

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİDE  
DESTEKLENMİŞ NİKEL-PALADYUM  
ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ: SENTEZİ,  
YAPISAL TANIMLANMALARI ve AMONYAK  
BORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDE  
KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

**Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı  
Nanomalzeme Bilim Dalı  
Doç. Dr. Önder METİN  
2015  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİDE DESTEKLENMİŞ NİKEL-  
PALADYUM ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ: SENTEZİ,  
YAPISAL TANIMLANMALARI ve AMONYAK BORAN'DAN  
HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

**Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ**

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

**ERZURUM  
2015**

**Her hakkı saklıdır**



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİDE DESTEKLENMİŞ NİKEL-PALADYUM  
ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ: SENTEZİ, YAPISAL TANIMLANMALARI  
ve AMONYAK BORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK  
ETKİNLİKLERİ**

Doç. Dr. Önder METİN danışmanlığında, Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ tarafından hazırlanan bu çalışma 02/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ertan ŞAHİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Önder METİN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 02 / 01 / 2015 tarih ve 01 / 00 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK projesi kapsamında desteklenmiştir.  
Proje No: 113Z276

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİDE DESTEKLENMİŞ NİKEL-PALADYUM ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ: SENTEZİ, YAPISAL TANIMLANMALARI ve AMONYAK BORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ

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

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Bu çalışmada amonyak boranın (AB) hidrolitik dehidrojenlenmesinde indirgenmiş grafen okside (İGO) desteklenmiş tek düze parçacık boyutuna sahip nikel-paladyum (NiPd) alaşım nanopartiküllerinin kompozisyon kontrollü katalizi incelendi. Bu çalışma AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde NiPd alaşım nanopartiküllerinin kullanılması yönünden literatürde ilktir. Tekdüze dağılımlı NiPd alaşım nanopartikülleri (3,5nm); nikel(II) asetat tetrahidrat ve paladyum(II) asetilasetonat'ın oleylamin (OAm) içerisinde boran tersiyerbütilamin (BTB) ile 100°C'de indirgenmesi sonucu sentezlendi. Geliştirilen yöntem NiPd alaşım nanopartiküllerinin kompozisyon-kontrollü sentezi ve bu farklı kompozisyonların indirgenmiş grafen okside desteklendikten sonra AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde test edilmesine olanak vermiştir. Test edilen üç kompozisyon arasında  $Ni_{30}Pd_{70}$  28,7dk<sup>-1</sup> başlangıç çevrim frekansı (TOF) ile en aktif olarak bulunmuştur. İndirgenmiş grafen okside desteklenmiş  $Ni_{30}Pd_{70}$  alaşım nanopartikülleri AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde 35 saat içerisinde toplam 3650 geçiş ve aktivasyonunu kaybetmeden altı defa üst üste kullanılabilen uzun ömürlü bir katalizör olduğu belirlendi. AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde yürütülen kinetik çalışmalar reaksiyonun katalizör derişimine bağlı olarak birinci dereceden ilerlediği ve AB'nin derişimine bağlı olarak ise sıfırıncı dereceden ilerlediğini gösterdi. AB'nin katalitik dehidrojenlenmesinde gözlenen aktivasyon enerjisi ( $E_a^{app}$ )=45±2kJmol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır

2015, 72 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Nikel, Paladyum, Alaşım nanopartikülleri, İndirgenmiş grafen oksit, Amonyak boran, Dehidrojenlenme, Hidroliz

## ABSTRACT

Master Thesis

### **MONODISPERSE NICKEL-PALLADIUM ALLOY NANOPARTICLES SUPPORTED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AS HIGHLY EFFICIENT CATALYSTS FOR THE HYDROLYTIC DEHYDROGENATION OF AMMONIA BORANE**

Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ

Ataturk University  
Institute of Natural and Principles Applied Sciences  
Department of Nano Science and Nano Engineering  
Nanomaterials Science

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder METİN

Addressed herein is the catalysis of reduced graphene oxide-supported monodisperse NiPd alloy nanoparticles (NPs) (rGO-NiPd) in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane (AB). This is the first example of the use of NiPd alloy NPs as catalyst in the hydrolytic dehydrogenation of AB. Monodisperse NiPd alloy NPs (3,5nm) were synthesized by coreduction of nickel(II) acetate and palladium (II) acetylacetonate in oleylamine (OAm) and borane-tert-butylamine complex (BTB) at 100°C. The current recipe allowed to control the composition of NiPd alloy NPs and to study the composition-controlled catalysis of rGO-NiPd in the hydrolytic dehydrogenation of AB. Among the all compositions tested, the Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> was the most active one with the turnover frequency of 28,7min<sup>-1</sup>. The rGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> were also durable catalysts in the hydrolytic dehydrogenation of AB providing 3650 total turnovers in 35h and reused at six times without deactivation. The detailed reaction kinetics of hydrolytic dehydrogenation of AB revealed that the reaction proceeds first order with respect to the NiPd concentration and zeroth order with respect to the AB concentration. The apparent activation energy of the catalytic dehydrogenation of AB was also calculated to be  $E_a^{app}=45\pm 2\text{kJmol}^{-1}$ .

**2015, 72 page**

**Keywords:** Nickel, Palladium, Alloy nanoparticles, Reduced graphene oxide, Ammonia borane, Dehydrogenation, Hydrolysis

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiş ve TÜBİTAK 113Z276 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde çalışmalarımın başından sonuna kadar her anında bilgi birikimiyle yanımda olan, deneyimleriyle beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e katkılarından ve desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bana destek olan laboratuvar arkadaşlarım Sümeyra DİYARBAKIR, Kübra GÜNGÖRMEZ, Gülşah ÇELİKDAĞ, Sayın Arş. Gör. Melike SEVİM, Katip KORKMAZ ve Hasan CAN'a teşekkür ederim.

Kenan ÇAKMAK, Şeyma SOĞANCI, Yağmur TÜRKER, Eda MAVİBAŞ, Mahmut NECİP, Kaan ÇAKMAK ve Yeliz DEMİR'e her konuda yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Ailem, annem ve babam Havva & Sezai ÇİFTÇİ'ye, kardeşlerim M. Enes, M. Ebuzer ve Emin Erdem ÇİFTÇİ'ye teşekkür ederim.

**Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ**

**Ocak, 2015**

## İÇİNDEKİLER

|                                                        |          |
|--------------------------------------------------------|----------|
| ÖZET.....                                              | i        |
| ABSTRACT.....                                          | ii       |
| TEŞEKKÜR.....                                          | iii      |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....                   | vii      |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                   | x        |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                | xiii     |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                   | <b>1</b> |
| <b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>                        | <b>7</b> |
| 2.1. Nano Dünya.....                                   | 7        |
| 2.1.1. Kuantum sınırlama .....                         | 8        |
| 2.1.1.a. Üç boyutlu sistemler (bulk materyaller) ..... | 8        |
| 2.1.1.b. İki boyutlu sistemler .....                   | 9        |
| 2.1.1.c. Tek boyutlu sistemler .....                   | 9        |
| 2.1.1.d. Boyutsuz sistemler .....                      | 10       |
| 2.2. Nanofabrikasyon Teknikleri.....                   | 11       |
| 2.3. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen .....             | 13       |
| 2.4. Hidrojen Üretim Yöntemleri .....                  | 14       |
| 2.4.1. Endüstriyel hidrojen üretimi.....               | 14       |
| 2.4.2. Biyokütleden hidrojen üretimi (piroliz) .....   | 15       |
| 2.4.3. Biyokimyasal yöntemle hidrojen eldesi .....     | 16       |
| 2.4.4. Fotoliz.....                                    | 16       |
| 2.4.5. Doğalgazın termal olarak parçalanması .....     | 16       |
| 2.4.6. Kısmi oksidasyon .....                          | 17       |
| 2.4.7. Ototermal reformasyon.....                      | 17       |
| 2.4.8. Gazlaştırma yöntemi.....                        | 18       |
| 2.4.9. Kömür gazlaştırılması .....                     | 18       |
| 2.4.10. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi .....     | 19       |
| 2.4.11. Suyun doğrudan termal bozunması .....          | 19       |
| 2.4.12. Kvaerner yöntemi .....                         | 20       |

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.4.13. Termokimyasal döngü .....                                                 | 20        |
| 2.5. Hidrojen Ekonomisi .....                                                     | 21        |
| 2.6. Hidrojen Depolanması .....                                                   | 22        |
| 2.7. Kimyasal Hidrojen Depolama .....                                             | 23        |
| 2.8. Amonyak Boranın Özellikleri .....                                            | 25        |
| 2.8.1. Termoliz .....                                                             | 25        |
| 2.8.2. Dehidrojenlenme .....                                                      | 25        |
| 2.8.3. Hidroliz .....                                                             | 26        |
| 2.9. Genel Katalizör Kavramları .....                                             | 27        |
| 2.9.1. Katalizörlerin katalitik etkinlikleri .....                                | 30        |
| 2.9.2. Katalizör olarak geçiş metal nanopartikülleri .....                        | 30        |
| 2.10. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi .....                               | 32        |
| 2.10.1. Termoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi .....                       | 32        |
| 2.10.2. Radyoliz ve fotoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi .....            | 33        |
| 2.10.3. Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi .....    | 33        |
| 2.10.4. Metal tuzlarının kimyasal indirgemesiyle metal nanopartikül sentezi ..... | 33        |
| 2.11. Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması .....                           | 35        |
| 2.11.1. Elektrostatik kararlılaştırma .....                                       | 35        |
| 2.11.2. Sterik kararlılaştırma .....                                              | 35        |
| 2.12. Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri .....                                | 36        |
| 2.13. Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması .....                                  | 37        |
| 2.14. Grafen ve Özellikleri .....                                                 | 39        |
| 2.15. Grafenin Sentezi .....                                                      | 41        |
| 2.15.1. Katman ayırma yöntemi .....                                               | 41        |
| 2.15.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi .....                                   | 41        |
| 2.15.3. Kimyasal indirgeme yöntemi .....                                          | 41        |
| 2.16. Grafenin Kullanım Alanları .....                                            | 42        |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>                                                | <b>43</b> |
| 3.1. Kimyasallar .....                                                            | 43        |
| 3.2. Cihazlar .....                                                               | 43        |
| 3.3. Nikel Paladyum Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi .....                      | 44        |
| 3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi .....                                       | 45        |



|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.1. Grafitin ön oksitlenmesi .....                                                        | 45        |
| 3.4.2. Grafit oksit sentezi.....                                                             | 45        |
| 3.4.3. Grafit oksitten indirgenmiş grafen oksit eldesi .....                                 | 46        |
| 3.5. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmesi ...             | 46        |
| 3.6. İGO-NiPd Katalizörünün AB Hidrolizinde Kullanımı .....                                  | 47        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI .....</b>                                                          | <b>49</b> |
| 4.1. NiPd Nanopartiküllünün Sentezi ve Tanımlanması .....                                    | 49        |
| 4.2. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit Üzerine<br>Desteklenmesi ..... | 50        |
| 4.3. İGO-NiPd Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları .....                     | 52        |
| <b>5. TARTIŞMA ve SONUÇ .....</b>                                                            | <b>63</b> |
| KAYNAKLAR .....                                                                              | 65        |
| EKLER.....                                                                                   | 72        |
| EK 1.....                                                                                    | 72        |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                               | 73        |

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                      |                                                                                            |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| [Q]                  | Katalizörün mol sayısı                                                                     |
| $\mu\text{m}$        | Mikrometre                                                                                 |
| $^{11}\text{B}$ -NMR | Bor Nükleer Manyetik Rezonans                                                              |
| a                    | Sınırlı                                                                                    |
| AB                   | Amonyak Boran                                                                              |
| AFM                  | Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskopisi)                                       |
| Ag                   | Gümüş                                                                                      |
| $\text{\AA}$         | Angstrom                                                                                   |
| Au                   | Altın                                                                                      |
| BTB                  | Boran Tersiyel Bütilamin                                                                   |
| CdS                  | Kadmiyum sülfür                                                                            |
| cm                   | Santimetre                                                                                 |
| CO                   | Karbon monoksit                                                                            |
| Co                   | Kobalt                                                                                     |
| CO <sub>2</sub>      | Karbon dioksit                                                                             |
| CoFe                 | Kobalt Demir                                                                               |
| CoNi                 | Kobalt Nikel                                                                               |
| CoPd                 | Kobalt Paladyum                                                                            |
| Cu                   | Bakır                                                                                      |
| CuFe                 | Bakır Demir                                                                                |
| CuRu                 | Bakır Rutenyum                                                                             |
| d                    | Boyut                                                                                      |
| E <sub>a</sub>       | Aktivasyon Enerjisi                                                                        |
| Fe                   | Demir                                                                                      |
| HRTEM                | High Transmission Electron Microscopy (Yüksek Çözünürlüklü Geçirgenli Elektron Mikroskopu) |
| IR                   | Infrared Spektroskopi (Kızılötesi Spektroskopisi)                                          |
| İGO -NiPd            | İndirgenmiş grafen oksite destekli nikel paladyum nanopartikülleri                         |
| İGO                  | İndirgenmiş Grafen Oksit                                                                   |

|                         |                                                                   |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| k                       | Sürekli                                                           |
| $k_{obs}$               | Gözlenen Hız Sabiti                                               |
| $MA_H$                  | Hidrojenin Molekül Ağırlığı                                       |
| mm                      | Milimere                                                          |
| MW                      | Megawatt                                                          |
| $N_2$                   | Azot                                                              |
| $Ni (ac)_2 \cdot 4H_2O$ | Nikel(II) asetat tetra hidrat                                     |
| Ni                      | Nikel                                                             |
| NiFe                    | Nikel Demir                                                       |
| NiPd                    | Nikel Paladyum                                                    |
| NiRu                    | Nikel Rutenyum                                                    |
| nm                      | Nanometre                                                         |
| NO                      | Azot monoksit                                                     |
| $NO_2$                  | Azot dioksit                                                      |
| NP                      | Nanopartikül                                                      |
| NŞA                     | Normal Şartlar Altında                                            |
| OAm                     | Oleyilamin                                                        |
| ODE                     | Okdadesin                                                         |
| Pd                      | Paladyum                                                          |
| $Pd (acac)_2$           | Paladyum(II) asetilasetonat                                       |
| PdPt                    | Paladyum Platin                                                   |
| Pt                      | Platin                                                            |
| PVP                     | Poli ( <i>N</i> -vinil-2-pirolidon)                               |
| Ru                      | Rutenyum                                                          |
| SEM                     | Scanning Electron Microscop (Taramalı tünelleme mikroskobu)       |
| STM                     | Scanning Tunneling Microscop (Taramalı Tünelleme Mikroskopisi)    |
| TEM                     | Transmission Electron Microscopy (Geçirgenli Elektron Mikroskobu) |
| $TiO_2$                 | Titanyum dioksit                                                  |
| TOF                     | Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)                              |
| TON                     | Turnover Number (Çevrim sayısı)                                   |
| TTON                    | Total Turnover Number (Toplam Çevrim sayısı)                      |

|        |                                                                                                    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| UV-Vis | UV-Visible electronic absorption spectroscopy (UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi) |
| V      | Hız sabiti                                                                                         |
| XPS    | X-ray Photoelectron Spectroscopy (X ışınları fotoelektron spektroskopisi)                          |
| XRD    | X-ray Diffraction (X ışınları kırınımı spektroskopisi)                                             |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1. Boyut şeması.....                                                                                                                                                | 7  |
| Şekil 2.2. Etki eden kuvvetler .....                                                                                                                                        | 7  |
| Şekil 2.3. Eksiton gösterimi .....                                                                                                                                          | 8  |
| Şekil 2.4. Üç boyutlu sistemlerin hareket şeması .....                                                                                                                      | 9  |
| Şekil 2.5. İki boyutlu sistemlerin hareket şeması .....                                                                                                                     | 9  |
| Şekil 2.6. Tek boyutlu sistemlerin hareket şeması.....                                                                                                                      | 10 |
| Şekil 2.7. Sıfır boyutlu sistemlerin hareket şeması.....                                                                                                                    | 10 |
| Şekil 2.8. 3D, 2D, 1D ve 0D boyuttan sınırlandırılmış yapılardır .....                                                                                                      | 11 |
| Şekil 2.9. Nanofabrikasyon teknikleri .....                                                                                                                                 | 12 |
| Şekil 2.10. Hidrojen elde etme yöntemleri .....                                                                                                                             | 14 |
| Şekil 2.11. Doğalgazın buhar reformasyon akış şeması .....                                                                                                                  | 15 |
| Şekil 2.12. Ototermal reformasyon akış şeması .....                                                                                                                         | 18 |
| Şekil 2.13. Kömürün gazlaştırılması prosesi .....                                                                                                                           | 19 |
| Şekil 2.14. Termoliz işlemi.....                                                                                                                                            | 20 |
| Şekil 2.15. Termokimyasal çevirim akış şeması.....                                                                                                                          | 21 |
| Şekil 2.16. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin hacimce hidrojen<br>yoğunluğuna karşı kütlece hidrojen içeriği grafiğinde gösterimi.....                              | 24 |
| Şekil 2.17. Katalizör mekanizması .....                                                                                                                                     | 26 |
| Şekil 2.18. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi<br>sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin<br>karşılaştırılması ..... | 27 |
| Şekil 2.19. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi .....                                                                                                     | 28 |
| Şekil 2.20. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi<br>gösteren grafik .....                                                                       | 31 |
| Şekil 2.21. Geçiş metal nanopartiküllerinin toplam atom sayısı ile yüzeylerindeki<br>atom yüzdeleri arasındaki ilişkisi ait gösterim.....                                   | 31 |
| Şekil 2.22. Nanopartiküllerin metal tuzundan başlanarak kimyasal indirgenme<br>yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi .....                                                | 34 |

|                                                                                                                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.23.</b> Metal Nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının şematik gösterimi (ligantlar; sitrat ve asetat).....                                                                  | 35 |
| <b>Şekil 2.24.</b> a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi ..... | 36 |
| <b>Şekil 2.25.</b> a) Alaşım formu b) Çekirdek/kabuk formu .....                                                                                                                                      | 37 |
| <b>Şekil 2.26.</b> Metal Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar .....                                                                                                              | 39 |
| <b>Şekil 2.27.</b> Grafen yapısı.....                                                                                                                                                                 | 40 |
| <b>Şekil 2.28.</b> Grafen oksit .....                                                                                                                                                                 | 42 |
| <b>Şekil 3.1.</b> Nikel Paladyum nanopartiküllerini sentezlemek için geliştirdiğimiz sistem .                                                                                                         | 44 |
| <b>Şekil 3.2.</b> Grafit oksit sentezinin şematik gösterimi .....                                                                                                                                     | 46 |
| <b>Şekil 3.3.</b> AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem....                                                                                                         | 47 |
| <b>Şekil 4.1.</b> Hekzan içerisinde dağılmış koloidal NiPd nanopartiküllerinin farklı büyütmelerden alınmış olan TEM görüntüleri .....                                                                | 49 |
| <b>Şekil 4.2.</b> İGO'ya tutturulmuş NiPd nanopartiküllerinin TEM görüntüsü .....                                                                                                                     | 50 |
| <b>Şekil 4.3.</b> İGO-Ni <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> katalizörünün XRD görüntüsü.....                                                                                                              | 51 |
| <b>Şekil 4.4.</b> AB hidrolizinde çeşitli NiPd alaşım kompozisyonlarını katalizleyen İGO-NiPd nanopartiküllerinin zamana karşı hidrojen gazı miktarları .....                                         | 53 |
| <b>Şekil 4.5.</b> Farklı malzemelere desteklenen NiPd alaşımının zamana karşı hidrojen üretimi.....                                                                                                   | 54 |
| <b>Şekil 4.6.</b> 0,5mM, 0,75mM, 1mM ve 1,5mM İGO-Ni <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> ile 25±0,5°C'de katalizlenen 100mM AB hidrolizinde zaman karşı çıkan hidrojen gazı miktarı.....                   | 55 |
| <b>Şekil 4.7.</b> Her bir derişim için hesaplanan ln(hız)'a karşı ln[NiPd] grafiği.....                                                                                                               | 56 |
| <b>Şekil 4.8.</b> 1mM İGO-Ni <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> ile katalizlenen 0,5mM, 1mM ,2mM ve 3mM AB'nin 25±0,5°C'de hidrolizinde zamana karşı çıkan hidrojen gazı miktarı                          | 57 |
| <b>Şekil 4.9.</b> Farklı derişimlerdeki AB için hesaplanan ln(hız)'a karşı ln[AB] grafiği.....                                                                                                        | 58 |
| <b>Şekil 4.10.</b> 1mM İGO-Ni <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> 100mM AB'nin 293K, 298K, 303K, 308K ve 313K'deki hidrolizi sonucunda açığa çıkan hidrojen gazı miktarları .....                          | 59 |
| <b>Şekil 4.11.</b> ln k <sub>obs</sub> 'ye karşı 1/T grafiği (Arrhenius eğrisi) .....                                                                                                                 | 60 |

- Şekil 4.12.** İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testinde zaman karşı çıkan hidrojen miktarı grafiğidir. Şekil içindeki TEM görüntüsü altı kez kullanımdan sonraki İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörüne aittir ..... 61
- Şekil 4.13.** İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> deaktivite oluncaya kadar 25±0,5°C’de katalizlediği AB hidrolizi sonucundaki toplam çevirim sayısının zamana karşı grafiği..... 62

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2.1.</b> Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri .....                                           | 29 |
| <b>Çizelge 5.1.</b> AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri ..... | 64 |



## 1. GİRİŞ

Atomik boyutta gözlem yapabilecek seviyede mikroskopların gelişmesiyle yeni bir bilimsel alan olan nanoteknoloji ortaya çıkmıştır. Son yüzyıl içerisinde bu alanda yapılan bilimsel çalışmaların git gide artmış olması, nano dünyaya olan ilgiyi artırmıştır. Nano dünyayı ilginç kılan faktör alışılmışın dışında maddelerin fiziksel, kimyasal, elektriksel, optiksel ve magnetiksel özelliklerinin değişiklik göstermiş olmasıdır. Bu boyutu bulk (yığın) boyuttan farklı kılan nedir? Bu boyutta yer çekimi etkili mi yoksa başka kuvvetlerin etkisi mi var? Boyut maddelerin kristal yapılarını etkiler mi? Nano dünyası bunun gibi birçok sorulara çözüm üretme merakı amaçlayan bilim insanları sayesinde sınırları çizilmemiş bir bilim alanı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nano boyutta yapı kontrolü ile birlikte sistemler, cihazlar oluşturulması ve bu süreçlerin karakterizasyon ve tasarım aşamalarına nanoteknoloji denir. Hayatımızda çok yakın zamanda önemli yerlere gelmiş olsa bile nanoteknolojik ürünlerin elde edilmesi ve kullanılması: Romalılar tarafından M.Ö 4.yüzyılda yapıldığı tahmin edilen altın (Au) ve gümüş (Ag) kolloidlerinden yapılmış Lycurgus Kupasıdır (Freestone *et al.* 2007). Ayasofyadaki, renkli camlar Au, Ag nano parçacık kullanımı ile imal edilmiş vitraylardır. 1857 Faraday, kolloidal altının indirgenmesi ile koyu kırmızı Au kolloidal (ilk metalik colloid) parçacıklarını elde etmiştir (Murphy *et al.* 2008). Bu koloidal parçacıkların renklerinin boyutla ilişkili olduğunu düşünmesi, çok eski zamanlara dayandığının bir göstergesidir.

Nano, geçmişten gelen bir düşünce fakat işlevselliğinin farkındalığı 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına dayandırılabilir (Feynman 1959). Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş cihazlar ile nano yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) geliştirildi. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 1986 yılında

geliştirildi. Feynman'ın bahsetmiş olduğu cihazlar mevcut maddelerin incelenmesi ve nano boyutta sentezlenen maddelerin görüntülenmesinde basamak rolü üstlenmiştir.

Nano teknoloji disiplinler arası bir bilimsel çalışma alanı olduğundan kapsamı çok geniştir. Bu açıdan elde edilen yeni materyaller her alana yeni bir değer katmaktadır. Nano teknoloji uygulama alanları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

### **Sağlık**

- Hedefe yönelik ilaç taşınımı
- Nano robotlar ile vücut hasarının giderilmesi
- Kalp hastalıkları için büyüyen doku polimerleri sayesinde kalp hasarının onarılması
- Nanochip ile çok hızlı teşhis

### **Elektronik**

- Elektrik üretebilen kumaşlar
- Organik transistörler

### **Çevre**

- Ultraviyole ışığına maruz kaldığı zaman boyadaki titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) nanopartikülleri organik ve inorganik kirlilikleri temizler
- Arabalar için koruyucu nanoboyalar
- Parlak renkler, güçlendirilmiş parlaklık veren boyalar
- Gelecekte boyalar için renk değiştirme ve kendini onarma

## **Sanayi**

- Daha hafif, sağlam, antibakterial, ıslanmayan, kokmayayan, kirlenmeyen, kırıışmayan akıllı giyecekler
- Yazın soğutan kışın ısıtan giyecekler
- Sensörler
- Nanokatalizörler

## **Savunma**

- Kimyasal ilaçlara yönelik daha dayanıklı askerler
- Yaralanmalara karşı vücudun daha iyileşmesini sağlayan elbiseler

## **Enerji**

- Nano güneş pilleri
- Yakıt hücreleri
- Fosil yakıtlar yerine enerji depolama
- Enerji taşıyıcısı olarak kimyasal bileşiklerin kullanılması

Nanoteknoloji günümüz dünyasında en büyük pazar payına sahip olan enerji konusunda da çok büyük çalışma yapılmasına olanak sağlamaktadır. Bilim insanları günümüzün enerji ihtiyacını sağlayabilecek kaynaklar bulmaya çalışmışlardır. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları alternatif enerji kaynakları olarak kullanılmaktadır. “Türkiye de, 2013 yılı sonu yıllık rüzgar enerjisi üretim miktarı 7,518GWh'dir. 2013 yılı sonu itibarıyla işletmede olan rüzgar enerji santrallerinin kurulu gücü ise 2,760MW'dır. Ülkemizde hali hazırda kurulmuş olan, çoğu kamu kuruluşlarında olmak üzere küçük güçlerin karşılanması ve araştırma amaçlı kullanılan güneş enerjisi sistemleri 3,5MW elektrik üretme gücüne ulaşmıştır” (Anonim 2014). Ancak bu enerji kaynakları süresizdir. Yani dünyanın her bölgesi yılın büyük

çoğunluğunda güneş ışığı almamakta veya rüzgar esmemektedir. Bu durum bu enerjilerin depolanması ve daha sonra kullanılması zorluğu ortaya çıkarmaktadır. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarına ve fosil yakıtlara alternatif enerjiler arasında milenyum ile birlikte hidrojen iyi bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmıştır (Lund 2007).

#### **Enerji taşıyıcı olarak hidrojenin kullanılmasının sebebi;**

- Çevre dostudur, zararlı emisyon oluşturmaması
- Yanması ile çok yüksek verim elde edilir ve yanması sonucunda su buharı meydana geliyor olması
- Enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahip olması
- Hidrojen iyi bir indirgen olması
- Mevcut yakıtlar ile birlikte kullanılabilir olması
- Hidrojen suda çok az çözünür ve iyi bir iletken olması
- Fosil yakıtlara karşı iyi bir alternatif olmasıdır.

Hidrojen, yaklaşık 20 yıldır alternatif enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir, ama şu anda nanobilim, kataliz, modelleme ve biyo ilhamlılık yaklaşımlarının son zamanlarda gelişme göstermesinden dolayı çoğu bizim günlük yaşamımızda yer almaktadır (Hirscher 2010). Ayrıca hidrojen depolama, ulaşımda yakıt hücresi güç teknolojileri, sabit ve taşınabilir uygulamaları ve hidrojenin gelişimi için hala çok önemli bir teknolojidir. Hidrojen depolama teknolojileri örneğin; hidrojen gazının yüksek basınç altında sıkıştırılması şu ana kadar taşınabilir sistemlerde mevcut olmasına rağmen istenilen düzeye henüz ulaşamamıştır. Bununla birlikte yüksek kapasitenin gelişimi, etkinliği ve güvenli hidrojen depolama teknolojisi gerektirmektedir. Bu bağlamda kimyasal bağ aracılığıyla bileşik içerisine hidrojen depolama ve kimyasal hidrojen depolama örnekleri gibi çok sayıda gelecek vaat eden depolama teknolojileri araştırılmıştır (Stetson 2013). Kimyasal hidrojen depolama materyalleri arasında şu ana kadar testler sonucunda amonyak boran (AB) havada ve suda kararlılığının yanısıra kütlece yüksek hidrojen içeriği (%19,6) ile hidrojen depolama yoğunluğunun yaklaşık 2,74kwh/l olması ve diğer arzu edilen kimyasal özelliklerinden dolayı diğerlerinin

arasında en ön sırada yer almaktadır (Stetson 2013). AB'den hidrojen salınımı birkaç yoldan yapılabilir (Jaska *et al.* 2001). Bunların arasında katalitik hidroliz tekniği hızlı hidrojen salıvermesi ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesinden dolayı taşınılabılır sistem uygulamalarda en avantajlı bir yöntemdir (Dinç *et al.* 2012a).

Bugün birçok geçiş metalleri (Fe (Yan *et al.* 2008), Co (Umegaki *et al.* 2009), Ni (Umegaki *et al.* 2009), Cu (Yang *et al.* 2014), Pd (Akbarak *et al.* 2014), Ru (Can and Metin 2012), Pt (Aijaz *et al.* 2012)) veya bunların bimetalik (iki metalli) bileşikleri (NiRu (Chen *et al.* 2012), NiFe (Lai *et al.* 2013), CuRu (Cao *et al.* 2014), CoNi (Feng *et al.* 2014), PdPt (Amali *et al.* 2013), NiPt (Aranishi *et al.* 2013), CoFe (Qiu *et al.* 2013), CuFe (Lu *et al.* 2013)) AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesini katalizlemek için kullanılmıştır ve bunların arasında nikel, kobalt, paladyumun çok etkin oldukları belirtilmiştir. Aktif karbona desteklenmiş tek düze nikel nanopartiküllerini (Metin *et al.* 2010a) ve indirgenmiş grafen oksite desteklenmiş paladyum nanopartiküllerinin (Kılıç *et al.* 2012) istenilen şartlarda AB'nin hidrolizinde yüksek etki göstermiş olduğu daha önce grubumuz tarafından gösterilmiştir. Bunlara ek olarak iki farklı metal arasındaki sinerjik etkilerinden dolayı CoPd alaşım nanopartiküllerinin, monometalik Pd nanopartiküllerine kıyasla AB'nin hidrolizinde daha etkili katalizörler olduğu da grubumuz tarafından gösterildi (Sun *et al.* 2011). Ayrıca, Xu ve Chandra'nın yapmış oldukları bir çalışmada bimetalik nikel nanopartiküllerinin iki metal arasında gözlenen sinerjistik etkilerden dolayı AB'nin hidrolizinde etkin katalizörler olduğu rapor edilmiştir (Xu and Chandra 2007). Ancak yapılan literatür araştırmalarımız sonucunda AB'nin hidrolizinde bugüne kadar katalizör olarak bimetalik NiPd alaşım nanopartiküllerinin bir örneğine rastlanılmamıştır. Yukarıda bahsedilen sonuçlar bu tez çalışmasında AB'nin hidrolizinde NiPd alaşım nanopartiküllerinin katalizör olarak test edilmesine teşvik etmiştir.

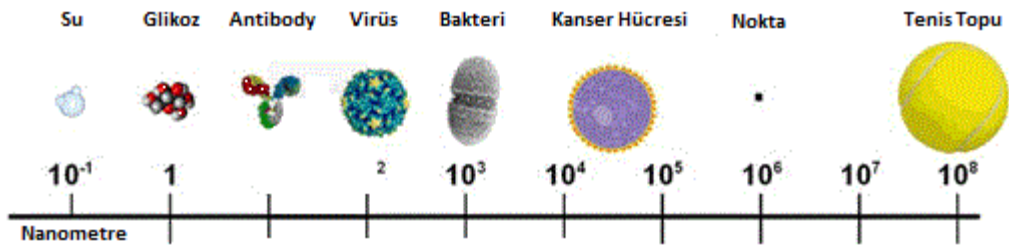
Bu tez çalışmasında AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde indirgenmiş grafen oksite desteklenmiş tekdüze parçacık dağılımlı NiPd alaşım nanopartiküllerinin katalizör olarak test edilmesini ve detaylı kinetik çalışmasını içermektedir. Bu tez çalışmasının özgün yönü NiPd alaşım nanopartiküllerini AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde

katalizör olarak ilk defa kullanılacak olmasıdır. 3,5nm NiPd alaşım nanopartikülleri; nikel(II) asetat tetrahidrat ve paladyum(II) asetilasetonat'ın oleyilamin (OAm) içerisinde boran tersiyer bütüilamin (BTB) ile 100°C'de eş-zamanlı indirgenmesi yolu ile sentezlendi. Geliştirilen reçete ile NiPd alaşım nanopartiküllerinin kompozisyonu başlangıç metal tuzlarının oranlarının değiştirilmesi yolu ile kolaylıkla ayarlandı. Daha sonra hazırlanan NiPd alaşım nanopartikülleri basit sıvı faz emdirme metodu ile kimyasal olarak sentezlediğimiz indirgenmiş grafen oksite (İGO)'e desteklendi. İGO'ya desteklenmiş NiPd alaşım nanopartiküllerinin AB'nin hidrolizinde test edilen üç kompozisyonu arasından İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> sağlamış olduğu başlangıç çevrim frekansı ile 28,7dk<sup>-1</sup> en iyi performansını gösterdi. İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ile katalizlenen AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinin detaylı reaksiyon kinetiği katalizör derişimi, substrat derişimi ve sıcaklığa bağılı olarak çalışıldı.

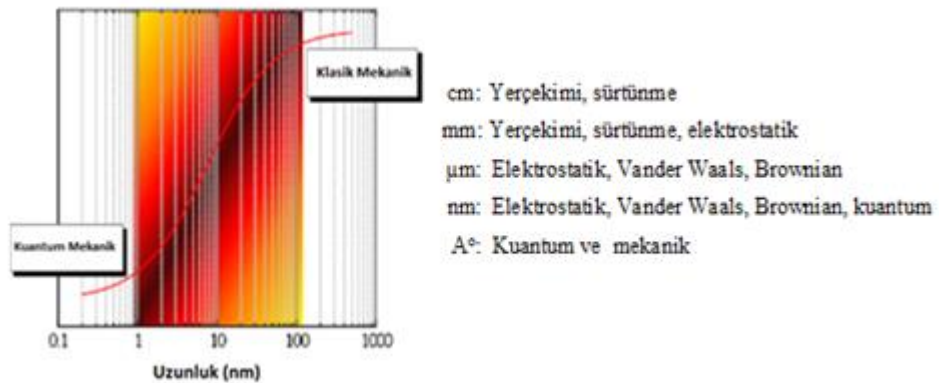
## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Nano Dünya

Nano boyut metrenin milyarda biri olarak tanımlanan bir ölçü birimidir. Örneğin su molekülü  $10^{-1}$ nm iken tenis topu  $10^8$ nm'dir (Şekil 2.1). Maddelerin boyutları değiştikçe maddelerin özelliklerinde de değişiklik meydana gelmektedir. Kadminyum sülfür (CdS) bileşiğini incelediğimizde nanometre düzeyinde boyut değiştikçe optiksel özellikleri de değişmektedir (Zhai *et al.* 2009). Nano boyutta bu değişikliğin sebebi kuantum özellikler daha belirgin bir hal almasıdır.



Şekil 2.1. Boyut şeması (Schneider 2004)



Şekil 2.2. Etki eden kuvvetler (Hivet *et al.* 2012)

Bulk yapıda etki eden kuvvetler nano boyutta etki eden kuvvetlere göre farklılık göstermektedir. Her boyutta geçerli olan kuvvetler farklılık göstermektedir (Şekil 2.2).

### 2.1.1. Kuantum sınırlama

De Broglie dalga boyuna eşit ya da bu boyuttan küçük olan maddeler kuantum sınırlamaya uğramaktadırlar. Kuantum sınırlamada referans noktamız de broglie dalga boyudur.

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \text{ (de broglie dalga boyu formülü)} \quad r \leq \lambda$$

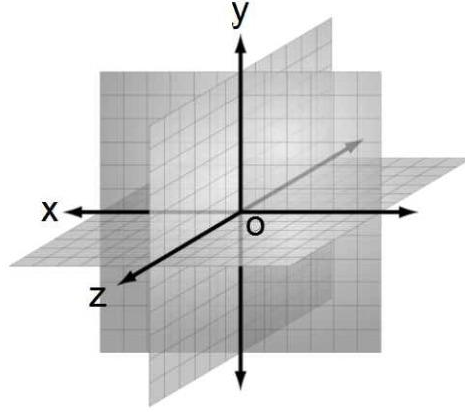


Şekil 2.3. Eksiton gösterimi (Achuthan and Bhat 2007)

#### 2.1.1.a. Üç boyutlu sistemler (bulk materyaller)

Üç boyutlu sistemleri dx, dy, dz boyutlarında serbest elektron içeren katılar olarak düşünebiliriz. Elektronlar arasındaki etkileşmelerin olduğu (elektronlar ve kristal örgü arasındaki etkileşimleri ihmal edersek) sisteme boş elektron bulutu diyebiliriz. Bu bulut içerisinde elektronlar rastgele ama belirli bir düzende hareket ederler. Boyut olarak engellenmenin olmadığı sistemlerdir (Schmid 2004).

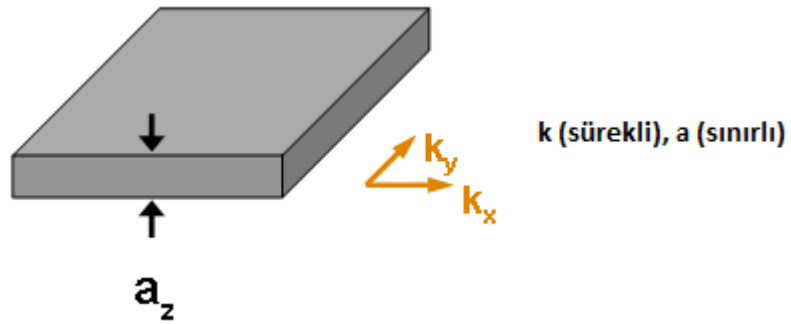




**Şekil 2.4.** Üç boyutlu sistemlerin hareket şeması (Schmid 2004)

#### 2.1.1.b. İki boyutlu sistemler

$dx$  ve  $dy$  boyutlarına sahip yapılarda ise  $dz$  boyutu sadece birkaç nanometre kadardır. Bu nedenle boş elektronlar sadece  $dx$  ve  $dy$  düzlemlerinde hareket edebilirler  $dz$  düzlemi sınırlandırılmıştır. Bu sınırlama nedeniyle sadece iki düzlemde hareket edilebildiğinden iki boyutlu sistem olarak adlandırılır (Schmid 2004).

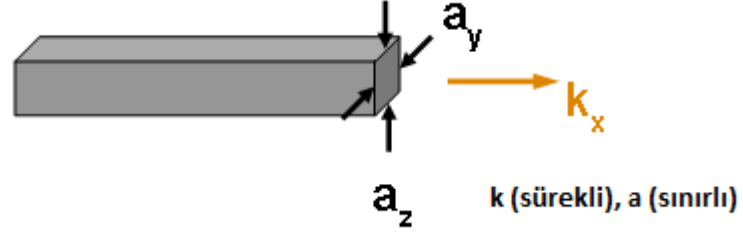


**Şekil 2.5.** İki boyutlu sistemlerin hareket şeması (Schmid 2004)

#### 2.1.1.c. Tek boyutlu sistemler

Sadece  $dx$  düzleminde hareket edebilen boş elektronlardan oluşan sistemlerdir. Bu sistemlerde  $dx$  ve  $dz$  düzlemleri kısıtlanmıştır. Bu nedenle elektronlar sadece  $dx$

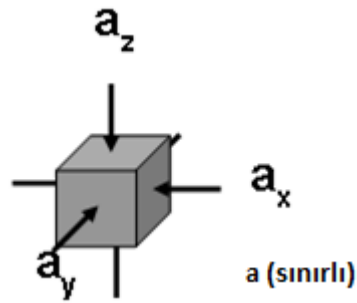
düzleminde hareket edebilmektedirler. Bu tip sistemler “kuantum tel” olarak adlandırılırlar (Schmid 2004).



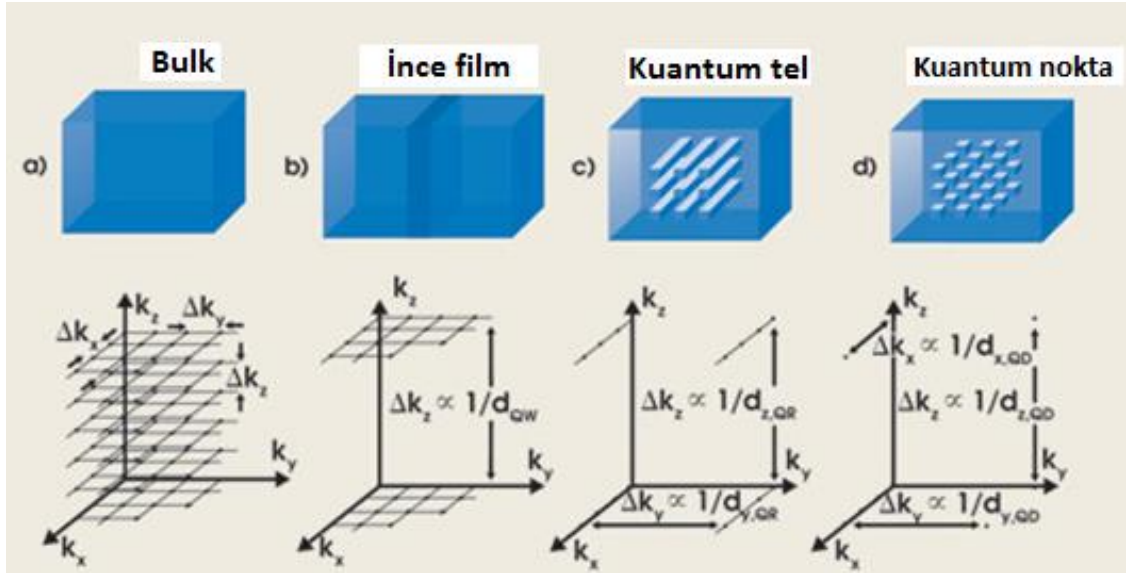
**Şekil 2.6.** Tek boyutlu sistemlerin hareket şeması (Schmid 2004)

#### 2.1.1.d. Boyutsuz sistemler

Bütün düzlemler yani  $dx$ ,  $dy$  ve  $dz$  düzlemlerinin tamamının kısıtlandığı durumlara boyutsuz sistemler denir. Bu sistemler “kuantum nokta” adıyla da bilinmektedir. De Broglie dalga boyundan küçük olduğundan dolayı elektronlar sınırlandırılmış alanda hareketlerine devam etmektedir. Bu kısıtlı bir harekettir (Schmid 2004).



**Şekil 2.7.** Sıfır boyutlu sistemlerin hareket şeması (Schmid 2004)



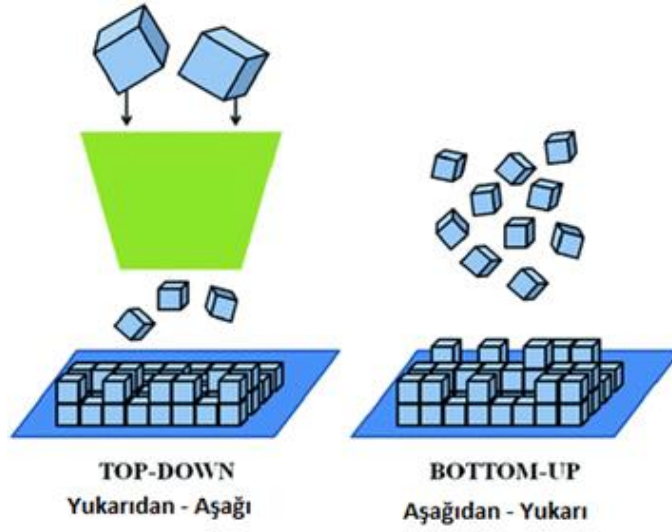
**Şekil 2.8.** 3D, 2D, 1D ve 0D boyuttan sınırlandırılmış yapılardır.

$d$ = Boyut(s),  $k$ = mo-mentum, QW= Kuantum kuyu (ince film), QR= Kuantum tel, QD= Kuantum nokta (Correa *et al.* 2014)

## 2.2. Nanofabrikasyon Teknikleri

**Büyükten küçüğe (yukarıdan-aşağı, top-down):** Büyük boyutlu materyalden başlayıp, değişik fiziksel metotlarla istenilen boyut ve şekle indirme sürecine denir. Ancak bu süreçte parçacık boyutları 50-100nm boyutlara indirilebilir ve parçacık dağılımı çok homojen değildir.

**Küçükten büyüğe (aşağıdan-yukarı, bottom-up):** Atom, iyon veya moleküllerden başlayarak değişik kimyasal metotlarla istenen boyut ve şekle getirme sürecine denir. Bu süreçte 1nm boyutuna kadar nanopartikül sentezi gerçekleştirilebilir. Sentezlenen nanopartiküllerin parçacık boyutu ve dağılımı kontrol edilerek homojen dağılımlı nanopartiküller elde edilebilir.



**Şekil 2.9.** Nanofabrikasyon teknikleri (Hansu *et al.* 2013)

#### **Top-down prosesi (yukarıdan-aşağı)**

- Yeni cihaz ve temiz oda gereksinimleri daha yeni teknolojilerin sayısının artması ile birlikte daha pahalı olmaktadır.
- Boyutlardaki fiziksel limit problem oluşturmaktadır.
- Geleneksel materyallerin daha küçük geometrilere ısı kaybı problem olmaktadır.

#### **Bottom-up prosesi (aşağıdan-yukarı)**

- Top-down prosesinin aksine, daha küçük boyutlarda yapılar oluşturulabilir (1nm'ye kadar).
- Karbon nanotüpler ve silisyum nanoteller gibi bazı yapılar sadece bottom up tekniği ile oluşturulabilir.
- Organik semikondüktörler bottom up teknoloji gerektirir.
- Nanofilmler ve nanodotlar çok daha kolaylıkla elde edilirler.
- Yüzey alanı geniş heterojen katalizörlerin eldesi içinde bottom-up proses kullanılır.
- Parçacık boyutu ve morfolojisi kontrollü yapılamaz.
- 50 nm'den küçük parçacık boyutuna inmek zordur.

### 2.3. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen

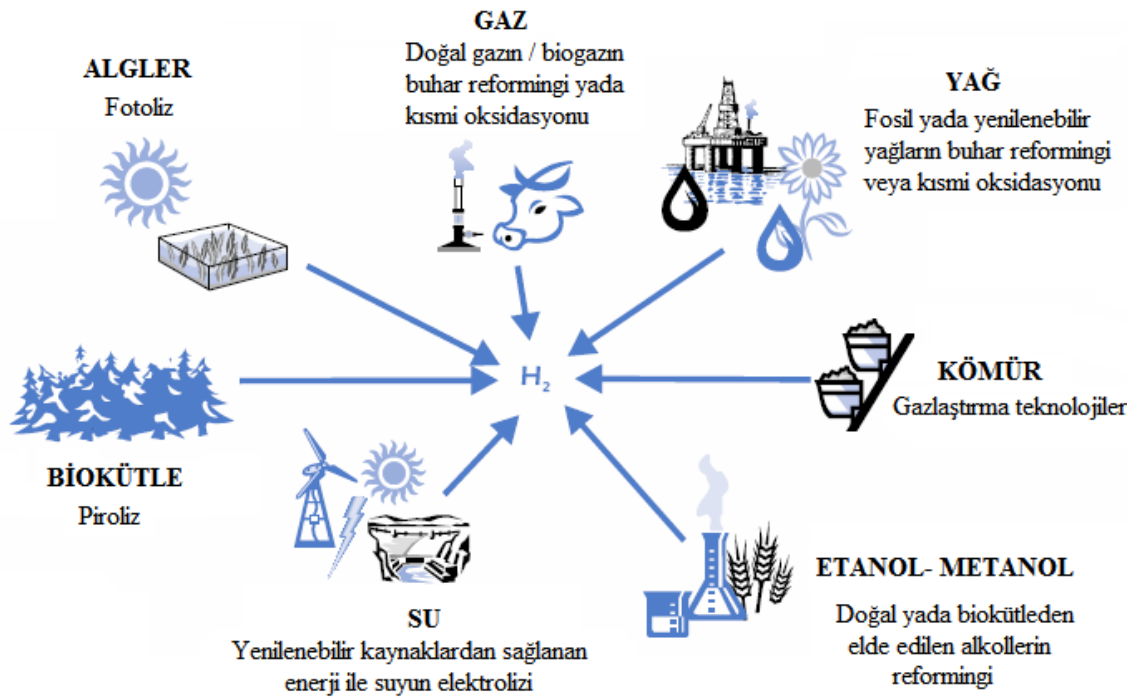
Doğada en çok bulunan element olan Hidrojen, periyodik cetvelin ilk elementi olup elektronik olarak birinci grup elementlerinin düzenine sahip olsada kimyasal ve fiziksel olarak birinci grup elementlerinden tamamen farklıdır. Bu nedenle hidrojeni periyodik tabloda herhangi bir gruba katmak doğru değildir. Hidrojenin önemli üç tane izotopu vardır; Hidrojen (Protonyum)  $^1\text{H}$ , Döteryum  $^2\text{D}$ , Tritiyum  $^3\text{T}$ 'dir. Renksiz, kokusuz ve zehirsiz gaz halinde bir elementtir. Erime sıcaklığı  $-259^\circ\text{C}$  ve kaynama sıcaklığı  $-252^\circ\text{C}$ 'dir. Elementlerin en hafifidir ( $M_{\text{H}}=1,008\text{g/mol}$ ). Doğada genellikle iki atomlu ( $\text{H}_2$ ) gaz halinde bulunmaktadır. Evrendeki atomların %90'ından fazlasını oluşturduğu halde doğada saf halde bulunmaz. Yaşam için su, su için hidrojen kesinlikle gereklidir ve tüm organik bileşiklerde bulunur. Hidrojen kullanımının birçok avantajlı yönü vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Hidrojen gazı çok aktiftir, pek çok element ve molekülle bileşik oluşturabilir.
2. Çevre dostudur, zararlı emisyon oluşturmaz.
3. Yanması ile çok yüksek verim elde edilir ve yanması sonucunda su buharı meydana gelir.
4. Enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahiptir.
5. Hidrojen iyi bir indirgendir.
6. Mevcut yakıtlar ile birlikte kullanılabilir.
7. Hidrojen suda çok az çözünür ve iyi bir iletkenidir.
8. Fosil yakıtlara karşı alternatiftir.
9. Yoğunluğu havadan 14 kat daha azdır. (NŞA'da  $0,08988\text{g/L}$ )
10.  $10,20,3\text{K}$  ve bir atmosfer basınç altında sıvı hale geçmektedir (Johnston *et al.* 2005).

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısı değeri  $140,9\text{MJ/kg}$ , alt ısı değeri  $120,7\text{MJ/kg}$ ). Hidrojen bir enerji kaynağı değil enerji taşıyıcısıdır.

## 2.4. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen biyogaz ve kömür gibi birinci enerji kaynağı değildir, birincil enerji kaynaklarından üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir (Şekil 2.10). Hidrojen aşağıda belirtilen yöntemlerle elde edilebilmektedir.

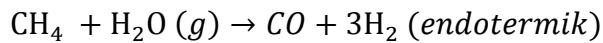


Şekil 2.10. Hidrojen elde etme yöntemleri

### 2.4.1. Endüstriyel hidrojen üretimi

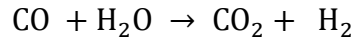
Doğalgazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi, verimliliği ve ekonomisi açısından yaygın bir yöntemdir. Üç farklı şekilde gerçekleştirilmektedir (Anonymous 2014).

#### 1-Buhar reformasyonu:

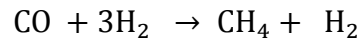


Metanın buharla reaksiyonundan CO ve H<sub>2</sub> üretilir. Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925°C arasında gerçekleşmektedir.

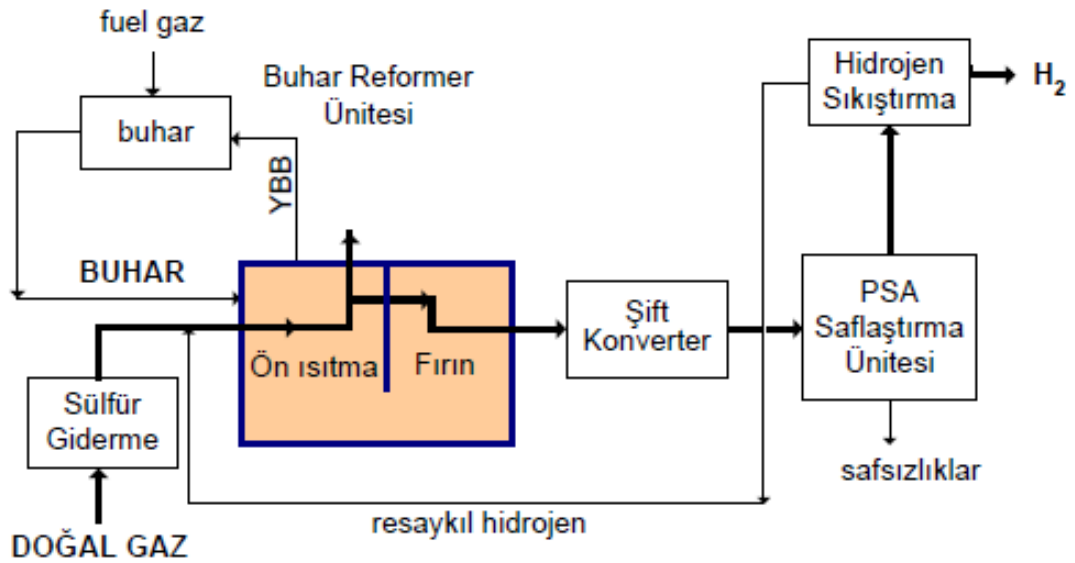
## 2-Su-gazı değiştirmesi



## 3-Su-gazı kaydırma



Hidrojen üretiminin yaklaşık %65-75'i bu yöntemle elde edilir.

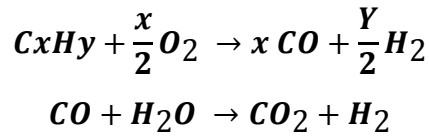


Şekil 2.11. Doğalgazın buhar reformasyon akış şeması (Anonymous 2014)

### 2.4.2. Biyokütleden hidrojen üretimi (piroliz)

Ağaç atıklarının ve katı atıkların termal olarak buharlaştırılmasıyla hidrojen eldesi gerçekleştirilebilir. Biyokütle ağırlığının %6'sı kadar hidrojeni bünyesinde barındırmaktadır. Fosil yakıtlardan hidrojen eldesine benzeyen bir prosese sahip olan bu

yöntemde, yüksek sıcaklık ve düşük basınçta buharlaştırılan karbonhidratlar, CO ve H<sub>2</sub> şeklinde parçalanmaya uğramaktadır. Oluşan CO su varlığında tekrar parçalanmaya uğrayarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşturur.



#### 2.4.3. Biyokimyasal yöntemle hidrojen eldesi

Doğada göllerin derin bölgelerinde yaşayan bazı bakteriler besin ihtiyaçlarını karşılamak için güneş ışığını kullanarak fotokimyasal reaksiyonlarla organik madde sentezi yaparlar. Bakteriler bu maddeleri kullanarak hidrojen gazı açığa çıkarırlar. Oluşan hidrojen gazı günlük kilogram başına 3m<sup>3</sup>'tür (Şahin 2006).

#### 2.4.4. Fotoliz

Fotonun enerjisini kullanarak suyun ayrıştırılması işlemidir. Mor ve ötesi ışınların enerjileri, suyun fotolizini gerçekleştirebilecek eşik enerjisine sahiptir. Fakat yeryüzüne güneşten gelen ışınlar atmosferde soğurulmasından sonra enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Dolayısıyla suyun ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahip değildirler. Işık ile suyun ayrıştırılabilmesi için reaksiyona katalizör ilavesinin yapılması gerekmektedir. Katalizör sayesinde ayrıştırılması sırasında eşik enerji seviyesi düşürülmüş olur ve ayrıştırılma süreci düşük enerjiye sahip fotonlar tarafından gerçekleştirebilir (Kons-tantopoulou *et al.* 2005).

#### 2.4.5. Doğalgazın termal olarak parçalanması

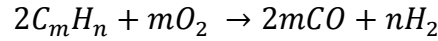
Hidrokarbon bileşikleri oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda (2000°C) ısıtılarak parçalanır. Yan ürün olarak siyah karbon üretebildiğinden dolayı bu yöntem



ekonomik olarak oldukça uygundur. Ayrıca hidrokarbonlardan hidrojen üretimi sırasında CO<sub>2</sub> emisyonu sağlamayan tek yöntem olması dikkat çekmektedir.

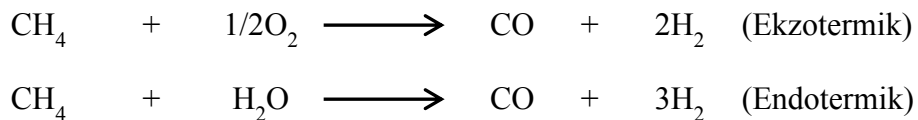
#### 2.4.6. Kısmi oksidasyon

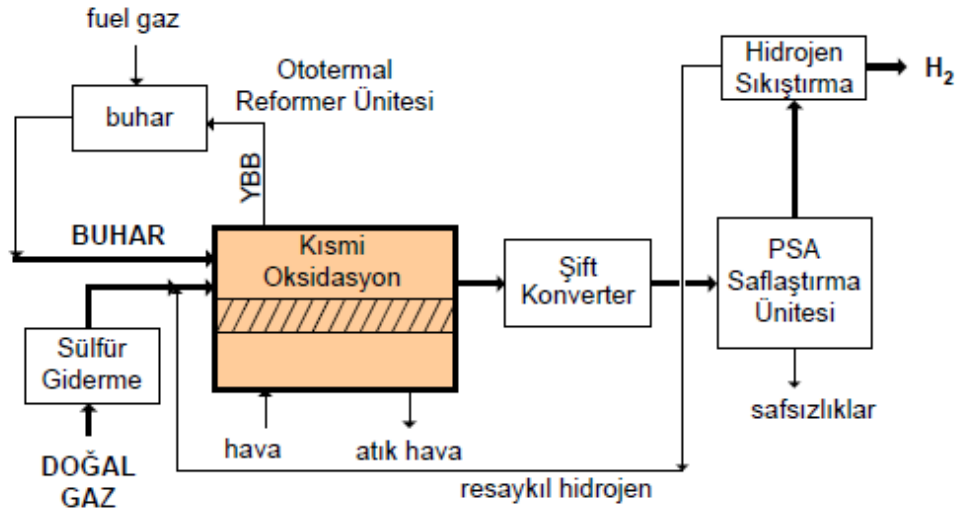
Kısmi oksidasyon hidrokarbonların gerekenden daha az oksijen ile ortamda yakılması işlemidir. Genel olarak kısmi oksidasyonun verimi buhar reformasyonundan düşük olup %50 civarındadır. Bu süreçte sıkıştırılabilen hidrokarbon kaynağı kullanılmaktadır (Şahin 2006).



#### 2.4.7. Ototermal reformasyon

Bu yöntem, kısmi oksitlenmeyle buhar reformasyonunun birlikte kullanılmasıyla oluşmuş bir yöntemdir. Ototermal terimi, endotermik buhar reformasyonu ile ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonları arasındaki ısı alış verişini ile tanımlamaktadır. Termo reaktör içerisinde nikel içeren katalizör varlığında hidrokarbonlar, oksijen ve buharla reaksiyona sokulur. Çalışma sıcaklığı 850°C'nin üzerinde olduğu için havadaki N<sub>2</sub> doğrudan NO ve NO<sub>2</sub>'ye dönüşür. Ototermal reformasyonun, kısmi oksitlenme ve buhar reformasyona göre avantajı daha hızlı reaksiyona girmesi ve iyi bir dinamiğinin olmasıdır. Ancak uygulaması için büyük hacimli teknolojilere ihtiyaç duyulduğundan fazla gelişmemiştir. Yanma ve reformasyon tepkimeleri:

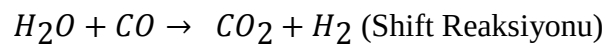
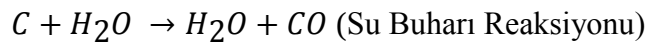
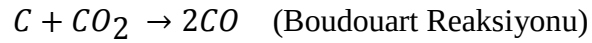




Şekil 2.12. Ototermal reformasyon akış şeması

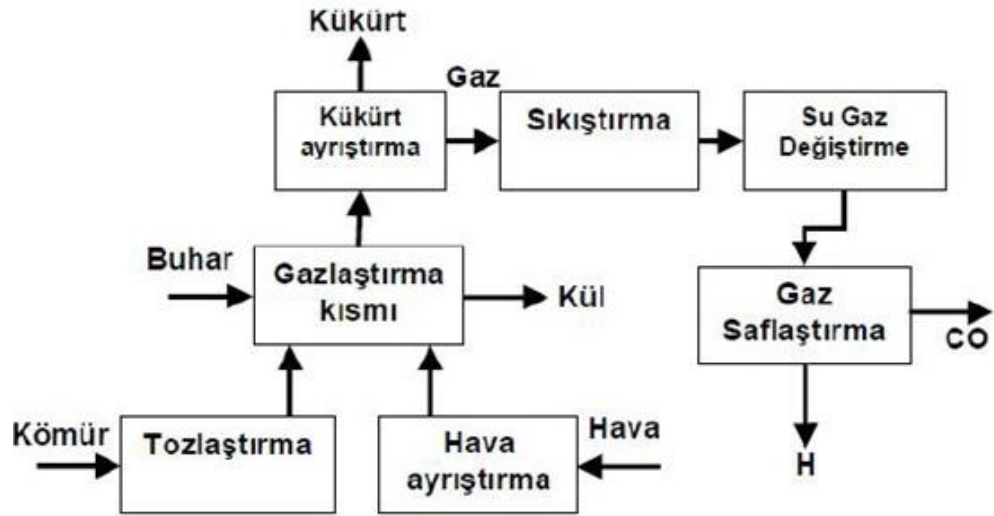
#### 2.4.8. Gazlaştırma yöntemi

1073K ve 2273K sıcaklığı arasında ve 40 bar basınçta katı enerji kaynaklarının termal buharlaştırılması ile hidrojen gazı ve karbonmonoksit açığa çıkmaktadır.



#### 2.4.9. Kömür gazlaştırılması

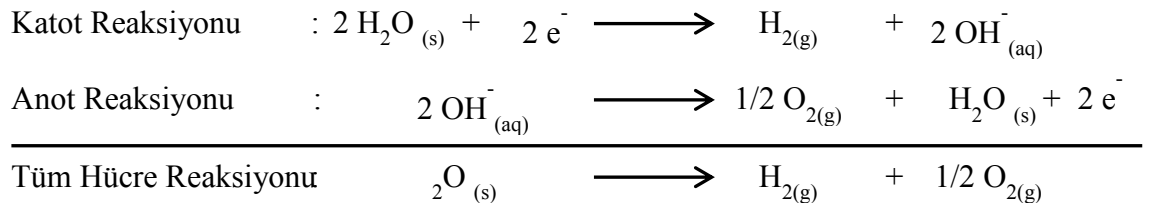
Yüksek basınç altındaki oksijenin, bir katalizör yardımıyla toz haline getirilmiş kömürün buhar ile tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirilen bir prosestir. Hidrojen üretiminin %18'i bu yöntemle elde edilir. Kömürün ucuz bir materyal olmasına karşı kömürün gazlaştırılması pahalı bir yöntemdir.



Şekil 2.13. Kömürün gazlaştırılması prosesi

#### 2.4.10. Suyun elektroliziyle hidrojen eldesi

Elektroliz, suyun elektrik akımı vasıtasıyla hidrojen ve oksijenin ayrıştırılması işlemidir. Hidrojenin %4'ü bu yöntemle sağlanmaktadır.

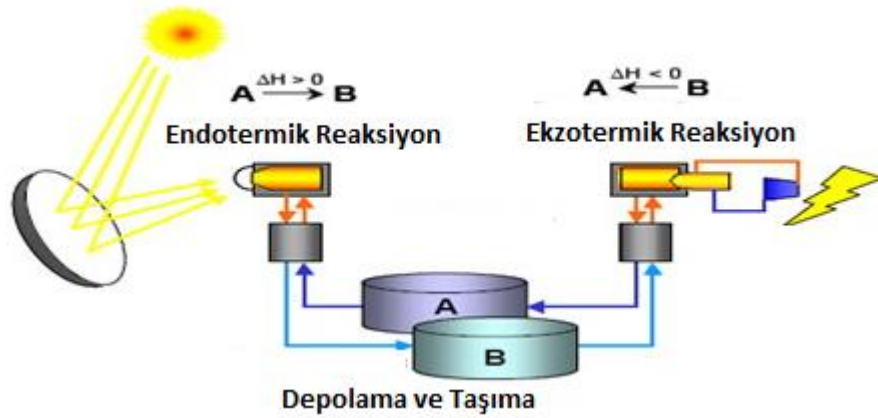


#### 2.4.11. Suyun doğrudan termal bozunması



Su molekülünün ısı etkisiyle (1700°C) atomlara parçalanmasıdır. Sistem yüksek sıcaklıklara ulaşmak için ayna düzeneği kurulmuştur. Güneşten gelen ışınlar aynadan yansıtılarak seramik membran (Hidrojen geçirmeli oksijen bir sisteme sahiptir) sistemine etki eder ve suyun ayrışmasını sağlar. Oluşan gazlar membran yüzeyinde

ayrılır yada membran tarafından tutulur. Bu sistemin dezavantajı yüksek sıcaklıklara dayanabilen seramik membran yapısının bulunmamasıdır (Steinfeld and Palumbo 2001).



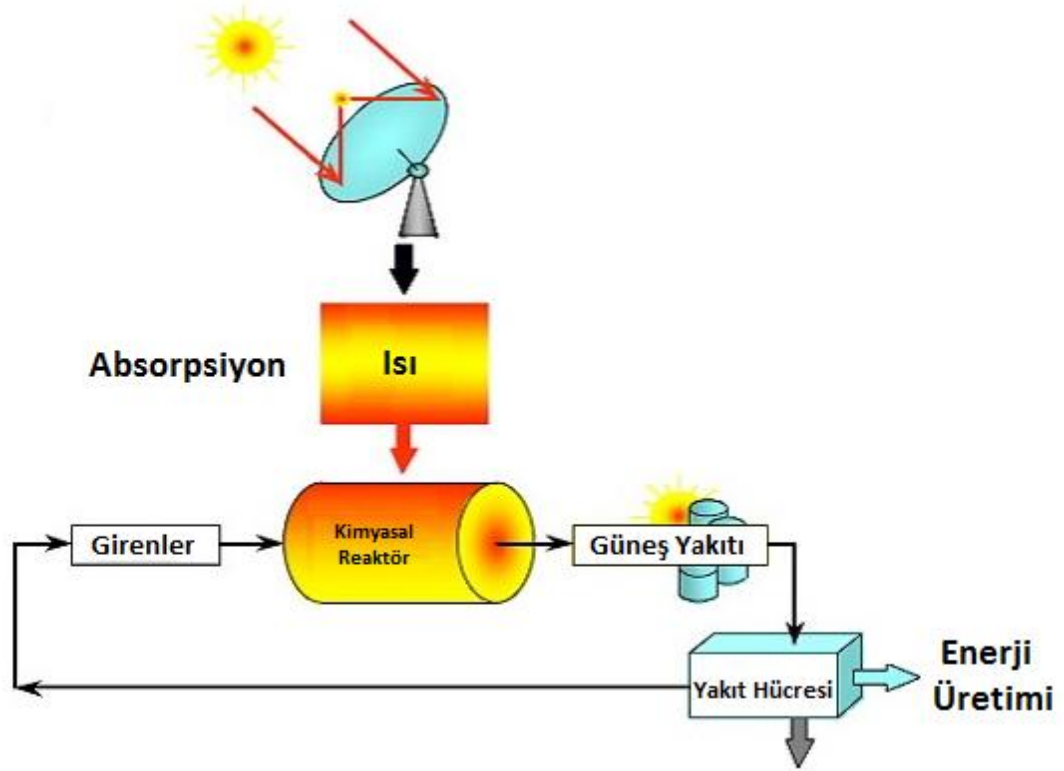
**Şekil 2.14.** Termoliz işlemi (Steinfeld and Palumbo 2001)

#### 2.4.12. Kvaerner yöntemi

Petrol veya doğalgazdan elektrik akımı kullanılarak karbondoksit oluşmadan aktif karbon ve hidrojen elde edilir. Bu yöntemle hidrokarbonlar saf karbon ve hidrojene 1600°C ayrışabilir. Yöntemde oksijen gerekmediğinden kirletici gaz emisyonunda oluşmaz çıkan ürünün %48'i hidrojendir.

#### 2.4.13. Termokimyasal döngü

Termoliz için gerekli olan sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda hidrojen üretimi sağlayan sistemlerdir.



**Şekil 2.15.** Termokimyasal çevirim akış şeması (Steinfeld and Palumbo 2001)

Bu yöntemle %40-50 verim elde etmek mümkündür. Ancak kimyasalların saldıdığı toksit atıklar ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşan korozyon problemi bu yöntemin dezavantajıdır (Steinfeld and Palumbo 2001).

## 2.5. Hidrojen Ekonomisi

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı ilk defa 1900 yılların ortalarında büyük ölçekli nükleer elektrik üretme kapasitesinin kabul edilmesinde tamamlayıcı olarak keşfedilmiştir. Fosil yakıtlarının kullanılmasıyla açığa çıkan CO<sub>2</sub> gazının hem küresel ısınma hemde çevre kirliliğine neden olduğundan dolayı hidrojen enerjisinin yakıt olarak kullanılmasına olan ilgi artırmıştır (Fanchi 2005). Yenilenebilir enerji kaynaklarını düşündüğümüzde fosil yakıtlara göre alternatiftir. Sebebi fosil yakıtlar kadar enerji potansiyeline sahip olabilmesi hemde fosil yakıtların çevre kirliliğine neden olan zehirli gazların bu sistemlerde olmamasındandır. Fakat yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir değildir. Örneğin rüzgar ve güneşten elde edilen hidrojen

üretimini düşündüğümüzde bölgesel olarak rüzgar ve güneş oranlarının kapasitelerinde değişiklikler olduğundan her bölgede aynı verim elde edilememektedir. Daha da önemlisi bu kaynaklar her zaman yoktur.

Hidrojenin verimliliğinin diğer yakıtlara göre etkinliği sağlayacak nokta hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olmasıdır. Şu anda yapılan olan çalışmalar hidrojenin çeşitli yöntemlerle depolanması sağlanarak enerji ihtiyaçlarının karşılanması yönündedir. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar doğrultusunda elektrik, ulaştırma, endüstride sektörlerinde hizmete sunulabilir (Clark and Rifkin 2006). Hidrojen elde edilmesi ve depolanması enerji ihtiyacının hidrojenden karşılayan sistemlere adapte edilmesinde araştırmaları günden güne artmaktadır. Şu an Toyota 2015 yılında hidrojen ile çalışan arabalarını piyasaya süreceğini ilan etmiştir. Buda hidrojen ekonomisinin on yıl içerisindeki gelişiminin bir işaretidir. Ancak hidrojen ekonomisinde süregelen sorun hidrojen depolanmasıdır.

Hidrojen ekonomisi getirileri düşünüldüğünde ülkeler arasında gelişimine yön verilen çalışma alanıdır. Evrensel bir konu olan hidrojen enerjisinin hedefi enerji ihtiyacının küçük hacimlerde ve yüksek verimde elde edilmesidir (Milciuviene *et al.* 2006).

## 2.6. Hidrojen Depolanması

Hidrojenin ekonomisi giderek gelişmektedir. Fakat süregelen en büyük problemi depolamadır. Aşağıdaki yöntemler hidrojen depolama yöntemleridir.

- Yüksek basınçlı gaz halde
- Sıvı halde
- Metal hidrürleri şeklinde
- Kimyasal hidrürleri yöntemleriyle, dört şekilde yapılmaktadır.

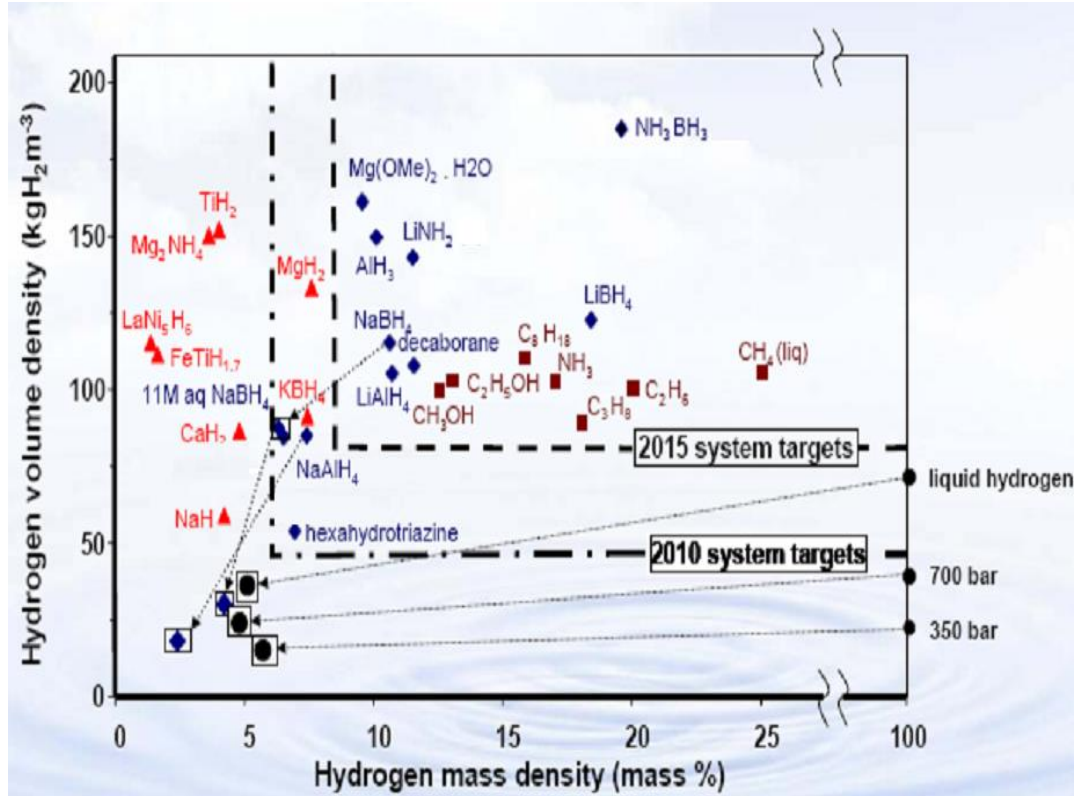
Hidrojenin gaz formunda depolanması ve yüksek basınç altında depolanması hacimsel olarak büyük alan kapladığı için taşınabilir sistemlerde kullanılması uygun değildir

(Schlapbach and Züttel 2001; Orimo *et al.* 2007). Hidrojeni sıvılaştırmak, depolamayla ilgili olarak sorunları çözülmesi olarak sağlamaktadır. Sıvılaştırma ile ilgili problemler de yeteri düzeyde depolama yapılmasını engellemektedir. Gözenekli materyaller karbon nano tüpler, nano malzemeler, organik malzemeler sayesinde hidrojenin depolanması için çalışmalar yapılmaktadır. Fakat yeterli düzeyde depolama gerçekleştirilememesine rağmen bilimsel çalışmalar halen devam etmektedir (Dixon 2007). Bu kullanılan depolama malzemelerin yanında ümit vaat eden depolama şekli kimyasal hidrojen depolamadır.

## 2.7. Kimyasal Hidrojen Depolama

Kimyasal hidrojen depolama kavramı hidrojenin kimyasal bileşiklerde depo edilmesidir. Kimyasal bileşiklerde depo edebilmek için kimyasalların geri salınım kinetiklerinin yeterli bir düzeyde olması gerekmektedir. Amerikan Enerji Bakanlığı tarafından kimyasal hidrojen depolanacak malzemelerde belirlenmiş olan özellikler;

- ✓ Kütlece ve hacimce yüksek hidrojen içermelidir (%10'dan fazla olmalıdır).
- ✓ Kinetik açıdan hızlı olmalıdır.
- ✓ Termodinamik olarak uygun olmalıdır.
- ✓ Geri dönüşümlü olmalıdır.
- ✓ Güvenilir ve düşük maliyetli olmalıdır (Anonymous 2009).

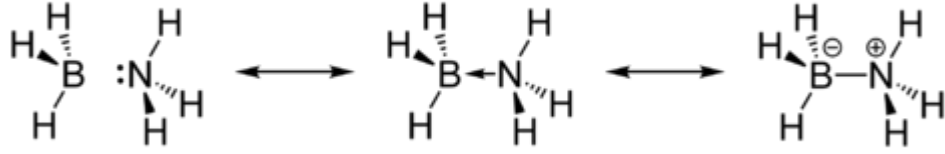


**Şekil 2.16.** Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin hacimce hidrojen yoğunluğuna karşı kütlece hidrojen içeriği grafiğinde gösterimi (Amendola *et al.* 2000)

Kimyasal bileşiklerde hidrojen depolamada Şekil 2.16 incelendiğinde yüksek dereceden hidrojen içeriği ve geri salınım kinetiğinin yüksek olan bileşik amonyak boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) olduğu belirtilmiştir. Ayrıca amonyak boran Amerikan Enerji Bakanlığının ideal hidrojen depolama malzemeleri için belirlediği birçok şartı sağlamaktadır. Son zamanlarda amonyak boran kompleksinin kütlece yüksek hidrojen içeriği (%19,7), düşük molekül ağırlığı ( $30,9\text{gmol}^{-1}$ ), zehirsiz, kararlı ve suda kolayca çözünbildiğinden kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında en çok tercih edilenidir (Marder 2007; Stephens *et al.* 2007).



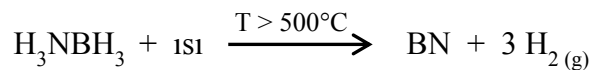
## 2.8. Amonyak Boranın Özellikleri



Amonyak boran, şekilde görüldüğü gibi B-N, B-H ve N-H bağları içeren bir bileşiktir. Amonyak boran aynı zamanda zehirsiz ve çevre dostudur. Amonyak boran kolayca kullanılabilir ve çözelti içerisinde kararlıdır. Oda sıcaklığında uygun katalizörlerle tüm hidrojenini açığa çıkarabilir. Yapısındaki hidrojeni farklı yollarla salıverebilir. Amonyak borandan hidrojen salıverilmesi üç farklı yolla gerçekleşebilir.

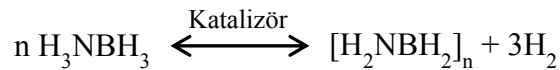
### 2.8.1. Termoliz

Amonyak boranın 500°C'de ısı ile parçalanarak 3mol hidrojen oluşumu ile sonuçlanan bir termoliz prosesidir (Smythe and Gordon 2010). 3mol hidrojen salınımının çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi termoliz sisteminin en önemli dezavantajıdır.



### 2.8.2. Dehidrojenlenme

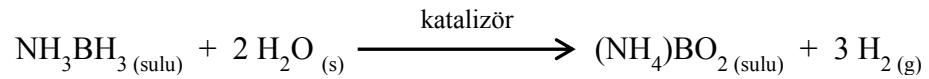
Hidrojen içeren bileşiklerden susuz organik çözücü içerisinde ve uygun katalizör yardımıyla hidrojen koparılmasına dehidrojenlenme denir (Stephens *et al.* 2007). Amonyak boranın yapısındaki hidrojenini salıverilmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşir.



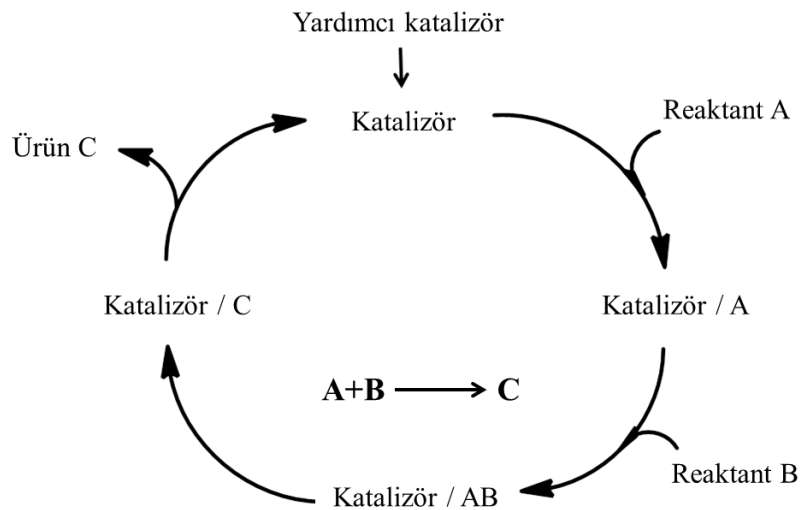
Yalnız soy metal katalizörleri varlığında bile, amonyak borandan hidrojen salınımı çok yavaş gerçekleşmektedir. Bu nedenle taşınabilir sistemler düşünüldüğünde dezavantajlıdır.

### 2.8.3. Hidroliz

Bir bileşiğin su içerisinde çözünerek hidrojenini vermesi olayına hidroliz denir. Amonyak boranda sulu çözeltide yapısında bulunan 3mol hidrojeni oda sıcaklığında hidrolizi aşağıdaki gibidir (Xu and Chandra 2007; Metin *et al.* 2010a).



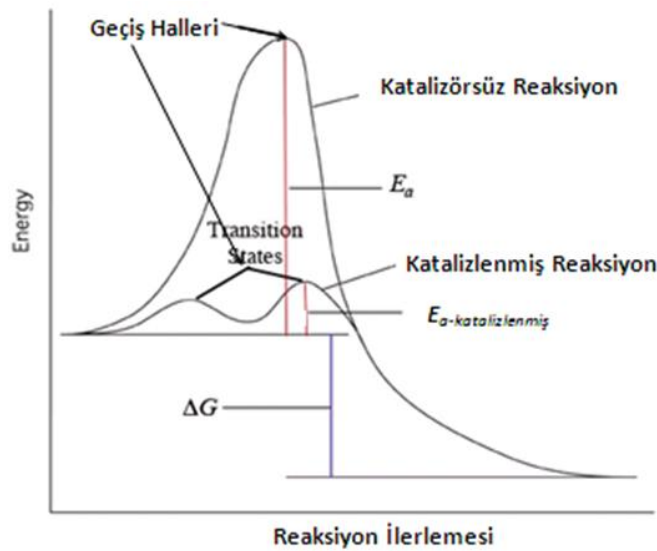
Bu yöntem taşınabilir sistemler düşünüldüğünde kolayca uygulanabilir en avantajlı yöntem olduğu görülmektedir. Ancak AB'nin hidrolizinden hidrojen salıverilmesi için uygun bir katalizöre gereksinim vardır. Katalitik çevrimin gösterildiği grafiği Şekil 2.17'de ki gibidir.



Şekil 2.17. Katalizör mekanizması

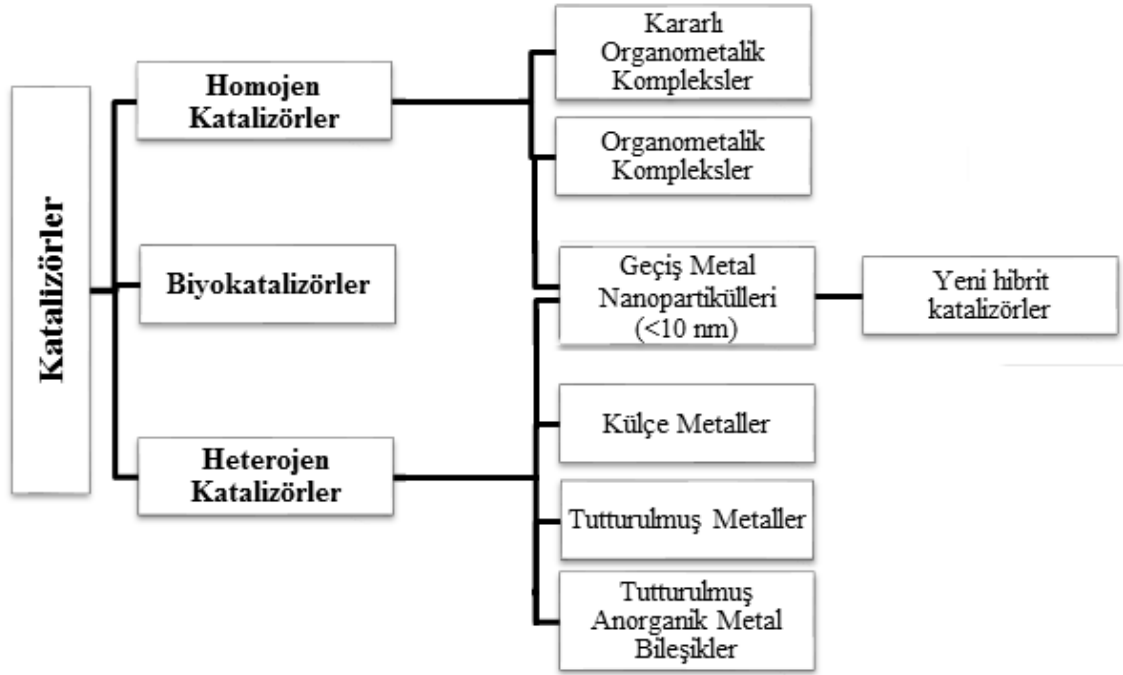
## 2.9. Genel Katalizör Kavramları

Bir reaksiyon da stokiyometrik denklemde olmayan ancak reaksiyon ortamına ilave edildiğinde reaksiyon hızını artıran maddelere **katalizör** denir. Katalizörler reaksiyon hızı bittikten sonra ortamdaki bir değişime uğramadan ayrılırlar. Bir katalizör herhangi bir reaksiyonun hızını; tepkimeyi daha düşük aktivasyon enerjisine ( $E_a$ ) sahip bir yoldan ilerlemesini sağlayarak hızlandıran maddelerdir. Şekil 2.18’de görüldüğü gibi katalizörsüz gerçekleşen bir reaksiyonun ihtiyacı olan  $E_a$  katalizörle gerçekleşen reaksiyonun ihtiyacı olan  $E_a$ ’dan daha fazladır. Ayrıca tepkime görüldüğü gibi daha farklı yoldan ilerlemektedir.



**Şekil 2.18.** Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması (Paselk 2008)

Katalizörler, birçok endüstri için önemlidir. Çünkü katalizörler; üretimde verimliliği artırır, zamandan tasarrufu sağlar ve yüksek seçicilik gösterir. Katalizörler üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir.



**Şekil 2.19.** Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Hagen 1999)

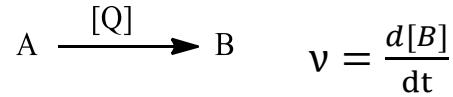
Biyokatalizörler olan enzimlerin çoğu protein içeren organik moleküllerden oluşmaktadır. Hayatımızı sürdürebilmemiz ve tüm biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için enzimler gerekmektedir. Çünkü canlılarda enzimler reaksiyonun hızını  $10^8$  kat artırmaktadır. Reaksiyonların yüksek seviyedeki hızlarda gerçekleşmesine olanak sağlayan bu maddeler yüksek seçicilik göstermektedirler (Ebbing and Gammon 1999). Homojen katalizörler tepkime sırasında substrat ve katalizör aynı fazda bulunan katalizörler olarak tanımlanmaktadır. Homojen katalizörlerin seçiciliği yüksektir. Bu sebeple homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre çalışması ve kullanması daha kolaydır (Miessler and Tarr 1999). Homojen katalizörlerin çözücü sınırlanması olduğundan hazırlanması ve çözeltiden ayrılması zordur (Crabtree 1990). Heterojen katalizörler tepkime sırasında substratı ve katalizörü farklı fazda bulunan katalizörler olarak tanımlanmaktadır ve genellikle katıdır veya katı desteğe tutturulmuş anorganik bileşiklerdir. Bu sebeple tepkime yüzeyde gerçekleşir ve tepkime sonrası katalizörün ayrılması kolay olur. Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre çözücü sınırlanması olmadığından hazırlanması kolaydır ve daha ucuzdurlar. Heterojen katalizörler endüstriyel uygulamalar için daha çok tercih edilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri

| <b>Etkinlik</b>          | <b>Homojen</b>     | <b>Heterojen</b>                                 |
|--------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| Aktivite                 | Yüksek             | Değişken                                         |
| Katalizör ömrü           | Değişken           | Uzun                                             |
| Reaksiyon koşulları      | Yumuşak (50-200°C) | Sert (genellikle >250°C)                         |
| Kullanılabilirlik        | Sınırlı            | Geniş                                            |
| Isıl kararlılık          | Düşük              | Yüksek                                           |
| Seçicilik                | Yüksek             | Daha düşük                                       |
| Modifikasyon olanakları  | Yüksek             | Moderate                                         |
| Diffüzyon sorunları      | Pratik olarak yok  | Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)      |
| Kullanılan atomlar       | Bütün atomlar      | Yüzey atomları                                   |
| Katalizör kayıp maliyeti | Yüksek             | Düşük                                            |
| Katalizör geri döngüsü   | Mümkün             | Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon) |
| Değişim                  | Düşük              | Yüksek                                           |

### 2.9.1. Katalizörlerin katalitik etkinlikleri

Bir katalizörün katalitik etkinliğini belirlemek için genellikle toplam çevirim sayısı (TON) ve çevirim frekansına (TOF) başvurulur. TON bir mol katalizör başına düşen ürün miktarını vermektedir. TOF ise birim zamandaki katalitik çevrimi ifade eder (Van 2004). TOF (turnover frequency) değeri aşağıda verilen eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır. Burada  $[Q]$  katalizörün mol sayısını,  $v$ 'de tepkimenin hızını ifade etmektedir. Katalitik etkinliğin derecesini TOF ile ölçeriz.



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

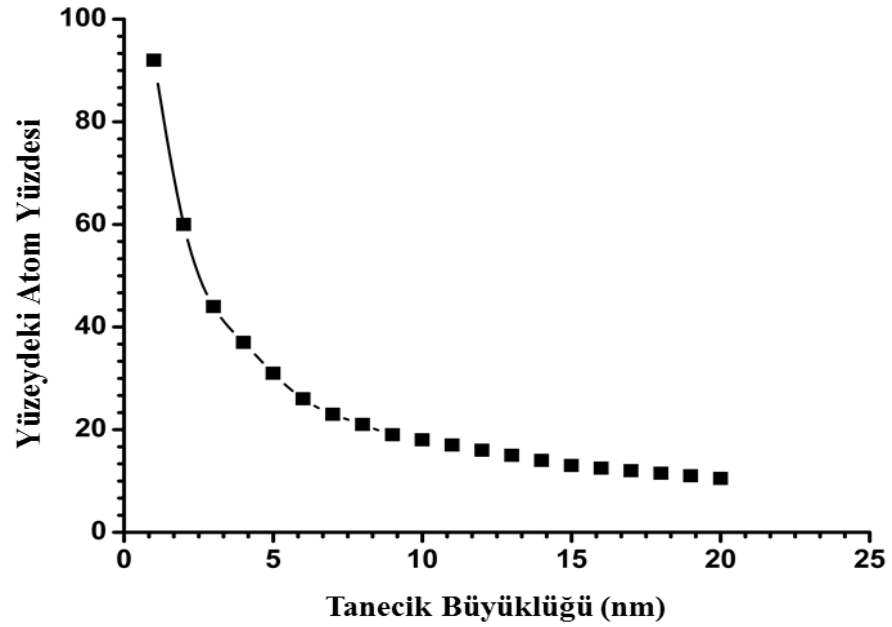
TON (turnover number) değeri bize katalizörün katalitik ömrünü açıklayan bir ifadedir. Bir mol katalizörün deaktif oluncaya kadar dönüştürdüğü ürünün mol sayısı olarak da tanımlanabilir. TON değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır:

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

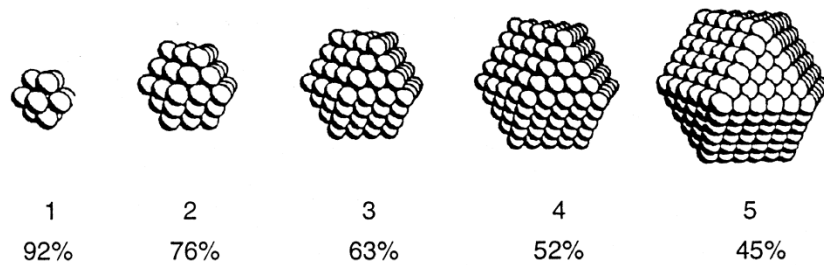
### 2.9.2. Katalizör olarak geçiş metal nanopartikülleri

Parçacık boyutu 1-10nm arasında olan kolloidal halde bulunan taneciklere geçiş metal nanopartikülü denir. Geçiş metal nanopartikülleri külçe metallere kıyasla; yüzey alanında, mekanik ve optiksel özelliklerinde, kristal yapılarında ve etki eden kuvvetlerinde farklılık gösterir. Örneğin külçe altın sarı renkte ve yüzey merkezli kübik yapıdayken, nano altın kırmızı renkte ve izohedral yapıdadır. Nano boyuta inildikçe aynı maddelerin farklı özellikleri ortaya çıkmıştır. Geçiş metal nanopartikülleri külçe

metal oluşumuna karşı kararlaştırıldıkları için çözeltide asılı halde kalabilirler. Oldukça yüksek yüzey enerjileri nedeniyle katalitik olarak etkin yüzey atomlarına sahiptirler. Geçiş metal nanopartikülleri, külçe metallere göre oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler. Nano boyuta inildikçe parçacık boyutu küçülür ve aktif yüzey alanı artar. Şekil 2.20’de bu gösterilmiştir. Parçacık boyutları nedeniyle geçiş metal nanopartikülleri, katalitik aktiviteleri ve katalitik ömürleri arttığı için daha çok tercih edilmektedir.



**Şekil 2.20.** Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik (Klabunde *et al.* 1996)



**Şekil 2.21.** Geçiş metal nanopartiküllerinin toplam atom sayısı ile yüzeylerindeki atom yüzdeleri arasındaki ilişkisi ait gösterim (Aiken *et al.* 1996)

Şekil 2.21’de geçiş metal nanopartiküllerinin toplam atom sayısı ile yüzeylerdeki atom yüzdeleri arasındaki ilişki verilmiştir. Atom küçüldükçe hacim başına düşen yüzey alanı artmıştır. Yüzey alanıyla ilgili olarak parçacık boyutu küçüldükçe heterojen katalizör aktivitesi artmaktadır (Özkar 2009). Geçiş metal nanopartiküllerinin yüzey alanın genişliğinden, aktif ve kararlı olmalarından ötürü katalizör olarak kullanımı mümkündür. Fakat katalizör olarak kullanımında nanopartiküllerin termodinamik olarak kararlı olmamasından ötürü bir kararlaştırıcıya ihtiyaç duyar. Örneğin, hidrojen fosfat ile kararlılaştırılmış Ni(0) nanopartikülleri, polimer ile kararlılaştırılmış Ni(0), Co(0), Pd(0) Ru(0) ve Pd(0) nanopartikülleri ve uzun zincirli organik sürfaktantlarla kararlılaştırılmış Ni(0) nanopartiküllerini farklı reaksiyonlarda etkin katalizörler oldukları gösterilmiştir (Metin 2007, 2008, 2009a, 2009b, 2009c, 2010b). Geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi için geliştirilen birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerin detayları aşağıda sunulmaktadır.

## **2.10. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Sentezi**

### **2.10.1. Termoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi**

Yüksek seyreltilmiş ve ekzotermik şartlarından dolayı bu yöntemi büyük ölçeklerde uygulamak zordur. Ancak metal nanopartiküllerin sentezi için basit bir yöntemdir. Kontrollü termoliz yöntemi çok düşük maliyetli olduğu için endüstriyel alanda büyük avantaj sağlar. Örneğin gümüş nanopartikülünün sentezlenmesi için kontrollü termoliz yöntemi kullanılmıştır. Gümüş nanopartikülünün sentezlenmesinde, çeşitli organik kararlaştırıcılar bunlar: alkil karboksilat ve alkil amin ile farklı uzunluktaki alkil zincirleri kullanılır. Boyut düzeni gümüş karboksilatların kontrollü termolizi ile çeşitli alkil zincir grublarıyla ve birincil alkil amin ile de gümüş nanopartikülleri sentezlenir (Nakamoto *et al.* 2006).



### 2.10.2. Radyoliz ve fotoliz ile geçiş metal nanopartikül sentezi

Fotokimyasal metotlardan radyoliz, koloidal metal sentezinde biraz egzotermik yöntem olsada avantajları vardır bunlar;

- Metal iyonlarının kontrollü indirgenmesinde indirgeyici maddeler aşırı derecede kullanılması veya indirgeyicinin istenmeyen oksidasyon ürünlerinin oluşmasıyla gerçekleşir
- Radyoliz, indirgiyecilerin eş değeri sayıları ile oluşturulduğundan dolayı reaksiyon hızını biliriz
- Radyoliz mevcut ışık absorpsiyonuyla çözünen maddeler ve ürünler bağımsız olarak emilir.
- Radyolizde indirgeyici madde solusyonla oluşturulur (Henglein 1993a, 1993b, 1995, 1997).

Fotokimyasal koloid sentezinin bir dalı olan fotolizde metal nanopartiküllerin ışık ile indirgenmeleri sonucunda gerçekleştirilen fotoelektronik uygulamalardır.

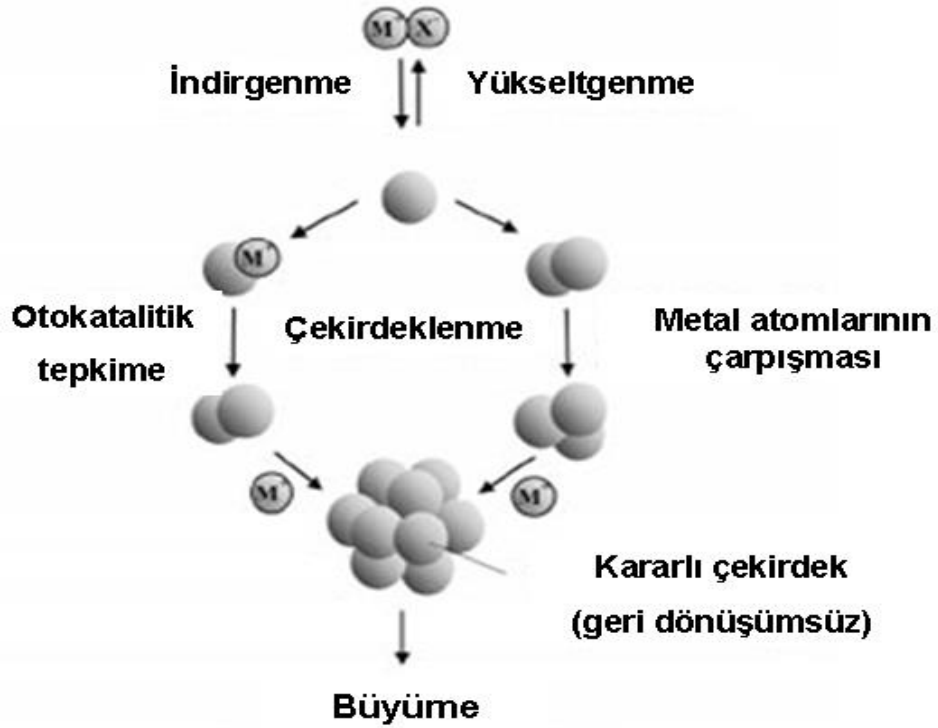
### 2.10.3. Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal nanopartiküllerinin sentezi

Elektro kimyasal çözelti içerisinde bulunan inorganik metaller katotda bulunan katı yüzey üzerine biriktirilme yapılarak metal nanopartiküller sentzlenir. Metal nanopartiküllerin sentezinde, elektrokimyasal yöntemin avantajları; yüksek saflıkta olması ve elde edilen nanopartikülün istenilen boyutta olmasıdır (Rodrigues and Blanco 2000).

### 2.10.4. Metal tuzlarının kimyasal indirgemesiyle metal nanopartikül sentezi

Bu yöntem metal nanopartiküllerin büyütülmesinde ve çekirdeklerin kontrollü bir şekilde uzamasında kullanılır. Bu kolloidal yöntemde metal tuzları kimyasal indirgeyici

(borhidrat, sitrat, hidrazin) tarafından indirgenir. Bu kimyasal indirgeyicilerinin çeşitli derişimlerinde boyut, şekil ve üretilen nanokristallerin dağılımlarını etkiler. Metalik tuzların derişimleri oluşmuş nanopartiküllerin dağılımı ve boyutuyla da ayrıca etkilidir (Maase 1999).



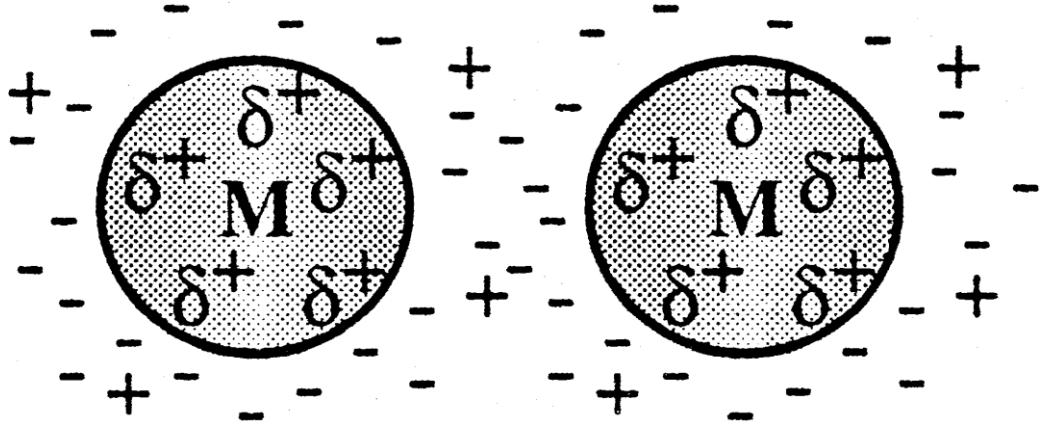
**Şekil 2.22.** Nanopartiküllerin metal tuzundan başlanarak kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezinin şematik gösterimi (Maase 1999)

Şekil 2.22'yi incelediğimizde; bir metal tuzu uygun çözücünde çözünür, uygun indirgeyici eklenir. Sıfır değerlikli metal atomları oluşur ki bunlar termodinamik olarak kararsız bir yapıya sahiptirler ve bir araya gelme eğilimindedirler. Kararlaştırıcı ilavesiyle atomların bir araya gelmesini engelliyoruz. Kararlaştırma, elektrostatik ve sterik olarak iki şekilde gerçekleşir.

## 2.11. Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması

### 2.11.1. Elektrostatik kararlılaştırma

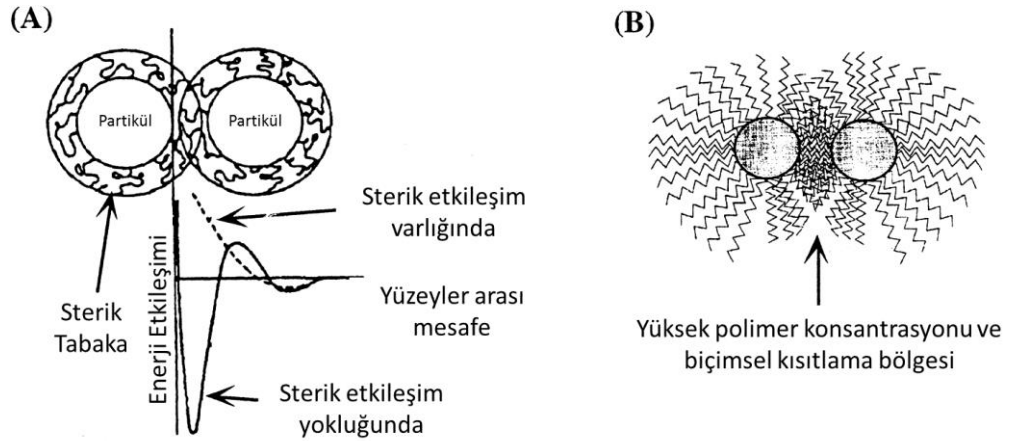
Elektrostatik kararlılaştırmada metalik partikülün yüzeyinde anyon ve kation etkinleşerek elektrikselsel çift tabakalı yapı oluşturur. Oluşan bu tabaka partiküller arasında Coulomb itme ve çekme kuvvetini meydana getirir. Bu elektrikselsel etkileşim çift tabakalı yapıda yeterli düzeydeyse elektrostatik itme ve çekmeler partiküllerin birbirlerine bağlanmasını engelleyecektir. Bu dağılmış metal kümeleri yani elektrostatik olarak kararlı olanlar parçacıkların kümleşmelerini engellemektedir.



**Şekil 2.23.** Metal Nanopartiküllerinin elektrostatik kararlılaştırmasının şematik gösterimi (ligantlar; sitrat ve asetat) (Aiken *et al.*1996)

### 2.11.2. Sterik kararlılaştırma

Polimerik stabilizatör nanopartikülün sipesifik bölgelerinde daha az sayıda güçlü bağlanmalardan ziyade nanopartiküllerin yüzeylerinde çok sayıda zayıf bağlanmaları oluşturur. Böylece parçacığın etrafını saran polimer parçacıkların bir araya gelmesini sterik etkiden dolayı engellemektedirler (Schmid 2004). Polimer parçacıkların yanı sıra uzun zincirli organik ligantlarda (Oleylamin) sterik kararlılaştırmada kullanılır.

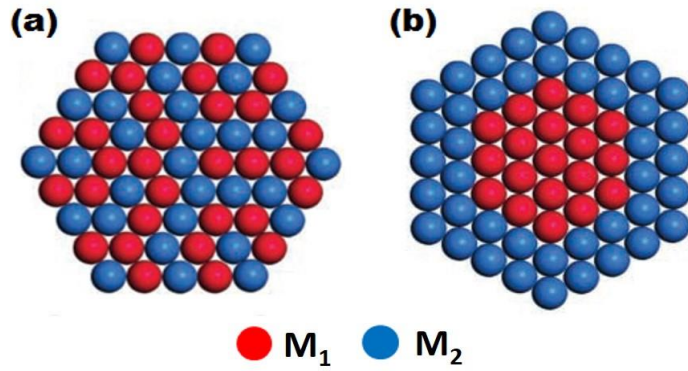


**Şekil 2.24.** a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi (Aiken and Finke 1999)

## 2.12. Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri

Farklı iki veya daha fazla metalin homojen ya da heterojen olarak birleşmesiyle bimetalik nanaopartiküllerin sentezi gerçekleştirilebilir. Bimetalik nanopartikülleri farklı iki metal arasında oluşan “Sinerjistik” etkilerden dolayı monometalik eş-değerlerine göre daha yüksek katalitik etkinlik ve seçicilik sağlayabilmesinden dolayı gün geçtikçe katalizör alanında kullanımları yaygınlaşmaktadır. Çünkü sinerjik etkilerden dolayı bimetalik nanopartiküllerin katalizör davranışları alışılmışın dışında boyuta bağlı olarak elektriksel, kimyasal ve optiksel özellikler sergilediğinden geniş bir ilgi oluşmuştur (Thulasirammaraju *et al.* 2012). Bimetalik nanopartiküllerin sentezini kimyasal ve fiziksel metodlar ya da bottom-up ve top-down metodları olmak üzere temelde iki kısma ayırabiliriz. Bimetalik geçiş nanopartikülleri genellikle iki formda bulunur. Alaşım (alloy) ve çekirdek/kabuk (core/shell) formlarıdır. Alaşım nanopartikülleri genellikle başlangıç metal tuzlarının kararlılaştırıcılar varlığında eş zamanlı indirgenme sonucunda hazırlanabilir. Çekirdek/kabuk yapısındaki bimetalik nanopartiküller ise başlangıç metal tuzlarının uygun kararlılaştırıcılar varlığında ardışık indirgenmesi ile hazırlanabilir. Ardışık indirgenmede ilk olarak birinci metal iyonunun indirgenmesi ardından ikinci metal iyonunun indirgenmesi prensibine dayanır. İkinci metal birinci metalin yüzeyinde güçlü metalik bağlar ile biriktirilir. Sonuçta çekirdek/kabuk bimetalik nanopartikül yapıları oluşur. Çekirdek/kabuk yapılarında,

çekirdekdeki elementin elektronik etki (ligand etki) ile kabuk elementi çekirdek elementine tutulur. Bu tutulma ligant etkisinden ötürüdür. Sadece yüzeydeki atomlar substrat maddesine bağlanabildiğinden, kabuk kısmının boyutu katalizörün performansı için önemli kontrol faktördür. Bunun yanı sıra, ligant etkisinden ötürü çekirdeğe bağlanan kabuk elementi çekirdeğin spesifik özelliklerini değiştirerek kendi özelliklerinden de bileşiğe farklı bir yapısal özellik kazandırır. Ligant etkisiyle bir araya gelen bu iki element birlikte ensemble (birliktelik) etkisi göstererek katalizör aktivitesini değiştirir. Çekirdekdeki elementin ve kabuktaki elementin saf özellikleri dışında birlikte farklı bir spesifik özellik göstermesi ensemble etkisi olarak adlandırılır (Lackmann *et al.* 1977).



**Şekil 2.25.** a) Alaşım formu b) Çekirdek/kabuk formu

Şekil 2.25 de alaşım formunun gösterimi yüzeyde ve iç kabukta iki metal bulunduran hetero bağ (hetero bond  $M_1-M_2$ ) ile oluşmuş yapılardır. Çekirdek/kabuk formunun gösteriminde ise, merkezde bir metal atomu ve bu merkezdeki metal atomunu ince kabuk şeklinde saran homo bağ (homo bond  $M_1-M_1$  ya da  $M_2-M_2$ ) metal atomlarının oluşturduğu yapılardır (Toshima *et al.* 2008).

### 2.13. Metal Nanopartiküllerin Tanımlanması

Metal nanopartiküllerinin fizikokimyasal davranışlarını ve içeriklerini tamamen anlamak onların şekillerini, yapılarını ve oluşumlarını tanımlamayla mümkün

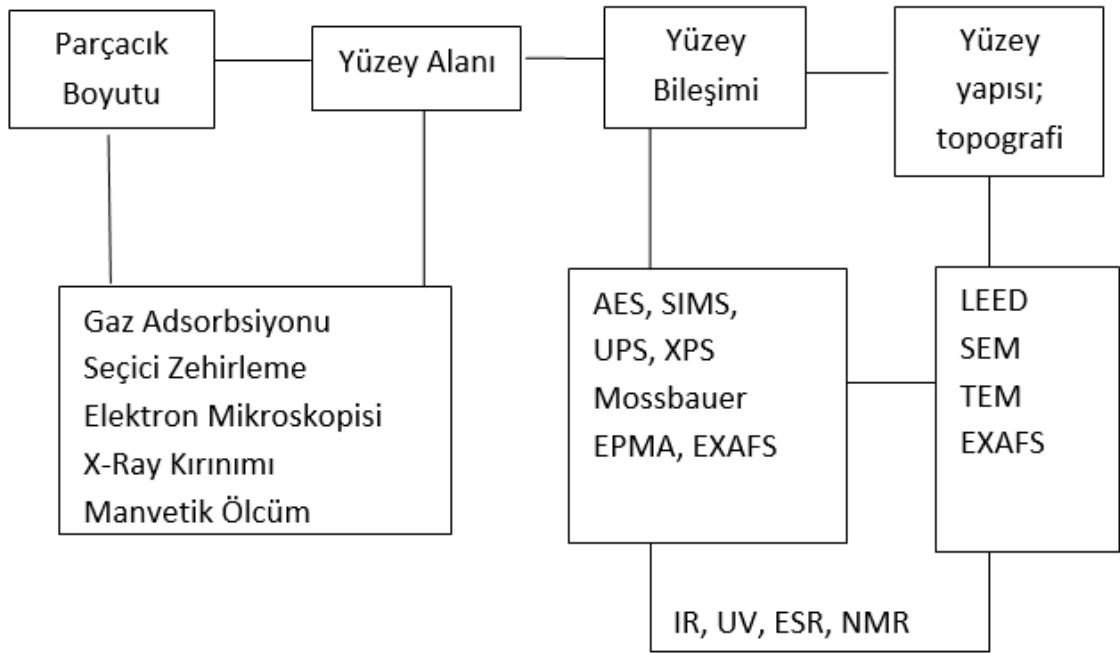
olabilmektedir. Bu özelliklerin hepsini tek bir yöntemle ölçmek mümkün değildir. En sık kullanılan yöntemler ise Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM), Taramalı tünelleme mikroskobu (SEM), X ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), X ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS), UV-görünür bölge elektronik soğurma spektroskopisi (UV-VIS) ve Kızılıötesi spektroskopisi IR yöntemleridir.

TEM ve HRTEM analizleri bize nanopartikülün boyutu, dağılımı, yapısı ve morfolojisi hakkında direkt bilgi vermektedir. Hızlandırma voltajı büyüklüğü ile rezölüsyonun doğru orantılı olduğu bu sistemlerde elektron tabancasından elde edilen elektronlar 120-500 kV değerinde hızlandırma voltajı ile numuneye yönlendirilirler. Elektronları toplayıcı özelliğe sahip elektromanyetik lensler kullanılarak hedefe elektronlar gönderilir. Numuneden geçebilen elektronlar ekranının üzerine düşer ve görüntü elde edilir.

SEM analizi nanopartikülümüzün topografisi hakkında direkt bilgi vermektedir. Kimyasal ve termal kararlı elektron kaynağından 2-25kV değerinde bir enerji numune yüzeyine yönlendirilir. Elektronların kaynaktan çıkarken geniş bir aralıkta çıkmalarından dolayı toplayıcı lensler ile hem akımı kontrolü hemde elektronları bir ara toplanması sağlanır. Numune yüzeyinde tarama yapacak olan elektron demetlerini tarama bobini sayesinde hedef bölgelere yönlendirilir. Yüzeyin topografik özelliklerine göre kaynaktan gönderilen elektronların numune yüzeyindeki iletkenlik ve valans bandında bulunan elektronlarla etkileşmesi sonucunda yüzeyden 2-10eV enerjiye sahip elektronlar olarak geri yansır. Bu yansıyan elektronlar ikincil elektronlar olarak isimlendirilir ve SEM sinyali oluştururlar.

XRD analizi ile nanopartikülün kristal yapısı ve atomların dizilişleri belirlenmektedir. Gözlenen piklerden ve Debye-Scherrer eşitliğinden yararlanılarak parçacıkların boyutu hesaplanabilmektedir. XRD cihazında asıl önemli olan polikristallerin tek yönlü yönlenmeye sahip olmasıdır.

XPS analizi iletken nanopartiküllerinin yüzey analizi hakkında bilgi vermektedir. İletken nanopartiküllerinin yüzeyinde bulunan atomların iç kabuklarındaki elektronlara, gönderilen X ışını sayesinde uyarılırlar. Uyarılan elektronlar kuantlaşmış bir enerji açığa çıkarır. Açığa çıkan kuantlaşmış enerji iletken maddedeki elementin yapısı, stokiyometrik değeri, maddenin yüzde bileşiminin belirlenebilmesine olanak sağlar.

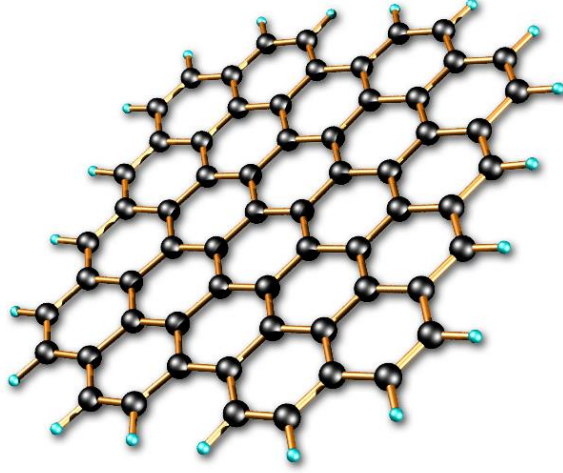


**Şekil 2.26.** Metal Nanopartiküllerin karakterizasyonunda kullanılan metotlar (Aiken and Finke 1999)

## 2. 14. Grafen ve Özellikleri

1947’de P.R Wallace tarafından grafitin band yapısı hesaplanmıştır. Linus Pauling 1957 yılında grafenin elektronik yapısı ve özelliklerine yayınlandığı makalelerle ışık tutmuştur. 1980’e kadar karbonun sadece üç temel formu olduğu sanılıyordu. (elmas, grafit, amorf karbon) ve 2004 yılında Novaslov ve arkadaşlarının yayınladığı çalışma ile tek tabakalı, iki tabakalı ve birkaç tabakalı olarak sentezlenen iki boyutlu malzemeyi grafen olarak adlandırılmıştır (Novaslov *et al.* 2004). Novaslov ve arkadaşları grafeni tek tabaka halinde sentezlemeyi başarmış ve beklenenden çok daha değişik fiziksel ve elektronik özelliklere sahip olduğu ispatlanmıştır. Bu altı yıllık

alışmalarından ötürü 2010 yılında Andre Geim ve Konstantin Novaslov grafen üzerine yaptıkları grafenin tanınması, üretimi, izolasyonu, ve karakterizasyonu konulu çalışmalarıyla Nobel fizik ödölünü almışlardır.



**Şekil 2.27.** Grafen yapısı (Du *et al.* 2011)

Grafen çok yönlü bir karbon bileşigidir. Grafen elmastan sert ancak esnek yapıdadır, hafif ve kuvvetlidir. Ayrıca transparen, inert, yoğun, yüksek iletkenlik ve termal iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı önemli bir molekül olarak görölmektedir. Ayrıca karbonda olduğu gibi grafen oksitte biyo uyumludur (Chang *et al.* 2011). Grafen  $sp^2$  hibritleşmeleri yapmış olmasına rağmen poliaromatik hidrokarbon olmadığı bilinmektedir (Wu *et al.* 2007). Grafene olan ilgi başlarda çok azdı fakat daha sonra grafende keşfedilen kütsüz Dirac fermiyonları, anormal kuantum hall etkisi, oda sıcaklığında balistik taşınma ve Klein paradoksu gibi yeni olgular grafende deneysel olarak gözlenmiştir. Bunlar sonucunda grafene olan ilgi son derece arttı. Kimyacılar ve malzeme bilim insanları için grafen kolay hazırlanması ve işlenebilirliği nedeniyle tercih edilmektedir (Kim *et al.* 2012).



## **2.15. Grafenin Sentezi**

### **2.15.1. Katman ayırma yöntemi**

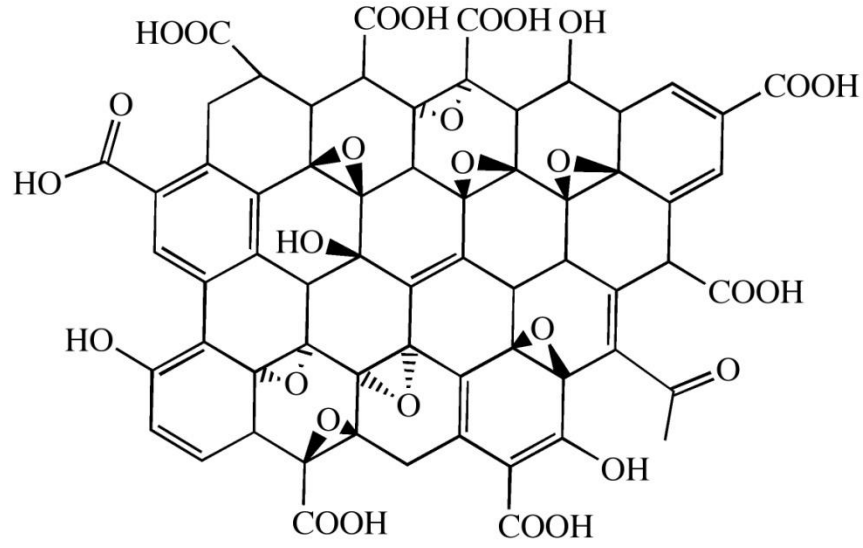
Bu yöntem ilk kez Manchester grubundan Giem ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Burada grafit tabakasını bir zemin üzerine kaydırarak grafen tabakalarının ayrılması sağlanır (Novaslov *et al.* 2004).

### **2.15.2. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi**

Bu yöntemde metan kullanarak, kimyasal buhar biriktirme ile bakır yüzeylerde santimetreden büyük alanlı grafen filmi büyümüşür. Filmler az tabakaya sahip olan bir alanda küçük bir yüzdesi (%5'ten az) ile birlikte baskın olarak tek katmanlı grafen ve bakır yüzey adımları ve tane sınırları boyunca sürekli. Bakırın düşük karbon çözünürlüğü bu büyüme süreci için kendini sınırlamasına yardımcı olmuştur. Buda keyfi yüzeylere grafen film transfer süreçlerini geliştirmiştir (Xuesong *et al.* 2009).

### **2.15.3. Kimyasal indirgeme yöntemi**

Grafit oksit tabakaları hidrazinle etkileştirilmiştir. Grafit oksidin üzerinde bulunan fonksiyonel grupları indirgemektedir. Grafen tabakasının kenarlarında alkol türevleri ve karboksilik asit kalmaktadır. Bu yapılarda kolay kıvrılan ve dönen yapının sabit kalmasını kolaylaştırmaktadır. Ayrıca bu gruplar karbon atomuna göre büyük gruplar olduğundan grafen tabakaları arasındaki mesafe açılmaktadır ve ayrılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu yöntemi avantajlı hale getiriyor (Vincent *et al.* 2008).



**Şekil 2.28.** Grafen oksit (Dreyer *et al.* 2010)

## 2.16. Grafenin Kullanım Alanları

Grafen; elektronik ve optik alanda, kompozit malzemelerde, temiz ve yenilebilir enerji depolanmasında, sensörler ve analitik uygulamalarda, elektriksel uygulamalarda ve katalizör destek maddesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Grafeni, lityum iyonları bataryasında kullanabilmektedir. Yüksek yoğunluğa sahip lityum bataryalarını; gelişmiş elektronik teknolojilerde, çeşitli enerji cihazlarında ve elektriksel araçlarda kullanılması planlanmaktadır. Lityum iyonları elektrokimyasal olarak ayrılan grafen tabakalarına adsorbe oluyor ve bu doğrultuda lityum-grafit interkalasyonu  $C_6Li$  şeklinde bileşik oluşturmaktadır. Böylece yüksek dönüşüme sahip lityuma depolanmış grafen nanotabakalarının şarj edilebilir iyon bataryası olarak kullanılması sağlanmaktadır (Eun *et al.* 2008). Çeşitli sensör yapımlarında da grafen kullanılmaktadır. Son derece esnek ve düşük maliyetli amonyak sensörü geliştirilmiştir. Bu sensör gelişiminde tabakalı grafen kullanılmıştır. Son yıllarda grafen, endüstriyel gaz sensörü uygulamalarında önemli yer almaktadır (Lu *et al.* 2011; Yuan and Shi 2013; Basu and Bhattacharyya 2012). Grafenin tabakalı yapısından dolayı çok büyük bir yüzey alanına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı katalizör destek maddesi olarak kullanılmaktadır. Literatürde grafenin katalizör desteği olarak kullanıldığı çok çalışma mevcuttur (Metin *et al.* 2012a; Metin *et al.* 2012b; Eun *et al.* 2012; Michael *et al.* 2012; Sherif *et al.* 2014).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasallar

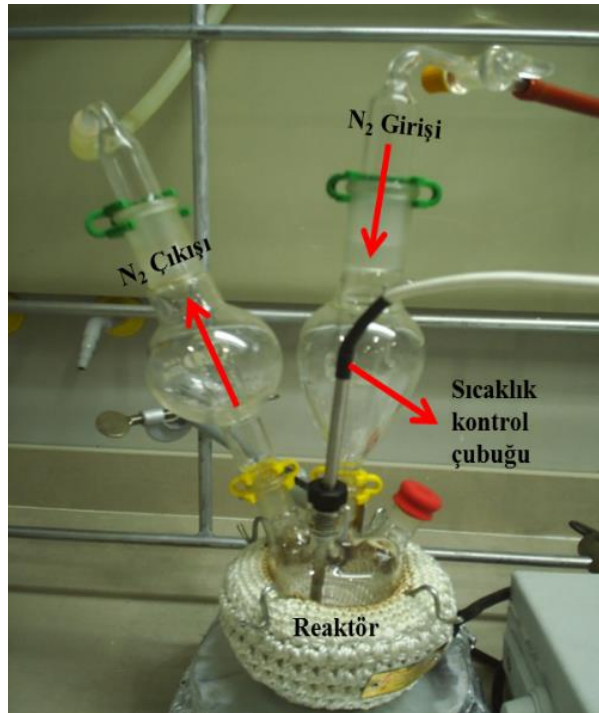
Nikel(II) asetat tetrahidrat ( $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , %98), paladyum(II) asetilasetonat ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , %99), oleyilamin (OAm, >%70), boran tersiyel bütülin (BTB, %97), 1-oktadesin (ODE, %90), hekzan (%99), amonyak boran (AB, %97), potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ , >%99), sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ , >%99), dimetil formaldehit (DMF, >%99), hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , %30), sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %95-98), izopropil alkol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ),  $\text{D}_2\text{O}$ -kloroform Sigma-Aldrich® firmasından alındı. Doğal grafit tabakaları (ortalama parçaçık boyutu 325 mesh) Alfa Aesar® firmasından alındı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Milli-Q System). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik bar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra 150°C fırında gece boyunca kurutuldu.

#### 3.2. Cihazlar

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi için hekzan veya etanol ile dispers edilmiş kolloidal NiPd veya İGO-NiPd katalizöründen birer damla alınarak bakır TEM ızgarasına (grid) eklenerek TEM görüntüleri alınmıştır. Görüntüler ODTÜ merkezi laboratuvarında var olan FEI Tecnai G<sup>2</sup> Spirit Bio Twin High-Contrast mikroskopisi (120kv) kullanarak elde edilmiştir. XRD desenleri Rigaku Miniflex difraktometresinde CuK (30kV, 15mA=1,54051Å<sup>0</sup>) ile oda sıcaklığında 10°'den 80°'ye kadar 2θ değer aralığında kayıt edilmiştir. İGO-NiPd'un kütlece NiPd içeriğini belirlemek için farklı homojen hekzan karışımlarından İGO-NiPd farklı miktarları alınmış ve hekzandan uzaklaştırıldıktan sonra numuneler  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1/3) karışımı ile çözülerek Leamen serisi inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS), cihazında analiz edilmiştir. <sup>11</sup>B-NMR spektrumları  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (borantriflorür dietileter) kompleksi referans olarak kullanılarak Bruker Avance DPX 400MHz (<sup>11</sup>B-NMR için 128,2MHz) spektrometre cihazında <sup>11</sup>B-NMR spektrumlarının yorumlanmasıyla alınmıştır.

### 3.3. Nikel Paladyum Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi

Nanopartikül sentezinde laboratuvarımız bünyesinde kurulu olan dört boyunlu bir cam reaktör sistemi kullanıldı (Şekil 3.1). Kullandığımız reaktör sistemi sıcaklık kontrol cihazıyla reaksiyon sıcaklığı kontrollü ve azot gazı atmosferinde nanopartikül sentezine olanak sağlamaktadır. Metal tuzları olarak nikel(II) asetat tetrahidrat ve Pd(II) asetilasetonat, indirgeyici olarak BTB, çözücü olarak ODE ve sürfaktant olarak OAm kullanıldı. Reaktör içerisinde 200mg BTB, 3ml OAm ve 7ml ODE içerisinde çözüldü. Reaksiyon sıcaklığı 100°C'ye, manyetik karıştırıcı 1200rpm ayarlandı. Küçük cam vial içine 50mg nikel(II) asetat tetrahidrat ve 60mg Pd(II) asetilasetonat, 3ml OAm içerisinde çözüldü. 100°C'de reaktör içerisine hızlı bir şekilde ilave edildi. 100°C'de azot atmosferi altında bir saat karıştırıldı. Bir saatin sonunda oda sıcaklığında soğutuldu. Karışım iki ayrı santrifüj tüpüne ayrıldı. Tüp içerisine aseton ve izopropanol karışımı ilave edildi. 8500rpm de 10 dakika santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra, santrifüj tüplerinin üzerindeki kısım dekantasyonla ayrıldı. Tüplerdeki çökelekler hekzanla çözüldü. Nanopartikül çözeltimiz bu şekilde hazırlandı.



**Şekil 3.1.** NiPd alaşım nanopartiküllerini sentezlemek için kullanılan reaktör sistemi

### 3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

Sentezlenen NiPd alaşım nanopartikülleri surfektant olarak kullandığımız oleyilamin nedeniyle amin grupları tarafından çevrilmiş olduğundan sulu fazda katalizör olarak kullanılmaya uygun değildir. Bu sebeple NiPd nanopartiküllerimizi tutturabileceğimiz yüzey alanı geniş bir materyal olan indirgenmiş grafen oksit sentezlendik. İndirgenmiş grafen oksit üç aşamalı bir sentez reçetesi ile hazırlandı.

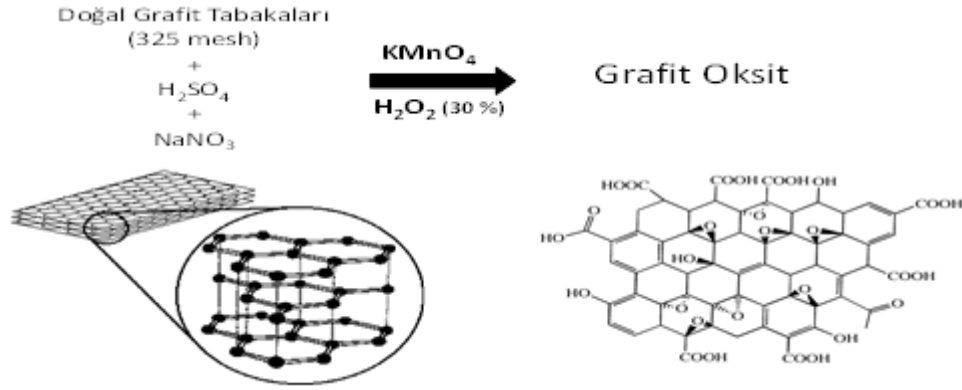
#### 3.4.1. Grafitin ön oksitlenmesi

250ml erlene 20gr grafit ve 50ml  $H_2SO_4$  ilave edilip hafifçe karıştırıldı. Sıcaklık kontrol çubuğu sisteme yerleştirildikten sonra sıcaklığı  $80^{\circ}C$  (karıştırıcı kısmını açmadan) ayarlandı. Grafit kalıpları asit ile iyice karıştırıldı. Kalıplar var ise sıcaklık kontrol çubuğu ile karıştırıldı. 10gr  $K_2S_2O_8$  eklendi. Köpürmelerden sonra yoğun bir kıvam oluştu. 10gr  $P_2O_5$  ilave edildi. Çok şiddetli gaz çıkışı gözlemlendi. Sıcaklık kontrol çubuğunu  $80^{\circ}C$  ayarlayıp altı saat bekletildi. Macun kıvamı oluştuğu gözlemlendi. Karışım oda sıcaklığında soğumaya alındı. 130ml saf su ilavesi yapıldı. Vakumda süzme işlemi yapıldıktan sonra gri bir renk oluşumu gözlemlendi. Oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.

#### 3.4.2. Grafit oksit sentezi

250ml'lik erlene 1gr grafit ve 50ml %98'lik  $H_2SO_4$  ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. 1gr  $NaNO_3$ , karışım üzerine ilave edildi. İyice çözüldükten sonra buz banyosunda  $1^{\circ}C$ 'ye kadar soğutuldu. Sıcaklık  $1^{\circ}C$ 'ye düştükten sonra 6gr  $KMnO_4$  azar azar ilave edildi ve yarım saat buz banyosunda karışmaya bırakıldı. Yarım saat dolduktan sonra sıcaklık kademeli olarak  $35^{\circ}C$ 'ye getirildi ve üç saat boyunca bu sıcaklıkta karışmaya devam etmesini sağlandı. Karışım buz banyosuna alınarak üzerine 50ml saf su damla damla eklendi ve yarım saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Sonrasında ise 100ml saf su eklendi. 10 dakika sonra %35'lik  $H_2O_2$ 'den 6ml alınarak damla damla ilave edildi ve sarı renkte bir karışım elde edildi. Bir süre daha

kariştırdıktan sonra süzüldü ve üç kere 50ml ılık saf suyla yıkandı. Süzgeç kağıdından kalan madde fırında 80°C’de dikkatli kurutuldu. Böylece grafit oksit elde edildi.



**Şekil 3.2.** Grafit oksit sentezinin şematik gösterimi

### 3.4.3. Grafit oksitten indirgenmiş grafen oksit eldesi

400ml DMF içerisine, 400mg grafit oksit ilave ederek sonikatörde grafit oksitin tamamen DMF içerisinde çözünmesini sağlandı. 150°C’de refluks düzeneği kuruldu ve kariştırılmaya başlandı. Altı saat refluks yapıldı. Oda sıcaklığında soğutuldu ve süzüldü. Yıkama işlemini etanolle gerçekleştirildi. Süzgeç kağıdından cam balona etanolle aktarıldı. Rotary evaporator ile etanol uzaklaştırıldı. Grafen cam yüzeyinden kazınarak alındı.

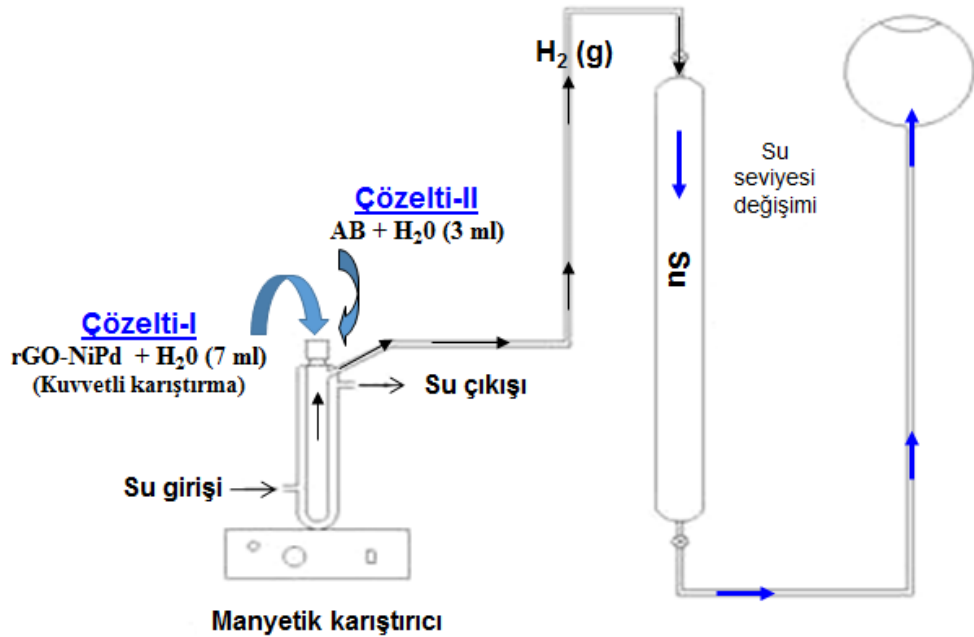
### 3.5. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmesi

Hazırlamış olduğumuz nanopartikül çözeltisinden bir mililitresinde ne kadar NiPd alaşım nanopartikülünün olduğu şu şekilde hesaplandı: darasını aldığımız kaba mikro pipetle 0,5ml alıp ekledikten sonra azot altında çözücüsü uçuruldu. Hesaplamış olduğumuz NiPd miktarı 75mg’dır. Cam balona 75mg indirgenmiş grafen oksit, 20ml etanol ve 5ml hekzan ile sonikatörde çözüldü. 75mg NiPd nanopartikül çözeltisine ilave edildi. Bir saat sonikatörde bekletildi. Bir saat sonra iki ayrı santrifüj tüpüne etanol ilave edildi. 7500rpm de 10 dakika santrifüj edildi. Santrifüj işleminden sonra, santrifüj

tüplerinin üzerindeki kısım dekantasyonla ayrıldı. Tüplerdeki çökelekler etanol ile çözüldü. Cam balona etanol ile ilave edildi ve daha sonra rotary evaporatoru ile etanolü uzaklaştırıldı. İGO-NiPd katalizör cam yüzeyinden kazınarak alındı.

### 3.6. İGO-NiPd Katalizörünün AB Hidrolizinde Kullanımı

Ceketli reaktör sisteminde bütün tepkimeler sabit sıcaklıkta yapıldı. 7ml saf su içerine hazırlanmış olduğumuz İGO-NiPd'dan 10mg alındı ve sonikatörde çözüldü. Çözünmüş olan madde ceketli reaktör sistemine konuldu.  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de reaktörde karıştırıldı. Daha sonra 1mmol AB, 3ml saf su içerisinde çözüldü ve katalizör çözeltisine ilave edildi. 1300rpm de karıştırıldı. Hidrojen gazının reaksiyon ortamında hemen oluşmaya başladığı gözlemlendi. Zamana bağlı hidrojen gazı Şekil 3.3'de temsili şekli verilen sistem yardımıyla ölçüldü ve elde edilen verilerle grafikler çizildi.



**Şekil 3.3.** AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistem

Hidrojen gazı çıkışı tamamlandıktan sonra sistem kapatıldı. Sistem içerisindeki maddenin çökmesi beklenildi. Sonra berrak kısmından 0,1ml alındı ve NMR tüpüne

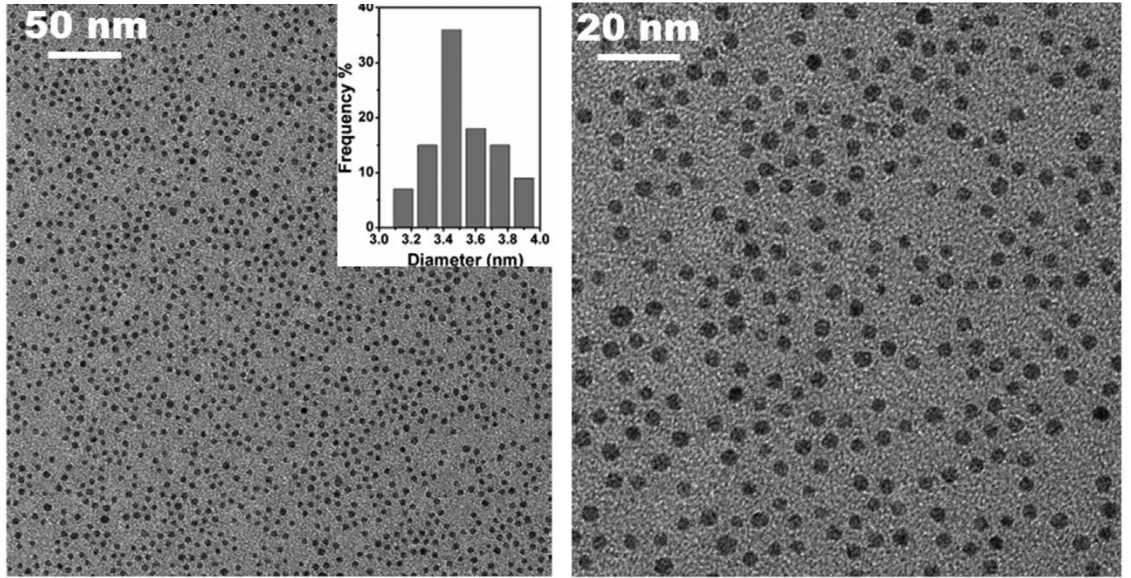
eklenerek üzerine 0,5ml  $\text{CDCl}_3$  ilave edildi ve  $^{11}\text{B}$ -NMR alındı. **EK 1**'de görüldüğü üzere bu çözeltinin  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu,  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ 'ün (-23ppm'de dörtlü piki) tam dönüşüm sağlayarak 9,1ppm'deki amonyum metaborat pikinin olduğunu göstermektedir. Öncelikle  $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$ ,  $\text{Ni}_{40}\text{Pd}_{60}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Pd}_{50}$  kompozisyonların etkisi çalışıldı. Sırasıyla bu kompozisyonlarla AB ile hidrolizi yapıldı ve grafikleri çizildi. Nanopartikül çözeltimiz, indirgenmiş grafen oksit, alümina ve karbon gibi farklı destek maddelerine desteklendi. AB ile hidrolizi yapıldı ve grafikleri çizildi. Reaksiyon  $25^\circ\text{C}$ 'de 1mmol AB ile yapıldı. Kütlece İGO-NiPd katalizör miktarında 5mg 7,5mg 10mg ve 15mg gibi değişik oranlar alınarak deneyler tekrarlandı. Zamana karşı çıkan hidrojen gazı her bir İGO-NiPd derişim için grafik edildi ve her bir katalizör derişim için hızı hesaplandı. İGO-NiPd'dan 10mg alındı ve sıcaklık  $25^\circ\text{C}$ 'de sabit tutuldu. Amonyak borandan 0,5 mmol, 1mmol, 2mmol ve 3mmol oranlarında alınarak prosedür tekrarlandı. Zamana karşı çıkan hidrojen gazı her bir İGO-NiPd derişim için grafik edildi ve her bir katalizör derişimi için hız hesaplandı. 1mmol AB ve 10mg İGO-NiPd alınarak farklı sıcaklıklarda  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$  ve  $40^\circ\text{C}$ 'de deneyler tekrarlandı. Zamana karşı çıkan hidrojen gazı her bir İGO-NiPd derişimi için grafik edildi ve her bir katalizör derişimi için hız hesaplandı. Her bir sıcaklık değeri için hız sabiti (k) hesaplandı ve buna göre Arrhenius eğrisi çizildi. Tekrar kullanılabilirlik testine göre,  $25^\circ\text{C}$ 'de 1mmol AB hidrolozi, 10mg İGO-NiPd katalizörü ile gerçekleştirildi. AB'nin her bir çevrimde kullanılıp tamamen tükendikten sonra 9000rpm de 12 dakika santrifüj yapılarak katalitik reaksiyon çözeltisinden ayrıldı. Ayrılan İGO-NiPd katalizörü yüzeydeki kalıntıları uzaklaştırmak için birkaç defa suyla yıkandı. Ayrılan ve tekrar yıkanan İGO-NiPd katalizörü tekrar AB'nin hidrolizinde kullanıldı. Bu süreç altı kez tekrarlandı. 7ml saf su içerine hazırlamış olduğumuz İGO-NiPd'dan 10mg alındı ve sonikatörde çözüldü. Çözünmüş olan madde ceketli reaktör sistemine konuldu.  $25\pm 0,5^\circ\text{C}$ 'de reaktörde karıştırıldı. Daha sonra 1mmol AB, 3ml saf su içerisinde çözüldü ve katalizör çözeltisine ilave edildi. 1300rpm de karıştırıldı. Hidrojen gazı çıkışı tamamen bittikten sonra sistemin ağzı açıldı. 1mmol amonyak boran katı halde eklendi. Sistem çalıştırıldı ve gaz çıkışı gözlemlenerek ölçüm yapıldı. Bu süreç on beş kez tekrar edildi. AB hidrolizi sonucunda toplam çevirim sayısının zaman karşı grafiği çizildi.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. NiPd Nanopartiküllünün Sentezi ve Tanımlanması

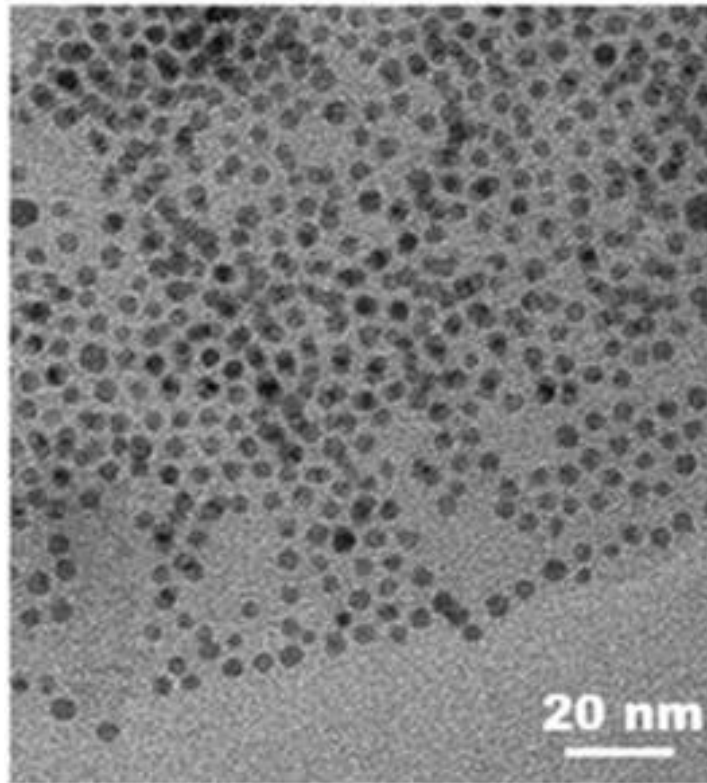
NiPd alaşım nanopartikülleri, nikel(II) asetat tetrahidrat ve Pd(II) asetilasetonat başlangıç tuzlarının, OAm ve ODE içerisinde BTB kompleksi ile 100°C’de eş zamanlı indirgenmesiyle sentezlendi. Bu sentezde kullanılan OAm, hem kararlaştırıcı hem de çözücü görevi üstlenmektedir. ODE ise metal tuzlarının daha iyi çözünmesini sağlamaktadır. BTB ise indirgeyici olarak kullanıldı. Hazırlanan NiPd alaşım nanopartiküllerinin TEM ile morfoloji ve parçacık boyutu analizi yapıldı. Şekil 4.1’de NiPd alaşım nanopartiküllerinin farklı büyütmelerde alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinden NiPd alaşım nanopartiküllerinin homojen bir boyut dağılımına sahip olduğu ve ortalama parçacık boyutunun 3,5nm olduğu belirlendi.



**Şekil 4.1.** Hekzan içerisinde dağılmış kolloidal NiPd nanopartiküllerinin farklı büyütmelerde alınmış olan TEM görüntüleri

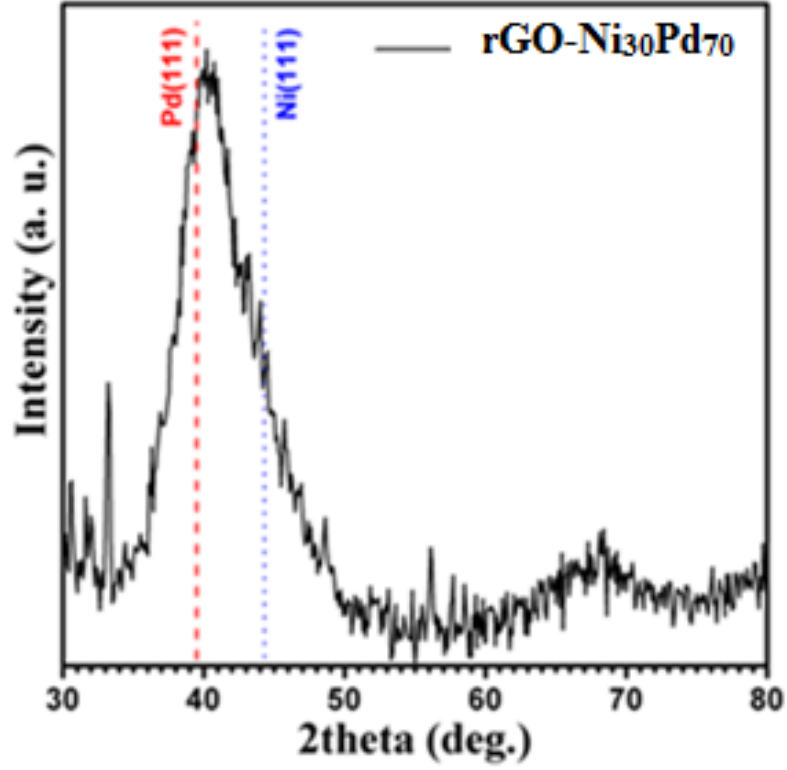
#### 4.2. NiPd Alaşım Nanopartiküllerinin İndirgenmiş Grafen Oksit  zerine Desteklenmesi

Sentezlemiş olduğumuz NiPd alaşım nanopartikülleri yüzeyinde OAm aktif maddesi taşıdığından dolayı hidrofobiktir. Hazırlanan nanopartiküller AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde katalizör olarak kullanılmadan önce kendi kendine birikme (self-assembly) metoduyla İGO'ya desteklendi. Hazırlanan NiPd alaşım nanopartikülleri, İGO destek maddesine sıvı faz emdirme yöntemiyle tutturuldu. Hazırlanan İGO-NiPd katalizörleri, TEM, ICP-MS ve XRD teknikleri ile tanımlandı. şekil 4.2'de İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün TEM görüntüsü verilmiştir. İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ait TEM görüntüsünden, NiPd alaşım nanopartiküllerinin İGO içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve nano yapıların morfolojisinde herhangi bir bozulma olmadığı gözlemlenmektedir.



şekil 4.2. İGO'ya tutturulmuş NiPd nanopartiküllerinin TEM görüntüsü

İGO-NiPd katalizörün metal içeriği ICP-MS ile analiz edildi ve katalizörün kütleye %17,8 oranında metal içerdiği belirlenmiştir. Bu değer kinetik çalışmalar üzerinde gerçekleştirilen bütün katalizör derişimlerinin hesaplanmasında kullanıldı.

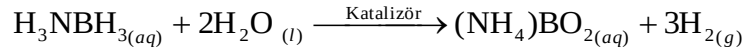


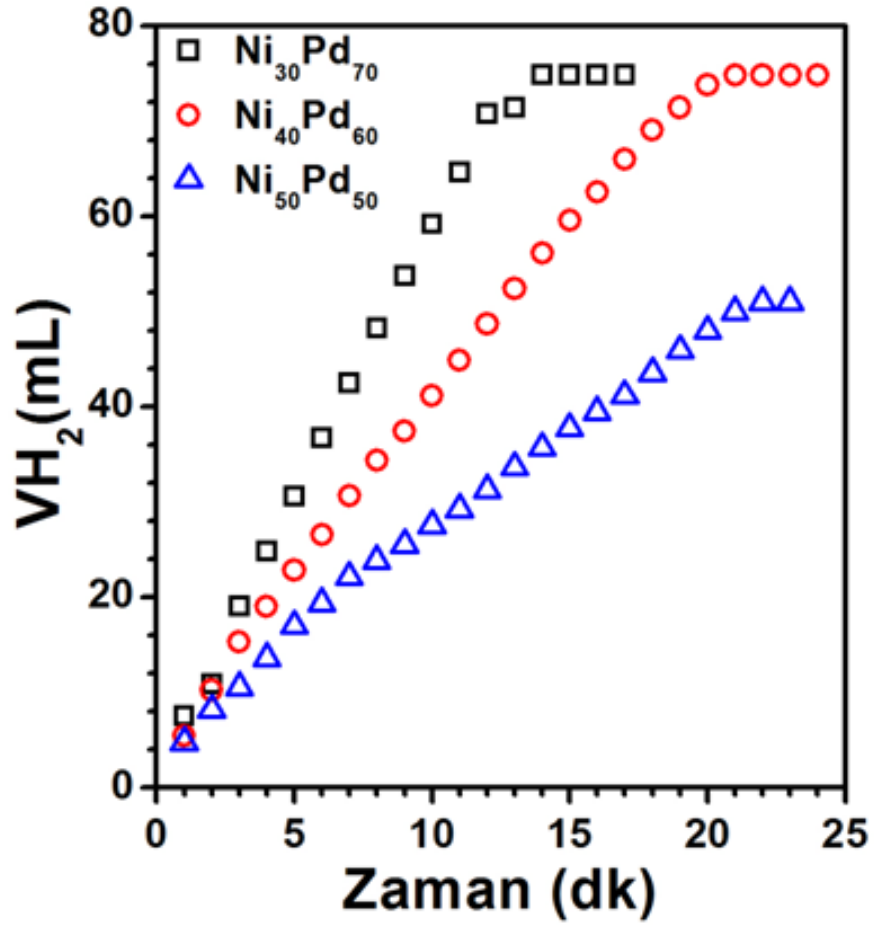
**Şekil 4.3.** İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün XRD görüntüsü

Şekil 4.3’de İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörüne ait XRD deseni verilmiştir. Elde edilen bu XRD deseninden Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> nanopartiküllerinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu belirlenmiştir. Monometalik Pd nanopartikülleriyle kıyaslandığında, Pd nanopartikülleri için  $2\theta=39,7^\circ$  de gözlenen (111) düzlemine ait XRD piki Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> nanopartikülleri için  $2\theta=40,1^\circ$  de gözlenmiştir. Bu kayma NiPd nanopartiküllerinin alaşım formunda olduğunu doğrulamaktadır. İGO’nun birkaç tabakalı yapısına ait XRD piki  $2\theta=33^\circ$  de görülmektedir.

### 4.3. İGO-NiPd Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları

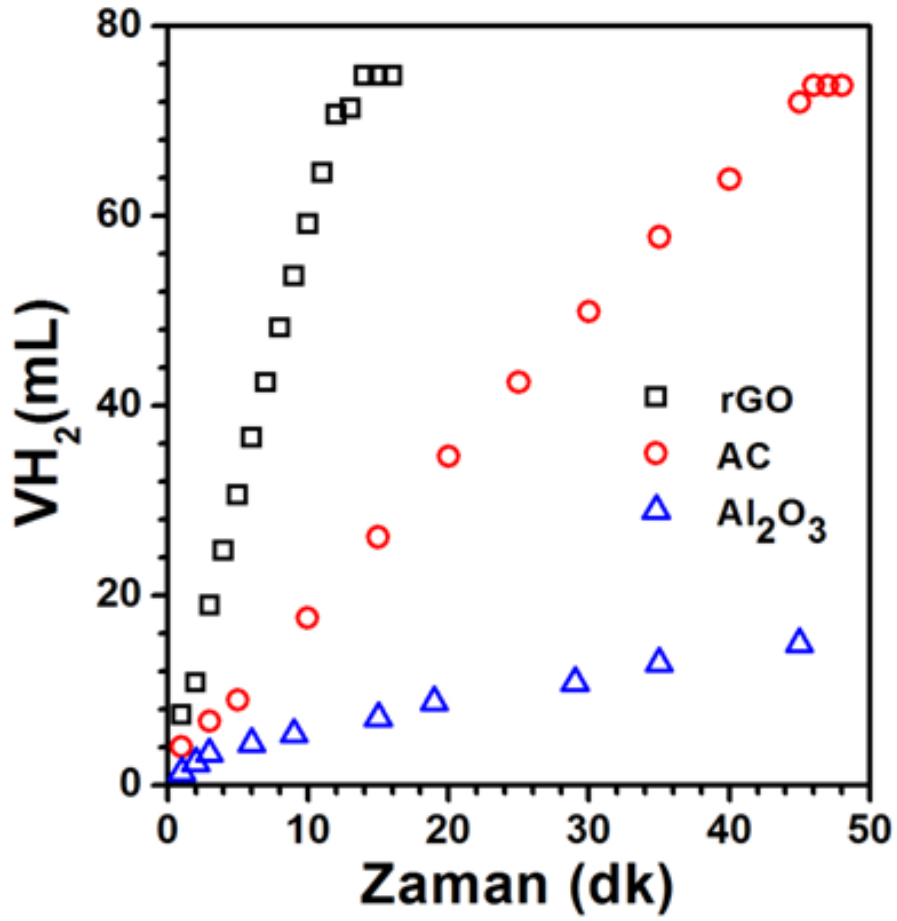
AB'nin hidrolitik dehidrojenarasyonunda hidrojen üretimi için katalizör olarak İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> kullanıldı ve yüksek aktivite elde edilmiştir. 100mM AB'nin (1mmol) hidrolizinden 10mg İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> varlığında hidrojen (3mmol) oluşumu 15 dakikada gerçekleşti ve bu tepkime için TOF değeri 28,7dak<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Bu deney sonucunda kinetik çalışmalarda izlenilecek yol belirlenmiştir. Öncelikle AB'nin hidrolizinde en aktif NiPd alaşım kompozisyonu ve en aktif destek maddesi belirlendi. Daha sonra sıcaklık ve AB değerleri sabit tutarak katalizör miktarları değiştirildi. Böylece katalizör miktarının reaksiyon hızına olan etkisi incelenmiştir. Sonraki kinetik çalışmamızda sıcaklık ve katalizör miktarlarını sabit tutarak AB miktarları değiştirildi. Böylece AB miktarının katalizör hızına olan etkisi incelendi. Diğer kinetik çalışmamızda katalizör miktarlarını ve AB'yi sabit tutarak sıcaklık değerleri değiştirildi ve sıcaklığın etkisi incelendi. Diğer kinetik çalışmalarımızda ise katalizörümüzün tekrar kullanılabilirliği ve katalitik ömrü incelendi.





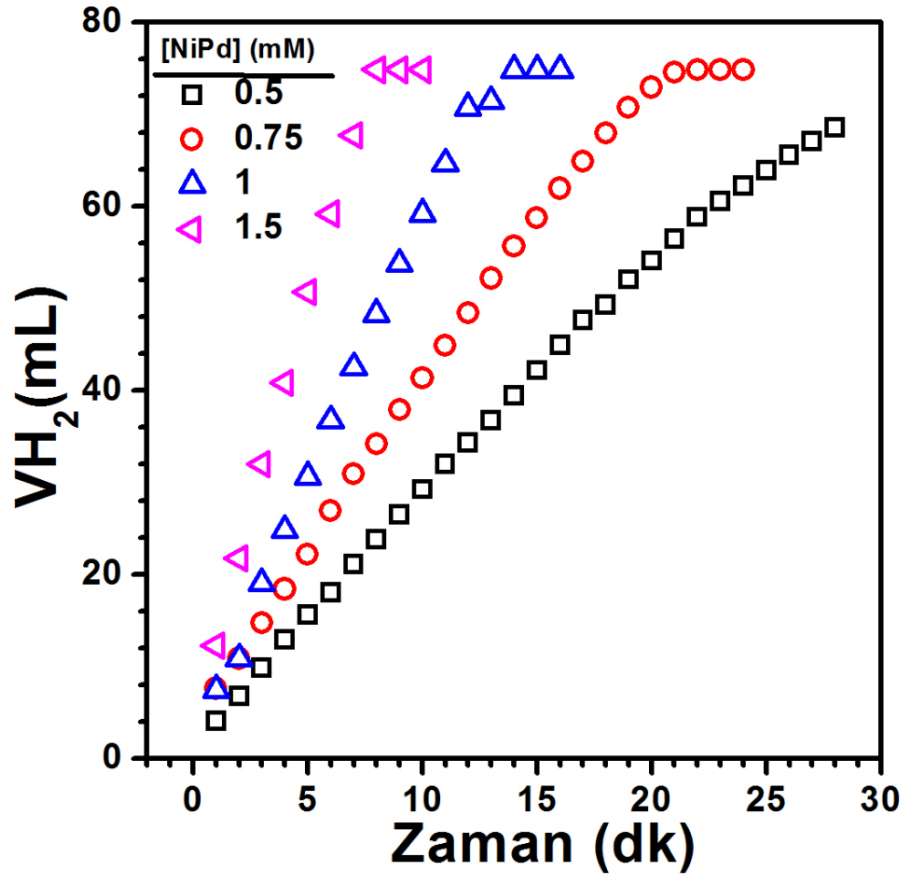
**Şekil 4.4.** AB hidrolizinde çeşitli NiPd alaşım kompozisyonlarını katalizleyen İGO-NiPd nanopartiküllerinin zamana karşı hidrojen gazı miktarları

Şekil 4.4’de verilen değerler 100mM AB çözeltisinde ve sabit sıcaklıkta ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ), farklı kompozisyonlarına ait İGO’ya desteklenmiş NiPd katalizörlüğünde açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiği verilmektedir. Bütün alaşım kompozisyonları için 3mol  $\text{H}_2$  gazı salındığı belirlendi. Test edilen bu üç kompozisyon arasında en hızlı hidrojen salınımı  $28,7\text{dk}^{-1}$  başlangıç çevrim frekansı ile İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> tarafından sağlanmıştır. Bu nedenle bundan sonraki kinetik çalışmalara Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> formu ile devam edilmiştir.



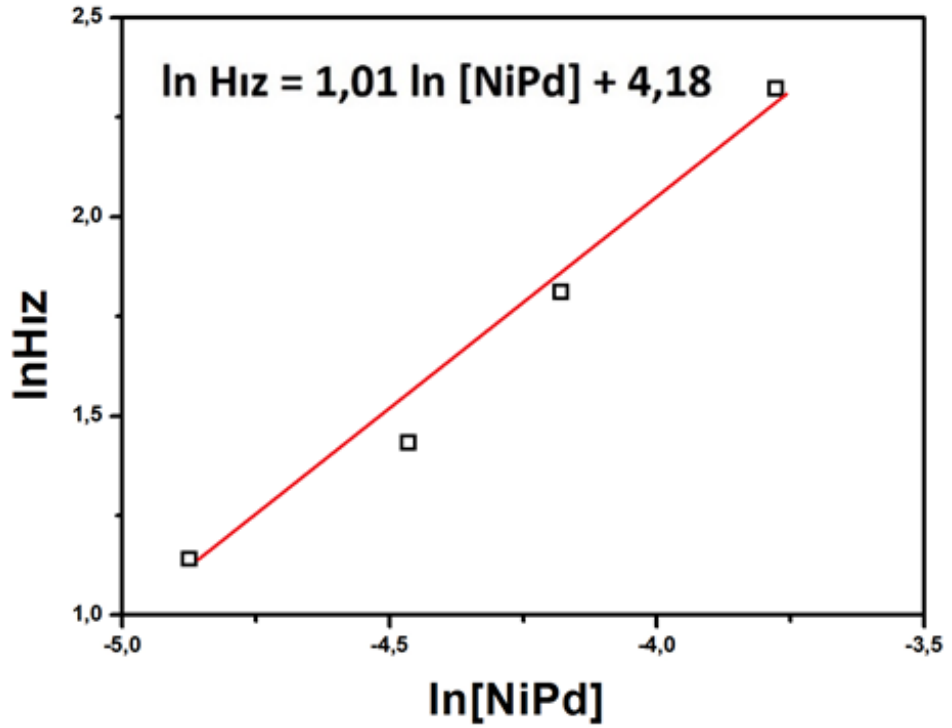
**Şekil 4.5.** Farklı malzemelere desteklenen NiPd alaşımının zamana karşı hidrojen üretimi

Şekil 4.5’de 100mM AB çözeltisinde sabit sıcaklıkta ( $25\pm0,5^{\circ}\text{C}$ ), farklı destek maddelerine desteklenmiş  $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  katalizörüne ait açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiği verilmiştir.  $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  alaşım nanopartikülleri indirgenmiş grafen oksit, aktif karbon ve alüminaya desteklendi ve AB’nin hidrolizindeki etkinleri incelendi. Hidrojen salınımını en hızlı gerçekleştiren destek malzemesi indirgenmiş grafen oksit olarak belirlendi. Bu nedenle bundan sonraki kinetik çalışmalarımızda İGO- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  kompozit yapısı kullanılarak gerçekleştirilecektir.



**Şekil 4.6.** 0,5mM, 0,75mM, 1mM ve 1,5mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ile 25±0,5°C'de katalizlenen 100mM AB hidrolizinde zaman karşı çıkan hidrojen gazı miktarı

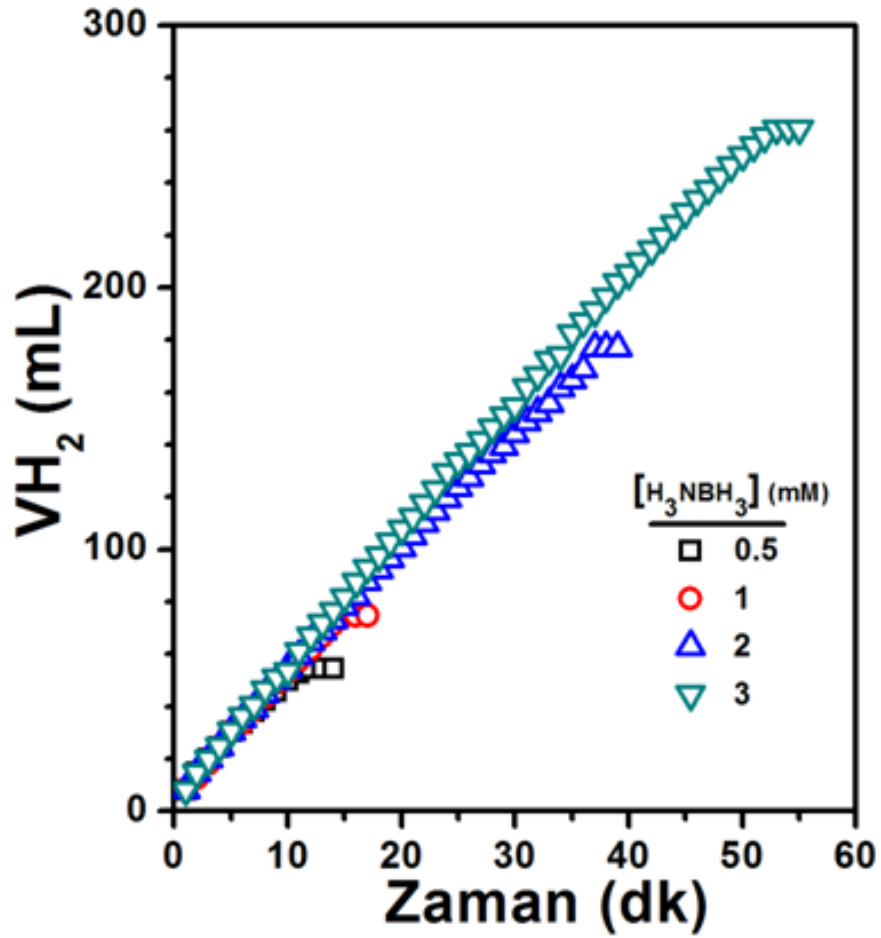
Şekil 4.6'da 100mM AB çözeltisinde sabit sıcaklıkta (25±0,5°C), farklı miktarlardaki İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörlüğünde açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiği verilmiştir. Katalizör miktarının artmasıyla AB'nin hidrolizinde H<sub>2</sub> gazı salınım miktarı artmaktadır. Dört farklı (0,5mM, 0,75mM, 1mM, 1,5mM) konsantrasyon değerlerinde AB'nin hidrolizi gerçekleştirildi ve her bir konsantrasyon için hız hesaplandı. Elde edilen tepkime hızların logaritmik değeri, kullanılan katalizör derişimlerinin logaritmik değerlerine göre grafiğe geçirildi (Şekil 4.7). Elde edilen ln(hız)'a karşı ln[NiPd] doğrusunun eğimi 1,01 olduğundan tepkimemizin katalizör derişimine göre birinci dereceden ilerlediği belirlendi.



**Şekil 4.7.** Her bir derişim için hesaplanan  $\ln(\text{hız})$ 'a karşı  $\ln[\text{NiPd}]$  grafiğı

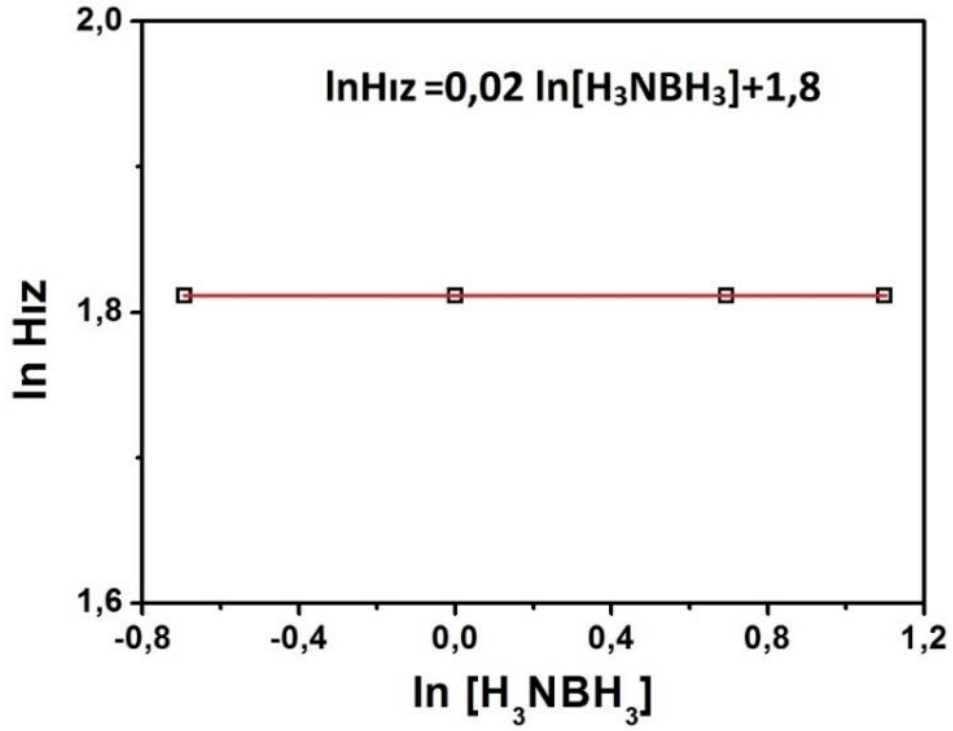
Çalışmanın bu kısmında ise AB'nin hidrolizinde elde edilen  $\text{H}_{2(g)}$  AB' nin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi. Şekil 4.8'de 1mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörü ile sabit sıcaklıkta ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ), farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen AB'nin hidrolizine ait açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiğı verilmektedir. 1mM AB'den 3mM  $\text{H}_2$  gazı açığa çıkarken 2mM AB'den ise 6mM  $\text{H}_2$  gazı açığa çıkmaktadır.





**Şekil 4.8.** 1mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ile katalizlenen 0,5mM, 1mM ,2mM ve 3mM AB'nin 25±0,5°C'de hidrolizinde zamana karşı çıkan hidrojen gazı miktarı

Farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen reaksiyon in hız hesaplandı (Şekil 4.9). Elde edilen veriler kullanılarak  $\ln(\text{hız})$ 'a karşı  $\ln[\text{AB}]$  değerleri grafik edildi. Şekil 4.9'da verilen doğrunun eğimi 0,02 olarak hesaplandı. Elde edilen bu değer tepkimenin AB derişimi açısından sıfırıncı dereceden yürüdüğünü göstermiştir. Böylece tepkimemizin hız denkleminin eşitlik 1'de gösterildiği şekilde olduğu bulundu.

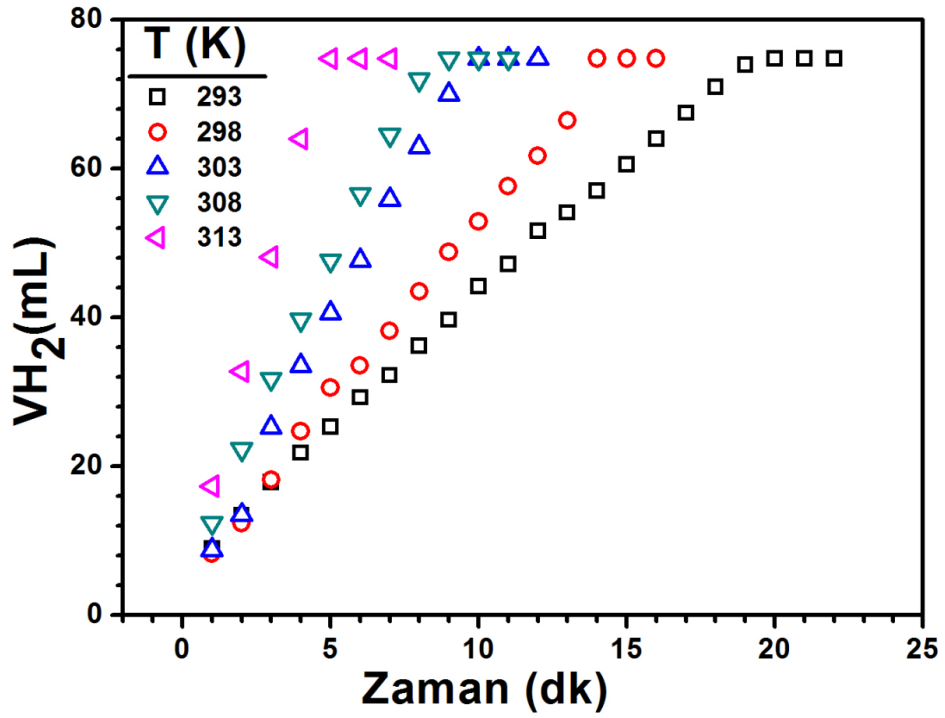


Şekil 4.9. Farklı derişimlerdeki AB için hesaplanan ln(hız)'a karşı ln[AB] grafiğı

Sonuç olarak bu tepkime için hız denkleminin aşağıdaki gibi olduğı belirlendi.

$$k = \frac{-3d[NH_3BH_3]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k[Ni] \text{ (Eşitlik 1)}$$

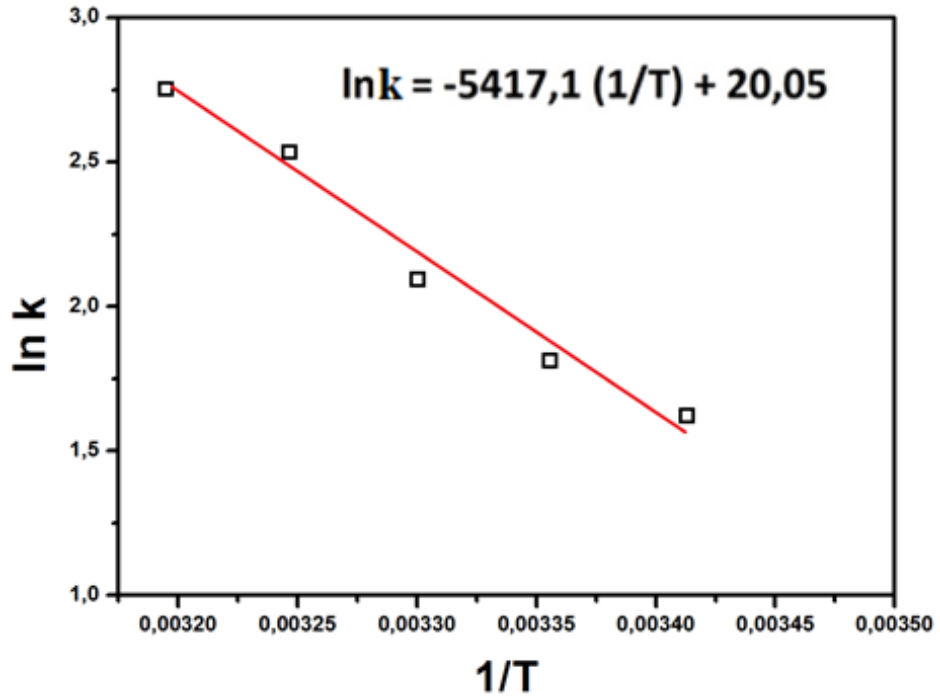
Belirtilen reaksiyon üzerine ortam sıcaklığının etkisi incelendi. Şekil 4.10'da 100mM AB çözeltisi ile 1mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> varlığında farklı sıcaklıklara gerçekleştirilen AB'nin hidrolizine ait açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı grafiğı verilmiştir. Şekil 4.10 dikkatlice incelendiğinde sıcaklık artışıyla tepkime hızının arttığı belirlendi.



**Şekil 4.10.** 1mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> 100mM AB'nin 293K, 298K, 303K, 308K ve 313K'deki hidrolizi sonucunda açığa çıkan hidrojen gazı miktarları

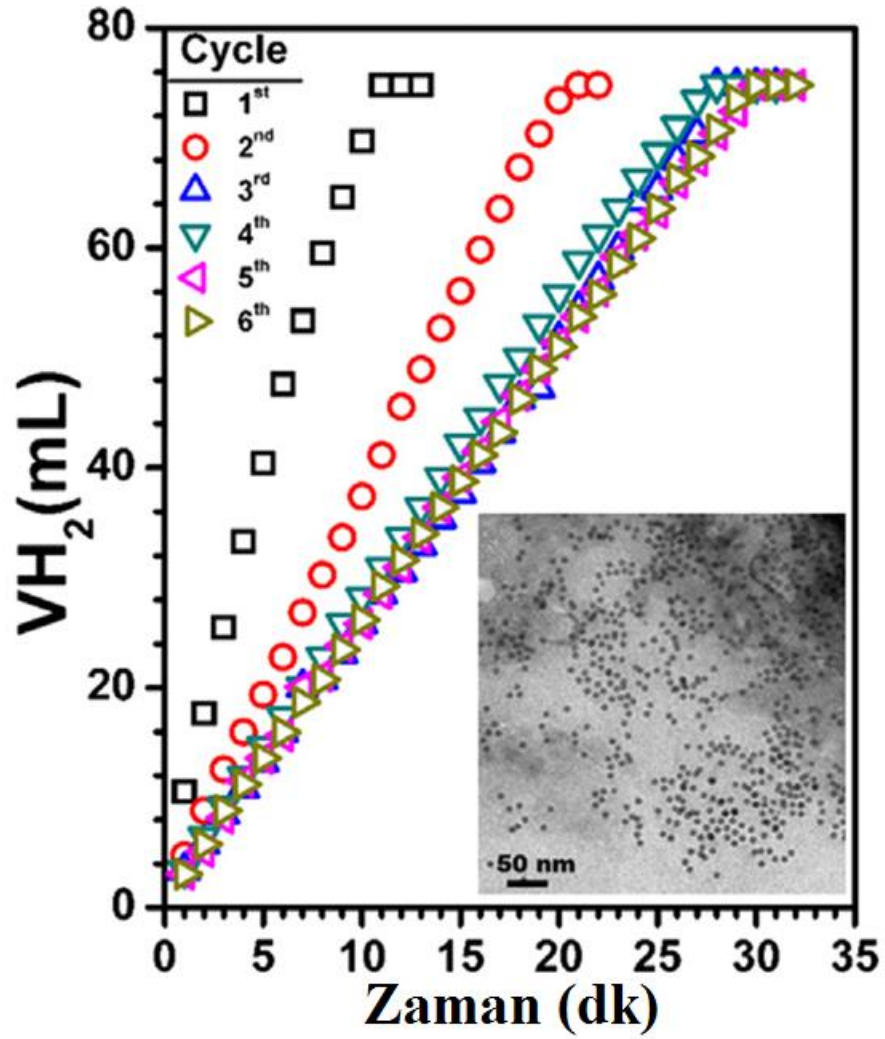
Şekil 4.11'de sunulan her bir sıcaklık grafiği için hız hesaplandı. Bulunan hız değerleri Eşitlik 1'de verilen tepkime denkleminde yerine konularak her bir sıcaklık için  $k_{obs}$  (gözlenen hız sabiti) hesaplandı. Elde edilen  $k_{obs}$  değerlerinin  $\ln$ 'leri alınarak  $1/T$ 'ye karşı grafik edildi (Şekil 4.11). Elde edilen Arrhenius eğrisinin eğiminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi  $45 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak hesaplandı. Arrhenius eğrisi için denklem aşağıda verilmiştir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Eşitlik 2})$$



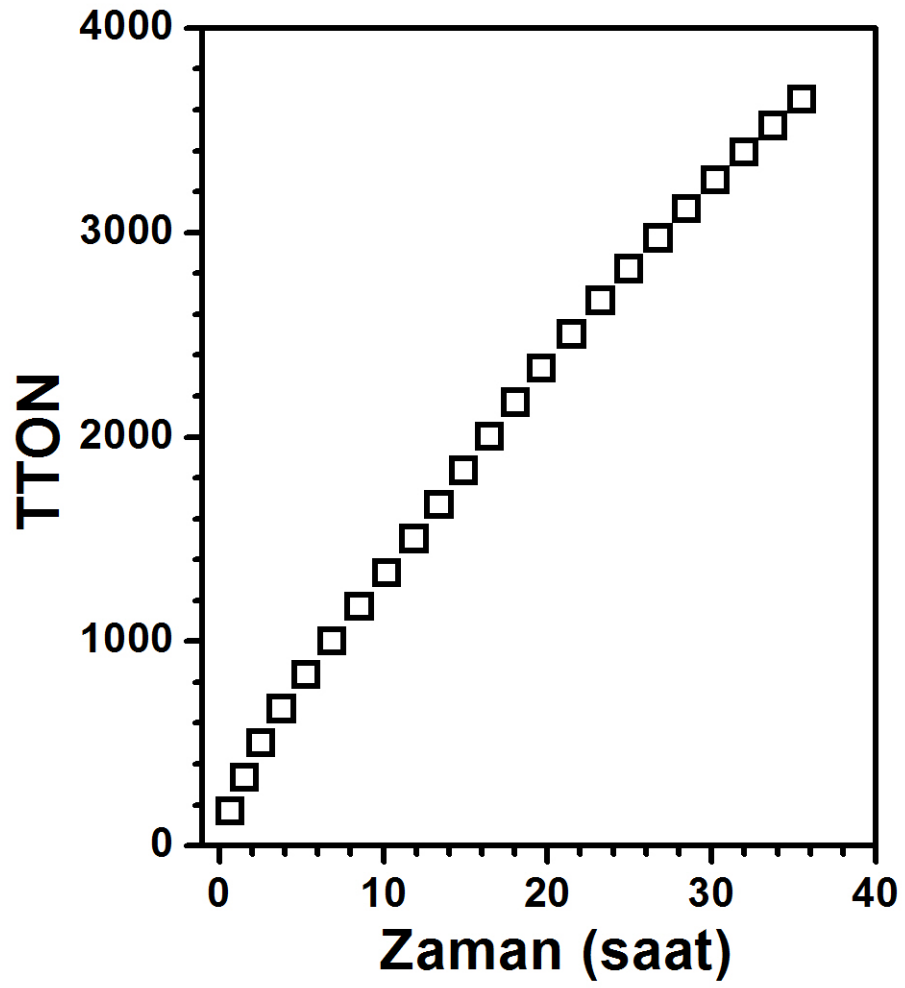
**Şekil 4.11.**  $\ln k_{\text{obs}}$ 'ye karşı  $1/T$  grafiği (Arhennius eğrisi)

Şekil 4.12'de 100mM AB çözeltisinde sabit sıcaklıkta ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) ve 1mM İGO- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  ile gerçekleştirilen AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirlik testine ait grafik gösterilmektedir. Bu test ile İGO- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  katalizörünün AB'nin hidrolizinde altı defa üst üste kullanımda bile başlangıç etkinliğinin büyük bölümünü muhafaza ettiği görülmektedir. Kataliz olaylarında kullanılan katalizörlerin uzun süre kullanılabilir olması, hazırlanan katalizörlerin etkin bir şekilde kullanılabilmesinin bir sonucudur. Şekil 4.12'nin içinde altı defa kullanımından sonraki İGO- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  katalizörünün TEM görüntüsü verilmiştir. TEM görüntüsü dikkatlice incelendiğinde katalizörün altı kez kullanımı sonucundabile  $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  alaşım nanopatiküllerinin morfolojilerini koruduğu belirlenmiştir. Bu sonuç İGO- $\text{Ni}_{30}\text{Pd}_{70}$  katalizörünün defalarca kullanılsa bile aktivitesinin oldukça yüksek olmasını destekleyen bir sonuçtur.



**Şekil 4.12.** İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün tekrar kullanılabilirlik testinde zaman karşı çıkan hidrojen miktarı grafiğidir. Şekil içindeki TEM görüntüsü altı kez kullanımdan sonraki İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörüne aittir.

Toplam çevirim sayısını belirlemek amacıyla 100mM AB çözeltisinde sabit sıcaklıkta ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) ve 1mM İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörü ile hidrolizi yapıldı. Hidrojen gazı çıkışı tamamen bittikten sonra sistemin ağzı açılarak 100mM amonyak boran katı halde eklendi. Sistem aktive edildi ve gaz çıkışı gözlemlendi. Bu süreç on beş kez tekrar edildi. AB hidrolizi sonucunda her biri için toplam çevirim sayısı hesaplandı ve zaman karşı grafiği çizildi.



**Şekil 4.13.** İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> deaktivite oluncaya kadar 25±0,5°C’de katalizlediği AB hidrolizi sonucundaki toplam çevirim sayısının zamana karşı grafiği

35 saat içerisinde toplam çeviriminin 3650 olduğu belirlendi ve elde edilen bu sonuç kullanılan bu katalizörün uzun ömürlü olduğunu göstermektedir.

## 5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Geliştirilen sentez reçetesi ile 3,5nm ortalama parçacık boyutunda, homojen parçacık dağılımına sahip NiPd alaşım nanopartikülleri sentezlendi.
- NiPd alaşım nanopartiküllerinin kompozisyonu sadece başlangıç metal tuzları oranlarının değiştirilmesi ile kontrol edilebildi ve Ni<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub>, Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ve Ni<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub> alaşım nanopartikülleri sentezlendi.
- Sentezlenen NiPd alaşım nanopartikülleri sıvı faz emdirme yöntemiyle İGO üzerine tutturuldu.
- İGO'ya desteklenen NiPd alaşım nanopartiküllerin farklı kompozisyonları AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde katalizör olarak test edilmesi sonucu en yüksek katalitik etkinliği Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>'in kompozisyonunun sağladığı belirlendi.
- Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> alaşım nanopartikülleri İGO'nun yanı sıra aktif karbon ve nano-aluminaya desteklenerek AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliklerinin incelenmesi sonucu en yüksek katalitik etkinliğin İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> tarafından sağlandığı tespit edildi.
- İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün başlangıç TOF değerinin 28,7dk<sup>-1</sup> olduğu hesaplandı.
- İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörlüğünde gerçekleştirilen AB'nin hidrolizinin tepkime kinetiği çalışmaları sonucu tepkime hızının katalizör derişimine bağlı olarak birinci dereceden ilerlediği, ancak AB'nin derişimine bağlı olarak ise sıfırıncı dereceden ilerlediği belirlendi.
- Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ile katalizlenen AB'nin hidrolizinin aktivasyon enerjisi 45±2kj.mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.
- İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde 35 saatin üzerinde katalitik ömre sahip olduğu ve bu sürede 3650 TTON sağladığı belirlendi.

Yukarıda elde edilen veriler sonucunda; İGO-NiPd'nin AB'nin hidrolizinden hidrojen salıverilmesinde etkinliği yüksek, ekonomik ve tekrar tekrar kullanılabilen bir katalizör olduğu tespit edildi (Çizelge 5.1).

**Çizelge 5.1.** AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri

| <b>Katalizör</b>                             | <b>TOF<br/>(mol H<sub>2</sub>.mol katalizör<sup>-1</sup>.dk<sup>-1</sup>)</b> | <b>Kaynaklar</b>              |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>İGO-Ni<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub></b>    | <b>28,7</b>                                                                   | <b>(Bu çalışma)</b>           |
| RGO/Pd                                       | 26,3                                                                          | (Kılıç <i>et al.</i> 2012)    |
| Ag <sub>50</sub> @Co <sub>50</sub> /graphene | 10,5                                                                          | (Cheng <i>et al.</i> 2014)    |
| AuCo@MIL-101                                 | 23,5                                                                          | (Jun <i>et al.</i> 2014)      |
| CoNi/graphene                                | 16,4                                                                          | (Wenqi <i>et al.</i> 2014)    |
| Cu <sub>20</sub> Ni <sub>80</sub> /MCM-41    | 10,7                                                                          | (Zhang <i>et al.</i> 2014)    |
| Ru@Ni coreeshell                             | 340                                                                           | (Nan <i>et al.</i> 2014a)     |
| Cu/RGO                                       | 3,61                                                                          | (Yuwen <i>et al.</i> 2014)    |
| RuCu/graphene                                | 135                                                                           | (Nan <i>et al.</i> 2014b)     |
| Ru/graphene                                  | 100                                                                           | (Nan <i>et al.</i> 2013)      |
| Co/graphene                                  | 13,9                                                                          | (Lan <i>et al.</i> 2014)      |
| Pd(0)/SiO <sub>2</sub>                       | 10                                                                            | (Akbayrak <i>et al.</i> 2014) |
| Ru@Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 39,6                                                                          | (Can and Metin 2012)          |
| Cu <sub>20</sub> @Co <sub>80</sub> /rGO      | 8,36                                                                          | (Yeshuang <i>et al.</i> 2013) |



## KAYNAKLAR

- Achuthan, M.K., Bhat, K.N., 2007. Metal semiconductor contacts: Metal semiconductor and junction field effect transistors. *Fundamentals of semiconductor devices*, Tata McGraw-Hill, Noida, 475-514.
- Aijaz, A., Karkamkar, A., Choi, Y.J., 2012. Tsumori N, Ronnebro E, Autrey T., 2012. Immobilizing highly catalytically active Pt nanoparticles inside the pores of metaleorganic framework: a double solvents approach, *J. Am. Chem. Soc.*, (134), 13926-13929.
- Aiken, J.D., Finke, R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (145), 1-44.
- Aiken, J.D., Lin, Y., Finke, R.G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup> stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts.' *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, (114), 29-51.
- Akbayrak, S., Kaya, M., Volkan, M., Özkar, S., 2014. Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite: a highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Appl. Catal. B. Env.*, (147), 387-393.
- Amali, A.J., Aranishi, K., Uchida, T., Xu, Q., 2013. PdPt nanocubes: a high performance catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Part Part Syst Char*, (30), 888-892.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. and Binder, M., 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, (25), 969-975.
- Anonim, 2014. Rüzgar, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar> (10.11. 2014).
- Anonymous, 2009. Hydrogen Storage, US Department of Energy, [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/doe\\_h2\\_production.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/doe_h2_production.pdf).
- Anonymous, 2014. Fuel cell technologies program. Energy Efficiency and Renewable Energy, [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/doe\\_h2\\_production.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/doe_h2_production.pdf) (22.11.2014).
- Aranishi, K., Singh, A.K., Xu, Q., 2013. Dendrimer-encapsulated bimetallic Pt-Ni nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from chemical hydrogen storage materials, *Chem. Cat. Chem.*, (5), 2248-2252.
- Basu, S., Bhattacharyya, P., 2012. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors, *Sens. Actuators B. Chem.*, (173), 1-21.
- Can, H., Metin, Ö., 2012. Facile synthesis of nearly monodisperse ruthenium nanoparticles and their catalysis in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Appl. Catal. B. Env.*, (125), 304-310.
- Cao, N., Hu, K., Luo, W., Cheng, G.Z., 2014. RuCu nanoparticles supported on graphene: a highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane, *J. Alloy Comp.*, (590), 241-246.

- Chang, Y., Yang, S.T., Liu, J.H., Dong, E., Wang, Y., Cao, A., 2011. In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells, *Toxicol Lett*, 200 (3), 10-201.
- Chen, G.Z., Desinan, S., Rosei, R., Rosei, F., Ma, D.L., 2012. Synthesis of NieRu alloy nanoparticles and their high catalytic activity in dehydrogenation of ammonia borane, *Chem. Eur. J.*, (18), 7925-7930.
- Cheng, D., Jun, S., Wei, L., Gongzhen, C., 2014. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 45 (38), 383-384.
- Clark, W.W., Rifkin, J., 2006. A green hydrogen economy. *Energy Policy*, (34), 2630-2639.
- Correa, L.A., Palao, J.P., Alonso, D., Adesso, G., 2014. Quantum-enhanced absorption refrigerators, *Science Reports*, (4), 3949.
- Crabtree, R.H., 1990. *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. New York, 185-208.
- Dinç, M., Metin, Ö., Özkar, S., 2012. Water soluble polymer stabilized iron(0) nanoclusters: a cost-effective and magnetically recoverable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane, *Catal Today*, (183), 10-16.
- Dixon, R.K., 2007. Advancing Towards a Hydrogen Energy Economy: Status, Opportunities and Barriers, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, (12), 325-341.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, (39), 228-240.
- Du, H., Li, J., Zhang, J., Su, G., Li, X., Zhao, Y., 2011. Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane. *J. Phys. Chem. C.*, (115), 23261-23266.
- Ebbing, D.D. and Gammon S.D., 1999. *General Chemistry*. Houghton Mifflin Company, the USA.
- Eun, J.Y., Jedeok, K., Eiji, H., Haoshen, Z., Tetsuichi, K., Itaru, H., 2008. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries, *Nano letters*, 8 (8), 2277-2282.
- Eun, K.C., Esmeralda, N.Y., Erin, V.I., Nathan, P.G., Kuech, T.F., 2012. Atomic-scale investigation of highly stable Pt clusters synthesized on a graphene support catalytic applications, *The journal of physical chemistry*, 116 (49), 26066-26071.
- Fanchi, R.J., 2005. *Energy in The 21st Century*, World Scientific Publishing Company.
- Feng, W.Q., Yang, L., Cao, N., Du, C., Dai, H.M., Luo, W., 2014. In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, (39), 3371-3380.
- Feynman, R.P., 1959. *Plenty of Room at the Bottom*, American Physical Society in Pasadena.
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C., 2007. The Lycurgus Cup A Roman Nanotechnology, *Gold Bulletin*, (40), 270-277.
- Hagen, J., 1999. *Industrial Catalysis. A practical approach*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Hansu, B., Carlos, R.R., Marcela, G., Dachamir, H., 2013. Preparation of ceramic nanoparticles via cellulose-assisted glycine nitrate process: a review, *RSC Advances*, (3), 2873-2884.

- Henglein, A., 1993a. Physicochemical properties of small metal particles in solution: 'microelectrode' reactions, chemisorption, composite metal particles and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (21), 5457-5471.
- Henglein, A., 1993b. Chemical and Optical Properties of Small Metal Particles in Aqueous Solution. *Israel Journal of Chemistry*, 33 (1), 77-88.
- Henglein, A., 1995. Electronics of Colloidal Nanometer Particles. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 99 (7), 903-913.
- Henglein, A., 1997. Nanoclusters of semiconductors and metals: Colloidal nanoparticles of semiconductors and metals: Electronic structure and processes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 101 (11), 1562-1572.
- Hirscher, M., 2010. Handbook of hydrogen storage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim.
- Hivet, R., Flayac, H., Solnyshkov, D.D., Tanese, D., Boulrier, T., Andreoli, D., Giacobino, E., Bioch, J., Bramati, A., Malpuech, G., Amo, A., 2012. Half-solitons in a polariton quantum fluid behave like magnetic monopoles, *Nature physics letters*, (8), 724-728.
- Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J., 2001. Manners I. Rhodiumcatalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines, *Chem Commun*, (2001), 962-963.
- Jiang, H.L., Umegaki, T., Akita, T., Zhang, X.B., Haruta, M., Xu, Q., 2010. Bimetallic Au-Ni nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> nanospheres: synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chem. Eur. J.*, (16), 3132-3137.
- Johnston, B., Mayo M.C. and Khare A., 2005. Hydrogen: the energy source for the 21st. *Technovation*, (25), 569-585.
- Jun, L., Qi-Long, Z., Qiang, X., 2014. Highly active AuCo alloy nanoparticles encapsulated in the pores of metal-organic frameworks for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chem. Commun.*, (50), 5899-5901.
- Kılıç, B., Şencanlı, S., Metin, Ö., 2012. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (361-362), 104-110.
- Kim, J., Cote, L.J., Huang, J.X., 2012. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide. *Accounts Chem. Res.*, (45), 1356-1364.
- Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I., and Zhang, D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, (100), 12142-12153.
- Konstantopoulou, P., Giannopoulos, M.F., 2005. Multicriteria Analysis of Hydrogen Production Technologies. *International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC*, İstanbul.
- Lackmann, F.C., Desjonqueres, M.C., Gordon, M.B., 1977. Electronic structure of small Cubo-octahedral clusters of transition Metals. *Phys. Paris*, (38), C2-C55.
- Lai, S.W., Lin, H.L., Lin, Y.P., Yu, T.L., 2013. Hydrolysis of ammonia borane catalyzed by an iron-nickel alloy on an SBA-15 support, *Int. J. Hydrogen Energy*, (38), 4636-4647.

- Lan, Y., Nan, C., Cheng, D., Hongmei, D., Kai, H., Wei, L., Gongzhen, C., 2014. Graphene supported cobalt(0) nanoparticles for hydrolysis of ammonia borane. *Materials Letters*, (115), 113–116.
- Lu, G., Park, S., Yu, K., Ruoff, R.S., Ocola, L.E., Rosenmann, D., Chen, J., 2011. Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: a new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations, *ACS Nano*, (5), 1154–1164.
- Lu, Z.H., Yao, Q.L., Huang, W., Zhou, R.Y., Zhou, R.F., Chen, X.S., 2013, Catalytic hydrolysis of ammonia borane via magnetically recyclable copper iron nanoparticles for chemical hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, (38), 330–337.
- Lund, H., 2007. Renewable energy strategies for sustainable development, Elsevier, (32), 912–919.
- Maase. M., 1999. Neue zur größen und. Formseletiven arstellung von metalkolloien Ph.D. Thesisi, Bochum Germany. Verlag Mainz Aachen.
- Marder, T.B., 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia-borane *Angewandte Chemie-International Edition*, (46), 8116–8118.
- Metin, Ö., Erdoğan, H. ve Özkar, S., 2009c. In situ-generated PVP-stabilized palladium(0) nanocluster catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of ammonia-borane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (11), 10519–10525.
- Metin, Ö., Faeho, S., Alp, C., Can, H., Mankin, M.N., Gültekin, M.S., Chi, M., Sun, S., 2012b. Ni/Pd core/Shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki Miyaura cross-coupling reaction, *Nano research*, 1 (6), 10–18.
- Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., Schneider, JJ., 2012a. Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst fort he dehydrogenation of ammonia borane, *elsevier*, 10 (37), 8123–8904.
- Metin, Ö., Mazumder, V., Özkar, S., Sun, S., 2010a. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *J. Am. Chem. Soc.*, (32), 1468–1479.
- Metin, Ö., Özkar, S. and Sun, S., 2010b. Monodisperse Nickel Nanoparticles Supported on SiO<sub>2</sub> as an Effective Catalyst for the Hydrolysis of Ammonia Borane. *Nano Research*, (3), 676–684.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2007. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, (32), 1707–1715.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2008. Synthesis and characterization of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) stabilized water-soluble nickel(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (295), 39–46.
- Metin, Ö., Özkar, S., 2009a. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-borane and Sodium Borohydride Using Water-soluble Polymer-stabilized Cobalt(0) Nanoclusters Catalyst. *Energy & Fuel*, (23), 3517–3526.
- Metin, Ö., Şahin, S. and Özkar, S., 2009b. Water-soluble poly (4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, (34), 6304–6313.

- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 1999. Inorganic Chemistry. Inorganik Kimya, 2.baskı N. Karacan ve P.Gürkan, (Editör). Palme Yayıncılık, Ankara, 497-508.
- Michael, N.G., Cecile, M.J., Manish, J., 2012. Improving Platinum catalyst durability with a doped graphene support, The journal of physical chemistry, 116 (19), 10548-10556.
- Milciuvienė, S., Milcius, D., Praneviciene, B., 2006. Towards hydrogen economy in Lithuania, International Journal of Hydrogen Energy, 31 (7), 861-866.
- Murphy, C.J., Gole, A.M., Stone, J.W., Sisco, P.N., Alkilany, A.M., Goldsmith, E.C., Baxter, S.C., 2008. Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging, Acc.Chem. Res., 41 (12), 1721-1730.
- Nakamoto, M., Yamamoto, M., Kashivagi, Y., 2006. Facile size-regulated synthesis of silver nanoparticles by controlled thermolysis of silver alkylcarboxylates in the presence of alkylamines with different chain lengths. Journal of Colloid and Interface Science, 300 (1), 75-169.
- Nan, C., Jun, S., Wei, L., Gongzhen, C., 2014b. RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. Journal of Alloys and Compounds, (590), 241-246.
- Nan, C., Kai, H., Wei, L., Gongzhen, C., 2014a. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core-shell nanoparticles. International journal of hydrogen energy, (39), 426-435.
- Nan, C., Wei, L., Gongzhen, C., 2013. One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. International journal of hydrogen energy, (38), 11964-11972.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorievan, I.V., Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, (306), 666-669.
- Orimo, S.I., Nakamori, Y., Eliseo, J.R., Zuttel, A. and Jensen, C.M., 2007. Complex hydrides for hydrogen storage. Chem. Rev., (107), 4111-4132.
- Özkar, S., 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis. Appl. Surf. Sci., (256), 1272-1277.
- Paselk, R.A., 2008. General Chemistry. Humboldt State University, California. [http://users.humboldt.edu/rpaselk/C107.F09/Chem\\_Discuss/ChemEquil\\_Ans.html](http://users.humboldt.edu/rpaselk/C107.F09/Chem_Discuss/ChemEquil_Ans.html) (29.05.2013).
- Qiu, F.Y., Li, L., Liu, G., Wang, Y.J., Wang, Y.P., An, C.H., 2013. In situ synthesized FeCo/C nano-alloys as catalysts for the hydrolysis of ammonia borane, Int. J. Hydrogen Energy, (38), 3241-3249.
- Rodrigues, S.L., Blanco, M.C., 2000. Lopez-Quintela, M. A.. J.Phys. Chem. B, (104), 9683.
- Schlapbach, L., Zuttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature, (414), 353-358.
- Schmid, G., 2008. Metal nanocluster in catalysis and materials science. Elsevier, 22-23, Netherland.
- Schneider, A., 2004. Amid nanotech's dazzling promise, Office Of Medical and Scientific Justice, <http://www.omsj.org/issues/health-care/amid-nanotechs-dazzling-pro-mise-health-risks-grow> (10.11.2014).

- Serdar, A., Murat, K., Mürvet, V., Saim, Ö., 2014. *Applied Catalysis B: Environmental*, (147), 387– 393.
- Sherif, O.M., Leela, S.P., Minh, Q.H., Samy, E.S., 2014. Graphene-supported, iron-based nanoparticles for catalytic production of liquid hydrocarbons from syngas: The role of the graphene support in comparison with carbon nanotubes, *ACS catalysis*, 4 (2), 535-545
- Smythe, N.C., Gordon, J.C., 2010. Ammonia borane as a hydrogen carrier: dehydrogenation and regeneration, *Eur J Inorg Chem*, 421-509.
- Steinfeld, A., Palumbo, R., 2011. *Solar Thermochemical Process Technology*, R.A. Meyers Ed., Academic Press, (15), 237-256.
- Stephens, F.H., Pons V. And Baker, R.T., 2007. Ammonia borane: the hydrogen source par excellence, *Dalton Transactions*, 2613-2626.
- Stetson, N.U.S., 2013. Department of energy, hydrogen and fuel cells program. Annual Progress Report, Hydrogen Storage Program Overview, [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv\\_0\\_stetson\\_2013.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv_0_stetson_2013.pdf) (04.08.2014).
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö., Sun, S., 2011. Catalytic hydrolysis of ammonia borane via cobalt palladium nanoparticles, *ACS Nano*, (5), 6458-6464.
- Şahin, M., 2006. *Hidrojen Enerjisi Teknolojileri*. Ankara, Anıl Reklam Matbaacılık, Ankara.
- Thulasiramaraju, T.V., Arunachalam, A., Surendrababu, G.V., 2012. Bimetallic nanoparticles a review on their preparation and characterization, *Pharma tutor*.
- Toshima, N., Yan, H., Shiraishi, Y., 2008. Metal nanocluster in catalysis and materials science. Elsevier, 49-75, Netherland.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Preparation and catalysis of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Int. J. Hydrogen Energy*, (34), 3816-3822.
- Van, L.P., 2004. *Homogeneous Catalysis*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Vincent, C.T., Matthew, J.A., Yang, Y., Richard, B.K., 2008. High-throughput solution processing of large-scale graphene, *Nature nanotechnology letters*, 329
- Wenqi, F., Lan, Y., Nan, C., Cheng, D., Hongmei, D., Wei, L., Gongzhen, C., 2014. *International journal of hydrogen energy*, (39), 3371-3380.
- Wu, J. S., Pisula, W. ve Mellen K, 2007. Graphenes as Potential Material for Electronics. *Chem. Rew.*, (107), 718-747.
- Xu, Q., Chandra, M., 2007. A portable hydrogen generation system: Catalytic hydrolysis of ammonia-borane. *Journal of Alloys and Compounds*, (446), 729-732.
- Xuesong, L., Weiwei, C., Jinho, A., Seyoung, K., Junghyo, N., Dongxing, Y., Richard, P., Aruna, V., Inhwa, J., Emanuel, T., Sanjay, K.B., Luigi, C., Rodney, S.R., 2009. Large-Area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, (324), 1312-1314.
- Yan, J.M., Zhang, X.B., Han, S., Shioyama, H., Xu, Q., 2008. Iron nanoparticle-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Angew Chem Int. Ed.*, (47), 2287-2289.
- Yang, Y., Lu, Z.H., Hu, Y., Zhang, Z., Hi, W., Chen, X., 2014. Facile in situ synthesis of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane., *RSC Adv.*, (4), 13749-13752.

- Yeshuang, D., Nan, C., Lan, Y., Wei, L., Gongzhen, C., 2013. *New J. Chem.*, (37), 3035-3042.
- Yuan, W., Shi, G., 2013. Graphene based gas sensors, *J. Mater. Chem.A*, (1), 10078-10091.
- Yuwen, Y., Zhang H.L., Yujuan, H., Zhujun, Z., Weimei, S., Xiangshu, C., Tingting, W., 2014. *RSC Adv.*, (4), 13749.
- Zhai, T., Fang, X., Bando, Y., Liao, Q., Xu, X., Zeng, H., Yao, J., Golberg, D., 2009. Morphology-Dependent Stimulated Emission and Field Emission of Ordered CdS Nanostructure Arrays, *ACS Nano*, 3 (4), 949–959.
- Zhang, H.L., Jinping, L., Gang, F., Qilu, Y., Fei, Z., Ruyi, Z., Duanjian, T., Xiangshu, C., Zhiqiang, Y., 2014. *International journal of hydrogen energy*, (39), 13389 - 13395.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ, 1990 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini doğduğu şehirde tamamladı. 2009 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi’nde eğitime başladı. 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim dalında yüksek lisans eğitime başladı ve halen devam etmektedir.

### **EĞİTİM**

- 2013 Atatürk Üniversitesi, Nanobilim ve Nanomühendislik (Yüksek Lisans)
- 2009 - 2013 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- 2004- 2007 Nenehatun Anadolu Kız Lisesi
- 1996 - 2004 Şükrüpaşa İlköğretim Okulu

### **Yayınlar**

Nesibe Sedanur ÇİFTÇİ ve Önder METİN “Monodisperse nickel-palladium alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39, 18863-18870.