiner ve ark., 2011; Liu ve ark., 2012; Li ve Kim, 2012; Turhan ve ark., 2013).

$NaBH_4$ ve NH_3BH_3 kimyasalların sulu ortamda ve katalizör kullanarak hidroliz reaksiyonları ile hidrojen üretimi aşağıda gösterilmiştir (2.6 ve 2.7). Sodyum borhidrür'ün sulu ortamda ve katalizör eşliğinde hidroliz reaksiyonu sonucunda sodyum metaborat ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Amonyum boran'ın sulu ortamda ve katalizör eşliğinde hidroliz reaksiyonunda ürün olarak amonyum, metaborat ve hidrojen gazı açığa çıkmaktadır (Schlesinger ve ark., 1952; Levy ve ark., 1960; Karkamkar ve ark., 2007; Mohajeri ve ark., 2007). $NaBH_4$ kimyasalının sulu ortamdaki katalizörsüz hidroliz reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir (2.8). Katalizörlü reaksiyonlar ile kıyaslandığında oldukça yavaş olduğu araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Wee ve ark., 2006).



NaBH_4 ile hidrojen üretiminde üretilen 4 mol H_2 gazının, 2 molü BH_4^- iyonundan, diğer 2 molü ise reaksiyon ortamındaki sudan gelmektedir. NH_3BH_3 ile hidrojen üretilen 3 mol hidrojen gazının 1 molünün amonyum boran'dan 2 mol hidrojen gazı ise sudan gelmektedir. Böylece hidrojen üretiminde kullanılan su aynı zamanda hidrojen kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Böylece NaBH_4 ile hidrojen üretiminin NH_3BH_3 ile üretime göre % 25 daha avantajlı olduğu açıkça görülmektedir.

2.7. Hidrojen Kaynağı Olarak NaBH_4 Bileşiğinin Kullanımı

Kompleks hidrürler arasında hidrojen kaynağı olarak NaBH_4 'ün bazı avantajları aşağıdaki gibi verilebilir.

- Kütlece ve hacimce hidrojen depolama verimliliğinin yüksek olması (% 10.8)
- H_2 gazı üretim hızının kolaylıkla kontroledilebilir olması
- Reaksiyon yan ürünlerinin çevreye karşı zararlı olmaması
- Reaksiyon yan ürünlerinin (BO_2^- iyonun) geri dönüştürülebilir olması
- Reaksiyon çözeltisinin alev alma riskinin olmaması
- Hidrojen üretim reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğu için dışarıdan ortama herhangi bir ısı aktarımına gereksinim duyulmaması
- Uygun katalizörler ile daha hızlı, güvenilir ve kontrollü hidrojen üretime imkan sağlaması.
- Kolayca erişilebilir olması.

Ancak her sistemde olduğu gibi NaBH_4 hidroliziyle hidrojen üretiminin de bazı dezavantajları mevcuttur. Bunlar ise:

- NaBH_4 'ün yüksek maliyeti
- Reaksiyon yan ürünlerinden biri olan NaBO_2 'nin su molekülleriyle kristal bir yapı oluşturarak reaksiyon ortamında birikmesiyle H_2 gazı üretimini olumsuz yönde etkilemesi
- NaBH_4 hidrolizi yoluyla üretilen hidrojen gazının taşıt ve diğer uygulamalarda kullanılabilirliğinin kısıtlı olmasıdır.

2.8. NaBH_4 ve NH_3BH_3 Hidroliz Reaksiyonlarının Kinetiğini Etkileyen Parametreler

Hidroliz reaksiyonlarının hızlarına etki eden parametreler aşağıda belirtilmiştir (Retnamma ve ark., 2011).

- NaBH_4 veya NH_3BH_3 derişimi
- NaOH derişimi (çözeltinin pH değeri)
- Reaksiyon ortamının sıcaklığı
- Katalizörün cinsi, miktarı ve yüzey alanı olarak sıralanmaktadır.

Tez kapsamında, polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerle katalizlenmiş NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidroliz reaksiyonları farklı NaOH derişimi, ortam sıcaklığı, katalizör cinsi ve polimerik partiküller kullanılarak, hidrojen üretim kinetikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 3**MATERYAL ve YÖNTEM****3.1. Kullanılan Kimyasallar**

4-Vinil pridin (4-VP) C_7H_7N Sigma-Aldrich, 105,14 g/mol, 0,989 g/ml, % 95

Vinil imidazol (VI) $C_5H_6N_2$ Acros, 94,11 g/mol, 1,039 g/ml, $\geq$ % 99

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) $C_{10}H_{14}O_4$ Fluka 198,22 g/mol, 1,051 g/ml, % 98

Tetraetil ortosilikat (TEOS) $SiC_8H_{20}O_4$ Merck, 208,34 g/mol, 0,94 g/ml, % 99

Trietoksi vinilsilan (VTEOS) $C_5H_{12}O_3Si$ Merck, 190,31 g/mol, 0,903 g/ml, % 97

Sodyum dodesilsülfat (SDS) $NaC_{12}H_{25}SO_4$ Acros, 288,40 g/mol, % 95

Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3$ Acros, 364,45 g/mol, % 99

Amonyum persülfat (APS) $(NH_4)_2S_2O_8$ Aldrich, 228,20 g/mol, % 98

Kobat klorür hekzahidrat (Co(II)) $CoCl_2.6H_2O$ Acros, 237,93 g/mol, % 98

Nikel klorür hekzahidrat (Ni(II)) $NiCl_2.6H_2O$ Aldrich, 237,69 g/mol, % 98

Bakır klorür (Cu(II)) $CuCl_2$ Acros, 134,45 g/mol, % 99

Hidroflorik asit (HF) Fluka, 20,01 g/mol, % 48

Hidroklorik asit (HCl) Sigma-Aldrich, 36,46 g/mol, % 36,5-38

Sodyum hidroksit (NaOH) Sigma-Aldrich, 40,00 g/mol

Distile su 18,20 M Ω .cm iletkenliğindedir.

3.2. Partiküllerin Karakterizasyonunda Kullanılan Enstrümental Cihazlar

Polimerik partiküllerin karakterizasyonu ve onların içerisinde hazırlanan metal nanopartikül miktarlarının belirlenmesi aşağıdaki enstrümental cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)

Polimerik partiküllerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR analizleri, Perkin Elmer BXII FT-IR spektrofotometresi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, yaklaşık 5-10 mg kuru ve toz partiküller ile 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında ve 4 cm^{-1} ayırım gücünde ATR tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Sentezlenen polimer ve kompozit materyallerin termal davranışları termogravimetrik analiz cihazı ile (SII TG/DTA 6300) belirlenmiştir. Sentezlenen materyallerden alınan yaklaşık 4-5 mg kuru ve toz örnekler seramik küvetlere yerleştirilerek, kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği çizdirilerek termal bozunma grafiği oluşturulmuştur. Bu grafikte, 100

ml/dk akış hızındaki N₂ (g) atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 50-800 °C sıcaklık aralığındaki termal bozunmaları incelenmiştir.

3.2.3. Dinamik ışık saçılması (DLS)

Hazırlanan partiküllerin boyut analizini yapabilmek için, “Brookhaven Ins. & Corp. 90 Plus” cihazı kullanılmıştır. Ölçümler için, 10⁻³ M KCl çözeltisi içerisinde süspansiyon edilmiş, 10 mg/ml partikülün yaklaşık 3-4 mL’si polistiren (PS) küvetler içerisine koyularak analiz gerçekleştirilmiştir. Analizler, 658 nm dalga boyunda çalışan 35 mW katı lazer detektörüyle, 25 °C sıcaklıkta ve 90° açıyla gerçekleştirilmiştir. Her analiz için 10 kez ölçüm yapılmış ve yapılan bu ölçümlerde 3 kez tekrarlanmıştır.

3.2.4. Zeta potansiyeli

Zeta potansiyeli ölçümleriyle materyallerin yüzeylerindeki elektrik yükü, “ZetaPals Zeta Potential Analyzer BIC (Brookhaven Inst. Corp.)” cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, 10⁻³ M KCl çözeltisi içerisinde süspansiyon edilmiş, 10 mg/mL partikülün yaklaşık 3-4 mL’si PS küvetler içerisinde koyulduktan sonra 90° belirleme açısıyla 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Brunauer–Emmett–Teller (BET) yüzey alanı

Sentezlenen materyallerin yüzey alanları, gözenek boyutu ve hacmi, bir BET cihazı (Micromeritics, TriStar II Surface Area and Porosity Atlanta, GA) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler için yaklaşık 0,5 g kuru ve toz partikül, 80 °C sıcaklıkta 8 saat boyunca içerisinde azot gazı geçirilerek (a Flow Prep 060 Degasser), yüzeyine tutunmuş nem ve safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Daha sonra bu materyaller cihaza yerleştirilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir.

3.2.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS)

Sentezlenen partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin miktarı, AAS (Thermo, ICA 3500 AA SPECTRO) analizleriyle gerçekleştirilmiştir. Metal nanopartikül içeren 0,1 g polimerik partikül, 5 M ve 50 mL HCl asit içerisine bırakılarak 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Böylece metal nanopartiküller tekrar yükseltgenerek iyon formuna geçirilmiştir. Su ortamında çözünmüş metal iyonları AAS analizleriyle belirlenerek polimerik partiküller içerisinde gram başına ne kadar mg metal nanopartikül bulunduğu belirlenmiştir. Analizler üç kez tekrarlanmıştır.

3.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

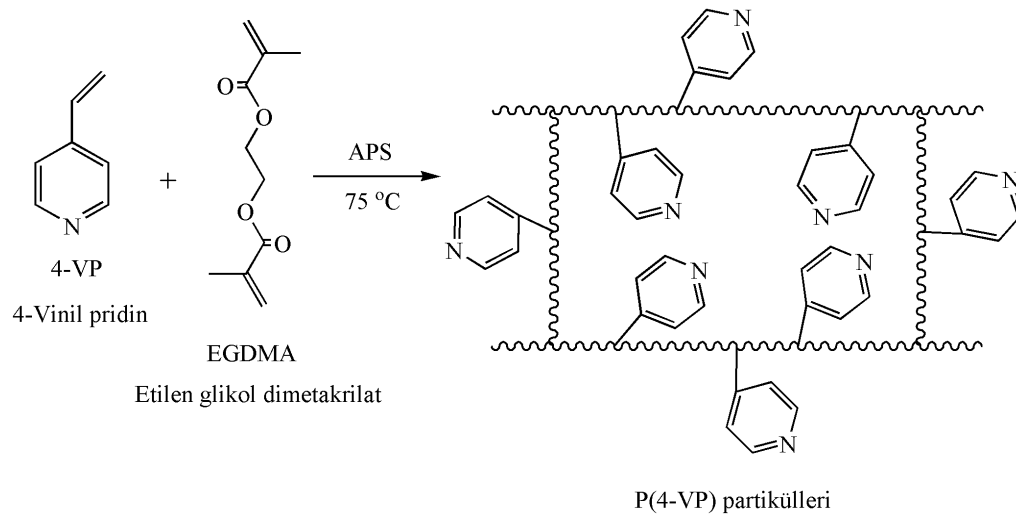
P(4-VP) polimerik partiküllerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri SEM (Joel JSM-5600) cihazı kullanarak elde edilmiştir. Polimerik partiküller alüminyum numune kaplarına tutturulmuş karbon bantlar üzerine konulduktan sonra altınla (bir kaç nanometre kalınlığındaki) kaplanarak vakum altında ve oda koşullarında, 20 kV voltaj altında gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneysel Yöntem

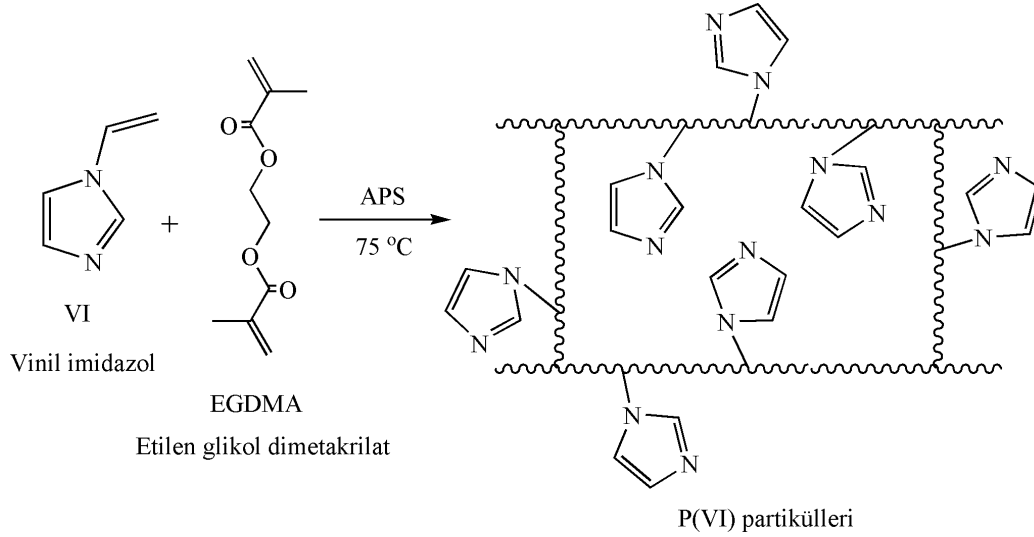
3.3.1. P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküllerinin sentezi

3.3.1.1. P(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin sentezi

P(4-VP) ve p(VI) polimerik partikülleri yüzey aktif madde SDS kullanarak mikro emülsiyon polimerizasyon sistemiyle sentezlenmiştir (Sahiner, 2009; Sahiner ve Ozay, 2011). İlk olarak, 27,6 mmol monomer (4-VP veya VI) ve 2,76 mmol çapraz bağlayıcı EGDMA, 0,1 M 150 mL SDS içerisine eklendikten sonra karışım 75 °C ve 600 rpm karıştırma hızına ayarlı sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra başlatıcı olarak 1 mL içerisinde çözülmüş monomerin molce % 1'i kadar APS eklenerek çapraz bağlanma ve polimerizasyon başlatılmıştır. Reaksiyon koşulları 6-8 saat devam ettirildikten sonra sentezlenen p(VI) ve p(4-VP) polimerik partikülleri 10000 rpm'de 20 dakika boyunca 10 °C'de saf su ile santrifüj edilerek içerisindeki safsızlıklar giderilmiştir. Elde edilen partiküller kuru soğutucu cihazıyla kurutulurak karakterizasyon ve yapılacak çalışmalar için hazırlanmıştır. P(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin sentezi ve kimyasal yapısının şematik gösterimi Şekil 3.1'de ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. P(4-VP) partiküllerinin sentezi ve kimyasal yapısı.



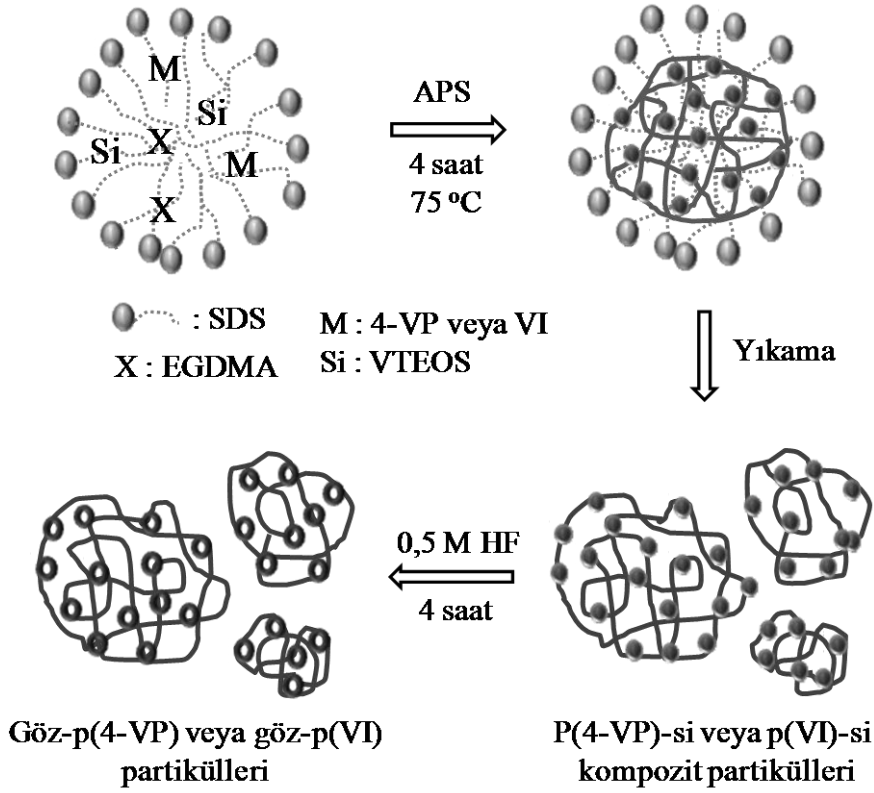
Şekil 3.2. P(VI) partiküllerinin sentezi ve kimyasal yapısı.

3.3.1.2. P(4-VP)-Si ve p(VI)-Si kompozit partiküllerinin sentezi

P(4-VP)-Silika veya p(VI)-Silika kompozit partikülleri, monomer olarak 4-VP veya VI, silika kaynağı olarak VTEOS ve çapraz bağlayıcı olarak EGDMA kullanılarak, yüzey aktif madde SDS ortamında micro emülsiyon polimerizasyon sistemiyle sentezlenmiştir. Daha önce hazırlanan 15 mL 0,1 M SDS içerisinde 2,76 mmol 4-VP veya VI ve aynı mol miktarında VTEOS eklenerek, 75 °C ve 600 rpm karıştırma hızına ayarlı sıcaklık kontrollü bir manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Yaklaşık 15 dk boyunca karıştırıldıktan sonra sonra 1 mL içerisinde çözülmüş monomerin molce % 1'i kadar APS eklenerek polimerizasyon başlatılmış ve 4-6 saat boyunca devam ettirilmiştir. Sentezlenen kompozit partiküller 10000 rpm'de 20 dakika boyunca 10 °C'de saf su ile santrifüj edilerek içerisindeki safsızlıklar giderilmiştir. Elde edilen partiküller kuru soğutucu cihazıyla kurutularak karakterizasyon ve yapılacak çalışmalar için hazırlanmıştır.

3.3.1.3. Gözenekli p(4-VP) ve p(VI) polimerik partiküllerinin hazırlanması

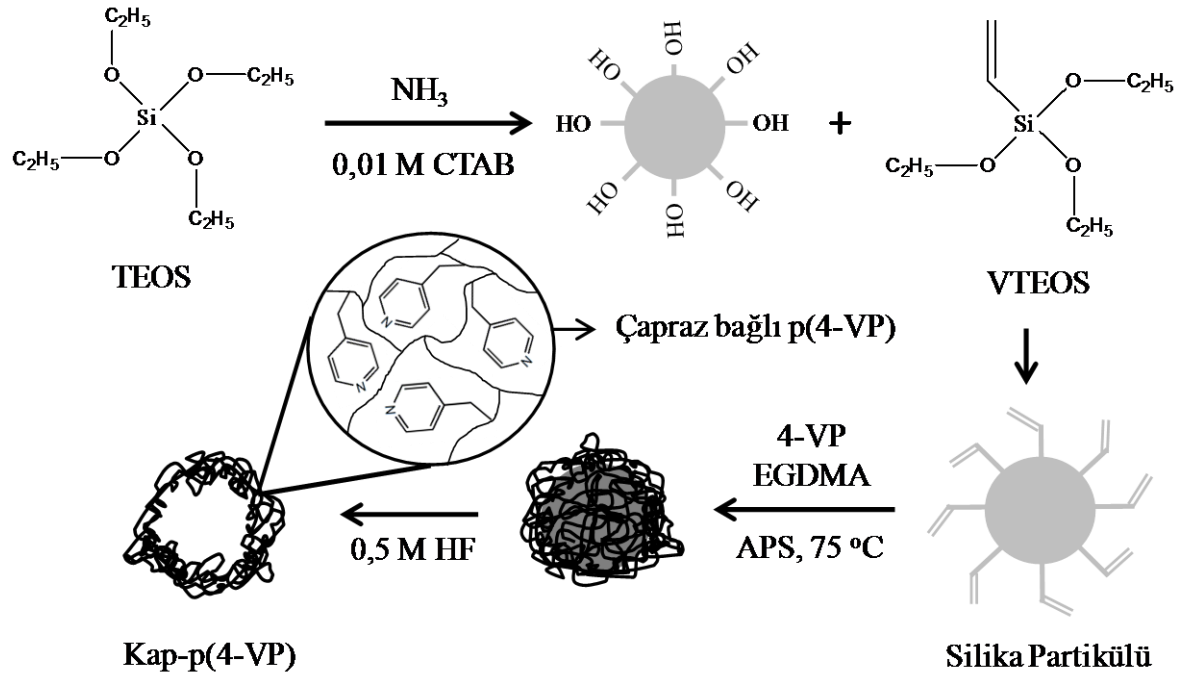
Sentezlenen P(4-VP)-Silika veya p(VI)-Silika kompozit partiküllerinden, gözenekli p(4-VP) ve p(VI) partikülleri hazırlanılmış ve şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir (Sahiner ve ark., 2012). P(4-VP)-Si ve p(VI)-Si kompozit partikülleri sentezlendikten sonra bu materyallerin 0,1 gramı, 50 mL ve 0,5 M HF çözeltisi içerisine bırakılarak 300 rpm'de 4 saat boyunca karıştırılarak kompozit materyaller içerisindeki silikalar uzaklaştırılmış ve gözenekli yapılar elde edilmiştir. Daha sonra bu partiküller 50 mL 0,25 M NaOH ile ve saf su ile yıkanarak pH 7'ye ayarlanmıştır. Partiküller, kuru soğutucu cihazıyla kurutularak karakterizasyon ve yapılacak çalışmalar için hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Göz-p(4-VP) ve göz-p(VI) partiküllerinin sentezi.

3.3.2. Kap-P(4-VP) ve kap-p(VI) partiküllerinin sentezi

İlk olarak silika partikülleri, Stöber metoduyla sentezlenmiş daha sonra ortama 4-VP veya VI monomeri ve monomerin molce % 10 miktarı kadar çapraz bağlayıcı EGDMA eklenmiş ve yüzey aktif madde hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) varlığında mikro emülsiyon polimerizasyonu ile silika partiküllerinin yüzeyi monomer ve çapraz bağlayıcı ile kaplanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu kompozit materyallerin merkezindeki silikalar HF asit yardımıyla uzaklaştırılarak kapsül formunda kapsül poli(4-vinil piridin) (kap-p(4-VP)) partikülleri hazırlanılmıştır ve şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Aynı sentez yöntemiyle sadece monomer olarak VI kullanılarak, kapsül poli(vinil imidazol) (kap-p(VI)) kap-p(VI) partikülleri sentezlenmiştir (Stöber ve ark., 1968; Lin ve ark., 2012).



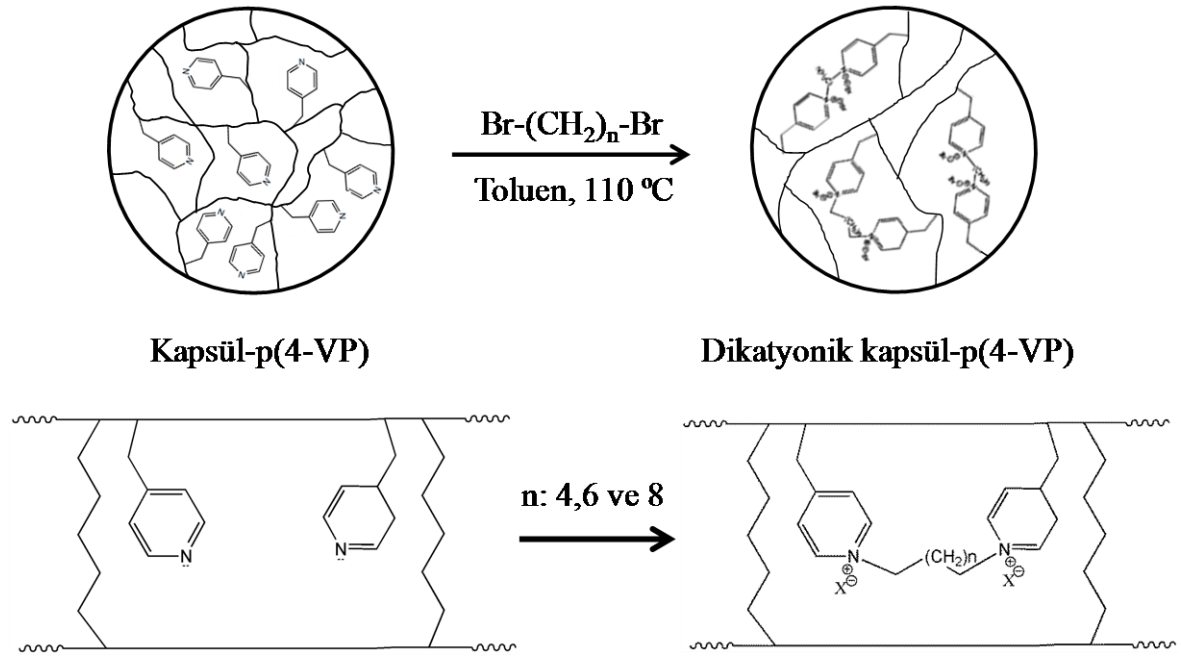
Şekil 3.4. Kapsül p(4-VP) partiküllerin sentezinin şematik gösterimi.

Stöber yöntemi için yüzey aktif madde CTAB'tan 0.01 M 150 mL hazırlandıktan sonra içerisine 6 mL % 26'lık NH_4OH çözeltisi eklenmiş ve yaklaşık 15 dakika boyunca N_2 (g) geçirilmiştir. Sonrasında karışım, 75 °C sıcaklığa ve 600 rpm karıştırma hızına ayarlanmış sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra reaksiyon ortamına, 2 mL etanol içerisinde çözülmüş 9,1 mmol TEOS eklenmiştir ve birkaç dakika sonra silika partikülleri sentezlenmeye başlamıştır. Reaksiyon ortamına TEOS eklendikten 5 dakika sonra 2 mL etanol içerisinde çözülmüş 9,1 mmol VTEOS eklenerek silika partiküllerinin etrafı vinil grupları ile kaplanmaya başlamıştır. Vinil kaplı silika partiküllerinin sentezi 2 saat boyunca sürdürüldükten sonra reaksiyon ortamına 22,1 mmol 4-VP veya VI monomeri ve monomer miktarının molce % 10 miktarı kadar çapraz bağlayıcı EGDMA eklenmiştir. Birkaç dakika sonra ortama 2 mL su içerisinde çözülmüş monomer miktarının molce % 2'si kadar başlatıcı amonyum persülfat (APS) eklenerek polimerizasyon ve çapraz bağlanma başlatılmış ve polimerizasyon reaksiyonu 6 saat boyunca devam ettirilmiştir. Merkezi silika dış yüzeyi 4-VP veya VI monomeri ve EGDMA çapraz bağlayıcısıyla kaplı kompozit partiküller, 0,5 M hidroflorik (HF) asit içerisine bırakılarak oda koşullarında 6 saat boyunca 400 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. HF asit yardımıyla merkezdeki silikaları uzaklaştırılarak kapsül-poli(4-vinil pridin) (kap-p(4-VP)) veya kapsül-poli(vinil imidazol) (kap-p(VI)) partikülleri hazırlanmıştır. Ortamdaki aşırı HF asiti uzaklaştırmak için saf su ile 10 dk boyunca ve 10 °C'de santrifüj edilerek kap-p(4-VP) ve kap-p(VI) partikülleri yıkanmıştır (10000 rpm).

Hazırlanan partiküller HF asit ile muamele edildiği için monomerlerin fonksiyonel gruplarındaki azot atomları pozitif yüklenmiştir. Pozitif yükü negatife çevirerek daha iyi metal iyonu tutmasını sağlamak için partiküller 0,5 M NaOH içerisine bırakılarak azot atomlarının pozitif yükün uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra partiküller pH 7'ye ayarlanarak saf su ile 10 dk boyunca ve 10 °C'de santrifüj edilmiştir (10000 rpm). Son olarak partiküller, bir kuru soğutucu (Christ Alpha 1-2 LD plus) kullanarak kurutulmuştur.

3.3.3. Kap-p(4-VP) partiküllerin modifikasyonu

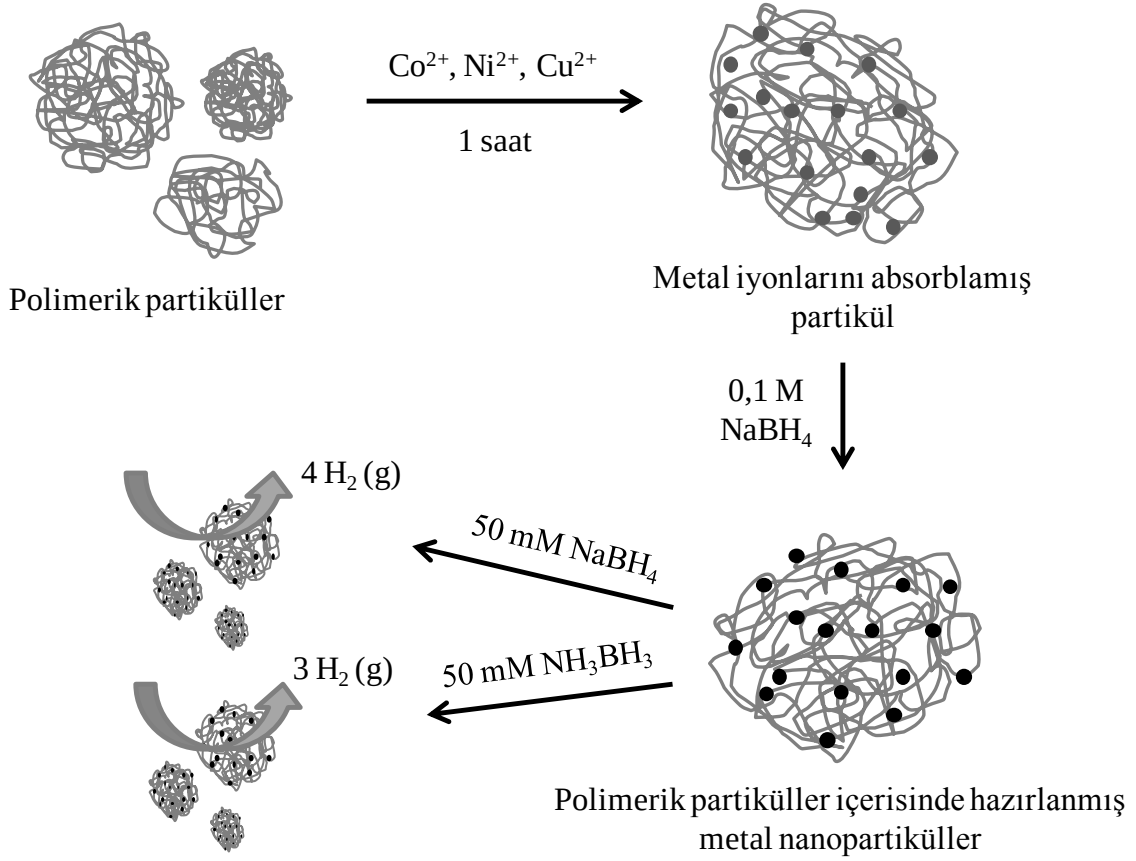
Daha önceki bölümde hazırlanan kap-p(4-VP) partikülleri 1,4-dibromobütan, 1,6-dibromoheksan ve 1,8-dibromooktan gibi reaktiflerle muamele edilerek modifiye edilmiştir. Literatürdeki pridinyum ve imidazolyum dikatyonik tuzlarının metal kompleksleri hidrojen üretiminde kullanılmıştır (Jadhav ve ark., 2012; Chinnappan ve ark., 2012). Değişik reaktiflerle kap-p(4-VP) partikülleri modifiye edilerek pridinyum esaslı polimerik partiküller oluşturuldu. Kısaca, 0,4 g kap-p(4-VP) partikülleri 50 mL toluen içerisine eklendikten sonra 0 °C'deki buz banyosuna konularak 800 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Daha sonra 2 mmol (partikül içerisindeki 4-VP'nin molce aşırısı) modifiye ajanı 1,4-dibromobütan ortama 2 saat boyunca damla damla eklenmiştir. Bu karışım, 110 °C ve 800 rpm'deki, sıcaklık kontrollü bir magnetik karıştırıcıya yerleştirilerek, modifikasyon reaksiyonu 12 saat boyunca aynı koşullarda devam ettirilmiştir. Şekil 3.5'de gösterildiği gibi reaksiyon sonunda dikatyonik (iyonik sıvı) kapsül-poli(4-vinil piridin)⁺⁺-1,4-bütan (kap-p(4-VP)⁺⁺-C₄) partikülleri sentezlenmiştir. Aynı şekilde 1,6-dibromoheksan modifiye ajanı ile kapsül-poli(4-vinil piridin)⁺⁺-1,6-heksan (kap-p(4-VP)⁺⁺-C₆) ve 1,8-dibromooktan modifiye ajanı ile kapsül-poli(4-vinil piridin)⁺⁺-1,8-oktan (kap-p(4-VP)⁺⁺-C₈) partikülleri sentezlenmiştir. Modifiye edilen bu partiküller 10 dakika boyunca 10 °C'de diklorometan ile santrifüj edilerek saflaştırılmıştır (10000 rpm). Son olarak hazırlanan partiküller oda koşullarında ısı tabancası ile kurutulmuş, karakterizasyon ve hidrojen üretim için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.5. Kap-p(4-VP) partiküllerinin modifikasyonun şematik gösterimi.

3.3.4. Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin saf su fazında hazırlanması

Daha önce hazırlanmış olan polimerik partikülden belirli bir miktar alınarak 30 mL 500 ppm metal iyon çözeltisi (Co(II), Ni(II) veya Cu(II)) içerisine konularak, 1 saat boyunca 300 rpm ve 25 °C’de karıştırılmıştır. Daha sonra 10000 rpm’de 20 dakika süresince santrifüjlenerek fazla metal iyonları ortamdan uzaklaştırılır (Sagbas ve Sahiner, 2012). Metal iyonları absorblanmış polimerik partiküller 30 mL 0,1 M NaBH₄ çözeltisinde 1000 rpm ile karıştırılarak, polimerik partikül içindeki metal iyonları indirgenmiş ve polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküller hazırlanmıştır. Son olarak, polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküller 50 mM NaBH₄ veya NH₃BH₃ hidrolizinde katalizör olarak kullanılarak hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir. Bu sürece ait şematik gösterim Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6. Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin hazırlanışının şematik gösterimi.

3.3.5. Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin etanol fazında hazırlanması

Daha önce hazırlanmış olan modifiye polimerik partikülden belirli bir miktar alınarak 30 mL 1000 ppm etanolde çözülmüş CoCl_2 , NiCl_2 veya CuCl_2 metal tuzları içerisine konularak, 300 rpm de 1 gün boyunca 25 °C’de karıştırılmıştır. Sonrasında, 10000 rpm ile 10 dakika boyunca santrifüjlenerek ortamdaki aşırı metal tuzları uzaklaştırılmıştır. Son olarak bir kez de 10000 rpm ile 10 dakika boyunca etanolde santrifüjlenerek, absorplanmamış metal iyonları ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Metal iyonları absorplanmış polimerik partiküller 30 mL 0,1 M NaBH_4 çözeltisinde 1000 rpm de karıştırılarak metal iyonları indirgenmiş ve polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküller hazırlanmıştır.

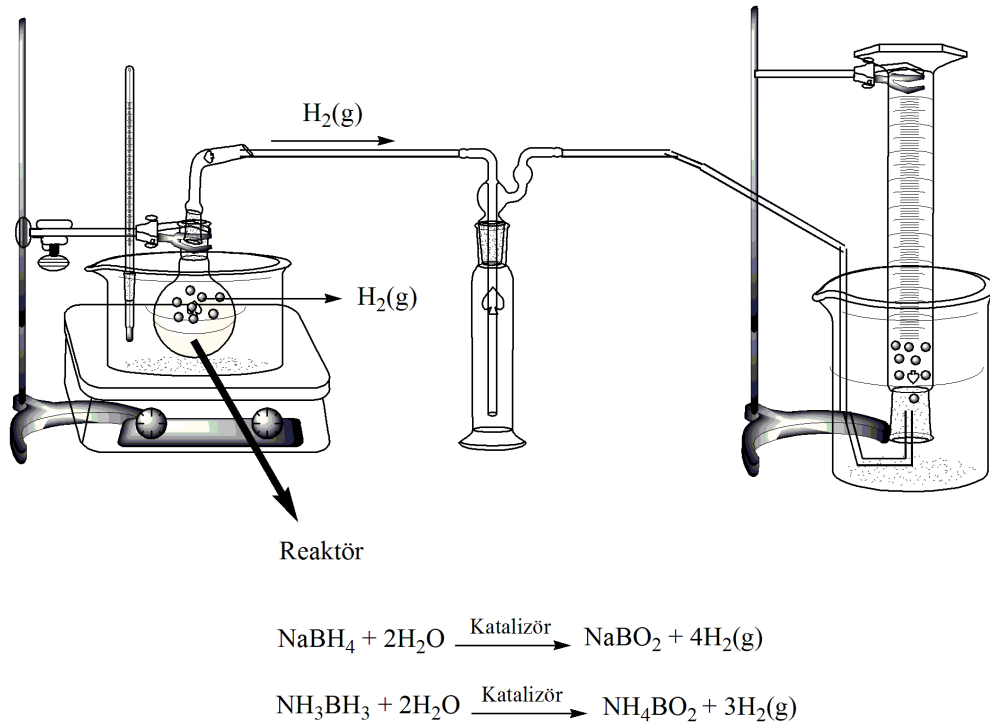
3.3.6. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin miktarının belirlenmesi

Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan Co, Ni ve Cu metal nanopartiküllerinin miktarı AAS ölçümleri ile belirlenmiştir. Ölçümler için içerisinde metal nanopartikül

hazırlanmış polimerik partikülden 0,1 g alınarak 5 M HCl içerisinde 1 saat boyunca 300 rpm’de karıştırılmıştır. Böylece indirgenmiş metal nanopartiküller, metal iyonları halinde çözelti ortamına geçmiştir. Daha sonra 10 dk boyunca 10000 rpm’de santrifüj edilerek partiküller ile sıvı faz ayrılmıştır. Çözelti içerisindeki metal iyonlarının miktarı AAS ölçümleri ile belirlenerek polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopatikül miktarı belirlenmiştir.

3.3.7. Metal nanopartiküllerin NaBH_4 ve NH_3NH_3 hidrolizinde katalizör olarak kullanılması ve H_2 (g) üretimi

Metal nanopartiküller polimerik partiküller içerisinde hazırlandıktan sonra NaBH_4 ve NH_3NH_3 hidrolizi reaksiyonlarında katalizör etkileri araştırılmıştır. Katalizörün etkileri araştırılırken farklı parametreler çalışılmıştır. Bu parametreler hazırlanan metal nanopartikülün türü (Co, Ni veya Cu), polimerik partikülün morfolojisi, reaksiyon ortamındaki NaOH etkisi, metal nanopartikül hazırlamak için metal yükleme - indirgeme sayısı şeklinde sıralanabilir. Reaksiyon, 50 mL saf su içerisindeki belirli bir miktar polimerik partikül içerisinde hazırlanmış metal nanopartiküllerin belirli bir sıcaklık (30°C vb.), 1000 rpm karıştırma hızı ile 50 mM NaBH_4 veya NH_3NH_3 hidrolizinde kullanılarak H_2 (g) üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi düzeneği Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Hidroliz reaksiyonları ve H_2 (g) üretimi düzeneğinin şematik gösterimi.

3.3.8. Aktivasyon parametreleri hesaplamaları

Aktivasyon parametreleri hesaplamak için belirli bir miktar Co metal nanopartikülleri içeren kap-p(4-VP) ve kap-p(VI) polimerik partikülleri 30 °C, 50 °C ve 70 °C'deki sıcaklıklarda NaBH₄ hidroliziyle H₂ (g) üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen zamana karşı üretilen H₂ gazının toplam hacmi verileri, Arrhenius ve Eyring eşitliklerine uygulanarak $\ln k - 1/T$ ve $\ln(k/T) - 1/T$ grafikleri çizdirilmiştir (3.1 ve 3.2). Arrhenius ve Eyring eşitliklerindeki A frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti (8,314 J/K.mol), T reaksiyon sıcaklığı, k hız sabiti, k_B Boltzmann sabiti (1,381 x 10⁻²³ J/K), h Planck sabiti (6,626 x 10⁻³⁴ J.s), ΔS[#] aktivasyon entropisi ve ΔH[#] aktivasyon entalpisini göstermektedir. Son olarak bu eşitliklerden yararlanılarak hidroliz reaksiyonlarının E_a, ΔS[#], ve ΔH[#] değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.1)$$

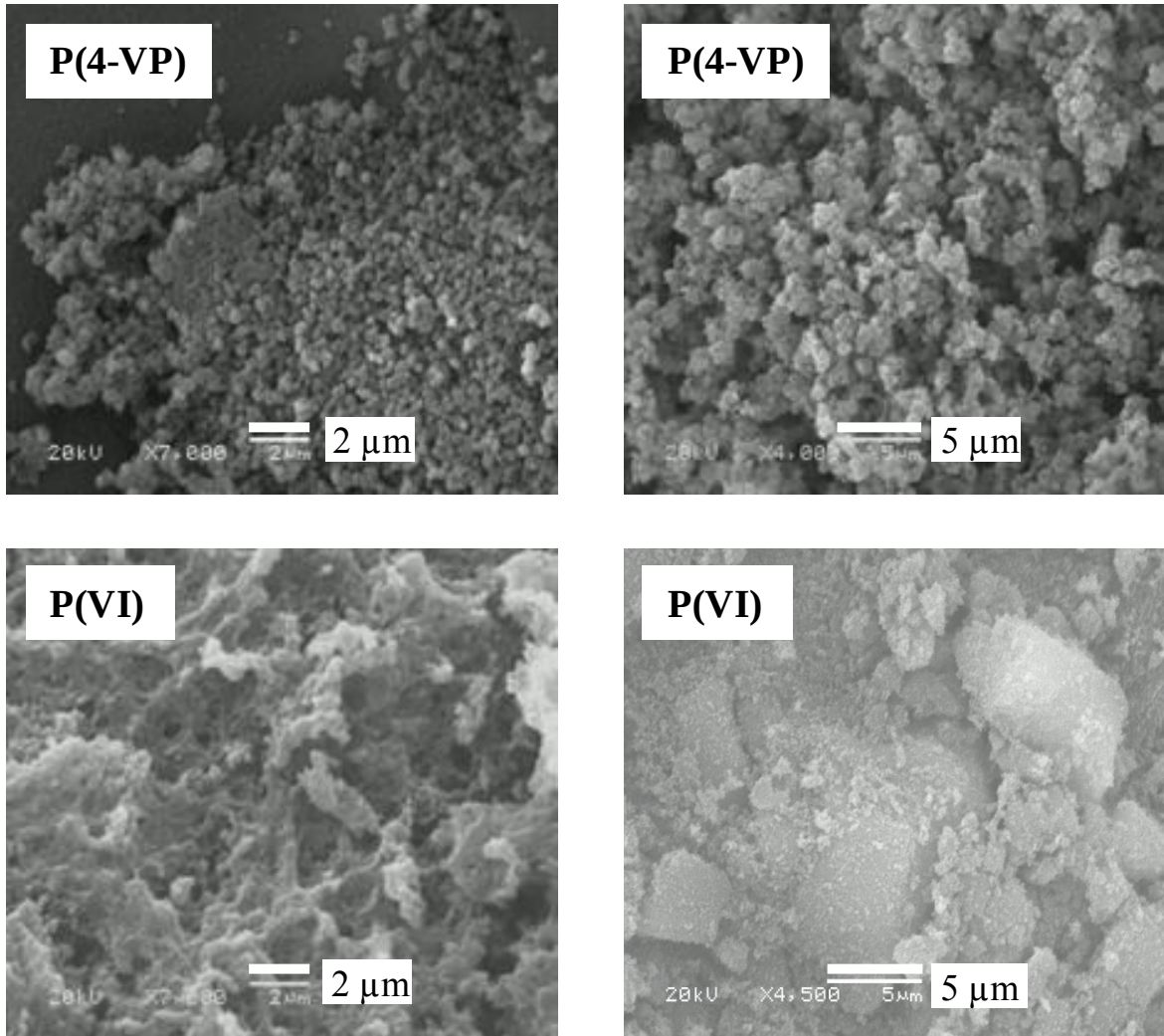
$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \left(\frac{\Delta S^\#}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\#}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.2)$$

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. P(4-VP) ve P(VI) Esaslı Polimerik Partiküllerin Yapısal Karakterizasyonu

P(4-VP) ve p(VI) polimerik partikülleri, monomer olarak 4-VP veya VI, çapraz bağlayıcı olarak monomerin molce % 10 EGDMA ile 0,1 M SDS ortamında 75 °C’de mikro emülsiyon polimerizasyonu sistemi ile sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonun başlaması için gereken serbest radikaller ortama monomerin molce % 1’i kadar APS eklenerek sağlanmıştır (Sahiner, 2009). Polimerizasyon p(4-VP) için 6 saat, p(VI) için ise 8 saat boyunca devam ettirilmiştir. Sentezlenen polimerik p(4-VP) partiküllerinin SEM görüntüleri farklı uzaklıklardan çekilerek Şekil 4.1’de gösterilmiştir.

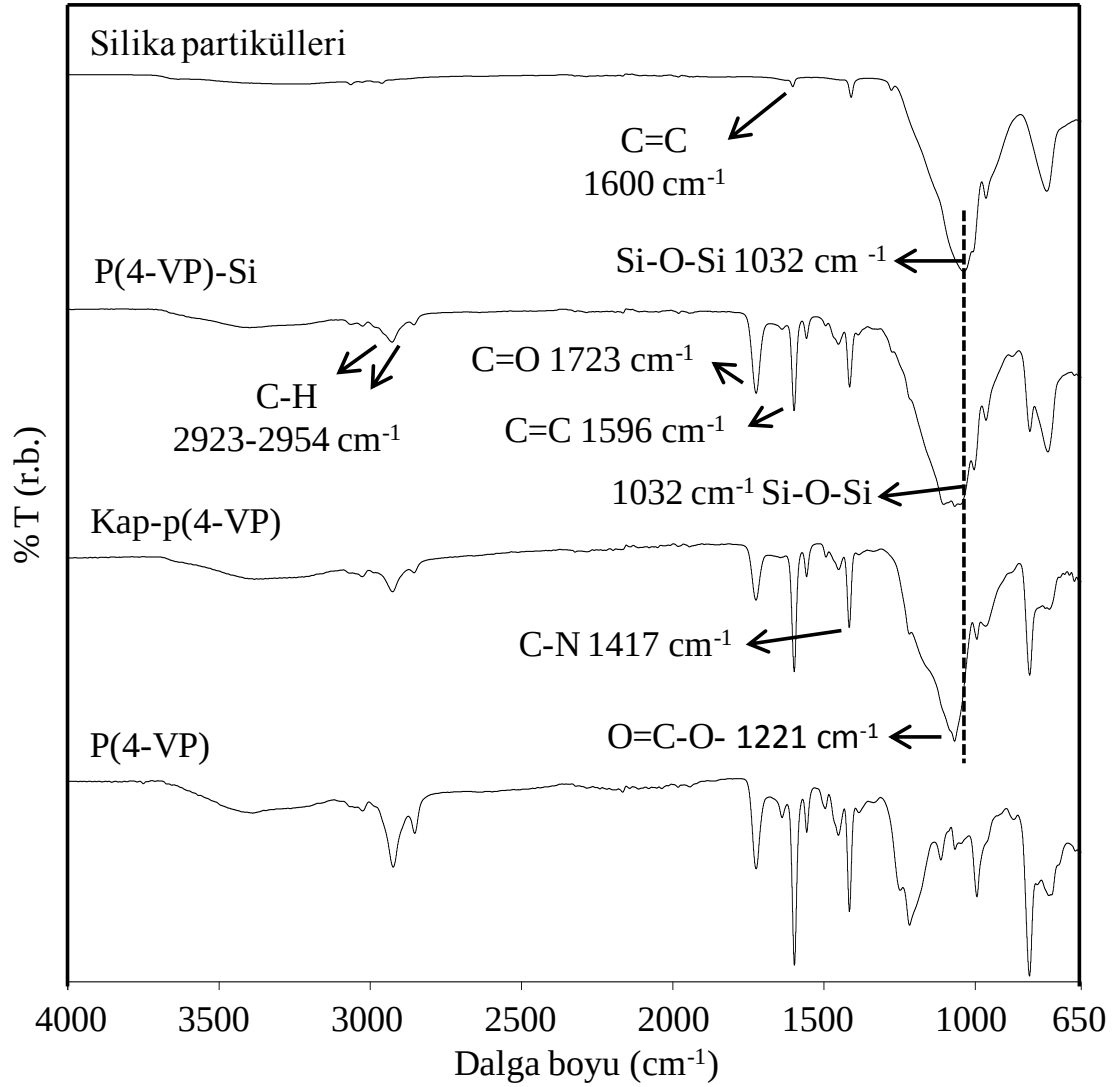


Şekil 4.1. P(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin SEM görüntüleri.

Gözenekli p(4-VP) ve p(VI) polimerik partikülleri mikro emülsiyon polimerizasyon sistemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde, monomer olarak 4-VP ile VTEOS veya VI ile VTEOS ve çapraz bağlayıcı olarak molce % 10 EGDMA karışımı 0,1 M SDS ortamına eklenmiştir. Hazırlanan karışım, 75 °C ve 400 rpm'deki sıcaklık kontrollü yağ banyosuna bırakıldıktan 30 dk sonra ortama monomerin % 1'i kadar başlatıcı (APS) eklenerek polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon 4 saat boyunca devam ettirilerek kompozit p(4-VP)-Si ve p(VI)-Si partikülleri sentezlenmiştir (Liu ve ark., 2007). Daha sonra bu partiküller 0,5 M HF asit ile muamele edilerek silikalar uzaklaştırılmış ve göz-p(4-VP) ve göz-p(VI) partikülleri hazırlanmıştır.

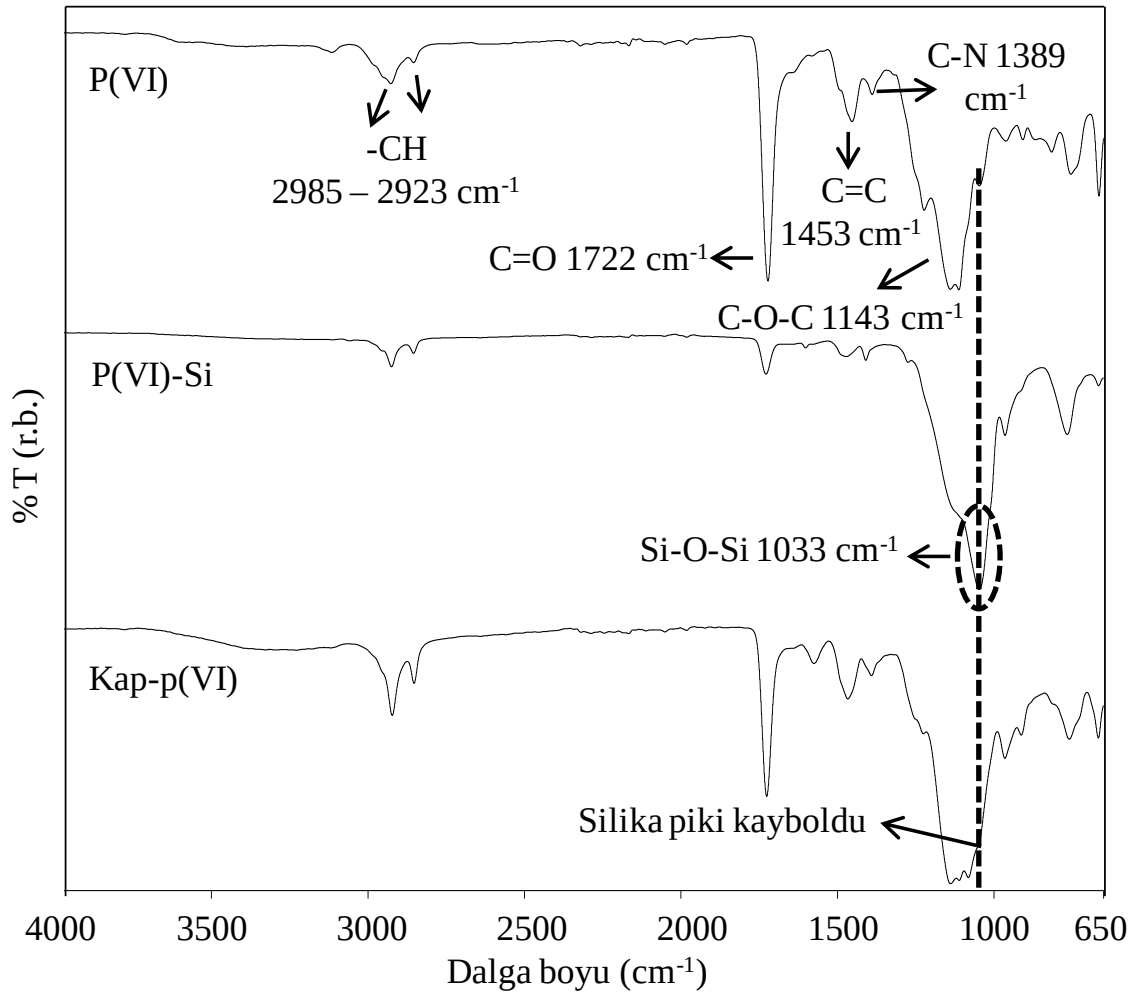
Kapsül p(4-VP) ve p(VI) polimerik partikülleri de mikro emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. İlk olarak yüzey aktif madde 0,01 M CTAB içerisine sırasıyla TEOS ve 5 dk sonra VTEOS, 75 °C ve 600 rpm'de eklenerek silika partikülleri sentezlenmiştir. Daha sonra ortama 4-VP veya VI monomeri ve monomerin molce % 10'u kadar EGDMA eklendikten 5 dk sonra monomerin % 2'si kadar APS eklenerek polimerizasyon başlatılmış ve 4 saat boyunca devam ettirilmiştir.

Sentezlenen p(4-VP) esaslı polimerik partiküllerin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de görüldüğü gibi silika spektrumunda 1600 cm^{-1} silika partiküllerine ait vinil (C=C) piki ve 1032 cm^{-1} 'de silika (Si-O-Si) pikleri görülmektedir. Daha sonra silika partikülleri 4-VP ve EGDMA ile kaplanarak p(4-VP)-Si partiküllerinin spektrumu elde edilmiştir. Bu spektrumda silika piklerine ek olarak 4-VP monomerinden gelen 1596 cm^{-1} C=C gerilimi ve 1417 cm^{-1} C-N gerilimi, EGDMA çapraz bağlayıcısından gelen 1723 cm^{-1} C=O gerilimi ve 1221 cm^{-1} C-O gerilimi ve son olarak 4-VP ve EGDMA'dan gelen $2923\text{-}2954\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik -CH gerilimi gösterilmiştir. P(4-VP)-Si partikülleri HF asit ile muamele edilerek silika uzaklaştırıldıktan sonra silikaya ait piklerinin kaybolduğu kap-p(4-VP) spekturumundan açıkça görülmektedir. Son olarak, p(4-VP) partiküllerinin daha önce belirttiğimiz karakteristik piklerini içeren spekturumunu görmekteyiz. Böylece sentezlenen partiküllerin içerikleri FT-IR spektrumları ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.2. P(4-VP) esaslı partiküllerin FT-IR spektrumları.

P(VI) esaslı partiküllerin FT-IR spektrumları, dalga boyu değerine karşı rastgele birim (r.b.) olarak yüzde geçirgenlik (% T) değerleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. P(VI) polimerik partiküllerinin VI'den gelen karakteristik C=C ait 1453 cm⁻¹ piki ve C-N ait 1389 cm⁻¹ piki, EGDMA'dan gelen C=O ait 1722 cm⁻¹'deki pik ve C-O-C ait 1143 cm⁻¹'deki pik açıkça görülmektedir. Ayrıca hem VI hemde EGDMA'dan gelen 2985-2923 cm⁻¹'deki alifatik -CH pikleri spektrumda görülmektedir. P(VI)-Si kompozit partiküllerine buna ek olarak 1033 cm⁻¹'deki silika piki görülmektedir. Daha sonra bu partikülleri HF asit ile muamele ederek silikalar uzaklaştırmış ve kap-p(VI) partiküllerinin spektrumunu elde edilmiştir. Kap-p(VI) partiküllerinin spektrumunda silika pikinin kaybolduğu görülmektedir. Böylece sentezlenen p(VI) esaslı partiküller FT-IR spektrumlarıyla doğrulanmıştır.



Şekil 4.3. P(VI) esaslı polimerik partiküllerinin FT-IR spektrumları.

Sentezlenen p(VI) ve p(4-VP) esaslı polimerik partiküllerin boyut ve zeta potansiyel ölçümleri Çizelge 1’de gösterilmiştir. Partiküllerin boyut analizleri için, dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi kullanılmıştır. Çizelgedeki sonuçları incelediğimizde, p(4-VP) ve p(VI) partiküllerin boyutları 350-500 nm aralığında olmasına rağmen göz-p(4-VP) ve göz-p(VI) partiküllerin boyutlarının 500-800 nm olduğu görülmektedir. Yani gözenekli partiküllerin boyutlarının arttığı görülmektedir. Burada partiküllerin gözenekliliğinden dolayı su içerisinde şiştiği ve boyutlarının büyüdüğü açıkça görülmektedir. Benzer şekilde kap-p(4-VP) ve kap-(VI) polimerik partiküllerinde boyutlarının büyüdüğü görülmektedir. Kapsül yapıların gözenekli yapılara nazaran daha da büyük olmalarının sebebi, kapsül yapılarında merkezdeki büyük boşluktan kaynaklanmaktadır. Oysa gözeneklilikte böyle bir durum söz konusu değildir. Zeta ölçümlerini incelediğimizde gözenekli p(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin eksi değerlerde olduğunu görmekteyiz. Oysa diğer partiküllerin zeta potansiyellerinin hafif pozitif olduğu açıkça görülmektedir. Bunun nedeni piridin ve imidazol halkalarındaki azot atomunun sudan hidrojen iyonu

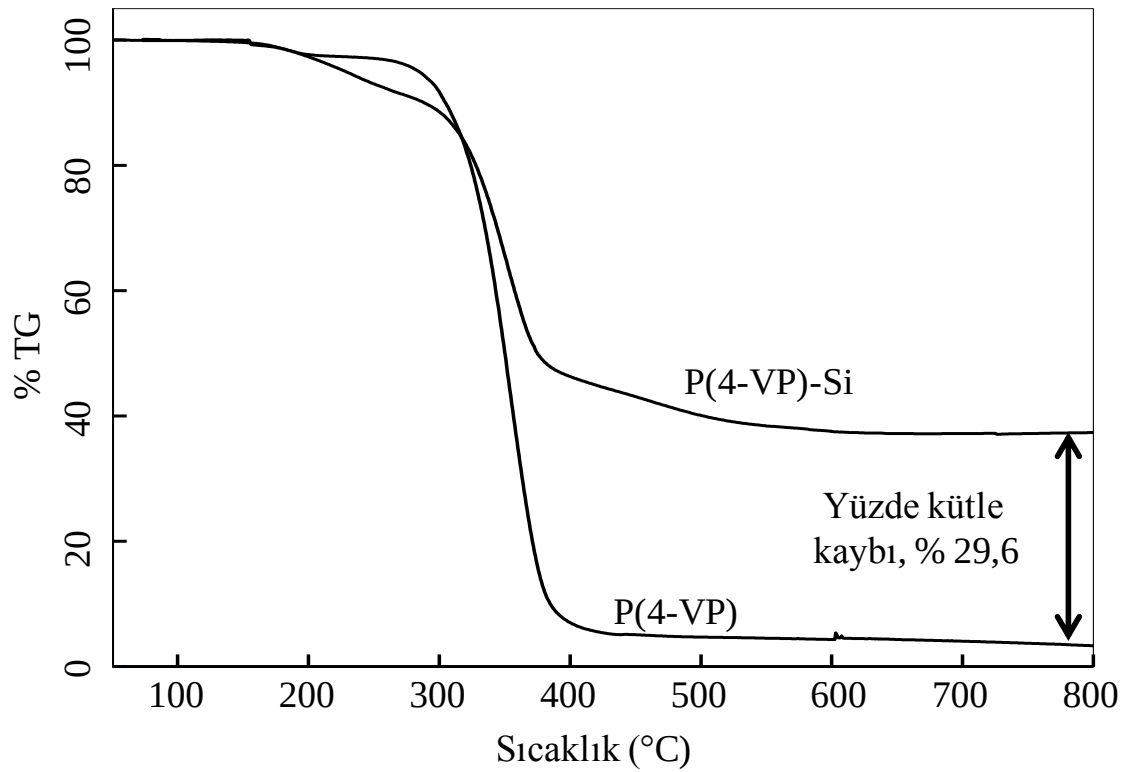
absorblamasından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden bu partiküller zayıf bazik özellik gösterirler.

Çizelge 1. P(4-VP) ve P(VI) esaslı polimerik partiküllerin boyut ve zeta potansiyeli analizi

Partikül	DLS (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)
P(4-VP)	363 ± 32	1,52 ± 0,3
Göz-p(4-VP)	478 ± 23	-35,87 ± 0,7
Kap-p(4-VP)	1421 ± 13	5,12 ± 0,8
P(VI)	496 ± 42	4,04 ± 0,2
Göz-p(VI)	764 ± 88	-21,99 ± 0,9
Kap-p(VI)	1354 ± 109	5,41 ± 0,5

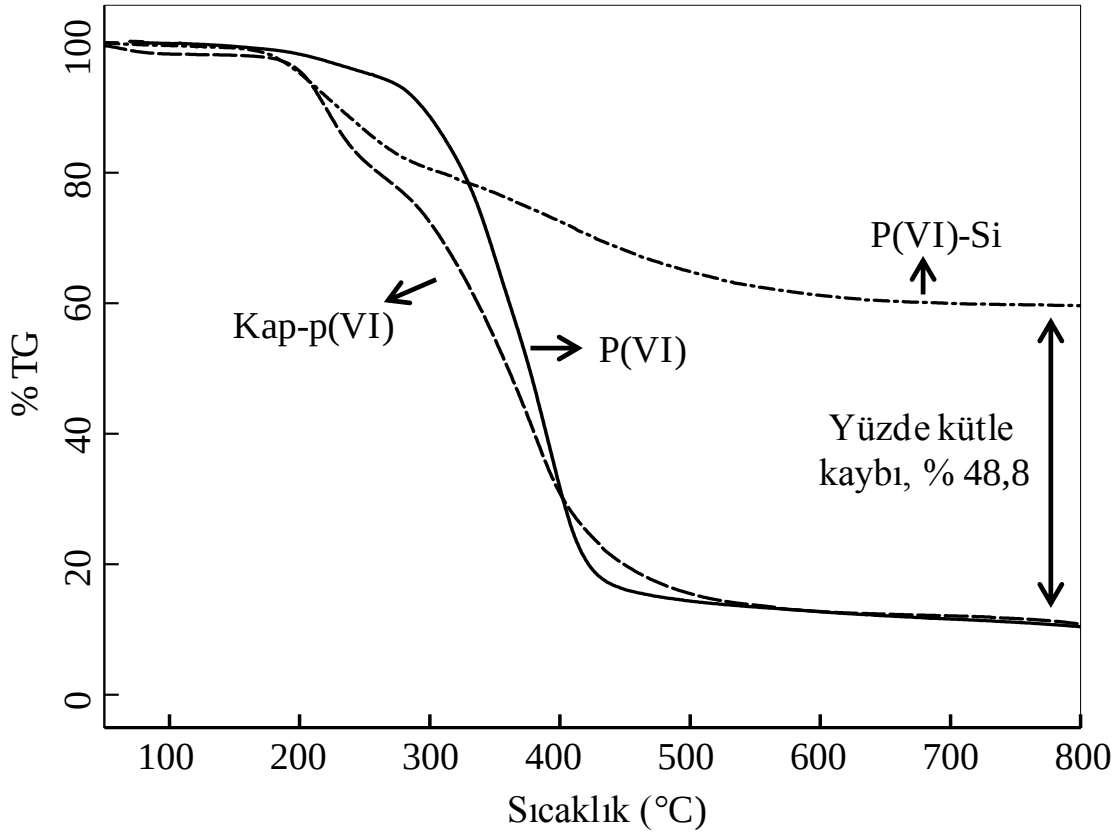
Ölçümler 10^{-3} M KCl çözeltisi içerisinde 25 °C’de gerçekleştirilmiştir.

P(4-VP) esaslı partiküllerin termal bozunmaları Şekil 4.4’te gösterilmiştir. P(4-VP) partikülünün termal bozunma eğrisine baktığımızda 150 °C’ye kadar hemen hemen kütle kaybı yaşamamasına rağmen sıcaklığı 325 °C’ye çıkardığımızda yaklaşık % 16 kütle kaybına uğradığı görülmüştür. Sıcaklık 400 °C’ye ulaştığında ise % 94’lük bir kütle kaybına uğradığı belirlenmiştir. Sıcaklık 800 °C’ye ulaştığında ise yüzde kütle kaybının neredeyse bir değişiklik olmadığı görülmüştür. P(4-VP)-Si kompozit materyalinin termal bozunmasında ise 175 °C’ye kadar hemen hemen hiç kütle kaybı olmamasına rağmen sıcaklık 275 °C’ye ulaştığında yaklaşık kütlece % 5, 275 °C’den 375 °C’ye ulaştığında ise % 49’lük bir kütle kaybı belirlenmiştir. Sıcaklık 800 °C’ye ulaştığında toplam yüzde kütle kaybı yaklaşık % 64 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, p(4-VP) partikülleriyle kompozit p(4-VP)-Si partiküllerindeki arasındaki yüzde kütle kaybı farkı % 29,6 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu fark kompozit partiküldeki silikalardan gelmektedir.



Şekil 4.4. P(4-VP) esaslı partiküllerin termogravimetrik analizleri.

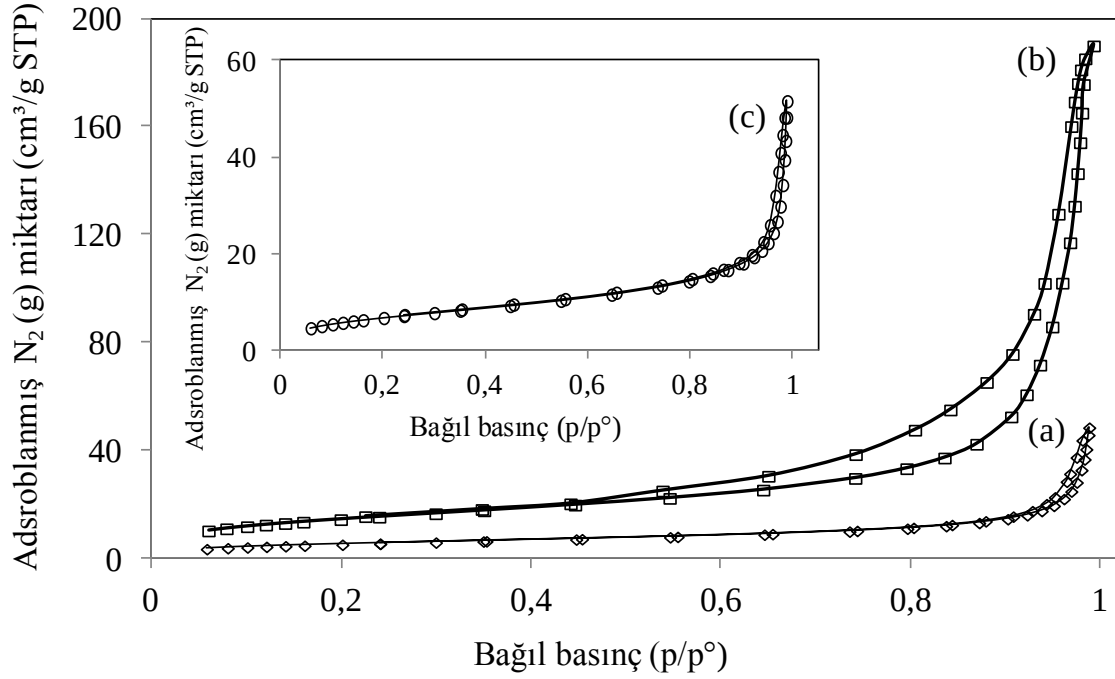
P(VI) esaslı polimerik partiküllerin termal davranışları Şekil 4.5'te gösterilmiştir. İlk olarak p(VI) partikülünün termal bozunma eğrisini incelediğimizde 193 °C'ye kadar neredeyse kütle kaybı olmamasına rağmen bu sıcaklıktan 290 °C'ye kadar sıcaklık yükseldiğinde zaman bu aralıkta kütlece % 7'lik bir kütle kaybı olmuştur. Sıcaklık 290 °C'den 422 °C'ye yükseldiğinde ise yaklaşık % 83'lük bir kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Son olarak sıcaklık 800 °C'ye kadar yükseltilmiş fakat kütlede çok büyük bir değişim olmamıştır. P(VI)-Si partikülünün termal bozunma eğrisi incelendiğinde 178 °C'ye kadar bir değişim gözlenmezken, bu sıcaklıktan 280 °C'ye kadar sıcaklık arttığı zaman yaklaşık % 18'lik bir kütle kaybı, 280 °C'den 539 °C'ye yükseldiği zaman ise toplamda % 40'lık kütle kaybı belirlenmiştir. Sıcaklık 800 °C'ye kadar çıkarılmasına rağmen önemli bir kütle kaybı olmamıştır. P(VI) ve p(VI)-Si partikülleri arasındaki ağırlıkça yüzde kütle kaybı farkı % 48,8 olarak belirlenmiştir. Bu değer kompozit p(VI)-Si partiküllerindeki silika içeriğinden gelmektedir. Son olarak, kap-p(VI) partiküllerinin TG eğrisinin p(VI) partiküllerinin TG eğrisine benzediğini görmekteyiz. Böylece kompozit partiküllerindeki silikanın neredeyse tamamen uzaklaştığını ve gözenekli partiküllerin elde edildiğini söyleyebiliriz.



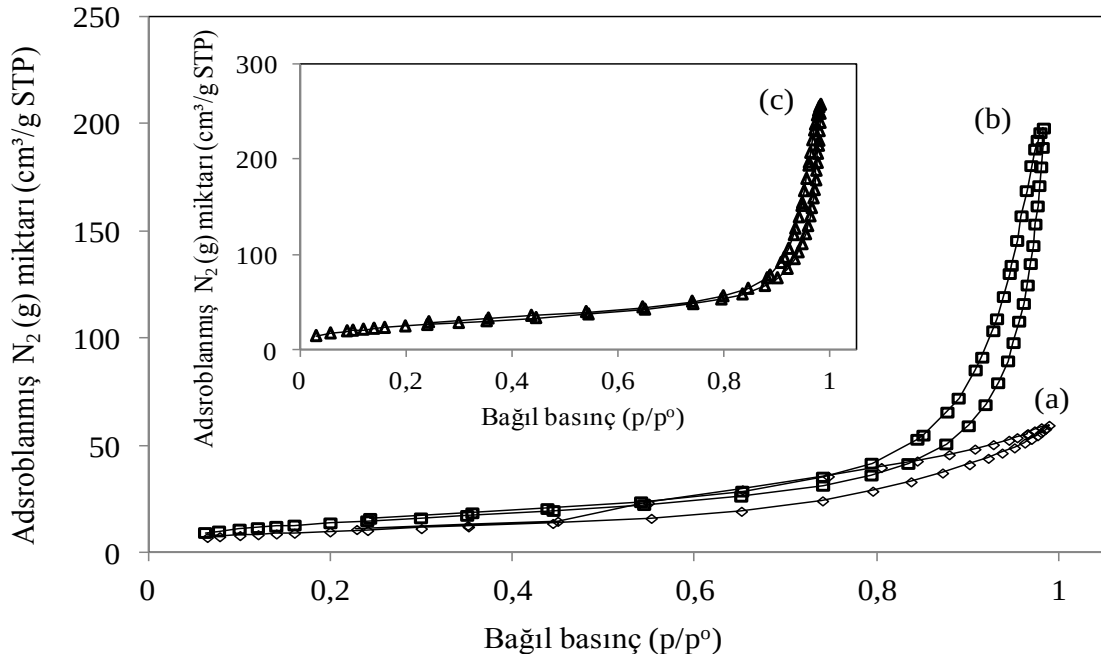
Şekil 4.5. P(VI) esaslı partiküllerin termogravimetrik analizleri.

4.2. P(4-VP) ve P(VI) Esaslı Polimerik Partiküllerin BET Analizleri

Metal nanopartiküller hazırlandığı destek materyalleri için yüzey alanı ve gözeneklilik, metal nanopartiküllerin katalizör etkinliğinde önemli rol oynamaktadır. Bu yüzden, metal nanopartiküller için hazırlanan p(4-VP), p(4-VP)-Si ve kap-p(4-VP) destek materyallerinin yüzey alanları, N_2 (g) adsorbsiyon/desporpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. BET izotermi yardımıyla, p(4-VP), p(4-VP)-Si ve kap-p(4-VP) destek materyallerinin BET yüzey alanları sırasıyla $18,9 \text{ m}^2/\text{g}$, $24,7 \text{ m}^2/\text{g}$ and $52,9 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Destek materyallerinin yüzey alanlarına bakıldığı zaman, silikalı kompozit materyallerin yüzey alanlarının az da olsa arttığı, kapsül formundaki kap-(4-VP) partiküllerin ise p(4-VP) partiküllerine göre yaklaşık 3 kat daha fazla yüzey alanına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Kap-(VI) partiküllerinin yüzey alanları, N_2 (g) adsorbsiyon-desporpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmiş ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Partiküllerin BET yüzey alanları p(VI) için $36,8 \text{ m}^2/\text{g}$, p(VI)-Si için $89,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ve kap-p(VI) için $52,8 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır.



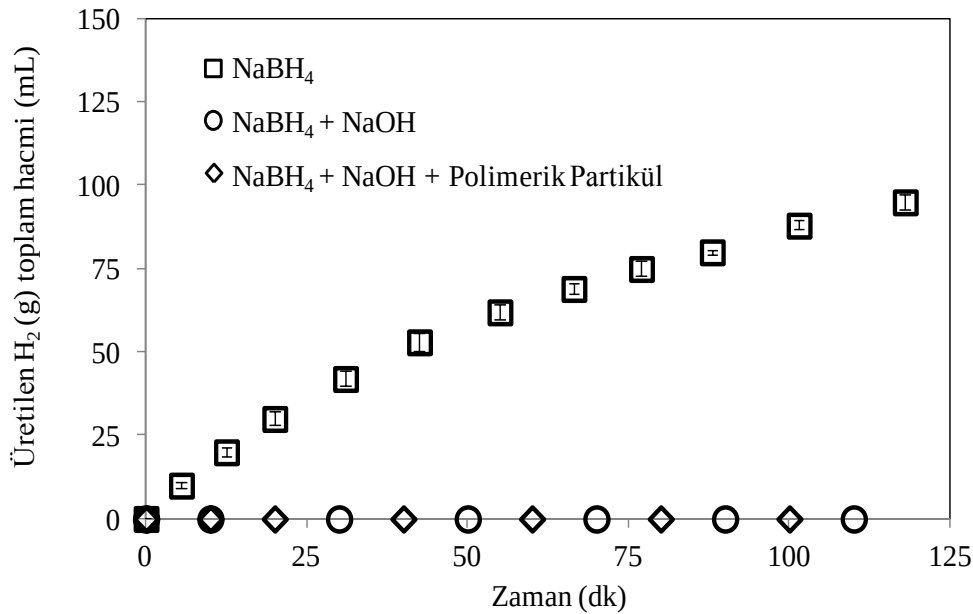
Şekil 4.6. (a) p(4-VP), (b) p(4-VP)-Si ve (c) kap-p(4-VP) partiküllerinin N₂ (g) adsorbsiyon-desorpsiyon izotermi (BET yüzey alanları, p(4-VP) için 18,9 m²/g, p(4-VP)-Si için 24,7 m²/g ve kap-p(4-VP) için 52,9 m²/g olarak bulunmuştur.).



Şekil 4.7. (a) p(VI), (b) kap-p(VI) ve (c) p(VI)-Si partiküllerinin N₂ (g) adsorbsiyon-desorpsiyon izotermi (BET yüzey alanları p(VI) için 36,8 m²/g, p(VI)-Si için 89,8 m²/g ve kap-p(VI) için 52,8 m²/g olarak bulunmuştur.).

4.3. Metal Nanopartiküllerin Hidrojen Üretiminde Kullanılması

Bir hidrojen depolayıcısı olan NaBH_4 'ün katalizörsüz su içerisindeki hidrolizi reaksiyonu 2 saat boyunca devam ettirilmiş ve yaklaşık 95 mL hidrojen gazı üretilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu, polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin katalizlediği hidroliz reaksiyonlarına göre hidrojen üretimi oldukça yavaştır. Katalizörsüz hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği suyun içerisine NaOH eklenerek bazik bir çözelti oluşturulursa hidrojen üretiminin gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun nedeni ortamın bazik karakterinin NaBH_4 kimyasalının kendi kendinin hidrolizini engellemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu bazik karakterli ortama p(4-VP) veya p(VI) esaslı polimerik partiküllerden herhangi birinin eklenmesi de hidrojen üretimini sağlamamıştır ve bu parametreleri kullanarak oluşturulan grafik Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Ancak, polimerik partiküllerin içerisinde metal nanopartikül hazırlandıktan sonra NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarında kullanıldığında hidroliz reaksiyonunun daha kısa sürede tamamlandığı ve hazırlanan bu metal nanopartiküllerin hidroliz reaksiyonlarında katalizör etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki bölümlerde polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin hidroliz reaksiyonlarındaki katalizör etkileri farklı parametrelerle incelenmiştir. Ayrıca tüm hidrojen üretimleri üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve hidrojen üretim grafikleri standart sapmalı değerleri tüm grafiklerde gösterilmiştir.



Şekil 4.8. NaBH_4 hidrolizinde kütlece NaOH derişimi ve polimerik partikülün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g polimerik partikül, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH_4 , kütlece % 5 NaOH , 30 °C, 1000 rpm).

4.3.1. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartikül miktarlarının belirlenmesi

Belirli bir miktar polimerik partikül içerisinde hazırlanan metal nanopartiküller 5 M HCl asit çözeltisi içerisine bırakılmış ve metal nanopartiküllerin çözülerek metal iyon formuna geçmesi sağlanmıştır. Co(II), Ni(II) veya Cu(II) gibi metal iyon formunda geçen iyonların çözelti içindeki miktarı AAS analizleri ile belirlenerek gram başına partiküllerin içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin miktarı mg cinsinden hesaplanmış ve Çizelge 2’de gösterilmiştir. Polimerik partiküllerin gram başına hazırlanan Co metal nanopartikül miktarı için 11,21 mg/g değeriyle p(4-VP) partikülleri içerisinde hazırlanan Co metal nanopartikülleri en yüksek değere sahiptir. Nikel metal nanopartikülü için ise 14,16 mg/g değeriyle p(VI) partikülleri içerisinde hazırlanan Ni metal nanopartikülleri en yüksek değere sahiptir.

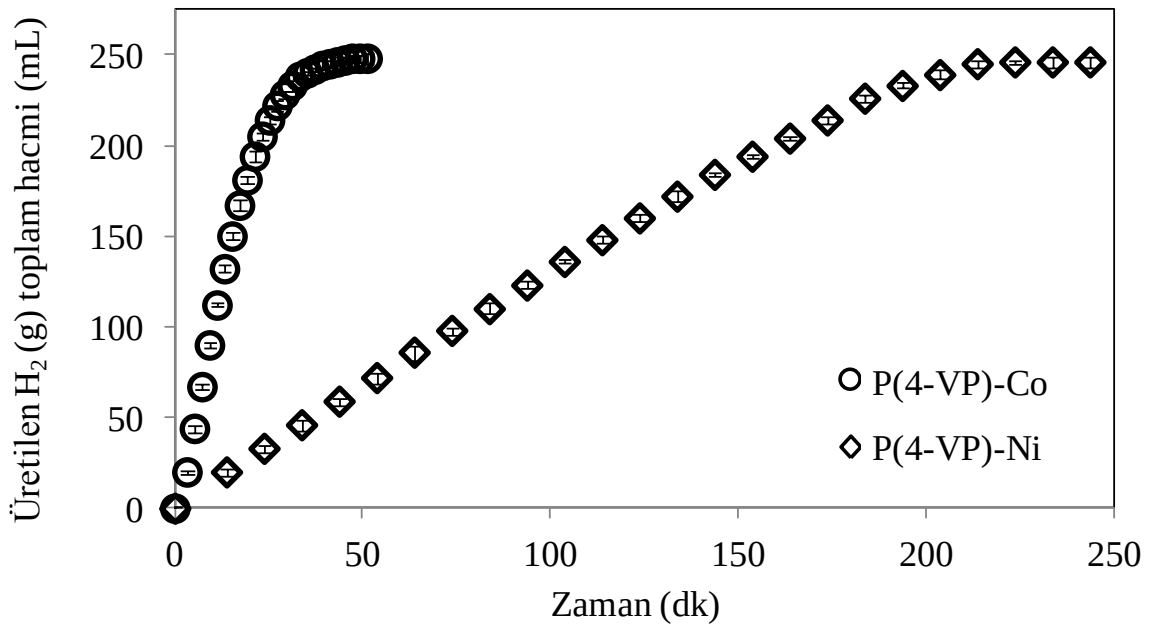
Çizelge 2. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin AAS ile miktar tayini sonuçları

Partikül	Co (mg/g)*	Ni (mg/g)*
P(4-VP)	11,21 ± 0,25	7,58 ± 0,32
P(4-VP)-Si	3,45 ± 0,06	6,02 ± 0,57
Göz-p(4-VP)	6,15 ± 0,05	13,41 ± 0,12
Kap-p(4-VP)	7,48 ± 0,13	7,59 ± 0,36
P(VI)	9,04 ± 0,41	14,16 ± 0,21
P(VI)-Si	8,46 ± 0,30	8,87 ± 0,42
Göz-p(VI)	8,56 ± 0,11	10,88 ± 0,43
Kap-p(VI)	10,29 ± 0,24	14,27 ± 0,17

*Gram başına polimerik partikül içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin mg cinsinden değerleri.

4.3.2. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanmış metal nanopartiküllerin NaBH_4 hidrolizi için katalizör olarak kullanılması

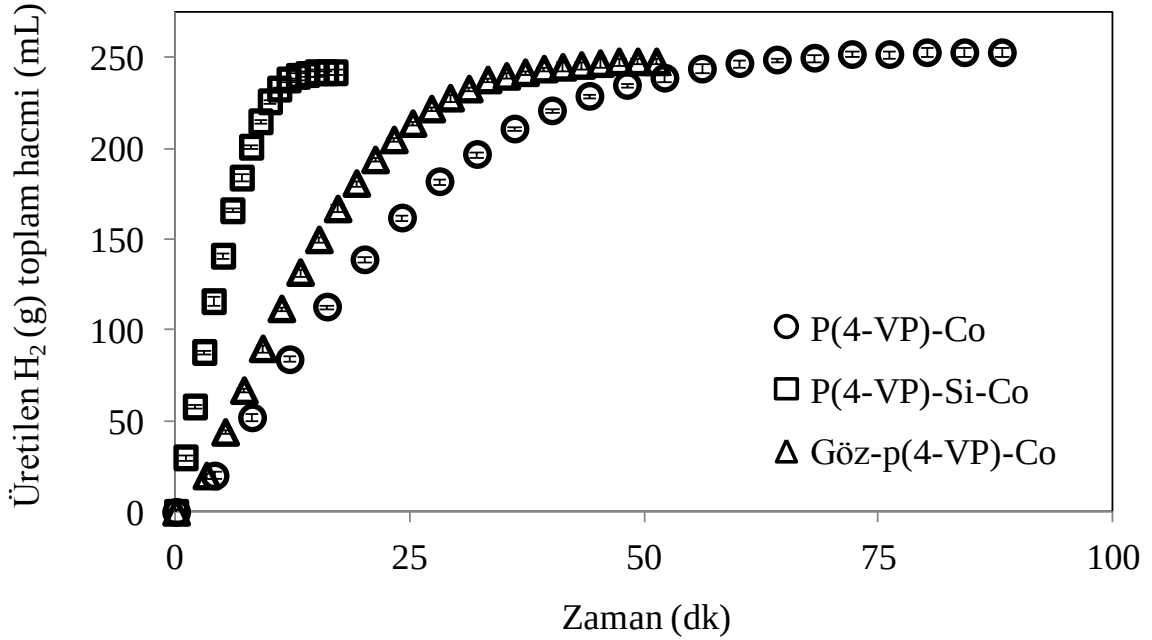
Sentezlenen polimerik partiküller sulu ortamlardan içerisinde metal iyonları yüklendikten sonra NaBH_4 ile indirgenerek bunların içerisinde Co, Ni ve Cu metal nanopartikülleri hazırlanmıştır. Hazırlanan partiküller, polimerik partikül-Metal (Metal: Co, Ni, Cu) kompozitleri olarak tanımlanmış, NaBH_4 veya NH_3BH_3 hidrolizinde katalizör olarak kullanılarak hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir. P(4-VP) partikülleri içerisinde hazırlanan 0,02 mmol Co ve Ni metal nanopartikülleri ile elde edilen sonuçlara ait grafik Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Metal nanopartikül katalizörlüğünde NaBH_4 hidrolizinde her iki metal türünde de yaklaşık 246 mL H_2 (g) üretmesine rağmen Co metal nanopartikülleri, Ni metal nanopartiküllerinden yaklaşık 5 kat daha hızlı reaksiyonu katalizlediği belirlenmiştir. Bu yüzden p(4-VP) esaslı polimerik partiküller içerisinde Co metal nanopartikülleri hazırlanarak çalışmalara devam edilmiştir.



Şekil 4.9. NaBH_4 hidrolizinde katalizör olarak metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co veya Ni metal nanopartikülleri içeren p(4-VP) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH_4 , kütlece % 5 NaOH, 70 °C, 1000 rpm).

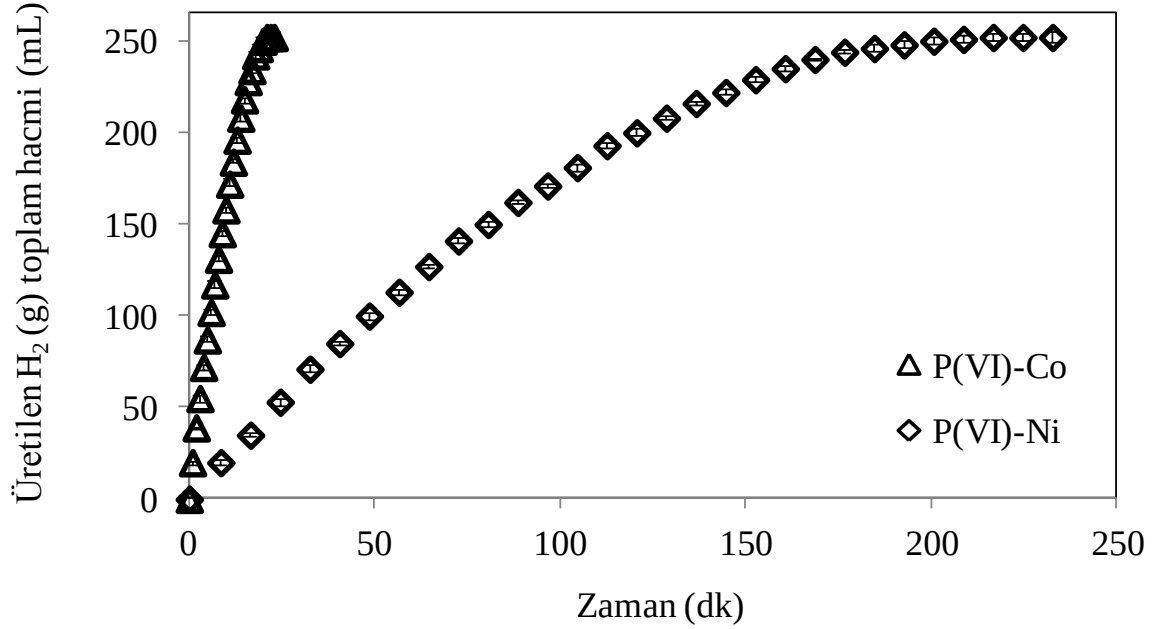
Aynı miktarda Co metal nanopartikülleri farklı polimerik partiküller içerisinde hazırlanarak NaBH_4 hidrolizinde katalizör olarak kullanımı Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Polimerik partiküllerin eşit miktarda (0,02 mmol) Co metal nanopartikül içermesi için p(4-VP)-Si polimerik partikülleri diğer iki polimerik partiküllere göre 2 kat daha fazla

kullanılmıştır. Tüm kataliz reaksiyonlarından yaklaşık 248 mL H₂ (g) üretilmesine rağmen reaksiyon hızları sırasıyla p(4-VP)-Si, göz-p(4-VP) ve p(4-VP) şeklindedir. P(4-VP)-Si partiküllerinin 2 kat daha fazla kullanımı ve silika yapısının da gözenekli olması reaksiyon hızını arttırmış olabilir. Göz-p(4-VP) partiküllerin içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin p(4-VP) partikülleri içerisinde hazırlananlara göre NaBH₄'ün hidrolizini daha hızlı katalizlediği belirlenmiştir.



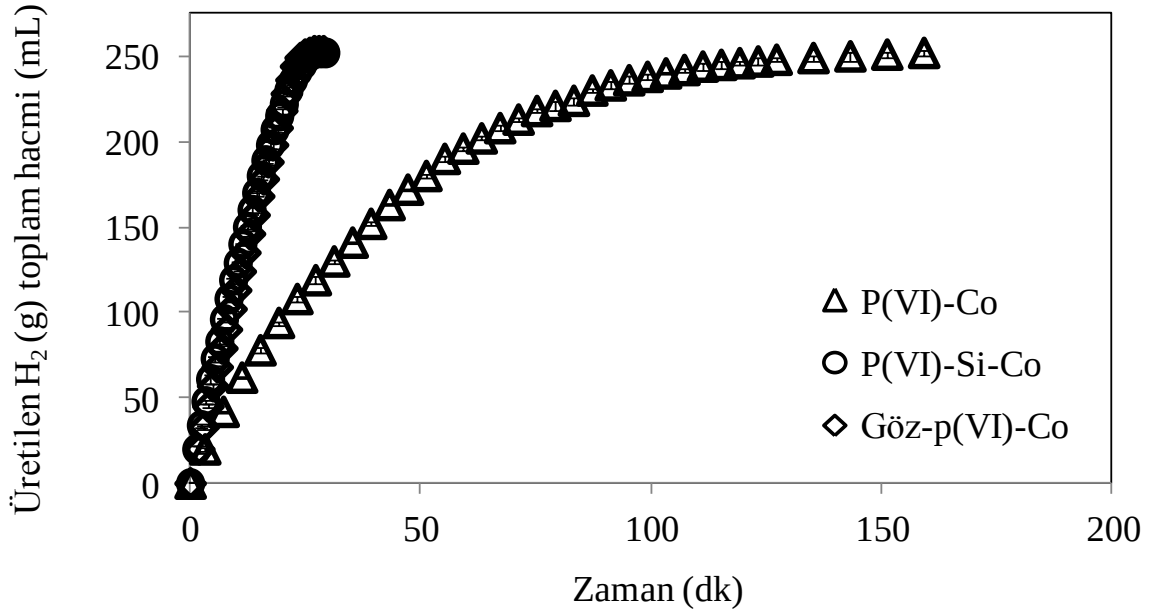
Şekil 4.10. NaBH₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(4-VP), p(4-VP)-Si ve göz-p(4-VP) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 70 °C, 1000 rpm).

P(VI) partikülleri içerisinde hazırlanan Co ve Ni metal nanopartiküllerinin NaBH₄ hidrolizindeki katalizör etkisinin üretilen toplam H₂ (g) - zaman eğrisi Şekil 4.11'de gösterilmiştir. P(VI) partikülleri içerisinde hazırlanmış 0,052 mmol Co ve Ni metal nanopartikülleriyle gerçekleştirilen 50 mM NaBH₄'ün hidrolizi sonucu yaklaşık 250 mL hidrojen gazı üretilmesine rağmen Co metal nanopartikülleriyle gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu, Ni metal nanopartikülleriyle gerçekleşen hidroliz reaksiyonuna göre yaklaşık 8 kat daha hızlı olduğu belirlenmiştir.



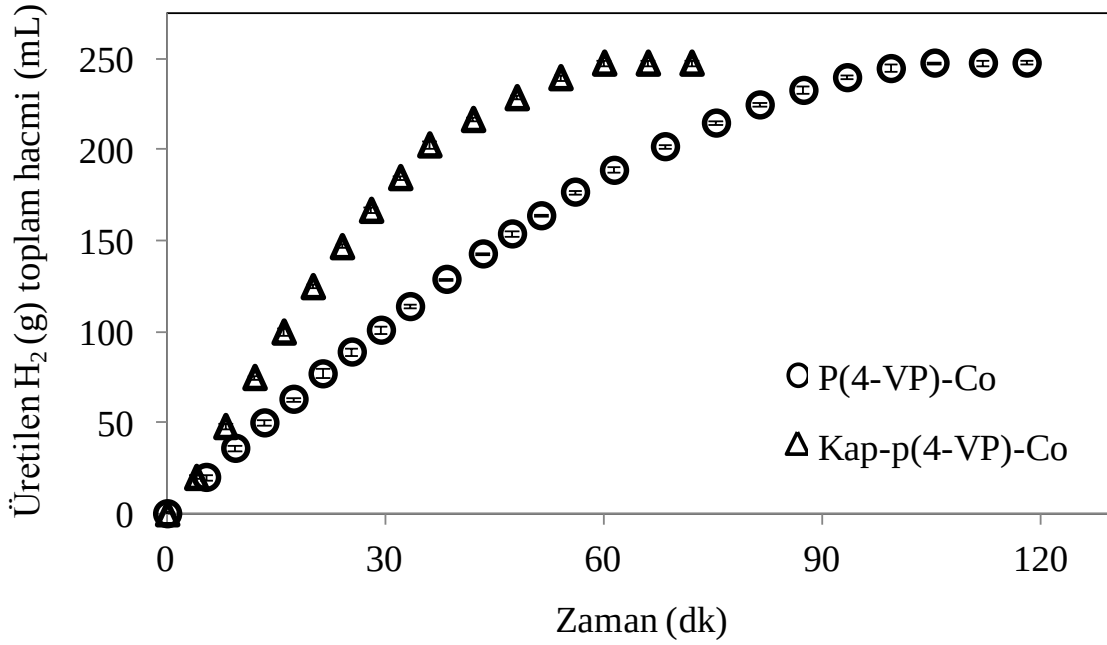
Şekil 4.11. NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,052 mmol Co veya Ni metal nanopartikülleri içeren p(VI) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Co metal nanopartikülleri p(VI), p(VI)-Si ve göz-p(VI) partikülleri içerisinde hazırlanarak NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak kullanılmış ve hidroliz reaksiyonu sonucu hidrojen üretimleri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Eşit miktarda (0,02 mmol) Co metal nanopartikülü içeren farklı miktarlardaki p(VI), p(VI)-Si veya göz-p(VI) polimerik partiküllerin katalizörlüğünde gerçekleşen NaBH₄ hidrolizinde yaklaşık 250 mL hidrojen gazı üretildiği belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızları karşılaştırıldığı zaman p(VI) ve göz-p(VI) içerisinde hazırlanan Co metal nanopartiküllerin, p(VI)-Si kompozit partiküller içerisinde hazırlananlara göre NaBH₄ hidrolizini daha hızlı katalizlediği ve daha hızlı hidrojen gazı üretimi gerçekleştirdiği belirlenmiştir.



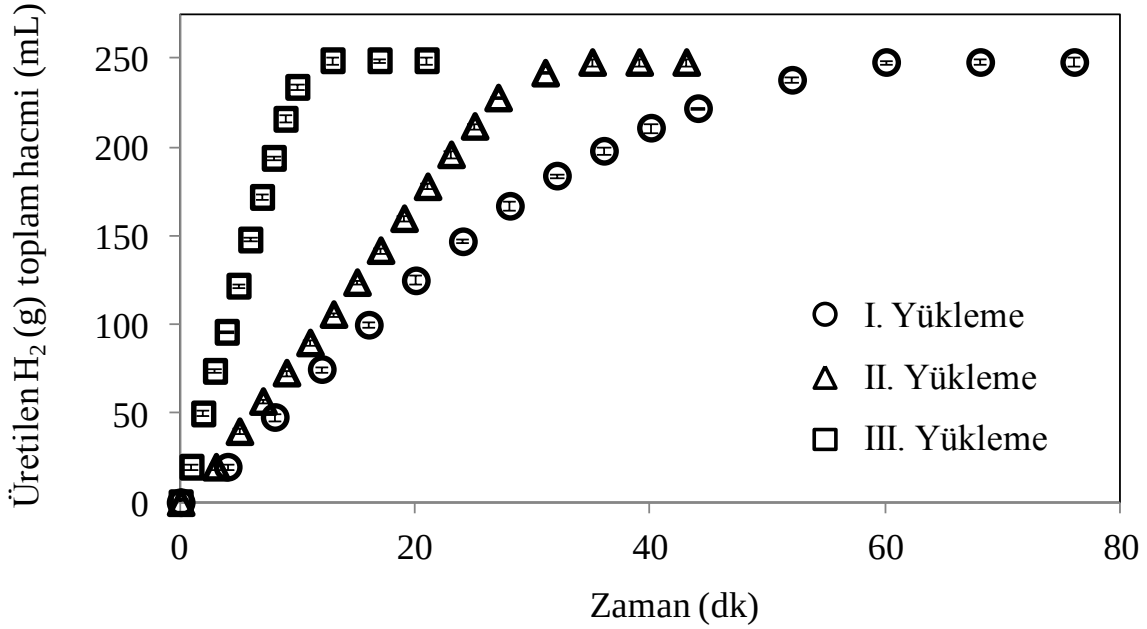
Şekil 4.12. NaBH_4 hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(VI), p(VI)-Si ve göz-p(VI) partikülleri 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH_4 , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

P(4-VP) ve kap-p(4-VP) partikülleri içerisinde hazırlanmış Co metal nanopartikül partiküllerinin katalizlemesiyle gerçekleşen NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ve bu reaksiyon sonucu üretilen hidrojen gazı üretimi Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Her iki hidroliz reaksiyonunda yaklaşık 250 mL H_2 (g) üretilmiştir. Ancak, kap-p(4VP) partikülleri içerisinde hazırlanan Co metal nanopartikülleri ile gerçekleşen reaksiyon yaklaşık 60 dk sürmesine rağmen p(4-VP) partikülleri içerisinde hazırlanan metal nanopartiküller ile gerçekleşen reaksiyon yaklaşık 105 dk sürmüştür. Co metal nanopartiküllerinin kap-p(4-VP) polimerik partiküllerinin içinde hazırlanması, p(4-VP) polimerik partiküllerine göre daha avantajlı olduğu görülmüştür. Bunun nedeni kap-p(4-VP) polimerik partiküllerinin kapsül formundaki yapısıyla ilgilidir.



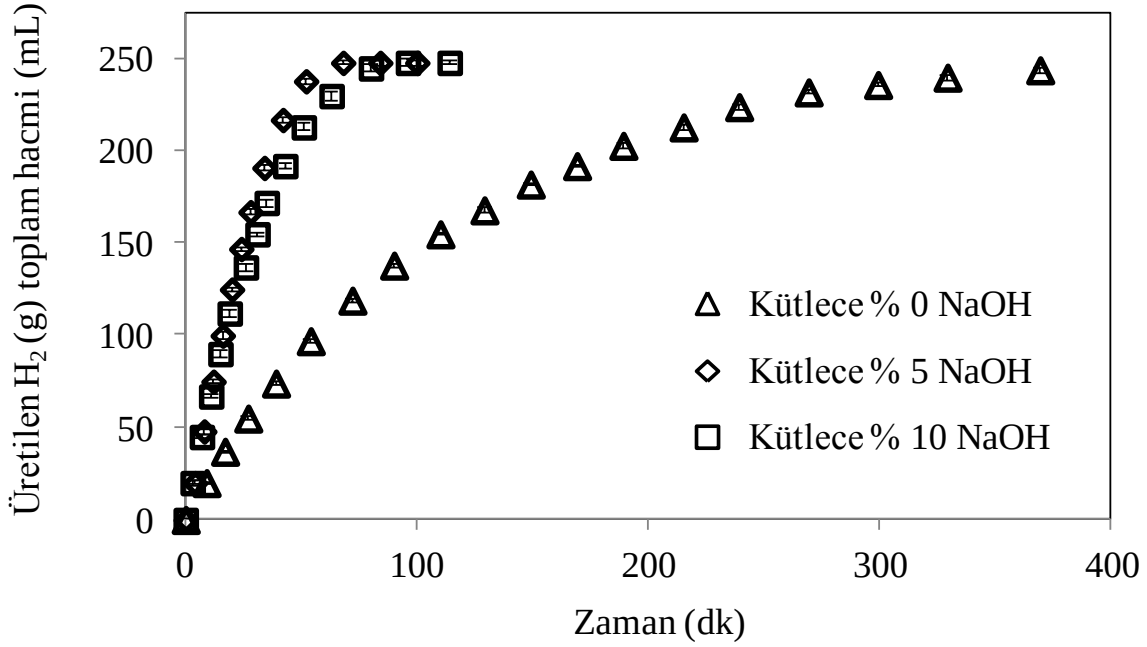
Şekil 4.13. NaBH₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0125 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(4-VP) ve kap-p(4-VP) partikülleri 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Polimerik partiküllerin içerisinde metal nanopartikül hazırlanması kısaca tekrar özetlenirse, ilk olarak belirli bir miktar polimerik partikül metal iyon çözeltisine bırakılır ve partiküllerin metal iyonlarını tutması sağlanır. Daha sonra metal iyonlarını tutmuş polimerik partiküller, NaBH₄ çözeltisine bırakılarak metal iyonlarının indirgenmesi sağlanır ve metal nanopartiküller hazırlanır. Bu sürece kısaca metal yükleme - indirgeme süreci diyebiliriz. Bundan önceki çalışmalarda tek tekrarlı hazırlanmış metal nanopartiküller hidroliz reaksiyonlarına katalizör olarak kullanılmıştır. Bu bölümde metal yükleme - indirgeme süreci bir, iki ve üç kez tekrarlandıktan sonra NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak kullanılmıştır. Kısaca, 0,1 g kap-p(4-VP) partikülleri kullanarak yapılan çalışmada, I. yüklemede 0,0125 mmol Co, II. yüklemede 0,065 mmol Co ve III. yüklemede ise 0,147 mmol Co metal nanopartikülü hazırlanmıştır. Hazırlanan Co metal nanopartikülleri NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak kullanılmış ve zamana karşı H₂ (g) üretimleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Her yüklemede, polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartikül miktarının artmasıyla birlikte hidrojen üretim hızının da arttığı belirlenmiştir.



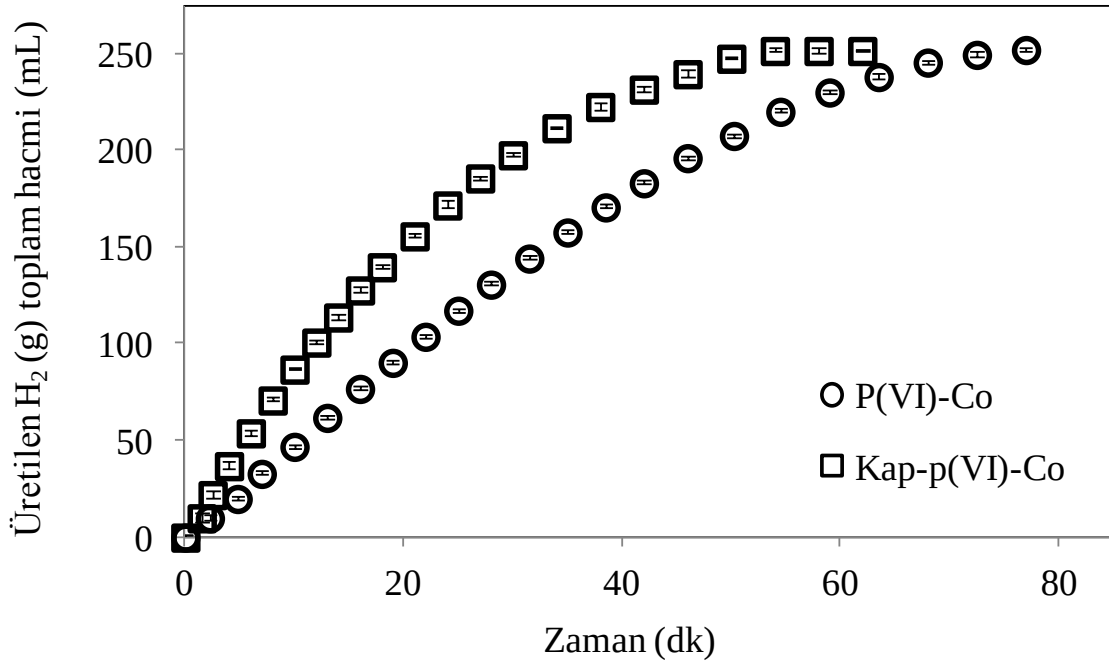
Şekil 4.14. NaBH₄ hidrolizinde metal yükleme - indirgeme (Metal nanopartikül hazırlama) sayısının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Hidroliz reaksiyonu çözeltisinin içerisindeki kütlece NaOH miktarı (çözelti pH'sı), polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin katalizlediği NaBH₄ hidrolizindeki hidrojen üretim hızıyla yakından ilgilidir. Bu yüzden Kap-p(4-VP) polimerik partiküller içerisinde hazırlanmış Co metal nanopartikülleri farklı NaOH derişimlerinde NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak kullanılmış ve hidrojen üretim hızları Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Daha önce Şekil 4.8'de gösterilen Katalizörsüz ve kütlece % 5 NaOH içeren çözelti ortamında NaBH₄ hidroliz reaksiyonu gerçekleşmemesine rağmen katalizör olarak kap-p(4-VP)-Co partiküllerinin kullanıldığı ve kütlece % 5 NaOH içeren çözelti ortamında NaBH₄ hidroliz reaksiyonu 68 dakikada gerçekleşmiştir. Kap-p(4-VP)-Co partiküllerin katalizlediği NaBH₄ hidroliz reaksiyonu NaOH kullanmadan yaklaşık 370 dakikada, kütlece % 10 NaOH reaksiyon çözeltisi içinde yaklaşık 80 dakikada tamamlanmıştır. Bu çalışmayla katalizör olarak kullanılan metal nanopartikül eşliğinde gerçekleştirilen NaBH₄ hidroliz reaksiyonu için optimum NaOH miktarı kütlece % 5 olarak belirlenmiştir.



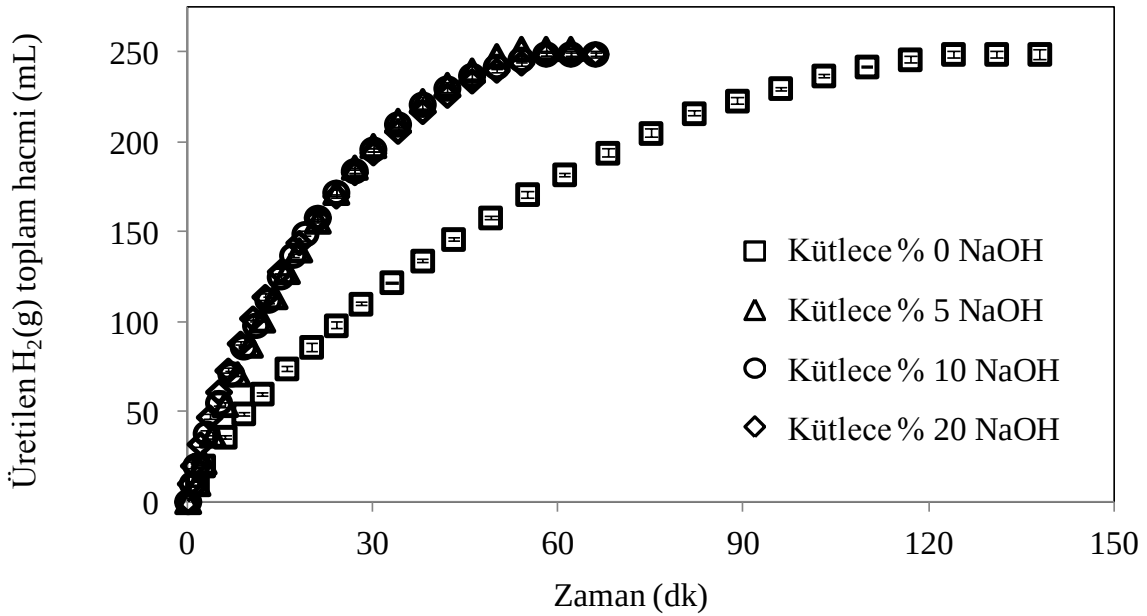
Şekil 4.15. NaBH₄ hidrolizinde NaOH derişiminin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0125 mmol Co metal nanopartikülü içeren kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, 30 °C, 1000 rpm).

P(VI) ve kap-p(VI) polimerik partikülleriyle hazırlanan Co metal nanopartiküllerinin hidroliz reaksiyonunu katalizlemesiyle gerçekleşen hidrojen üretimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. NaBH₄ hidroliziyle gerçekleşen hidrojen üretim reaksiyonu, kap-p(VI) polimerik partikülleri içerisinde hazırlanan Co metal nanopartikülleriyle 54 dakika sürmesine rağmen p(VI) polimerik partikülleri içersinde hazırlanan Co metal nanopartikülleriyle 80 dakikada tamamlanmıştır. Bu yüzden, Co metal nanopartiküllerinin NaOH derişimi ve metal yükleme – indirgeme sayısının NaBH₄ hidrolizindeki katalizör etkisi çalışmalarında kap-p(VI) polimerik partikülleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



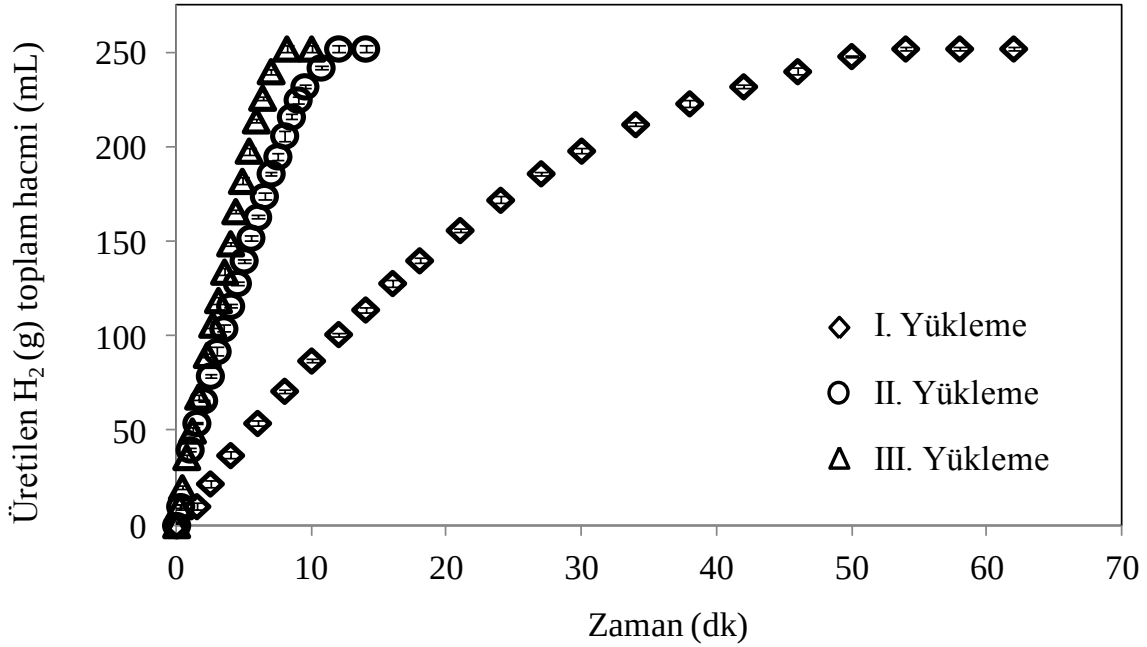
Şekil 4.16. NaBH₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(VI) ve kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Kap-p(VI) polimerik partikülleri içerisinde hazırlanmış 0,0175 mmol Co metal nanopartikülleri farklı derişimlerdeki (% 0-20) NaOH çözeltileri içerisinde NaBH₄ hidrolizi reaksiyonları katalizlenerek hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Hidroliz reaksiyonu ortamında NaOH olmadığı zaman reaksiyon hızının oldukça yavaşladığı ve yaklaşık 125 dakika sürdüğü görülmektedir. Kütlece % 5'lik NaOH çözeltisinde gerçekleştirilen reaksiyonda ise NaBH₄ hidroliziyle H₂ (g) üretimi hızında yaklaşık iki kat artış gerçekleşmiş ve hidrojen üretimi yaklaşık 60 dakikada tamamlanmıştır. NaOH derişimi kütlece % 10 ve % 20'ye çıkarıldığı zaman ise H₂ (g) üretimi hızında çok büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Buradan da anlaşılaacağı üzere bu reaksiyonda optimum NaOH konsantrasyonu kütlece % 5 olarak belirlenmiştir.



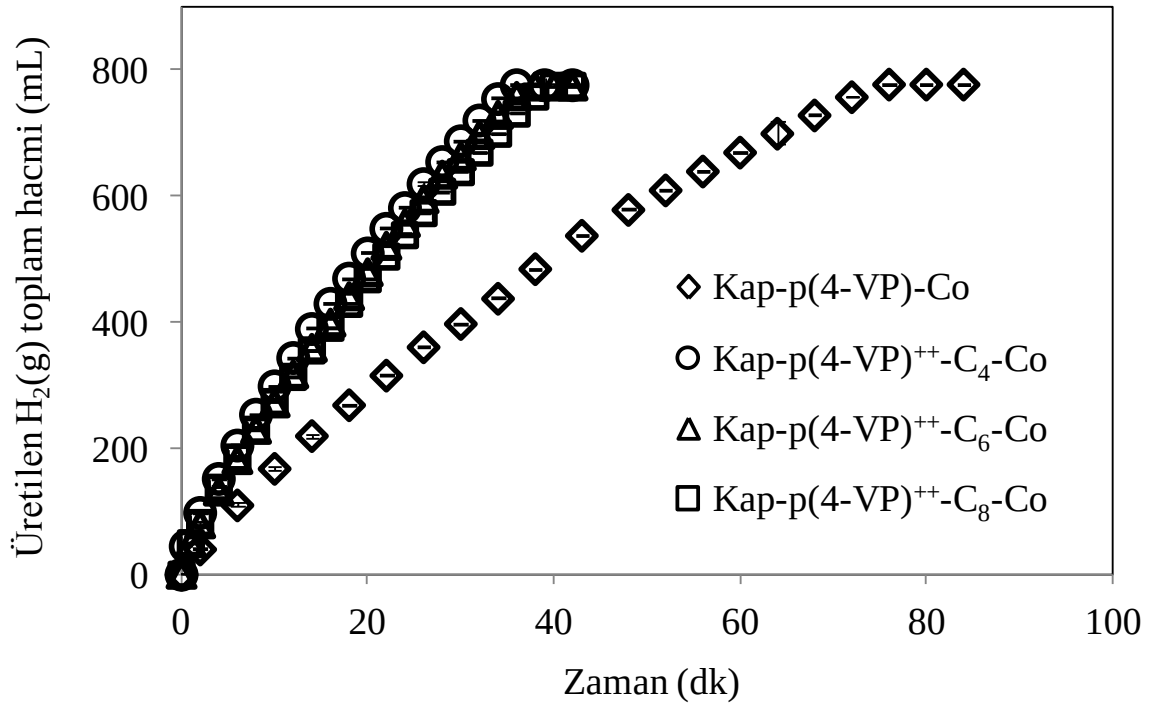
Şekil 4.17. NaBH₄ hidrolizinde NaOH derişiminin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co metal nanopartikülü içeren kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 0-20 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Kap-p(VI) partiküllünün 0,1 gramı içerisinde hazırlanan Co metal nanopartikülleri, I. yüklemede 0,0175 mmol Co, II. yüklemede 0,063 mmol Co ve III. yüklemede 0,095 mmol Co metal nanopartikülü bulunduğu AAS ölçümleriyle belirlenmiştir. Daha sonra bu metal nanopartiküllerin, NaBH₄ hidroliz reaksiyonunu katalizleyerek H₂ (g) üretimi Şekil 4.18'de gösterilmiştir. II. yüklemenin, I. yüklemeyle kısaylandığında yaklaşık 4 kat daha hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Fakat III. yüklemenin reaksiyonu katalizleme hızına II. yükleme göre çok büyük bir avantajının olmadığı belirlenmiştir. I. yükleme ile II. yükleme arasındaki Co metal nanopartikülleri miktarı yaklaşık 4 kat ve hidrojen üretim hızları da yaklaşık 4 kat artmıştır. II. yükleme ve III. yükleme arasındaki Co metal nanopartikül miktarı yaklaşık yarım kat artmasına rağmen hidrojen üretim hızında aynı oranda artış olmamıştır. Bunun nedeni polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerinin birbirleri üzerinde oluşması ve/ya metal katalizörün katalik reaksiyonlar için gerekli olan serbest hacmin azalması ve hatta reaktantların difüzyon hızının azalması gibi parametrelerin etkili olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.18. NaBH₄ hidrolizinde metal yükleme - indirgeme (Metal nanopartikül hazırlama) sayısının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH₄, kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

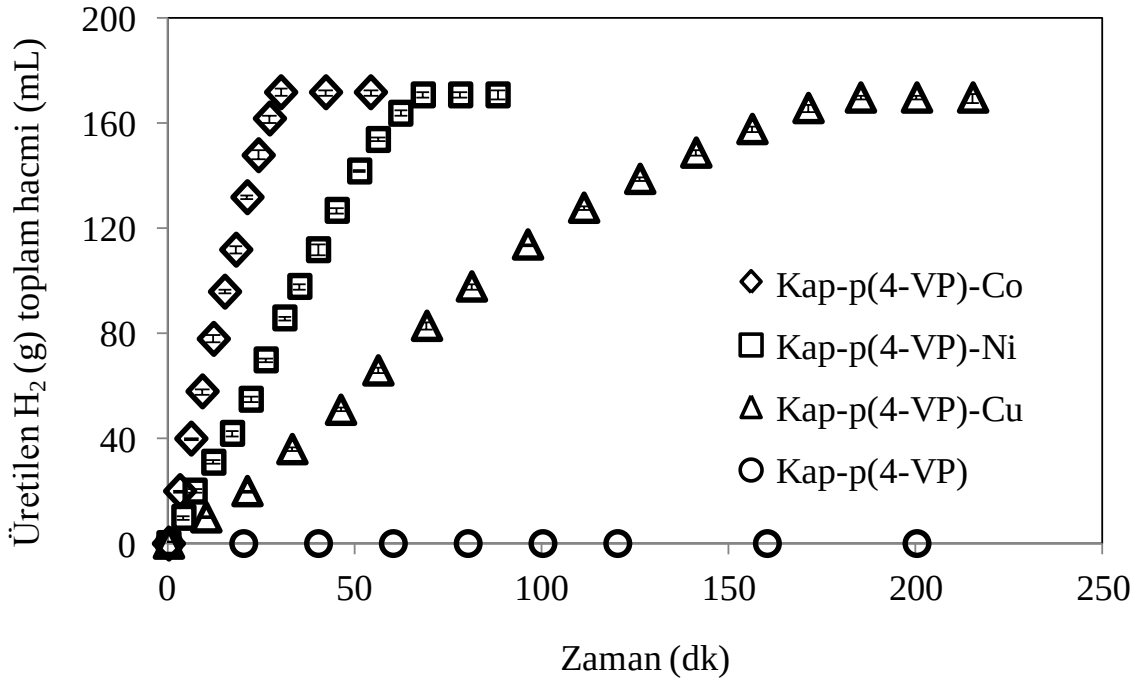
CoCl₂ metal tuzları, 50 mg kap-p(4-VP), kap-p(4-VP)⁺⁺-C₄, kap-p(4-VP)⁺⁺-C₆ ve kap-p(4-VP)⁺⁺-C₈ polimerik partikülleri içerisinde hazırlanarak NaBH₄ hidroliziyle hidrojen üretim reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmış ve Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Saf su içerisinde çözünmüş (50 mL) 155 mM NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonu 40 °C’de ve 50 mg polimerik partikül (CoCl₂ metal tuzu içeren) eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda yaklaşık 780 mL hidrojen gazı açığa çıkmıştır. Hidroliz reaksiyonları, kap-p(4-VP) partikülleri ile 76 dakikada tamamlanmasına rağmen kap-p(4-VP)⁺⁺-C₄ partikülleriyle 36 dakikada, kap-p(4-VP)⁺⁺-C₆ partikülleriyle 38 dakikada ve kap-p(4-VP)⁺⁺-C₈ partikülleriyle 38 dakikada tamamlanmıştır. Kap-p(4-VP) partikülleri modifiye olduktan sonra daha iyi katalitik performans göstermiştir. Modifiye partiküller arasında ise kap-p(4-VP)⁺⁺-C₄ partikülleri diğer iki modifiye partiküle göre azda olsa daha iyi katalitik etki göstermiştir.



Şekil 4.19. NaBH₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: CoCl₂ metal tuzu yüklü 50 mg partikül ile 50 mL saf su içerisinde 155 mM NaBH₄, 40 °C, 1000 rpm).

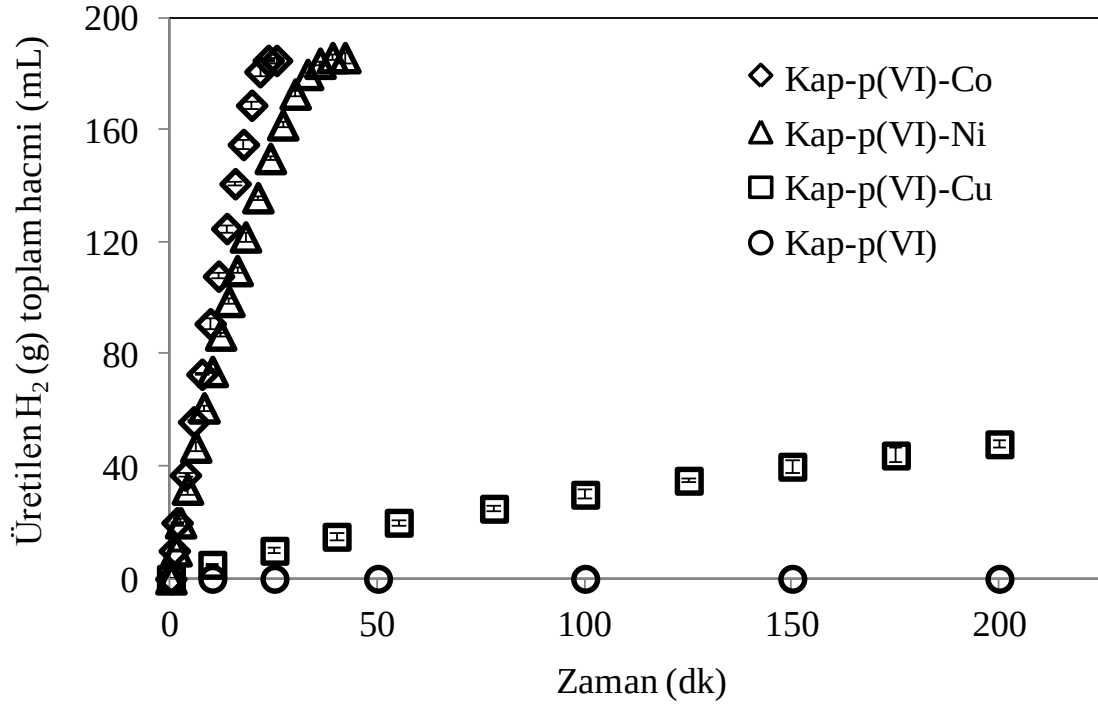
4.3.3. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanmış metal nanopartiküllerin NH₃BH₃ hidrolizi için katalizör olarak kullanılması

NH₃BH₃ hidrolizi reaksiyonu için kap-p(4-VP) partikülleri içerisinde Co, Ni ve Cu metal nanopartikülleri hazırlanmış ve hidrojen üretim performansları Şekil 4.20’de gösterilmiştir. NH₃BH₃ hidroliz reaksiyonunda tek başına kap-p(4-VP) partikülleri herhangi bir katalizör etkisi göstermemiştir. Kap-p(4-VP) polimerik partikülleri içerisinde hazırlanan metal nanopartikülleri karşılaştırmak için, her bir metal nanopartikülden 0,052 mmol içerecek şekilde polimerik partiküller alınarak NH₃BH₃ hidrolizinde katalizör olarak kullanılmış ve H₂ (g) üretimleri yapılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi NH₃BH₃ hidrolizi ile yaklaşık 172 mL H₂ (g) üretilmesine rağmen hidroliz reaksiyonu katalizleyerek hidrojen üretim hızı sıralaması hızlı olandan yavaş olana sırasıyla kompozit kap-p(4-VP)-Co, kap-p(4-VP)-Ni ve kap-p(4-VP)-Cu partikülleri olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20. NH_3BH_3 hidrolizinde metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,052 mmol Co, Ni and Cu metal nanopartikülleri içeren kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NH_3BH_3 , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

Kap-p(VI) polimerik partikülleri içerisinde hazırlanan Co, Ni ve Cu metal nanopartikülleri de NH_3BH_3 hidrolizin de kullanılarak H_2 (g) üretimi yapılmış ve Şekil 4.21’de zaman karşı grafiği gösterilmiştir. Kap-p(VI)-Co ve Kap-p(VI)-Ni partikülleri hidroliz reaksiyonunda oldukça etkili olmalarına rağmen Kap-p(VI)-Cu partikülleri NH_3BH_3 hidroliz reaksiyonunu oldukça yavaş katalizlemiştir. Bu yüzden Kap-p(VI)-Cu partikülleriyle gerçekleşen hidrojen üretim eğrisinin grafikte sadece belli bir süreye kadar ki üretilen H_2 (g) hacmi gösterilmiştir. Kap-p(VI) partiküllerinin tek başına hidroliz reaksiyonunda kullanıldığında herhangi bir katalizör etkisi göstermemiştir. Kap-p(VI)-Co ve Kap-p(VI)-Ni partikülleri kıyaslandığında ise Co metal nanopartiküllerinin az da olsa Ni’den daha iyi bir katalizör etkisi gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.21. NH_3BH_3 hidrolizinde metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co, Ni and Cu metal nanopartikülleri içeren kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NH_3BH_3 , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).

4.3.4. Co metal nanopartikülleriyle katalizlenen NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun döngü frekansı (TOF) ve hidrojen üretim hızı değerleri

P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküller içerisinde hazırlanan Co Metal nanopartiküllerinin NaBH_4 hidrolizinde katalizör olarak kullanılarak hidrojen üretim hızları ve literatürde (Turnover Frequency) TOF olarak adlandırılan döngü frekans değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. Çizelgede de görüldüğü gibi değişik morfolojilerdeki p(4-VP) partikülleri arasındaki en yüksek hidrojen üretim hızı değeri kap-p(4-VP)-Co kompozit katalizör sisteminden (yaklaşık olarak 5500 mL H_2 /g Co.dk) ve bunu takiben etanolde metal yüklenen dikatyonik formdaki kap-p(4-VP)⁺⁺-C₄'den gelmektedir. Gözenekli p(VI)-Co ise yaklaşık 8900 mL H_2 /g Co.dk hidrojen üretim hızı ile çok yüksek bir değere sahiptir. P(4-VP) esaslı değişik morfolojideki partiküller karşılaştırıldığında p(4-VP)-Si partikülleri 35,1 mol H_2 /mol.Co.dk'lık TOF değeri ile en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Co metal nanopartikülleri içeren p(VI) kompozit katalizör sistemleri içinde ise en yüksek TOF değeri 20,8 mol H_2 /mol.Co.dk ile göz-p(VI) partikülleri olmaktadır.

Çizelge 3. P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküller içerisinde hazırlanan Co Metal nanopartiküllerinin NaBH₄ hidrolizinde hidrojen üretim hızı ve döngü frekansı (TOF)

Partikül	Hidrojen üretim hızı (mL H₂/g Co.dk)	Döngü Frekansı (TOF) (mol H₂/mol Co.dk)
P(4-VP)	3724	6,6
P(4-VP)-Si	227	35,1
Göz-p(4-VP)	681	11,7
Kap-p(4-VP)	5497	13,0
Kap-p(4-VP)*	1296	3,0
Kap-p(4-VP) ⁺⁺ -C ₄ *	4352	10,0
Kap-p(4-VP) ⁺⁺ -C ₆ *	3606	8,3
Kap-p(4-VP) ⁺⁺ -C ₈ *	3406	7,0
P(VI)	7918	18,5
P(VI)-Si	1336	3,1
Göz-p(VI)	8908	20,8
Kap-p(VI)	4471	10,6
Kap-p(VI) 3. Yükleme	5295	12,4

*Etanolde metal iyonları yüklenmiştir.

4.3.5. NaBH₄ hidroliz reaksiyonun aktivasyon parametlerinin hesaplanması

Co metal nanopartikülleri, kap-p(4-VP) ve kap-p(VI) polimerik materyallerde hazırlanarak 30 °C, 50 °C ve 70 °C'deki NaBH₄ hidroliziyle H₂ (g) üretimi yapıldıktan sonra Arrhenius ve Eyring eşitliklerinden yararlanılarak, hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisi, entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 4'te gösterilmiştir. Çizelgeye göre, NaBH₄ hidrolizinde kap-p(4-VP)-Co partiküllerinin aktivasyon enerjisi 24,60 kJ/mol, entalpisi 21,45 kJ/mol ve entropisi -161,59 J/mol.K, kap-p(VI)-Co partiküllerin aktivasyon enerjisi 41,46 kJ/mol, entalpisi 37,94 kJ/mol ve entropisi

-176,89 j/mol.K olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sonuçlara göre NaBH₄ hidroliz reaksiyonunda, kap-p(4-VP) polimerik materyalleri içerisinde hazırlanmış Co metal nanopartiküllerinin, kap-p(VI) materyalleri içerisinde hazırlanmış Co metal nanopartiküllerinden daha iyi katalizör etkisi gösterdiği ve aktivasyon enerjisini düşürdüğü belirlenmiştir. Böylece aynı miktar Co metal nanopartikül içeren Kap-p(4-VP)-Co partiküllerinin hidrojen üretim hızının Kap-p(VI)-Co partiküllerine göre daha hızlı olduğu söylenebilir.

Çizelge 4. Co metal nanopartikülleri içeren farklı polimerik materyallerin NaBH₄ hidrolizinde çeşitli sıcaklardaki performanslarına göre aktivasyon parametreleri

Katalizör	E _a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/mol.K)
Kap-p(4-VP)-Co	24,60	21,45	-161,59
Kap-p(VI)-Co	41,46	37,94	-176,89

Literatürde farklı metal nanopartiküller kullanarak katalizlenmiş alkali NaBH₄ çözeltilerinin hidrolizleri gerçekleştirilmiştir (Sahiner, 2013). Ayrıca hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve Çizelge 5'te gösterilmiştir. NaBH₄ hidrolizi, alkali çözeltiler içerisinde ve katalizör olarak Co metal nanopartikülleri kullanıldığında reaksiyonun aktivasyon enerjisi 75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Kaufman ve Sen, 1985). Başka bir çalışmada ise NaBH₄ hidrolizinde katalizör olarak Co tozu kullanılmış ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki Co metal nanopartikülleri kullanarak NaBH₄ hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri ile Kap-p(4-VP)-Co ve Kap-p(VI)-Co kullanarak katalizlenen NaBH₄ hidrolizinin aktivasyon enerjileri karşılaştırdığımızda oldukça iyi sonuçlar elde ettiğimiz görülmektedir. Ayrıca, NaBH₄ hidroliz reaksiyonu Ru-IRA400 partikülleri ile katalizlendiğinde aktivasyon enerjisi 47 kJ/mol ve Ni partikülleriyle katalizlendiğinde ise aktivasyon enerjisi 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kap-p(4-VP)-Co ve Kap-p(VI)-Co partikülleriyle katalizlenen NaBH₄ hidrolizinin aktivasyon enerji değerlerinin literatürdeki Ru-IRA400 ve Ni partiküllerinin katalizlediği NaBH₄ hidroliz reaksiyonlarından daha avantajlı olduğu belirlenmiştir. Kısaca Polimerik partiküller içerisinde hazırladığımız Co metal nanopartiküllerin katalizörlüğünde gerçekleşen NaBH₄ hidroliz reaksiyonlarının

aktivasyon enerji değerlerini (Çizelge 4) bazı literatür değerlerine göre (Çizelge 5) daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. Farklı metal nanopartiküller ile alkali NaBH_4 çözeltileri hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Ru-IRA400	47	Amendola ve ark., 2000
Co	75	Kaufman ve Sen, 1985
Co tozu	42	Liu ve ark., 2005
Ni	71	Kaufman ve Sen, 1985

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik materyaller ile silika kompozit, gözenekli yapı ve kapsül gibi değişik morfolojilerde materyaller sentezlenmiştir. Monomerlerin piridin veya imidazol halkasında bulunan azot atomunun hidrofilik karakteristik yapısı, hidrofobik vinil grupları ve hem asidik hem de bazik karakterleriyle amfoterik özellik göstermeleri önemli özelliklerindendir (Ma ve Fuutomi, 1991; Li ve ark., 2005). Sentezlenen polimerik materyallerin FT-IR, DLS, Zeta potansiyeli, TGA ve BET yüzey alanı gibi cihazlar ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Co, Ni veya Cu metal nanopartiküllerinde bu polimerik partiküller içerisinde hazırlanarak NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizinde katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör çalışmaları metal türü, polimerik partikülün morfolojisi, NaOH konsantrasyonu, metal yükleme-indirgeme sayısı ve sıcaklık gibi farklı parametrelerle çalışılarak katalizörün performansları araştırılmıştır.

Sentezlenen polimerik partiküllerin metal nanopartiküller için uygun birer destek materyalleri olduğu, gerçekleştirilen katalizör çalışmaları ile belirlenmiştir. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküller içerisinde Co metal nanopartiküllerinin diğer iki metal nanopartikül olan Ni ve Cu'a göre NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizlerinde daha iyi katalizör performansı gösterdiği gözlemlenmiştir. Co metal nanopartiküllerinin gözenekli veya kapsül morfolojik yapısındaki polimerik partiküllerin içerisinde hazırlandığında hidroliz reaksiyonlarında katalizör etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Ayrıca NaBH_4 hidrolizi reaksiyon hızı kullanılan NaOH miktarı ile doğru orantılıdır. Yani belirli bir NaOH miktarına kadar artmaktadır (kütlece % 5). Ayrıca, metal nanopartiküllerin polimerik materyaller içindeki miktarını artırmak için üst üste metal yükleme ve indirgenmeler yapılarak H_2 (g) üretimi hızının bir önceki yüklenmiş ve indirgenmiş haline göre arttığı gözlemlenmiştir. Bu işlem üç kez tekrarlanmıştır ve daha fazla yükleme indirme basamaklarının TOF değerleri ve H_2 (g) üretim hızını arttırmadığı bulunmuştur.

Bu çalışmada ayrıca etanol içerisinde çözülerek hazırlanan CoCl_2 , NiCl_2 ve CuCl_2 metal tuzlarının kuaternize p(4-VP) esaslı partikülleri içerisinde yüklenip NaBH_4 ile indirgenmesiyle hazırlanan Co, Ni ve Cu metal nanopartiküllerinin miktarının, kuaternize edilmeyen p(4-VP) esaslı partiküllerine su içerisinde yüklenen Co, Ni ve Cu iyonlarının yüklenip indirgenmesi ile hazırlanan metal nanopartiküllerinin miktarlarından daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında çalışılan p(4-VP) esaslı partiküller ile elde edilen sonuçlara göre,

sentezlenen polimerik partiküller metal nanopartiküller hazırlamak için destek materyalleri olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir. Benzer çalışmalar 2-VP monomeri kullanılarak sentezlenebilecek p(2-VP) polimerik partikülleri ile de gerçekleştirilebilir. P(2-VP) partiküllerinde değişik morfoloji ve modifikasyonlarda gerçekleştirilerek Co, Ni ve Cu gibi metal nanopartikül hazırlamada kalıp malzemesi olarak kullanmak ve hatta bunlarında çeşitli hidrürlerin hidrolizinde katalizör olarak kullanılma potansiyelleri mevcut olabilir.

KAYNAKLAR

- Amendola S.C., Goldman S.L., Janjua M.S., Spencer N.C., Kelly M.T. ve ark., 2000. A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 25: 969–975.
- Andrews J. ve Shabani B., 2012. Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37: 1184–1203.
- Badiger M.V., McNeill M.E. ve Graham N.B., 1993. Porogens in the preparation of microporous hydrogels based on poly(ethylene oxides). *Biomaterials*, 14: 1059–1063.
- Bagwe R.P., Hilliard L.R. ve Tan W., 2006. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and non-specific binding. *Langmuir*, 22: 4357–4362.
- Ballauff, M. ve Lu Y., 2007. “ Smart ” nanoparticles: preparation, characterization and applications. *Polymer*, 48: 1815–1823.
- Baykara S.Z., 2004. Experimental solar water thermolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29: 1459–1469.
- Biniwale R.B., Rayalu S., Devotta S. ve Ichikaw M., 2008. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 360–365.
- Buenger D., Topuz F. ve Groll J., 2012. Hydrogels in sensing applications. *Progress in Polymer Sci.*, 37: 1678–1719.
- Butun, S. ve Sahiner, N., 2011. A versatile hydrogel template for metal nano particle preparation and their use in catalysis. *Polymer*, 52, 4834–4840.
- Chen, Y. ve Kim H., 2008. Use of a nickel-boride–silika nanocomposite catalyst prepared by in-situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. *Fuel Process. Technol.*, 89: 966–972.
- Chinnappan A., Kim H., Baskar C. ve Hwang I.T., 2012. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts containing transition metal complexes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37: 10240–10248.

- Choi S.M., Seo M.H., Kim H.J. ve Kim W.B., 2011. Synthesis and characterization of graphene-supported metal nanoparticles by impregnation method with heattreatmentin H₂ atmosphere. *Synthetic Metals*, 161: 2405–2411.
- Çakanyıldırım Ç. ve Gürü M., 2009. Production of NaBH₄ and hydrogen release with catalyst wable. *Energy*, 34: 2362–2365.
- Davies M.L., Murphy S.M., Hamilton C.J. ve Tighe B.J., 1992. Polymer membranes in clinical sensor applications: III. Hydrogels as reactive matrix membranes in fibre optic sensors. *Biomaterials*, 13: 991–999.
- Dinu M.V., Ozmen M.M., Dragan E.S. ve Okay O., 2007. Freezing as a path to build macroporous structures: Superfast responsive polyacrylamide hydrogels. *Polymer*, 48: 195–204.
- Ersoz Y., Yildirim R. ve Akin A.N., 2007. Development of an active platine-based catalyst for the reaction of H₂ production from NaBH₄. *Chem. Eng. J.*, 134: 282–287.
- Gislon P. ve Prosini P.P., 2011. Devices for producing hydrogen via NaBH₄ and LiH hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 240–246.
- Gokmen, M.T. ve Prez F.E.D., 2012. Porous Polymer Particles – A Comprehensive Guide to Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications. *Prog. Polym. Sci*, 37: 365–405.
- Grosjean M.H. ve Roue L., 2006. Hydrolysis of Mg–salt and MgH₂–salt mixtures prepared by ball milling for hydrogen production. *J. Alloy Compd.*, 416: 296–302.
- Guisseppi-Elie A., 2010. Electroconductive hydrogels: Synthesis, characterization and biomedical applications. *Biomaterials*, 31: 2701–2716.
- Hebeish A., Hashem M., Abd El-Hady M.M. ve Sharaf S., 2013. Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications Original Research Article. *Carbohydrate Polymers*, 92 (1): 407–413.
- Hettiarachchi, K. ve Lee A.P., 2010. Polymer-lipid microbubbles for biosensing and the formation of porous structures. *J. Colloid Interf. Sci.*, 344: 521–527.
- Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Shen, P.K. ve Wei Z., 2008. Hydrolysis of sodium

- borohydride in concentrated aqueous solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 7110–7115.
- Huang Y., Zeng M., Ren J., Wang J., Fan L. ve ark., 2012. Preparation and swelling properties of graphene oxide/poly(acrylic acid-co-acrylamide) super-absorbent hydrogel nanocomposites. *Physicochem. Eng. Asp. Colloids Surf. A*, 401: 97–106.
- Jadhav A.H. ve Kim H., 2012. Short oligo (ethylene glycol) functionalized imidazolium dicationic room. *Chem.Eng. J.*, 200–202: 264–274.
- Jeong S.U., Cho E.A., Nam S.W., Oh I.H., Jung U.H. ve ark., 2007. Effect of preparation method on Co–B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH_4 solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32: 1749–1754.
- Jersionowski T. ve Krysztafkiewicz A., 2002. Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silika particles. *Colloid Surface A*, 207: 49–58.
- Karkamkar A., Aardahl C., Autrey T., 2007. Recent Developments on Hydrogen Release from Ammonia Borane. *Material Matters*, 2: 6–10.
- Kanezashi, M., Yada K., Yoshioka T. ve Tsuru T.J., 2010. Organic–inorganic hybrid silika membranes with controlled silika network size: Preparation and gas permeation characteristics. *J. Membran Sci.*, 348: 310–318.
- Karg, M. ve Hellweg T., 2009. New "smart" poly(NIPAM) microgels and nanoparticle microgel hybrids: Properties and advances in characterisation. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 14: 438–450.
- Kaufman C.M. ve Sen B., 1985. Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: Effects of Acids and Transition Metals and Their Salts. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 307–313.
- Kim, M.Y., Jung, B. ve Park J.H., 2012. Hydrogel swelling as a trigger to release biodegradable polymer microneedles in skin. *Biomaterials*, 33: 668–678.
- Krupa I., Nedelčev T., Chorvát Jr.D., Račko, D. ve Lacík I., 2011. Glucose diffusivity and porosity in silika hydrogel based on organofunctional silanes. *European Polymer J.*, 47: 1477–1484.

- Levy A., Brown J.B. ve Lyons C.L., 1960. Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride. *J. Ind. Eng. Chem.*, 52: 211–214
- Li Y., Yang M.J. ve She Y., 2005. Humidity sensitive properties of crosslinked and quaternized poly(4-vinylpyridine-co-butyl methacrylate). *Sensor Actuator B-Chem*, 107: 252–257.
- Li X., Liu T., Sato M. ve Takahashi S., 2006. Synthesis and characterization of Fe–Ti nanoparticles by nitrogen plasma metal reaction. *Powder Technology*, 163: 183–187.
- Li Q. ve Kim, H., 2012. Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. *Fuel Process. Technol.*, 100: 43–48.
- Lin J., Chen H., Ji Y. ve Zhang Y., 2012. Functionally modified monodisperse core–shell silica nanoparticles: Silane coupling agent as capping and size tuning agent. *Colloid Surfaces A*, 411: 111–121.
- Liu B.H., Li Z.P. ve Suda S., 2006. Nickel- and Cobalt-Based Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Borohydride. *J. Alloy Compd.* 415: 288–293.
- Liu, B.H. ve Li, Z.P., 2009. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *J. Power Sources*, 187: 527–534.
- Liu, Y.Y., Liu, X.Y., Yang, J.M., Lin, D.L., Chen, X. ve ark., 2012. Investigation of Ag nanoparticles loading temperature responsive hybrid microgels and their temperature controlled catalytic activity. *Colloid Surface A*, 393: 105–10.
- Liu M., Su H. ve Tan T., 2012. Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/polyaspartic acid IPN hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 87: 2425–2431.
- Ma G.H. ve Fuutomi T., 1991. Studies on the preparation and characterization of poly(4-vinylpyridine) microgel. I. Preparation with polymer emulsifier. *J. Appl. Polym. Sci*, 43: 1451–1457.
- MacPherson I.H., 1992 “Hydride as a Storage Medium” HIC Raporu.
- Malmsten M., Bysell H. ve Hansson, P., 2010. Biomacromolecules in microgels- Opportunities and challenges for drug delivery. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*,

15: 435–444.

- Mao J., Guo Z., Yu X., Ismail M. ve Liu H., 2011. Enhanced hydrogen storage performance of $\text{LiAlH}_4\text{-MgH}_2\text{-TiF}_3$ composite. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 5369–5374.
- Mohajeri N., T-Raissi A. ve Adebisi O., 2007. Hydrolytic cleavage of ammonia borane complex for hydrogen production. *J. Power Sources*, 16: 482–485.
- Moriarty P. ve Honnery D., 2009. Hydrogen's role in an uncertain energy future. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34: 31–39.
- Muir, S.S. ve Yao X., 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 5983-5997.
- Nasef M.M. ve Güven O., 2012. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions. *Prog. in Polym. Sci.*, 37 (12): 1597–1656.
- Ozay O., Akcali A., Tatman-Otkun M., Silan C., Aktas N. ve ark., 2010. P(4-VP) based nanoparticles and composites with dual action as antimicrobial materials. *Colloid Surface B*, 79: 460-466.
- Ozay O., Aktas N., Inger E., ve Sahiner N., 2011. Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 1998-2006.
- Panwara N.L., Kaushik S.C. ve Kothari S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 1513–1524.
- Patel N., Patton B., Zanchetta C., Fernandes R., Guella G., ve ark., 2008. Pd–C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33: 287–292.
- Patenaude M. ve Hoare T., 2012. Injectable mixed natural-synthetic polymer hydrogels with modular properties. *Biomacromolecules*, 13: 369–378.

- Richter A., Paschew G., Klatt S., Lienig J., Arndt K.F. ve ark., 2008. Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors. *Sensors*, 8: 561–581.
- Retnamma R., Novais A.Q. ve Rangel C.M., 2011. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 9772–9790.
- Sagbas S. ve Sahiner N., 2012. Tunable poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propan sulfonic acid) based microgels with better catalytic performances for Co and Ni nanoparticle preparation and their use in hydrogen generation from NaBH₄. *Int. J Hydrogen Energy*, 37: 18944–18951.
- Sahiner N., 2006. In situ metal particle preparation in cross-linked poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonic acid) hydrogel networks. *Colloid Polym. Sci.*, (3) 285: 283–292.
- Sahiner N., 2009. A Facile Method for the Preparation of Poly(4-vinylpyridine) Nanoparticles and their Characterization. *Turk J. Chem.*, 33: 23–31.
- Sahiner N., Ozay O. ve Aktas N., 2011. Aromatic organic contaminant removal from an aqueous environment by p(4-VP)-based materials. *Chemosphere*, 85: 832–838.
- Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Inger E. ve He J., 2011. The on demand generation of hydrogen from Co-Ni bimetallic nano catalyst prepared by dual use of hydrogel: As template and as reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 15250–15258.
- Sahiner N., Butun S. ve Ilgin P., 2011. Hydrogel particles with core shell morphology for versatile applications: Environmental, biomedical and catalysis. *Colloid and Surface A*, 386: 16–24.
- Sahiner N. ve Ozay O., 2011. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental React. *Funct. Polym.* 71: 607–615.
- Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Diane A.B. ve Vijay T.J., 2011. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279: 344–352.
- Sahiner N. ve Ozay O., 2011. Responsive tunable colloidal soft materials based on p(4-VP)

- for potential biomedical and environmental applications. *Colloid Surface A*, 378: 50–59.
- Sahiner N., Silan C., Sagbas S., Ilgin P., Butun S. ve ark., 2012. Porous and modified HA particles as potential drug delivery systems. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 155: 124–130.
- Sahiner N., 2013. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Prog. Polym. Sci.*, 38: 1329–1356
- Sahiner N. ve Sagbas S. 2013. The preparation of poly(vinyl phosphonic acid) hydrogels as new functional materials for in situ metal nanoparticle preparation. *Colloids and Surfaces A*, 418: 76–83.
- Sahiner N. ve Yasar A.O., 2013. The generation of desired functional groups on poly(4-vinyl pyridine) particles by post-modification technique for antimicrobial and environmental applications. *J. Colloid Interf. Sci.*, 402: 327–333.
- Sahiner N. ve Yasar A.O., 2013. Synthesis and modification of p(VI) microgels for in situ metal nanoparticle preparation and their use as catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Fuel Process. Technol.*, 111: 14–21.
- Sahiner N. ve Yasar A.O., 2013. The generation of desired functional groups on poly(4-vinyl pyridine) particles by post-modification technique for antimicrobial and environmental applications. *J. Colloid Interf. Sci.*, 402: 327–333.
- Sahiner N. ve Sagbas S., 2014. The use of poly(vinyl phosphonic acid) microgels for the preparation of inherently magnetic Co metal catalyst particles in hydrogen production Original Research Article. *J. Power Sources*, 246: 55–62.
- Schexnailder P. ve Schmidt G., 2009. Nanocomposite polymer hydrogels. *Colloid. Polym. Sci.*, 287: 1–11.
- Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R. ve ark., 1952. Sodium Borohydride, its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 75: 215–219.
- Shibayama M. ve Tanaka T., 1993. Phase transition and related phenomena of polymer

- gels. *Adv. Polym. Sci.*, 109: 1–62 .
- Şahin Ö., Saka C., Baytar O. ve Hansu F., 2013. Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *J. Power Sources*, 240: 729–735.
- Stöber W., Fink A. ve Bohn E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 26: 62–69.
- Rakap M., Kalu E.E. ve Ozkar S., 2011. Polymer-immobilized palladium supported on TiO₂ (Pd-PVB-TiO₂) as highly active and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of unstirred ammoniaeborane solution. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36: 1448–1455.
- Tanaka T., 1981. Gels. *Sci. Am.*, 244: 110-123.
- Tekmena C., Tsunekawa Y. ve Nakanishi H., 2010. Electrospinning of carbon nanofiber supported Fe/Co/Ni ternary alloy nanoparticles. *J. Mater. Process. Technol.* 210: 451–455.
- Tiwari A. ve Pandey A., 2012. Cyanobacterial hydrogen production a step towards clean Environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37: 139–150.
- Tong D., Hana X., Chua W., Chen H. ve Ji X.Y., 2007. Preparation of mesoporous Co–B catalyst via self-assembled triblock copolymer templates. *Mater. Lett.*, 61: 4679–4682.
- Turhan T., Guvenilir-Avcıbası Y. ve Sahiner N., 2013. Versatile p(3-sulfopropyl methacrylate) hydrogel reactor for the preparation of Co, Ni nanoparticles and their use in hydrogen production. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19: 1218–1225.
- Turhan T., Avcıbası-Güvenilir Y. ve Sahiner N., 2013. Micro poly(3-sulfopropyl methacrylate) hydrogel synthesis for in situ metal nanoparticle preparation and hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄. *Energy*, 55: 511–518.
- Walter J.C., Zurawski A., Montgomery D., Thornburg, M. ve Revankar S.J., 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *J. Power Sources*, 179: 335–339.

- Wan H., Liu L., Li C., Xue X. ve Liang X., 2009. Facile synthesis of mesoporous SBA-15 silica spheres and its application for high-performance liquid chromatography. *J. Colloid Interf. Sci.*, 337: 420–426.
- Wang Y., Dong A., Yuan Z. ve Chen D., 2012. Fabrication and characterization of temperature-, pH- and magnetic-field-sensitive organic/inorganic hybrid poly(ethylene glycol)-based hydrogels. *Colloid Surface A*, 415: 68–76.
- Wee J.H., Lee K.Y. ve Kim S.H., 2006. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Process. Technol.*, 87: 811–819.
- Yuksel I., 2008. Global warming and renewable energy sources for sustainable development in Turkey. *Renewable Energy*, 33: 802–812.
- Yuzawa H., Yoshida T. ve Yoshida H., 2012. Gold nanoparticles on titanium oxide effective for photocatalytic hydrogen formation under visible light. *Applied Catalysis B*, 115–116; 294–302.
- Zhang H., Lin G. ve Chen J., 2010. Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35: 10851–10858.
- Zhu J.M., 2010. Bioactive modification of poly(ethylene glycol) hydrogels for tissue engineering. *Biomaterials*, 31: 4639–5466.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküllerin boyut ve zeta potansiyeli analizi.....	29
Çizelge 2. Polimerik partiküller içerisinde hazırlanan metal nanopartiküllerin AAS ile miktar tayini sonuçları.....	34
Çizelge 3. P(4-VP) ve p(VI) esaslı polimerik partiküller içerisinde hazırlanan Co Metal nanopartiküllerinin NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen üretim hızı ve döngü frekansı (TOF).....	48
Çizelge 4. Co metal nanopartikülleri içeren farklı polimerik materyallerin NaBH ₄ hidrolizinde çeşitli sıcaklardaki performanslarına göre aktivasyon parametreleri.....	49
Çizelge 5. Farklı metal nanopartiküller ile alkali NaBH ₄ çözeltileri hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri.....	50

ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 2.1.	Hidrojel ağ yapısının şematik gösterimi. 4
Şekil 2.2.	Farklı pH ortamlarında p(4-VP) hidrojellerinin görüntüleri. 5
Şekil 2.3.	Amonyum persülfat'ın serbest radikale dönüşme reaksiyonu. 8
Şekil 2.4.	(a) Misel yapısının şematik gösterimi, (b) Yüzey aktif madde sodyum dodesil sülfat'ın (SDS) yapısı. 9
Şekil 3.1.	P(4-VP) partiküllerinin sentezi ve kimyasal yapısı 16
Şekil 3.2.	P(VI) partiküllerinin sentezi ve kimyasal yapısı 17
Şekil 3.3.	Göz-p(4-VP) ve göz-p(VI) partiküllerinin sentezi. 18
Şekil 3.4.	Kapsül p(4-VP) partiküllerin sentezinin şematik gösterimi. 19
Şekil 3.5.	Kap-p(4-VP) partiküllerinin modifikasyonun şematik gösterimi. 21
Şekil 3.6.	Polimerik partiküller içerisinde metal nanopartiküllerin hazırlanışının şematik gösterimi. 22
Şekil 3.7.	Hidroliz reaksiyonları ve H ₂ (g) üretimi düzeneğinin şematik gösterimi. 23
Şekil 4.1.	P(4-VP) ve p(VI) partiküllerinin SEM görüntüleri. 25
Şekil 4.2.	P(4-VP) esaslı partiküllerin FT-IR spektrumları 27
Şekil 4.3.	P(VI) esaslı polimerik partiküllerinin FT-IR spektrumları. 28
Şekil 4.4.	P(4-VP) esaslı partiküllerin termogravimetrik analizleri. 30
Şekil 4.5.	P(VI) esaslı partiküllerin termogravimetrik analizleri. 31
Şekil 4.6.	(a) p(4-VP), (b) p(4-VP)-Si ve (c) kap-p(4-VP) partiküllerinin N ₂ (g) adsorbsiyon-desorpsiyon izotermi (BET yüzey alanları, p(4-VP) için 18,9 m ² /g, p(4-VP)-Si için 24,7 m ² /g ve kap-p(4-VP) için 52,9 m ² /g olarak bulunmuştur.). 32
Şekil 4.7.	(a) p(VI), (b) kap-p(VI) ve (c) p(VI)-Si partiküllerinin N ₂ (g) adsorbsiyon-desorbsiyon izotermi (BET yüzey alanları p(VI) için 36,8 m ² /g, p(VI)-Si için 89,8 m ² /g ve kap-p(VI) için 52,8 m ² /g olarak bulunmuştur.). 32
Şekil 4.8.	NaBH ₄ hidrolizinde kütlece NaOH derişimi ve polimerik partikülün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g polimerik partikül, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm). 33
Şekil 4.9.	NaBH ₄ hidrolizinde katalizör olarak metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co veya Ni metal nanopartikülleri içeren p(4-VP) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 70 °C, 1000 rpm). 35

Şekil 4.10.	NaBH ₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(4-VP), p(4-VP)-Si ve göz-p(4-VP) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 70 °C, 1000 rpm).	36
Şekil 4.11.	NaBH ₄ hidrolizinde katalizör olarak metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,052 mmol Co veya Ni metal nanopartikülleri içeren p(VI) partikülleri, 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	37
Şekil 4.12.	NaBH ₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,02 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(VI), p(VI)-Si ve göz-p(VI) partikülleri 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	38
Şekil 4.13.	NaBH ₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0125 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(4-VP) ve kap-p(4-VP) partikülleri 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	39
Şekil 4.14.	NaBH ₄ hidrolizinde metal yükleme - indirgeme (Metal nanopartikül hazırlama) sayısının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	40
Şekil 4.15.	NaBH ₄ hidrolizinde NaOH derişiminin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0125 mmol Co metal nanopartikülü içeren kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , 30 °C, 1000 rpm).	41
Şekil 4.16.	NaBH ₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co metal nanopartikülü içeren p(VI) ve kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	42
Şekil 4.17.	NaBH ₄ hidrolizinde NaOH derişiminin etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co metal nanopartikülü içeren kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 0-20 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	43
Şekil 4.18.	NaBH ₄ hidrolizinde metal yükleme - indirgeme (Metal nanopartikül hazırlama) sayısının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,1 g kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NaBH ₄ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	44

Şekil 4.19.	NaBH ₄ hidrolizinde partikül morfolojisinin etkisi (Reaksiyon parametreleri: CoCl ₂ metal tuzu yüklü 50 mg partikül ile 50 mL saf su içerisinde 155 mM NaBH ₄ , 40 °C, 1000 rpm).	45
Şekil 4.20.	NH ₃ BH ₃ hidrolizinde metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,052 mmol Co, Ni and Cu metal nanopartikülleri içeren kap-p(4-VP) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NH ₃ BH ₃ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	46
Şekil 4.21.	NH ₃ BH ₃ hidrolizinde metal türünün etkisi (Reaksiyon parametreleri: 0,0175 mmol Co, Ni and Cu metal nanopartikülleri içeren kap-p(VI) partikülleri ile 50 mL saf su içerisinde 50 mM NH ₃ BH ₃ , kütlece % 5 NaOH, 30 °C, 1000 rpm).	47

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Alper Ömer YAŞAR

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 14/04/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) SCI yayımlar

Sahiner N. ve **Yasar A.O.**, 2013. Metal nanoparticle preparation within modifiable p(4-VP) microgels and their use in hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38: 6736-6743.

Sahiner N. ve **Yasar A.O.**, 2013. Synthesis and modification of p(VI) microgels for in situ metal nanoparticle preparation and their use as catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Fuel Process. Technol.*, 111: 14-21.

Sahiner N. ve **Yasar A.O.**, 2013. The generation of desired functional groups on poly(4-vinyl pyridine) particles by post-modification technique for antimicrobial and environmental applications. *J. Colloid Interf. Sci.*, 402: 327-333.

b) Ulusal ve Uluslararası Bildiriler ve Posterler

Sahiner N., Ozay O., Sagbas S., **Yasar A.O.** ve Aktas N. "The utilization of smart hydrogels and composites with controllable porosity in the preparation of metal nanocatalyst" TechConnect World Summit, NanoTech, MicroTech, BioTech, CleanTech, June 18-21, 2012, Santa Clara, CA-USA.

Sahiner N., Sagbas S. Turhan T., Karacan E., Seven F., **Yasar A.O.**, Alpaslan D. ve Aktas N., "The utilization of smart hydrogels and composites with controllable porosity in the preparation of metal nanocatalyst" 244th American Chemical Society National Meeting & Exposition, Division of Energy & Fuels, August 19-23, 2012, Philadelphia, PA-USA.

Sahiner N., **Yasar A.O.** ve Caglar A., "P(4-VP) particles with high functional value" 245th ACS National Meeting & Exposition April 7-11, 2013, New Orleans, Louisiana.

Yasar A.O. ve Sahiner N., ‘‘P(VI) and p(4-VP) polymeric particles and their silica composites for situ Co and Ni nanoparticles and their use as catalyst in NaBH₄ hydrolysis’’ 245th ACS National Meeting & Exposition April 7-11, 2013, New Orleans, Louisiana.

Yasar A.O. ve Sahiner N., ‘‘Gözenekliliği Kontrol Edilebilen Co ve Ni İçeren P(4-VP) Partiküllerin NaBH₄ ün Hidrolizinde Katalizör Olarak Kullanılmasının Araştırılması’’ IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi 5-8 Eylül 2012, Çanakkale.

c) Katıldığı Projeler

Metal Nanopartiküllerin Akıllı Hidrojel ve Kompozitlerin İçerisinde Hazırlanması ve Bunların Hidrojen Üretiminde Kullanılması (Tübitak 110T649). **Proje Bursiyeri**

İLETİŞİM

E-posta Adresi: lprysr@gmail.com