

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**FONKSİYONEL GRAFEN TÜREVLERİ İLE DESTEKLENMİŞ METAL
NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ETİLENDİAMİN-BİSBORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDEKİ KATALİTİK
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN : Yaşar KARATAŞ
DANIŞMAN : Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

VAN-2021

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**FONKSİYONEL GRAFEN TÜREVLERİ İLE DESTEKLENMİŞ METAL
NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
ETİLENDİAMİN-BİSBORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDEKİ KATALİTİK
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Yaşar KARATAŞ

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2020-8905 No'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN danışmanlığında, Yaşar KARATAŞ tarafından sunulan “Fonksiyonel Grafen Türevleri ile Desteklenmiş Metal Nanokümelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Etilendiamin-bisboran'dan Hidrojen Üretimindeki Katalitik Performanslarının Araştırılması” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 16/08/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Esin İSPİR

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN

İmza:

Üye: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Yaşar KARATAŞ

ÖZET

FONKSİYONEL GRAFEN TÜREVLERİ İLE DESTEKLENMİŞ METAL NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ETİLENDİAMİN-BİSBORAN'DAN HİDROJEN ÜRETİMİNDEKİ KATALİTİK PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI

KARATAŞ, Yaşar
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN
Ağustos 2021, 139 sayfa

Bu tez çalışmasında, son yıllarda üzerinde çalışılan ve önemli bir B-N türevi olarak değerlendirilen etilendiamin-bisborandan (EDB) hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üreten yeni katalitik malzemeler hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Bu amaçla, fonksiyonel grafen türevleri olan grafen oksit (GO), amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH₂), sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit (GO-SO₃H), karboksilli asit fonksiyonel grafen oksit (GO-COOH) destekli Pt (0), Pd (0) ve Ru (0) nanokümeleri sentezlenmiştir. Hazırlanan metal nanokümeleri arasında EDB'den hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde en etkin olan katalitik malzeme olarak sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümeleri (Pd@GO-SO₃H) tespit edilmiştir. Hazırlanmış olan EDB, katı destek malzemeleri ve Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü, FT-IR, ICP-OES, UV-vis, Raman, XRD, XPS, SEM, TEM, TEM/EDX, HRTEM ve ¹¹B-NMR gibi ileri analitik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün EDB'den hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde başlangıç TOF değeri 136 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu TOF değerinin kaynakçadaki ilgili çalışmalara kıyasla oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. EDB'nin hidrolizi ile hidrojen üretiminde Pd (0) nanokümelerinin tekrar kullanılabilirlik performansları da araştırılmış ve nanokatalizörün oldukça kararlı olduğu bulunmuştur. Son olarak, farklı sıcaklıklarda katalitik tepkimeler gerçekleştirilerek hidroliz tepkimesi için aktivasyon parametreleri (*E_a*: Aktivasyon Enerjisi; $\Delta H^\#$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\#$: Aktivasyon Entropisi) ilgili denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Etilendiamin-bisboran, Grafen türevleri, Hidrojen, Hidroliz, Metal, Nanoküme.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL NANOCCLUSERS SUPPORTED BY FUNCTIONALIZED GRAPHENE DERIVATIVES AND THE INVESTIGATION OF CATALYTIC PERFORMANCE IN THE HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHYLENDIAMINE-BISBORANE

KARATAŞ, Yaşar

PhD Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN

August 2021, 139 pages

In this thesis, new catalytic materials that produces hydrogen via hydrolysis reaction from ethylenediamine-bisborane (EDB), which has been studied in recent years and is considered as an important B-N derivative, were prepared and characterized. For this purpose, functional graphene derivatives such as graphene oxide (GO), amine functionalized graphene oxide (GO-NH₂), sulfonic acid functionalized graphene oxide (GO-SO₃H), carboxylic acid functionalized graphene oxide (GO-COOH) supported Pt (0), Pd (0) and Ru (0) nanoclusters were synthesized. Among the prepared metal nanoclusters, the most effective catalytic material as sulfonic acid functionalized graphene oxide supported Pd (0) nanoclusters (Pd@GO-SO₃H) in the production of hydrogen from EDB by hydrolysis was determined. Advanced analytical and spectroscopic methods such as FT-IR, ICP-OES, UV-vis, Raman, XRD, XPS, SEM, TEM, TEM/EDX, HRTEM and ¹¹B-NMR have been used for the characterization of prepared EDB, solid support materials and Pd@GO-SO₃H nanocatalyst. Initial TOF value of Pd@GO-SO₃H nanocatalyst in hydrogen production from EDB by hydrolysis was calculated as 136 min⁻¹. It has been determined that this TOF value is quite high compared to the related studies in the literature. Finally, by performing catalytic reactions at different temperatures, activation parameters (E_a : Activation Energy; $\Delta H^\ddagger$: Enthalpy of Activation; $\Delta S^\ddagger$: Entropy of Activation) for the hydrolysis reaction were calculated using the related equations.

Keywords: Ethylenediamine-bisborane, Graphene derivatives, Hydrogen, Hydrolysis, Metal, Nanocluster.



ÖN SÖZ

Lisans, yüksek lisans ve doktora öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimleri ile bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emeği olan ve her konuda inanılmaz bilgileriyle hayatıma dokunan, yolumu aydınlatan, destek ve yardımlarını esirgemeyip bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN'a;

Doktora tez savunma komitemin üyeleri Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ, Prof. Dr. Esin İSPİR, Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN ve Doç. Dr. Merve İÇLİ ÖZKUT'a anlayışlı davranışları, değerli tavsiyeleri ve önemli bilimsel yorumları için teşekkür ederim. Buna ilaveten laboratuvar çalışmaları sırasında bilgi ve desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Metin ÇELEBİ, Doç. Dr. Murat RAKAP ve Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nün tüm saygıdeğer öğretim üyelerine teşekkürü bir borç bilirim;

Laboratuvar çalışmaları esnasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem ÖTER, Öğr. Gör. Dr. Adem RÜZGAR, Emrah KAVAK, Esra KARATAŞ, Mehmet YURDERİ, Ahmet BULUT'a ve tüm diğer laboratuvar çalışma arkadaşlarıma;

Raman analizlerinin yapılmasına yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Hatice Gamze SOĞUKÖMEROĞULLARI'na;

Muradiye Meslek Yüksekokul Müdürlüğü'ne ve Yüksekokul Sekreteri Safet SOYCAN'a;

Tez çalışmamı FDK-2020-8905 no'lu proje kapsamında destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Her kararında arkamda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan benden ilgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen, tez dönemindeki stresimi anlayışla karşılayan, babam, annem ve kardeşlerime;

Doktora öğrenimim boyunca destek olan sevgili eşime ve deneysel çalışmalar esnasında baba sevgisinden mahrum bıraktığım biricik oğluma bütün kalbimle teşekkür ederim.

2021

Yaşar KARATAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	5
2.1. Grafen ve Türevleri	5
2.1.1. Grafenin özellikleri ve uygulamaları	5
2.1.2. Katalizör desteği olarak grafenin tasarımı ve özellikleri	6
2.1.3. Grafen destekli metal katalizör sistemleri	11
2.1.4. İndirgenmiş grafen oksit desteği.....	12
2.1.5. Gözenekli grafen desteği	13
2.2. Grafen hazırlama yöntemleri	14
2.2.1. Grafitten grafenin hazırlanması	14
2.2.2. Destek yüzeyinin grafitleşmesi.....	15
2.2.3. Grafen oksit veya grafit oksidin indirgenmesi.....	16
2.2.4. Karbon nanotüpler ile grafen hazırlanması.....	17
2.3. Grafen yapısı.....	18
2.3.1. Grafenin özellikleri	20
2.3.1.1. Fiziksel özellikleri	20
2.3.1.2. Kimyasal özellikler	21
2.4. Grafen yüzeyinin kimyasal modifikasyonu	22
2.4.1. Grafenin birincil modifikasyonu.....	22
2.4.2. Grafen hidrojenasyonu.....	23
2.4.3. Grafenin florlanması	26
2.4.4. Grafenin klorlanması	28

	Sayfa
2.4.5. Grafenin oksidasyonu	29
2.4.6. Grafen aminasyonu	31
2.4.7. Grafen karboksilasyonu	32
2.4.8. Grafen sülfonasyonu	33
2.4.9. Grafen malzemelerinin ikincil modifikasyonu	34
2.5. Katalizör ve Kataliz	37
2.5.1. Heterojen katalizörün önemi.....	40
2.6. Hidrojen	42
2.6.1. Hidrojene 3S yaklaşımı.....	46
2.6.2. Hidrojen üretim seçeneklerinin sürdürülebilirlik analizi	51
2.6.3. Katı hal hidrojen depolama.....	54
2.6.3.1. Katı hal hidrojen depolamada bor-azot (B-N) bileşikleri	58
2.6.3.1.1. Sodyum borhidrür (NaBH ₄).....	59
2.6.3.1.2. Amonyak-boran (AB)	60
2.6.3.1.3. Dimetilamin-boran (DMAB)	60
2.6.3.1.4. Hidrazin boran (HB)	62
2.6.3.1.5. Metilamin-boran (MeAB).....	62
2.6.3.1.6. Etilendiamin-bisboran (EDB).....	63
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	65
3.1. Materyaller.....	65
3.1.1. Kimyasallar	65
3.1.2. Cihazlar	65
3.2. Yöntem	66
3.2.1. Etilendiamin-bisboran (EDB) sentezi ve tanımlanması	66
3.2.2. Grafen oksit (GO) sentezi	67
3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH ₂) sentezi	68
3.2.4. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksitin (GO-SO ₃ H) sentezi.....	68
3.2.5. Karboksillenmiş grafen oksit (GO-COOH) sentezi.....	69
3.2.6. EDB'nin hidrolizi tepkimesinde farklı M@destek ikilisi katalizörlerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi	70

	Sayfa
3.2.7. EDB' hidrolizi tepkimesinde farklı yüzdelerde Pd@destek katalizörünün katalitik etkinliklerin incelenmesi	71
3.2.8. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO ₃ H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin incelenmesi	71
3.2.9. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO ₃ H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin substrat derişimine bağılı olarak incelenmesi	72
3.2.10. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO ₃ H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağılı olarak incelenmesi	72
3.2.11. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO ₃ H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağılı olarak incelenmesi	73
3.2.12. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO ₃ H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi	73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	75
5. SONUÇ.....	101
KAYNAKLAR.....	105
ÖZ GEÇMİŞ.....	129

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Grafenin genel özellikleri.....	8
Çizelge 2.2. Grafen destekli heterojen katalizin sentez yolları.	10
Çizelge 2.3. Hafif hizmet tipi yakıt hücresi için yerleşik H ₂ depolama hedefleri.	54
Çizelge 2.4. Malzeme tabanlı H ₂ depolama yolları ve zorlukları.....	57





ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 2.1.	Heterojen nanokatalizörün grafen tabakalarına etki etme mekanizması...	7
Şekil 2.2.	Grafen tabakasının altıgen yapısı. (a) bazal düzlem; grafen katman kenarları türleri: sandalye kenarı (b) ve zikzak kenarı (c).....	17
Şekil 2.3.	Grafen yapısındaki kusurlar. (a) hatasız ideal grafen; (b) Taş-Galler kusuru; (c)“ boşluk” kusuru; (d) “nano gözenekli” kusur; (e) sp^3 hibridizasyon durumunda karbon atomu (siyah).....	18
Şekil 2.4.	Yapısal bir kusurun mevcudiyetinde grafen yapısının bozulmaları - sp^3 hibritlenmiş halde karbon atomu. (a) grafen üzerindeki kusurun modeli, (b) grafen düzleminin eğriliğinin modeli.....	19
Şekil 2.5.	Oksidasyonu üzerine ideal grafen tabakasının bozulması. (a) üstten görünüm; (b) yandan görünüş.....	21
Şekil 2.6.	Hidrojene grafen (grafan) modeli.....	24
Şekil 2.7.	Grafan yapısının modeli. (a) sandalye şekli; (b) tekne yapısı.....	24
Şekil 2.8.	Grafen oksitin amidasyonu.....	37
Şekil 2.9.	Bir tepkime katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi.....	38
Şekil 2.10.	Homojen, biyo ve heterojen kategorilere dayalı katalizör serisi.....	42
Şekil 2.11.	Küresel ısınmayla mücadelede enerji geçişi sırasında hidrojenin kritik rolleri.....	43
Şekil 2.12.	Hidrojen enerji sistemlerine 3S yaklaşımı.....	47
Şekil 2.13.	Endüstride karbon geri dönüşümünün etkinleştiricisi olarak hidrojenin rolü.....	51
Şekil 2.14.	Seçilmiş hidrojen üretim kaynakları ve sistemleri ve depolama seçenekleri.....	52
Şekil 2.15.	Diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile akıllı enerji şebekesi entegrasyonu hidrojen ekonomisinin şeması.....	53

Şekil		Sayfa
Şekil 2.16.	a) Potansiyel malzemeleri içeren H ₂ 'nin gravimetrik ve hacimsel yoğunluklarının bir karşılaştırması (b) gaz adsorpsiyonu ve absorpsiyonunun potansiyel enerji eğrisi.....	56
Şekil 2.17.	Seçilen malzemelere ve bunların hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğuna genel bakış. ABD Enerji Bakanlığı'nın hidrojen depolama sistemi hedefleri de karşılaştırma için gösterilmektedir.....	59
Şekil 3.1.	Grafen oksit sentezi.....	67
Şekil 3.2.	Amin fonksiyonel grafen oksit sentezi.....	68
Şekil 3.3.	Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit sentezi.....	69
Şekil 3.4.	Karboksilli asit fonksiyonel grafen oksit sentezi.....	70
Şekil 4.1.	Ticari ve sentezlenen EDB bileşiğinin FT-IR spektrumları.....	76
Şekil 4.2.	GO'nun (a) UV-vis spektrumu, (b) FT-IR spektrumu.....	77
Şekil 4.3	GO'nun Raman spektrumu.....	78
Şekil 4.4.	GO ve GO-NH ₂ 'ye ait FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 4.5.	GO-NH ₂ 'nin Raman spektrumu.....	80
Şekil 4.6.	GO ve GO-SO ₃ H'a ait FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 4.7.	GO-SO ₃ H'a ait Raman spektrumu.....	82
Şekil 4.8.	GO ve GO-COOH'a ait FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 4.9.	GO-COOH'a ait Raman Spektrumu.....	84
Şekil 4.10.	Pd@GO-SO ₃ H nanokatalizörünün (a) genel tarama modundaki ve (b) Pd 3d bölgesine ait XPS spektrumları.....	85
Şekil 4.11.	Pd@GO-SO ₃ H katalizörüne ait 10 ve 50 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.12.	Pd@GO-SO ₃ H katalizörüne ilişkin (a) 10 nm ölçekli TEM görüntüsü (b) 50 nm ölçekli TEM görüntüsü, (c) parçacık boyut histogramı ve (d) TEM-EDX spektrumu.....	87

Şekil		Sayfa
Şekil 4.13.	Pd@GO-SO ₃ H katalizörüne ilişkin 5 µm ölçekli SEM görüntüsü (b) 2 µm ölçekli overlay SEM görüntüsü ve elementel haritalama görüntüleri; (c) C, (d) O, (e) S, (f) Pd.....	89
Şekil 4.14.	GO-SO ₃ H ve Pd@GO-SO ₃ H örneklerinin XRD desenleri.....	90
Şekil 4.15.	EDB'nin katalitik tepkime öncesi (kırmızı) ve Pd@GO-SO ₃ H katalizörü varlığında EDB'nin hidrolizi sonrasında elde edilen sıvı ürünün ¹¹ B-NMR spektrumları.....	91
Şekil 4.16.	Farklı metal ve destek malzemeleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin EDB'nin hidrolizi tepkimesinde açığa çıkan gazın (H ₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.....	92
Şekil 4.17.	Farklı Pd metal yüklemesi ve farklı destek malzemeleri kullanılarak EDB'nin hidroliz tepkimesine ait açığa çıkan gazın (H ₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.....	93
Şekil 4.18.	Farklı derişimlerde Pd@GO-SO ₃ H katalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H ₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının nanokatalizör derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 1.0 x - 0.81$).....	94
Şekil 4.19.	Farklı derişimlerde EDB kullanılarak Pd@GO-SO ₃ H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H ₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının EDB derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.37 x - 3.94$).....	96
Şekil 4.20.	Pd@GO-SO ₃ H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan gazın (H ₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.....	97
Şekil 4.21.	Pd@GO-SO ₃ H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri.....	98
Şekil 4.22.	Pd@GO-SO ₃ H katalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde (a) tekrar çevrilebilirlik, (b) tekrar kullanılabilirlik performansları.....	100



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$\Delta H^\#$	Aktivasyon entalpisi
$\Delta S^\#$	Aktivasyon entropisi
E_a	Aktivasyon enerjisi
k	Hız sabiti
NaBH_4	Sodyum borhidrür
HCl	Hidroklorik asit
$\text{C}_2\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2$	Etilendiamin bisboran
NH_3BH_3	Amonyak-boran
BH_3	Boran
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3$	Metilamin-boran
$\text{PdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Palladyum (II) klorür hidrat
CO_2	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
SiO_2	Silisyum oksit
H_2O	Su
H_3PO_4	Fosforik asit
HNO_3	Nitrik asit
H_2SO_4	Sülfürik asit
KMnO_4	Potasyum permanganat
NaOH	Sodyum hidroksit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
NaNO_3	Sodyum nitrat
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
AB	Amonyak-boran

Simgeler

Açıklama

MeAB

Metilamin-boran

APTES

3-Aminopropiltrietoksisilan

BN

Bor nitrür

K

Kelvin

°C

Santigrat derece

EDB

Etilendiamin-bisboran

rpm

Rate per minute (dakika başına devir sayısı)

T

Sıcaklık

J

Joule

e⁻

Elektron

cm⁻¹

Dalga sayısı

dk

Dakika

g

Gram

kg

Kilogram

mg

Miligram

L

Litre

mmol

Milimol

mL

Mililitre

nm

Nanometre

eV

Elektrovolt

kV

Kilovolt

kW

Kilovat

kJ

Kilo Joule

MJ

Mega Joule

Pa

Pascal (basınç)

GPa

Giga Pascal

cm²

Santimetre kare

m³

Metre küp

wt%

Kütlece yüzde

Bar

Basınç birimi

Simgeler	Açıklama
NP	Nano parçacık
THF	Tetrahidrofur
TOF	Turnover frequency (çevrim frekansı)
SEM	Scanning Electron Microscopy (taramalı elektron mikroskopu)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli elektron mikroskopisi)
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron spektroskopisi)
XRD	X-ray Diffraction (X-ışınları kırınımı)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi)
ICP-OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi)
¹¹B-NMR	Bor-11 nükleer manyetik rezonans
dk	Dakika
NH₂	Amin
GO	Grafen oksit
H₂	Hidrojen
yy	Yüzyıl
Co	Kobalt
HF	Hidrojen florür
HNO₃	Nitrik asit
K₂Cr₂O₇	Potasyum dikromat

Simgeler	Açıklama
NaNO₃	Sodyum nitrat
ABH₂	Amonyum borohidrit
N₂H₄	Hidrazin
C	Karbon
XeF₂	Ksenon florür
KOH	Potasyum hidroksit
OH	Hidroksil
COOH	Karboksilli asit
DDS	Diamino difenilsülfon
HMDA	Heksametilendiamin
MPa	Megapaskal
DMF	Dimetilformamid
NH₃BH₃	Amonyak-boran
DMAB	Dimetilaminboran
Na₂CO₃	Sodyum karbonat
MWCNT	Çok duvarlı karbonnanotüp
Ar	Argon
Al₂O₃	Alüminyum oksit
Cu	Bakır
Si	Silisyum
Ni	Nikel
Au	Altın
Ag	Gümüş
GHG	Sera gazları (Green house gases)
USD	Dolar
DoE	Enerji bölümü
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
SiO₂	Silisyum oksit
P₂O₅	Difosfor pentaoksit
Fe	Demir

1. GİRİŞ

Enerji 21. yy'da toplumun biçimini etkileyecek en önemli faktör olabilir. Enerjinin maliyeti ve mevcudiyeti, yaşam kalitemizle, ulusal ekonomilerin sağlığıyla, uluslararası ilişkiler ve çevremizin istikrarı ile yakından ilişkilidir (Fanchi, 2005). Enerji, ekonomik büyümenin sürdürülebilmesi açısından kritik bir unsurdur. Buna karşın, enerji ihtiyacını karşılamak için fosil temelli yakıtların kullanılması, küresel ısınma, asit yağmurları ve hava kalitesinin düşmesi gibi çevresel problemlere yol açmakta ve sürdürülebilir kalkınmayı, sürdürülemez hale getirmektedir. Ekonomik ve politik açıdan ise, fosil kaynaklara ve bu kaynakların ithalatına aşırı bağımlılık, bu kaynakların fiyatlarındaki yükselmeler ve aşırı oynamalar dolayısıyla, özellikle gelişmekte olan ülkelerin ekonomileri üzerinde baskı yapmakla birlikte, bu ülkelerdeki enerji arz güvenliğini tehlikeye sokmaktadır.

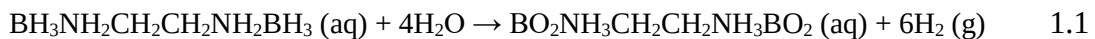
Günümüzde, tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda, güneş, rüzgâr ve yenilenebilir biyokütle ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilirliklerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerji arzı açısından bazı kısıtlara sahiptirler. Birçok enerji uzmanına göre, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönleri, tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebilir. Hidrojen, birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla, üretilmiş enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi, yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilir. Hidrojen durağan güç üretme tesislerinde, ulaştırma alanında içten yanmalı bir motorda veya bir yakıt hücresinde kullanılabilir ve bunun sonucu ortaya çıkan salınım “su”dur.

Amin-boran bileşikleri, çok yüksek hidrojen içeriğine sahip olmaları nedeniyle katı hal hidrojen depolama açısından eşsiz malzemelerdir. Amonyak-boran, önemli bir amin-boran türevidir ve gerek organik çözücülü ortamda gerekse solvoliz tepkimeleri yoluyla dehidrojenlenmesi ilgili kaynakçada çok sayıda çalışma mevcuttur. Ancak amonyak-boranın dehidrojenlenmesinin yakıt hücre uygulamaları için önemli

problemlere sahip olduğu kaynakça çalışmalarından anlaşılmaktadır (Halseid ve ark., 2006; Stephens ve ark., 2007; Al-Kukhun ve ark., 2011). Bu problemlerden biri açığa çıkan hidrojenin, yakıt hücrelerinde uygulama esnasında amonyak ve borazin tarafından belirgin bir şekilde kirlenmesi olarak ifade edilmektedir. Bu problemin daha az uçucu özelliğe sahip amonyak-boran türevleriyle aşılabileceği rapor edilmiştir (Halseid ve ark., 2006; Stephens ve ark., 2007; Al-Kukhun ve ark., 2011). Bu bağlamda metilamin-boran (Jaska ve ark., 2003), sec-btilamin-boran (Mal ve ark., 2011), hidrazin-boran (Hugle ve ark., 2009) ve etilendiamin-bisboran (Neiner ve ark., 2011) gibi amin-boran türevi yeni B-N bileşikleri sentezlenmiş ve son yıllarda araştırılmaya başlanmıştır.

Etilendiamin-bisboran ($C_2H_{14}B_2N_2$, $BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_3$), 363 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızla parçalanan, kütlece %16.3 hidrojen içeriğine sahip, havaya dayanıklı, amin-boran türevi olarak önemli bir hidrojen depolama malzemesidir (Parry, 1970; Pfeil ve ark., 2015). Ek olarak, %11.4'lk bir hidrojen verimi ile yüksek performanslı bir hidrojen taşıyıcı bileşik olarak kullanılabileceği öngörülmüştür (Sahler ve ark., 2013; Banerjee ve ark., 2017). Etilendiamin-bisboran, oda koşullarında katı halde bulunan bir Levis asit-baz yapısıdır ve sentezi etilendiamin dihidroklorür tuzu ile sodyum borhidrür'n THF içerisindeki tepkimesinden oda koşullarında ve yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir (Goubeau ve Schneider, 1961; Kelly ve Edwards, 1963).

Etilendiamin bisborandan hidrojen eldesi diğer amin-boran türevi bileşiklerde olduğu gibi yüksek sıcaklıkta termal bozunmayla (Leardini ve ark., 2014), suda katalitik hidroliziyle (Engin ve Ozay, 2018) alkollerde katalitik alkoliz ile (alışkan ve ark., 2010) ve organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimesiyle gerçekleştirilebilir (Jaska ve ark., 2003). Depolanan hidrojenin salıverilmesini sağlayan bu yöntemlerden termal bozunma yöntemi tepkime kinetiğinin kontrol edilememesinden dolayı (Marcano ve ark., 2010; Al-Kukhun ve ark., 2013) hidrojenin kullanılacağı yakıt hücrelerine uygulanabilecek uygun bir yöntem değildir. Etilendiamin-bisboranın suda gerçekleştirilen katalitik hidroliz (1.1) tepkimesiyle de yakıt hücreleri için gereken hidrojen sağlanabilir (Engin ve Ozay, 2018).



Etilendiamin-bisborandan yukarıda gösterilen hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen elde edilmesini katalizleyen katalitik sistemler incelendiğinde tez çalışmalarının yazıldığı dönem itibariyle, aynı araştırma grubu tarafından ve tamamen hidrojel esaslı metal nanoparçacıkların hazırlanıp karakterize edildiği yayınlar bulunmuştur (Engin ve Özay (2018; Ozay ve ark., 2020; Durgut ve Ozay, 2020; Onder ve Ozay, 2020; Ozay ve ark., 2020; Ozay ve ark., 2020). Söz konusu çalışmalarda ise genellikle katalitik etkinliğin çevrim frekansı cinsinden oldukça düşük olduğu gözlenmektedir (0.357 dk^{-1} ile 5.90 dk^{-1} aralığında).

Bu doktora tez çalışmasında, yeni bir katı hal hidrojen depolama malzemesi olan etilendiamin-bisboran bileşiği öncelikle kaynakçaya göre sentezlenmiş ve ardından etilendiamin-bisborandan hidrojen üretimini hidroliz tepkimesi yoluyla sağlayabilecek katalitikçe etkin, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, fonksiyonel grafen türevleri (GO, GO-NH₂, GO-SO₃H, GO-COOH) ile desteklenmiş metal (Pt, Pd, Ru) nanokümeleri sentezlenmiştir. Sentezlenen metal nanokümeleri (Pt@GO, Pt@GO-NH₂, Pt@GO-SO₃H, Pt@GO-COOH, Pd@GO, Pd@GO-NH₂, Pd@GO-SO₃H, Pd@GO-COOH, Ru@GO, Ru@GO-NH₂, Ru@GO-SO₃H, Ru@GO-COOH) tepkime dışı olarak hazırlanmış ve ICP-OES, Raman, XRD, XPS, SEM, TEM, TEM/EDX, HRTEM, ¹¹B-NMR gibi ileri analitik/spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Hazırlanan metal nanokümeleri içinde en yüksek etkinliğe sahip olan Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış ve katalitik performansı tespit edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan Pd@GO-SO₃H nanokatalizörün, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde farklı katalizör ve substrat derişimleri ile farklı sıcaklıklarda hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilerek hidroliz tepkimesi için hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri (E_a : Aktivasyon Enerjisi; $\Delta H^\ddagger$: Aktivasyon Entalpisi; $\Delta S^\ddagger$: Aktivasyon Entropisi) Arrhenius ve Eyring eşitlikleri ile hesaplanmış ve tepkime kinetiği ortaya konulmuştur. Ayrıca hidroliz tepkimesinin başlangıç çevrim frekansı (TOF) cinsinden etkinliği de hesaplanarak kaynakçadaki ilgili çalışmalarla mukayese edilmiştir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Grafen ve Türevleri

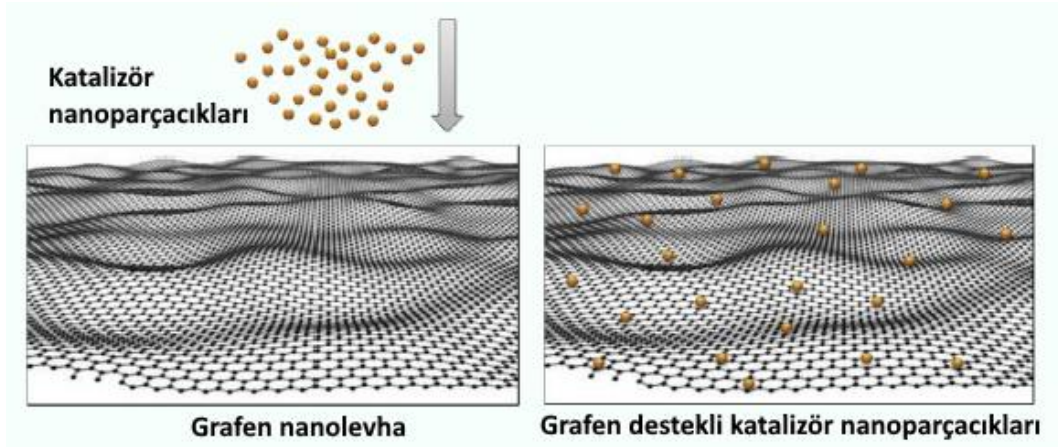
2.1.1. Grafenin özellikleri ve uygulamaları

Grafen, altıgen (benzen halkası) tek katmanlı ağa sahip sp^2 hibritlenmiş karbon bazlı bir malzemedir. Diğer karbon allotropları ile karşılaştırıldığında grafen, mükemmel atomik kafes vaat eden mekanik mukavemet, kimyasal ve termal stabilite ve balistik olarak benzer kütsüz parçacıkları ısıtmak için oda sıcaklığında en büyük içsel taşıyıcı hareketliliğini sunmaktadır (Lifeng ve ark., 2010; Farnosh ve Masoud, 2014). Karbon fiberlerle karşılaştırıldığında, üç boyutlu grafen birbirine bağlı kesintisiz gözenekli bir yapı olarak uygulanır (Lifeng ve ark., 2010). Bu arada grafen katmanlarında, atomik düzlemler arasına daha büyük moleküller yerleştirilir ve bu da üç boyutlu bir matriste izole grafen katmanları oluşturur (Imran ve ark., 2010). Bol miktarda -OH ve -COOH grubu ile, grafenin kovalent veya nonkovalent yöntemlerle işlevselleştirilmesi, çeşitli fonksiyonel gruplarla grafen levhalar üzerinde geliştirilmesi sonucu çözünürlüğünün, dağılıbilirliğinin ve kimyasal stabilitesinin artırabildiği görülmüştür (Sungyool ve ark., 2010). Örneğin, amino ile modifiye edilmiş grafen üzerinde salen gruplarının başarılı bir şekilde işlevselleştirilmesi, sikloheksan oksidasyon sürecinde umut verici bir heterojen destek katalizörü ile sonuçlanmıştır (Nethravathi ve Michael, 2008; Yanguang ve ark., 2011). Bu özellikler, grafeni süper kapasitörler, piller, sensörler, şeffaf iletken film, güneş pilleri, nanoelektronik gibi birçok alanlarda önemli bir hammadde haline getirmiştir (Nethravathi ve Michael, 2008). Ayrıca, $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e ulaşan grafenin yüksek yüzey alanı, heterojen katalizör sistemindeki metalik ve bi-metalik nanoparçacıklar için iki boyutlu destek tabakaları olarak arzu edilen bir özelliktir (Nam ve ark., 2013). Ayrıca, kataliz uygulamalarında, grafen kafesindeki yapısal kusurların yararlı olabileceği tespit edilmiştir. Çünkü grafenin lokalize özelliklerini, sabitlenmiş metal nanopartiküller ile etkileşimlerini artırabilecek yeni yüzey işlevsellikleri elde etmek için uyarlamayı mümkün kılmaktadır (Sunil ve ark., 2012). Bununla birlikte, iki boyutlu malzemenin doğası gereği, grafen

levhalar p-p etkileşimleri yoluyla birlikte istiflenme eğilimindedir (Liangti ve ark., 2010). Ayrıca, grafen levhaların sarılması ve küçük bir lameller arası boşluk, eklenen katalizörün tam olarak kullanılmasını engellemektedir (Sunil ve ark., 2012). Grafenin geri döndürülemez yığılması, üretimine, depolanmasına ve işlenmesine katkıda bulunmaktadır (Nethravathi ve Michael, 2008). Bu nedenle, grafenin çeşitli malzemelerle modifikasyonu yoluyla stabilizasyonu ve işlevselleştirilmesi, istenmeyen kümelenmeyi önlemek için gerekli olup, bu da uygulama alanlarını genişletmektedir (Niu ve ark., 2014). Grafen kümeleşmesi, polimerlerin grafen tabakalara bağlanmasıyla hafifletilebilir (Shaojun ve ark., 2014). Düşük yüzey alanına ve düşük saflığa sahip malzemelere sahip karbon siyahı ve fulleren, grafen levhaların tercih edilen istiflenmesini önlemek için aralayıcı olarak kullanılır (Buasri ve ark., 2013). Grafenin bir başka sınırlaması da düşük elektriksel iletkenliğidir. Teorik ve deneysel çalışmalar, grafenin azot ve bor katkısının kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebileceğini ve bunun sonucunda grafenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde yeni fırsatlar açtığını ortaya koymuştur (Sungyool ve ark., 2010). Doping (katkılama) yaklaşımının işlevselleştirilmiş grafeni bir *p*-tipinden *n*-tipi yarı iletkene ayarlamak için kullanılabileceğine inanılmaktadır (Sunil ve ark., 2012).

2.1.2. Katalizör desteği olarak grafenin tasarımı ve özellikleri

Gelecek vaat eden heterojen katalizör desteğinin temel özelliği, uygun bir gözenekliliğe sahip yüksek bir yüzey alanıdır. Fakat, bu özelliklerin her ikisi de grafende mevcut değildir (Imran ve ark., 2010). Ancak, gözenekli yapının moleküllerin penetrasyonu ve taşınması için daha uygun bir yol sağladığı kaydedilmiştir (Alexis, 2003) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Heterojen nanokatalizörün grafen tabakalarına etki etme mekanizması (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

Grafenin yüzey alanını artırmak için aşındırma (EunJoo ve ark., 2009), kendi kendine montaj (Alpha ve ark., 2010), termolitik çatlama (Donghai ve ark., 2010) ve KOH aktivasyonu (Hyunwoo ve ark., 2010) gibi birçok yeni yöntem kullanılmıştır. Uygun bir yüzey alanı ve gözeneklilik ile, grafen üzerinde desteklenen metal nanoparçacıkların sentezi, kimyasal indirgeme (Hyunwoo ve ark., 2010), kimyasal buhar biriktirme (Vinayan ve ark., 2011), iyonik sıvı destekli eksfoliasyon (Martin ve ark., 2010), grafitin mikromekanik eksfoliasyonu ve kristal silisyum karbür yolları üzerinde büyüme arasında değişebilmektedir (Alfonso ve ark., 2009). Kaynakçada bildirilen grafen üretiminin ilk yöntemi grafitten grafen levhaların mekanik eksfoliasyonundan oluşmaktadır (Yongchao ve Edward, 2008). Düşük kusur içeriğine sahip yüksek kaliteli grafen levhalar elde edilmiş olsa da, bu yöntemle üretim minimumdur ve üretilen levhalar sadece temel çalışmalar için kullanılabilir. (Sunil ve ark., 2012). Büyük miktarlarda grafen türevleri elde edilebildiğinden kimyasal yöntemler özellikle ilgi çekicidir. Grafenin genel özellikleri Çizelge 2.1'de listelenmiştir.

Çizelge 2.1. Grafenin genel özellikleri

Özellikler	Değerler	Referanslar
Yüzey alanı kütle oranı	2600 m ² g ⁻²	Bett ve ark., 1976
Üstün şarj taşıyıcı hareketliliği	2 x 10 ⁵ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	Alexander ve ark., 2008a; Duck ve ark., 2010
Gerilme direnci	130 GPa	Ni ve ark., 2010; Changgu ve ark., 2008
Termal iletkenlik	4.84-5.30 X 10 ³ W m K ⁻¹	Duck ve ark., 2010
Elektron hareketliliği	15 X 10 ³ cm ² V ⁻¹	Alexander ve ark., 2008b

Geliştirilen bu teknikler arasında, metal öncülü ve grafit oksitin aşağıdan yukarıya doğru NaBH₄ veya N₂H₄ ile benzer bir süre içinde indirgenebilmesi nedeniyle, metal destekli grafen heterojen katalizör üretmek için yerinde kimyasal indirgeme kullanılması tavsiye edilmektedir (Frank ve ark., 2007). Bunu akılda tutarak, indirgenmiş grafen oksit nano tabakalarının kusurlu bölgelerinde desteklenen metal/metal oksit nanoparçacıklarının sentezine mikrodalga ısıtma kullanan kimyasal indirgeme yöntemleri uygulanmıştır (Çizelge 2.2). Mikrodalga radyasyonunun kullanılmasının ana nedeni, tepkime karışımının hızlı ve homojen bir şekilde ısıtılmasıdır. Doğrudan reaktanlara enerji transferinde önemli bir artışın, çözücü ve reaktan dielektrik sabitlerindeki ve mikrodalga radyasyonunun getirdiği seçici dielektrikteki farklılıklar tarafından yansıtılan anlık bir iç sıcaklık artışına neden olduğuna inanılmaktadır.

İndirgeyici bir ajanın varlığında sıcaklıktaki artış, metal iyonlarının ve grafen oksidin aynı anda indirgenmesine ve metalik nanoparçacıkların sonuçta ortaya çıkan grafen nano tabakalarının geniş yüzey alanı üzerinde dağılmasına izin vermektedir (Xuesong ve ark., 2009; Paromita ve ark., 2011). Mikrodalga yönteminin geleneksel yöntemle kıyasla avantajları; hem mikrodalga gücü hem de süre, C-C ve C=C bağları oluşturmak için neredeyse tam bir oksijensizleştirme sağlamak üzere kontrol edilebilir olmasıdır. Mikrodalga yöntemi ayrıca, grafen kafesindeki yapısal kusurların bir sonucu olarak ve sıcak noktaların (elektrik boşalmaları) gelişimini indükleyebilecek dengesiz yerel ısıtma sağlamaktadır (Vadivel ve ark., 2009). Kusur bölgeleri, daha sonra grafen

tabakalarına bağlanabilen heterojen katalizör oluşumu sırasında çekirdeklenme merkezleri olarak hareket eder. Bununla birlikte, kimyasal indirgeme yöntemleri, yalnızca olağanüstü fiziksel özelliklere sahip büyük ölçüde hatasız bir malzeme verebilir ve büyük bir üretim için yeterince büyük miktarlarda ürün vermez. Ayrıca, sentezlenen katmanlı karbon, yalnızca tek karbon katmanı özelliklerine sahip yalnızca küçük miktarlarda H ve O içerir (Alexander ve ark., 2008a; Owen ve Sonbinh, 2010). Bu nedenle, grafitin sıvı fazda eksfoliasyonu ve polisiklik aromatik hidrokarbon öncülerinden grafenin kimyasal sentezi, grafen üretimi için ölçeklenebilir alternatif yolun üstesinden gelmek için potansiyel bir yöntem olabilir (Haixin ve ark., 2010). Bu, gaz fazında kimyasal buhar biriktirme büyümesi ile daha da geliştirilebilir.

Son zamanlarda, grafen nanoşerit, çok duvarlı karbon nanotüplerden (MWCNT'ler) üretilmiştir ve elde edilen nanoşeritlerin mekanik, termal ve iletkenlik özellikleri incelenmiştir (Athanasios ve ark., 2009).

Çizelge 2.2. Grafen destekli heterojen katalizin sentez yolları

Heterojen Katalizör	Sentez Yöntemleri	Referanslar
Grafen/Co folyo	Metan ile kimyasal buhar biriktirme	Sasha ve ark., 2007
Grafen/ Demir	Pirimidin-2,4,5,6-tetramin sülfürik asit ile kimyasal tepkime	Xuewan ve ark., 2012
Grafen/Pt	Atomik katman biriktirme	Lifeng ve ark., 2010
Grafen/Fe ve N katkılı karbon	Ar atmosferinde piroliz hibrit öncüsü	Daiyu ve ark., 2010
Grafen/bor nitrür	Atomik katman biriktirme	Gang ve ark., 2012
Grafen/PMo12	Kimyasal indirgeme	Yingcai ve ark., 2011
Grafen/TiO2	Hidrotermal	Haiyong ve ark., 2010
Grafen/Pt	Modifiye poliol yöntemi	Yongye ve ark., 2010
Grafen/ Cu	Kimyasal buhar birikimi	Xuesong ve ark., 2009; Paromita ve ark., 2011
Grafen-mezo-makro gözenekli Si/Ru	Polistiren köpük ve üç bloklu kopolimer ile emdirme	Liangti ve ark., 2010
rGO/PdNi	H2'de tavlama	Xuesong ve ark., 2011
Grafen oksit/MnO2	Hidrotermal	Jiang ve ark., 2013
Grafen oksit-WC/Pd	İndirgenme-karbonizasyon tekniği	Sheng ve ark., 2010
Tiyole indirgenmiş grafen/Au	Karboksilik grupların birleştirilmesi	Voldersa ve ark., 2007
Grafen/CoNi	metilamin boran tepkime içi indirgeme	Xiao ve ark., 2010
Grafen/Ag@CoFe	metilamin boran tepkime içi indirgeme	Lan ve ark., 2013

2.1.3. Grafen destekli metal katalizör sistemleri

Metal ve yarı iletken nanoparçacıklar için grafen desteği, metal nanoparçacıkların biriktirilmesi için basit katalizör sistemlerinden güneş enerjisi dönüşümü için tasarlanmış daha karmaşık üçüncül yapılara kadar pek çok uygulamada kullanılmaktadır (Xiaolin ve ark., 2008). Metaller genellikle çok yüksek yüzey enerjisine sahiptir ve bu nedenle spesifik tepkime türleri için çok aktiflerdir. Bu nedenle, Pd, B, Ag, Au ve gibi katalitik olarak aktif metallerin boyut kontrolünde, grafen oksitin eko-indirgenmesi ve mikrodalga ışınlama kullanılarak metal iyonlarının boyut kontrolünde çok sayıda biriktirme tekniğinin katalitik malzemelere seçicilik kazandırıcı bildirilmiştir. Örneğin, bu metallerin indirgeyici ortam olarak polietilen glikol ile grafen dağılımına sonifikasyonu, yüksek kaplama metal nano parçacık grafen levhalarıyla sonuçlanmıştır (Jinming ve ark., 2010).

Ek olarak, metal katalizörle desteklenen grafen levhalar, yığılmış grafitik yapıların oluşmasını engelleyebildiği bildirilmiştir (Shujiang ve ark., 2011). Bu anlamda, metal nanoparçacıklar, tabakalar arasındaki mesafeyi arttırmak ve heterojen katalizör sisteminin yüzey alanında artışa neden olmak için aralayıcı görev görmektedir (Campesia ve ark., 2009). Daha büyük yüzey alanı, daha büyük kimyasal karmaşıklığa sahip moleküllere erişilebilirliği artırır. Bu da tek katmanlı grafen tabakalarda metal nanoparçacık birikimi olasılığını artırır (Yao ve ark., 2011). Grafen destekli metal katalizörü üretmenin başka bir yöntemi, grafen oksit ve metal iyonlarının mikrodalga ışıması kullanılarak dahil edilmesidir veya etilen glikol varlığında hafif bir ısıtma işleminin gerekmesidir (Linyuan v ark., 2010). Metal destekli grafen katalizörleri yüksek yüzey alanlarına ve kararlılığa sahip olmalarına rağmen, organik tepkimelere uygulanmasında sadece birkaç çalışma yer alırken, yakıt hücrelerine, hidrojen depolamaya, sensörlere ve güneş pillerine daha fazla önem verilmiştir (Haixin ve ark., 2010).

Grafen destekli metal sistemlerine kaynakçada rastlanmaktadır. Bu fonksiyonel malzemelerin ağır metal/boya adsorpsiyonu (Shibiao ve ark., 2015; Söğüt ve ark., 2020), korozyon (Aghili ve ark., 2021), boya degradasyonu (Alem ve ark., 2017), sensör (Song ve Xu, 2013; Ziolkowski ve ark., 2017), membran (Alkhouzaam ve ark., 2021), boya duyarlı güneş pilleri (Kandasamy ve Murugesan, 2020) ve optik

uygulamalar (Imer ve ark., 2020) gibi kullanımlarının yanısıra, özellikle metal nanoparçacık bazlı heterojen katalizörlerin hazırlanmasında katı destek olarak kullanıldığı çalışmalara kaynakçada son yıllarda sık rastlanmaktadır (Karataş ve ark., 2017; Ensafi ve ark., 2017; Soğukömeroğulları ve ark., 2019; Behzadi ve ark., 2021).

2.1.4. İndirgenmiş grafen oksit desteği

İndirgenmiş grafen oksit uygun maliyetli olmasından dolayı büyük ölçekli üretimlerde kullanılabilir (Du ve ark., 2013; Acharya ve Turner, 2008). İndirgenmiş grafen oksit elektriksel olarak yalıtkan olmasına rağmen iletkenliği indirgeme ile kısmen geri kazanılabilir (Lifeng ve ark., 2010; Zhou ve ark., 2013). İndirgenmiş grafen oksitle ilgili bir başka güzel şey, yalnızca hidrazin, dimetilhidrazin, hidrokinon, NaBH_4 ve ditiyonit tuzları gibi kimyasal indirgeyicilerin kullanıldığı geleneksel sentez yöntemlerinin kullanılmasıdır (Kabeer ve ark., 2010; Chopra ve ark., 2013; Wang ve ark., 2013). Kimyasal oksidasyon, grafen üzerine fonksiyonel gruplar eklemek için çözelti bazlı bir işlem yoluyla grafit tozunun eksfoliasyonu, sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir (Voldersa ve ark., 2007). Oksitlenmiş grafenden, indirgenmiş grafen oksit elde etmek için elektrokimyasal, termal veya kimyasal indirgemeyle de daha fazla indirgenebilmektedir (Liu ve ark., 2014; Du ve ark., 2013). Bunların arasında, kimyasal indirgeme, genellikle borhidrür, etilen glikol ve askorbik asit gibi indirgeyici ajanlar kullanılarak uygulanmaktadır (Zhi ve ark., 2008). Böylece indirgenmiş grafen oksit, yüzeyinde bol miktarda oksijen içeren hidroksil, karbonil, karboksil ve epoksit grupları gibi fonksiyonel gruplar içermektedir (Lifeng ve ark., 2010; Masoud ve Afsaneh, 2014). Bu gruplar, indirgenmiş grafen oksit tabakasının suda dağılabilir hale gelmesini ve metal nanoparçacıkların bağlanma yerleri olarak kullanılmasını mümkün kılarak, özellikle metanol ve etanolün oksidasyonu için metalin elektrokatalitik etkinliğini arttırabilmektedir (Alexander ve ark., 2008b). Metal destekli indirgenmiş grafen oksitin sentezi, grafen oksitin termal muamelesinin ardından metal iyonlarının mevcudiyetinde mikrodalga ışıması yoluyla metal nanoparçacıkların grafen üzerinde dağılmasıyla başlamaktadır (Park ve ark., 2014). Bu yöntem, toksik kimyasal indirgeyici ajanların ve kararlaştırıcı yüzey aktif ajanların kullanımını önleyerek, yeşil bir yol sağlamaktadır. Parçacık boyutunu ve şeklini kontrol etmek için kararlaştırıcı ve

kapatıcı ajanların kullanılması çok önemli olsa da, bu katkı maddeleri, katalitik etkinlik üzerinde zararlı bir etkiyle metal yüzeye oldukça güçlü bir şekilde bağlanma eğilimindedir (Zhang ve ark., 2012; Li ve ark., 2014).

İndirgenmiş grafen oksit desteğinin bazı önemli avantajlar sağlayabileceği katalitik uygulamalardan biri, çapraz bağlama kimyası alanıdır (Yao ve ark., 2011; Li ve ark., 2014). Tepkime, kimyasal ve farmasötik uygulamalar (Chopra ve ark., 2013; Khoa ve ark., 2014) üzerinde önemli etkisi olan çok çeşitli uygulamalar için karmaşık organik moleküllerin bir araya getirilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. İndirgenmiş grafen oksit tarafından desteklenen fotokatalitik TiO_2 , ZnO , BiVO_4 ve poliokso metalatlarla (POMs) ilgili yapılan çalışmalar da grafen oksit varlığının geniş bir ışık dalgaboyu aralığında daha fazla fotokatalitik etkinliğe neden olduğunu ortaya koymuştur (Du ve ark., 2013).

Bununla birlikte, indirgenmiş grafen oksidin elektriksel iletkenliği, belirli kataliz uygulamaları türleri için uygun değildir (Chopra ve ark., 2013). Bu nedenle, indirgenmiş grafen oksit, metanol ve etanolün oksidasyonun elektrokatalitik etkinliklerini arttırmak için değerli metal nanoparçacıklarının dağılımında destekleyici olarak kullanılmıştır (Chopra ve ark., 2013). İndirgenmiş grafen oksit desteğinin Pt nanoparçacık ile kombinasyonu, gelişmiş elektrokatalitik etkinliklere sahip hibrit malzemelerle sonuçlanabileceği belirtilmiştir (Feng ve ark., 2013).

2.1.5. Gözenekli grafen desteği

Yapısal bozukluklardan kaynaklanan büyük direnç ve grafen levhaların güçlü düzlemsel istiflenmesi grafenin şiddetli bozulma özelliklerine sahip olmasına yol açmaktadır (Changgu ve ark., 2008; Sunil ve ark., 2012). Bu durum, gözenekli üç boyutlu bir grafen iskeletinin sentezlenmesi için büyük çabalara teşvik etmiştir. Gözenekli grafen, bağımsız ve monolitik grafen filmlerden oluşan üç boyutlu, çok katmanlı bir yapıya sahiptir (Guo ve Sun, 2012; Dume ve ark., 2014). Bu gözenekli yapı, enerji depolamada ve kimyasal algılamada kullanım için ümit verici bir malzeme olarak geniş bir yüzeye ve iletken özelliklere sahiptir. Gözenekli grafen, mekanik mukavemeti ve zincirli iskelet yapısına dayalı olarak sarj sağlayıcıların hareketliliğini artıran düşük dirençli bağımsız bir elektrot olarak da uygulanabilir (Sukang ve ark.,

2010). Örneğin, gözenekli grafen, etanol yakıt hücresi uygulamasında Pt/PdCu'nun bimetalik katalizörü için bir destek malzemesi olarak kullanılmasının sonucu olarak gözenekli grafenin varlığının bimetalik katalizörünün daha iyi katalitik etkin sahip olmasına yardımcı olabileceğini göstermektedir (Tang ve ark., 2004).

2.2. Grafen hazırlama yöntemleri

Grafeni hazırlamak için çeşitli yöntemler önerilmiştir (Novoselov ve ark., 2005; Gubin ve ark 2010; Grayfer ve ark., 2011; Ferrari ve ark., 2015; Fadeel ve ark., 2018). Bu yöntemler genel olarak, farklı öncül kullanımına ve tek tabakalı karbon sentezi veya izolasyonu gibi birtakım sentez ilkelerine dayanmaktadır:

- Öncüller: Grafit (doğal veya yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit, genişletilmiş veya termal olarak genişletilmiş grafit), ara katkılı grafit bileşikleri, grafen veya grafit oksit, grafen floritler, karbon nanotüpler gibi genel olarak grafen katmanları içeren bileşikler;
- Tek tabakalı grafen tabakalarının ayrılması ve izolasyonu için yollar: Tek tabakalı karbon atomlarının grafit kristalinden mekanik olarak ayrılması, ultrasonikasyon kullanılarak sulu veya organik ortamda dispersiyon, yüzey aktif maddeler veya polimerler, kimyasal ve sorpsiyon modifikasyonu,
- Grafit veya grafen oksitin indirgenmesi
- Bir destek üzerinde bir gaz fazından kimyasal birikim (CVD) ve diğer yöntemler.

2.2.1. Grafitten grafenin hazırlanması

a. Yüksek düzeyde yönlendirilmiş pirolitik grafit yüzeyinden karbon katmanlarının eksfoliasyonu veya mikromekanik soyulması: Bu yöntem, A. Novoselov ve K. Geim'in (Novoselov ve ark., 2005; Novoselov, 2011) bir silikon destek (Si/SiO₂) üzerinde grafen filminin stabilize edilerek hazırlanmasına dayanmaktadır. En büyük film boyutu 10 µm²'dir. Bu yöntem, mükemmel fiziksel özellikler sergileyen 1 mm kadar boyuta sahip, tek katmanlı grafen plakaların sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Tek tabakalı grafen veriminin düşük olmasına rağmen bu yöntem kusursuz özelliğe sahip numunelerin hazırlanmasına olanak sağlamaktadır.

b. Ultrasonikasyon (tipik olarak 20-40 kHz'de) kullanılarak sıvı fazdaki grafit kristalitlerin tek plakalara parçalanması, sulu bir ortamda, yüzey aktif maddelerin varlığında olduğu kadar susuz çözeltilerde de gerçekleştirilebilmektedir (Kulakova ve Lisichkin, 2020). Bir süspansiyonda uzun süreli ultrasonikasyon, tek ve çok katmanlı grafenin fraksiyonunda artışa yol açabilmekte; bu sorun, santrifüjleme ile daha da geliştirilebilmektedir. Elde edilen mikron boyutlu grafen plaka süspansiyonlarının kalitesi, öncünün kalitesi (doğal grafit polikristalitler veya yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit) ve işlem aşamalarının parametreleri ile belirlenmektedir. Bu, nispeten ucuz ve yaygın olarak uygulanan 300-400 nm ila birkaç mikrometre tipik yanal boyuta sahip birkaç veya hatta tek katmanlı üründen yüksek verim sağlayan bir yöntemdir. Termal olarak genişletilmiş grafit, grafen hazırlama için en umut verici öncü olarak kabul edilmektedir.

c. Grafitin veya köpüklü grafitin organik çözücüler (perforinatlı aromatik bileşikler, piridin vb.) veya sulu yüzey aktif madde çözeltilerinde dağılması, özellikle köpüklü grafit durumunda, grafit kafesindeki katmanlar arasındaki etkileşiminin enerjisini azaltarak eksfolotasyona yol açmaktadır. Tek katmanlı grafenin verimi düşük olmasına rağmen çok katmanlı grafen (2-10 katman) ve grafit katmanları (200 karbon katmanına kadar) ultradispers nanografit yapılarıdır. (Eletskii ve ark., 2011; An, 2010; Hernandez, 2008). Ultrasonikasyon kullanımı, elde edilen ürünlerdeki katman sayısını azaltır ve oluşan kümelerin kalınlığı 50 nm'yi geçmektedir (Chen ve ark., 2004). Oluşan kümelerin kalınlığı alkol ve asit muamelesi ile kümelerin kalınlığını 6-7 nm'ye düşürebilmektedir (Veca ve ark., 2009). Aynı etki, benzen içindeki silikon destek üzerindeki genişletilmiş grafit dispersiyonlarından elde edilen filmlerin havada kademeli termal oksidasyonu ile elde edilebilmektedir (Osváth ve ark., 2007).

2.2.2. Destek yüzeyinin grafitleşmesi

Karbon içeren bileşiklerin parçalanması sırasında buhar fazı birikimi, diğer destek türlerine daha fazla aktarılabilen metal bir yüzeyde farklı kalınlıkta yüksek alan grafenin (~1 mm kristalize boyutu ile ~ 1 m'ye kadar numune boyutu) büyümesi için popüler hale gelmiştir. Grafen filmlerin metal desteklerde (Ni, Cu veya platin metaller (Tontegode, 1991; Sutter ve ark., 2008; Kim ve ark., 2009; Reina ve ark., 2009; Lee ve

ark., 2010) bir gaz fazından birikmesi, büyük yüksek kaliteli grafen örnekleri sunmaktadır. Bakır polikristal destek üzerindeki grafen film oluşumu nikeldekinden farklıdır. Bakırdaki karbon çözünürlüğü nikelden yaklaşık 1000 kat daha düşük olduğundan, karbon içeren gazın ayrışması ve yüzeyde birikmesi durumunda bakırın yüzeyinde karbon difüzyonu gerçekleşmemektedir. Bu nedenle bakır üzerinde çok katmanlı grafen oluşturulamamaktadır. Bu yöntem, ölçeklenebilir grafen üretimi için çok ümit verici olabilmektedir. Enerji açısından verimsiz olduğundan birçok uygulama için değeri bulunmamaktadır. CVD sentezi, doğru akım plazmatronda oluşturulan plazmada gerçekleştirilmiştir (Shavelkina ve ark., 2019). Hidrokarbonların ayrışması, 1: 4'lük en yüksek hidrojen/karbon oranında birkaç katmanlı grafen sentezlenmiştir.

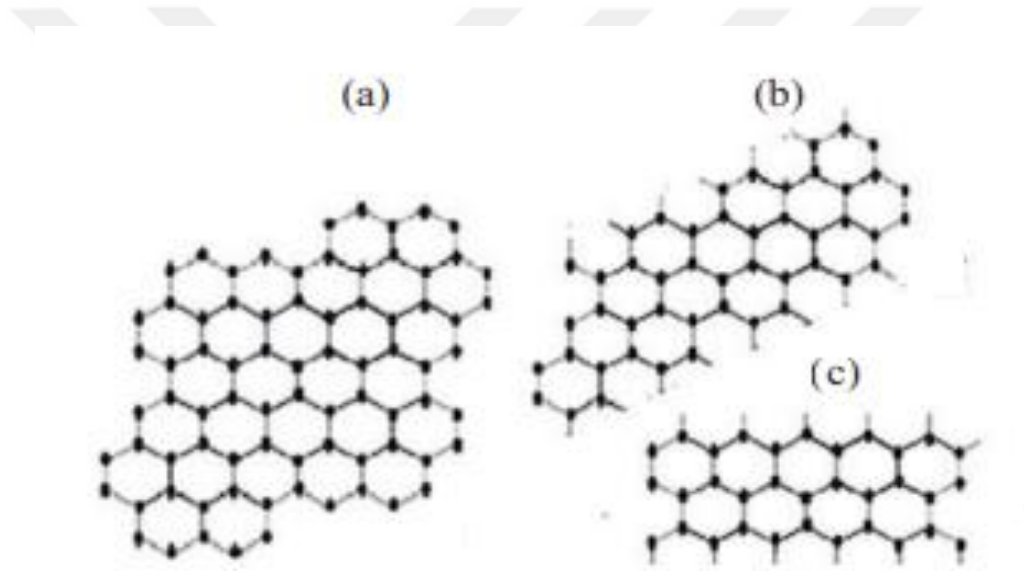
Monokristalin silisyum karbürün Si- ve C-yüzlerinde epitaksiyel büyüme (Robinson ve ark., 2010; Lebedev ve ark., 2018). Silikon karbür yüzeyinin grafitizasyonuna yol açan yüksek sıcaklıkta ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) SiC desteğinin yüzey tabakasının ısı kaynaklı ayrışması, ~ 100 mm büyüklüğünde (kristalitler $50\ \mu\text{m}$ 'ye kadar olan) yüksek kaliteli grafen örneklerinin (tek katmanlı grafenden çok katmanlı demetlere) hazırlanmasında umut verici bir başka yöntemdir. Bununla birlikte, monokristal SiC desteklerinin yüksek fiyatı ve yüksek sıcaklık, nanoelektronik endüstrisinde bu yöntemin geniş uygulama alanını sınırlamaktadır.

c. Metallerdeki çözeltisinden karbonun terlemesi 800°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilmektedir. Çözünmüş karbon fazlası, oda sıcaklığına soğutulduktan sonra destek yüzeyinde grafen film olarak ayrılmaktadır (Sattler ve ark., 2010).

2.2.3. Grafen oksit veya grafit oksidin indirgenmesi

Onlarca santimetre boyutunda ve katman sayısında küçük sapmalara sahip grafen nanomalzeme filmler, grafit oksidin indirgenmesi yoluyla hazırlanabilmektedir (Stankovich, 2007; Paredes ve ark., 2008; Wang, 2008). İndirgeme, termal veya fotokimyasal işlemin yanı sıra kimyasal indirgeme maddeleri kullanılarak da gerçekleştirilebilmektedir. Hidrazin veya sulu çözeltileri (Li, 2008; Lomeda ve ark., 2008; Shul'ga, 2014) ve diğer uygun bileşikler (Grayfer, 2011) indirgeyici olarak kullanılabilir. Örneğin, grafen oksit pullarının yüzeyinde oksijen kirletici fonksiyonel grupların tamamen ortadan kaldırılmasını sağlayan ve böylece ~ 10 g

ölçeğinde grafen sağlayan süper kritik karbondioksitte izopropanol ile grafen oksit indirgenmesi orijinal bir yöntem olarak tanımlanmıştır (Tkachev, 2012). Grafit oksitin indirgenmesi, kimyasal olarak indirgenmiş grafeni, yani katman düzleminde ve kenarlarında hidroksil grupları içeren grafen sağlamaktadır (Li, 2008; Tung, 2009;). Grafen düzlemlerinin kenarlarındaki karboksilik grupların hidrazin tarafından indirgenmediğine dikkat edilmelidir (Lomeda ve ark., 2008; Grayfer, 2011;). Gubin ve arkadaşlarının'da belirttiği gibi, "öncü olarak grafit oksit kullanarak grafen hazırlama yöntemleri çok aşamalı, güçlü ve toksik indirgeyicilerin kullanılmasını gerektirirken, elde edilen malzeme bileşim ve özelliklerde gerçek tek tabakalı grafenden farklıdır.



Şekil 2.2. Grafen tabakasının altıgen yapısı. (a) bazal düzlem; grafen katman kenarları türleri: sandalye kenarı (b) ve zikzak kenarı (c) (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

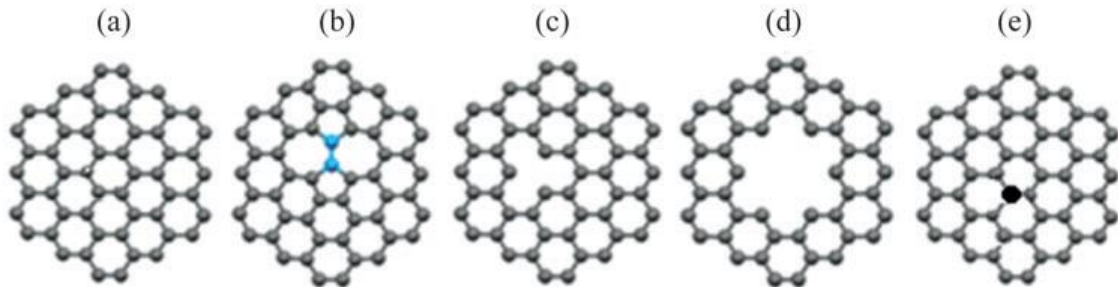
2.2.4. Karbon nanotüpler ile grafen hazırlanması

Karbon nanotüplerin sıkıştırmasını açma (uzunlamasına kesme) yoluyla grafen elde edilmesi yaklaşımı çok tuhaf görünmektedir. Gerçekten de, karbon nanotüpler, aralarındaki bağ grafene göre çok daha zayıf olan yuvarlanmış grafen katmanlarından oluşmaktadır (ve tek duvarlı karbon nanotüpler, yalnızca bir tek katmanlı grafen içermektedir). Fermuar açma işlemi, çok duvarlı karbon nanotüplerin bir H_2SO_4 ve $KMnO_4$ karışımı ile lityum ve amonyağın eşzamanlı interkalasyonu ve ardından

1000°C'ye hızlı ısıtılması sonucu paladyum, nikel veya kobalt nanoparçacıklar kullanılarak katalitik kesme veya gaz fazında oksitlenmiş karbon nanotüplerin organik bir çözücüsü içinde ultrasonikasyon ile oksidatif işleminden geçirilmesiyle sağlanmaktadır (Paredes ve ark., 2008; Kim ve ark., 2009; Kosynkin, 2009; Terrones, 2010).

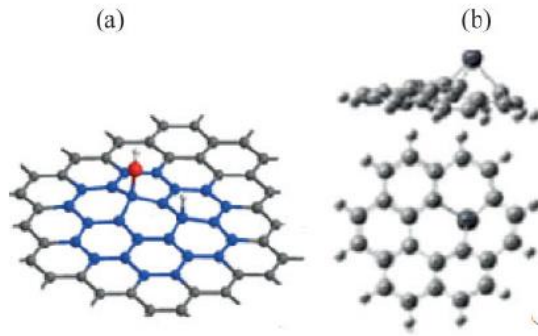
2.3. Grafen yapısı

Grafen, tek atomlu kalın karbon atom tabakasının, yani tek bir düzlemsel karbon levhanın (2D kristal) oluşturduğu iki boyutlu bir karbon allotropudur (Sattler, 2016; Gubin, 2010; Grayfer, 2011). Tabakada karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmış olup altıgen iki boyutlu kafes Şekil 2.1'de σ - ve π bağlarıyla birbirine bağlıdır. Altı üyeli halkalardan oluşan ideal grafen, düzlemsel bir nanotabaka veya nanoşerit yapısına sahiptir (Şekil 2.3a). Gerçek grafen yapısı, atomların ortadan kaldırılması veya eklenmesi olmadan inter-atomik bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyle ortaya çıkan topolojik kusurlar içerebilir (Şek. 2.3b–2.3e). En basit durum, C-C bağlarından birinin (defekt çekirdeği) orta noktası etrafında 90° döndürülmesiyle oluşan ve dört altıgenin iki heptagon ve iki beşgene dönüştürülmesiyle sonuçlanan bir nokta Stone–Wales kusurudur (Openov ve Podlivaev, 2015; Podlivaev, 2015) (Şekil 2.3b). Kusurlar, bir veya birkaç atomun ortadan kaldırılmasıyla (“boşluk” veya “nanopor”) (Şekil 2.3b, 2.3d) veya heteroatomların eklenmesiyle veya karbon atomlarının hibridizasyon durumunun değişmesiyle (Şekil 2.3e) ilgili olabilmektedir.



Şekil 2.3. Grafen yapısındaki kusurlar. (a) hatasız ideal grafen; (b) Taş-Galler kusuru; (c) “ boşluk” kusuru; (d) “nano gözenekli” kusur; (e) sp^3 hibridizasyon durumunda karbon atomu (siyah) (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

Yapı kusurlarının ortaya çıkması, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi düzlemsel grafen katmanının (Pentsak, 2015) gerilmesine ve bozulmasına neden olmaktadır. Grafenin dayanım, ısı ve elektrik parametreleri, kimyasal özellikler gibi birçok özelliği yapısal kusurlara karşı son derece hassastır. Bir kusur, kusurun etrafındaki malzemenin kimyasal özelliklerinin yanı sıra grafen levha geometrisini de değiştirmektedir. İdeal yapıda atomların konumları bunlardan sapar ve bu bölgelerdeki karbon atomlarının reaktivitesi, malzemenin geri kalanındakinden farklıdır. Örneğin, Stone-Wales kusurları kristal kafesin simetrisini bozarak iki alt örgüyü eşdeğersiz hale getirerek elektronik spektrumda nanoelektronik ile ilgili olarak önemli olan bir bant boşluğunun ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Dahası, Stone-Wales kusurları, çeşitli elementlerin öncelikli adsorpsiyon bölgeleri için ilginçtir (Banhart ve ark., 2010; Chen ve ark., 2011).



Şekil 2.4. Yapısal bir kusurun mevcudiyetinde grafen yapısının bozulmaları - sp^3 hibritlenmiş halde karbon atomu. (a) grafen üzerindeki kusurun modeli, (b) grafen düzleminin eğriliğinin modeli (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

Grafen, Stone-Wales kusurunun oluşumu sonucu düzlemsel kalmamaktadır. Bilgisayar simülasyonu, kusurlar arasındaki etkileşimin, aralarındaki mesafeye ve karşılıklı yönelimlerine bağlı olarak, itici veya çekici olabileceğini göstermiştir (Openov ve Podlivaev, 2015). Kusurlar nedeniyle grafenin güçlü anizotropisi muhtemelen çekim mekanizmasında belirleyici rol oynamaktadır. Kusurlar nedeniyle tek tabakanın dalga benzeri yapısal bozulmalarının girişimi, deneysel olarak gözlemlenen “buruşuk” grafen dokusunun nedenlerinden biri olabilen devasa enine atom yer değiştirmelerine yol açmaktadır.

2.3.1. Grafenin özellikleri

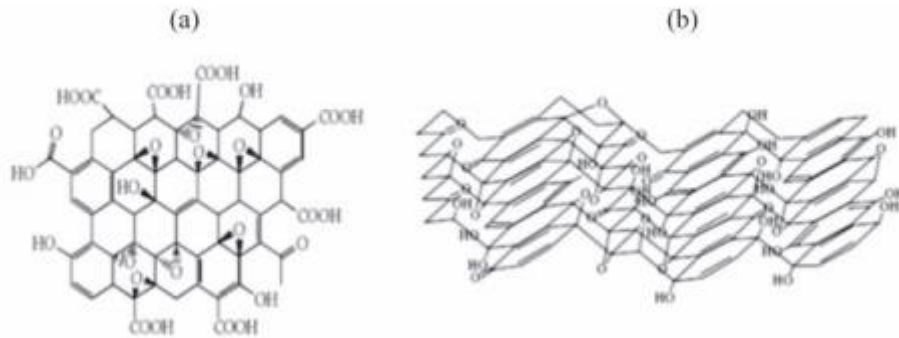
2.3.1.1. Fiziksel özellikleri

Grafene olan ilgi, fiziksel (mekanik, elektronik, ısı iletken ve optik), kimyasal ve biyolojik (biyouyumluluk) özelliklerin benzersiz kombinasyonundan kaynaklanmaktadır (Aleksenko, 2019). Grafen rekor düzeyde mekanik dayanım sergilemektedir (çelikten 300 kat daha yüksek; dünyadaki en güçlü malzemedir). 1 m² alana ve tek atom kalınlığına sahip bir grafen levha 4 kg'lık bir nesneyi tutabilmektedir. İki boyutlu yapısı sayesinde grafen çok esnek olmasından kaynaklı (bükülebilir, yuvarlanabilir veya uzatılabilir) olarak filamentlerin ve benzer yapıların dokumasında grafen bölgelerinin kullanımına izin vermektedir. Elektronik cihazların istikrarlı çalışması, ısı saçılma yeteneğine sahip malzemelerin kullanılmasına bağlıdır. Elektronik cihazların kararlı çalışması, ısı yayma özelliğine sahip malzemelerin kullanımına bağlıdır. Mükemmel grafenin oda sıcaklığındaki ısı iletkenliği 5000 W m⁻¹ K⁻¹'dir ve bu değer elmasa kıyasla 2,5 kat daha yüksektir. Grafenin SiO₂ desteği üzerindeki ısı iletkenliği daha düşük olmasına rağmen (600 W m⁻¹ K⁻¹), bakırla (400 (W/m) K) (54) kıyaslandığında daha fazladır. Grafen tabakasının yapısal özellikleri, sarj taşıyıcı tabaka düzleminde serbestçe hareket edebilmesine rağmen, tek bir karbon tabakasına (0.35 nm) karşılık gelen bir boşlukta sınırlandırılmıştır. Bu, grafenin benzersiz elektrofiziksel özelliklerini belirlemektedir. Teorik hesaplamalar, ideal grafende sarj taşıyıcıların yüksek hareketliliğini (105 cm² W⁻¹ s⁻¹) öngörmekte olup; deneysel olarak 1.5×10⁴ cm² W⁻¹ s⁻¹ değerine ulaşılmıştır (Gubin ve ark., 2010; Podlivaev, 2015). Karbon atomlarının düzlemsel polimerik yapısı, silikon destek üzerinde güçlü ve kararlıdır. Yüksek sarj taşıyıcı hareketliliği sayesinde grafen, mikro elektronik için temel malzeme olarak silikonun yerini alabilir. Bununla birlikte, grafenin bu alanda doğrudan kullanımı belirli sınırlamaları karşılamaktadır: İlk olarak, grafenin endüstriyel ölçekte hazırlanmasına ilişkin engeller iken ikincisi, iletken ve izole durumlar arasındaki geçiş üzerindeki kontrolü zorlaştıran bir bant boşluğunun olmamasıdır. İkinci sorun, ekli moleküllerin doğasına bağlı olarak grafenin bir *p*- veya *n*-tipi yarı iletkene dönüştüren kimyasal modifikasyon yoluyla çözülebilmektedir. Grafen, deniz suyu tuzdan arındırma için filtrelerin veya ağır metallerin ve radyoaktif çekirdeklerin uzaklaştırılması için

sorbentlerin geliştirilmesinde uygulanabilen mükemmel sorpsiyon özellikleri sergilemektedir.

2.3.1.2. Kimyasal özellikler

Organik kimya açısından, ideal tek katmanlı grafen (sp^2 -karbon), doymamış organik moleküllerinkine benzer çok sayıda tepkime için erişilebilir gelişmiş iki taraflı yüzeye sahip devasa bir düzlemsel aromatik moleküldür. Grafen yapısında, reaktiflikleri farklı olan iki tip karbon atomu bulunabilmektedir (Şekil 2.1). Grafen tabakasının düzlemindeki karbon atomları σ - ve π -bağları ile bağlanır ve doymamış değerlere sahip değildir; bu nedenle, Tepkimelerine $C = C$ bağlarının kopması ve dolayısıyla, örneğin grafen oksidasyonu sırasında olduğu gibi karbon yapısının bozulması eşlik etmelidir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Oksidasyonu üzerine ideal grafen tabakasının bozulması. (a) üstten görünüm; (b) yandan görünüş (Szabó ve ark., 2006).

Tek tabakanın kenarlarındaki karbon atomları en reaktif olanlardır. Her zaman fonksiyonel grupları tutan doymamış değerlere sahiptirler. Bu gruplar tek değerlikli ise (H, OH, Hlg, COOH gibi) grafenin düzlemsel yapısı korunarak levha kenarındaki kimyasal modifikasyon, düzlemsel yapıda bozulma olmadan meydana gelebilmektedir. Stabilize edici grupların olmaması durumunda tabaka düzlemi bozulabilmektedir. Benzer şekilde, düzlemsel yapı, çevresel karbon atomlarının iki değerli fonksiyonel gruplarla (örneğin, $>CO$) bağlanması sonucu bozulabilmektedir. Grafen tabakasının kenarları (Şekil 2.2b, 2.2c) farklı (zikzak veya sandalye) konformasyonlar

alabildiğinden, kenar karbon atomları reaktivite açısından farklılık gösterebilmektedir. Gerçek grafen yapısındaki kusurların varlığı, kusurların çevresindeki karbon atomlarının reaktivitesini arttırmaktadır. Bu atomlar kimyasal etkileşimlere en yakın olanlardır ve ardından bitişik atomları içeren tepkimeler takip etmektedir.

2.4. Grafen yüzeyinin kimyasal modifikasyonu

2.4.1. Grafenin birincil modifikasyonu

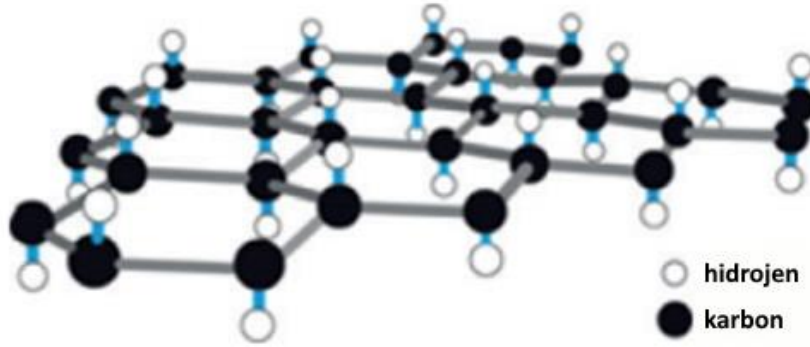
Grafenin kimyasal modifikasyonu, diğer nanopartiküllerde olduğu gibi, aşılınmış fonksiyonel gruplara veya bileşiklere sahip parçacıkların hazırlanmasında olan yüzey kimyasını değiştirmeyi amaçlamaktadır. Sonuç olarak, grafenin fiziko-kimyasal özelliklerinde hedeflenen değişiklik meydana gelir ve matrisin benzersiz özelliklerini ve aşılınmış bileşiğin spesifik özelliklerini birleştiren yeni malzemeler elde edilmektedir (Lisichkin ve ark., 2003). Genel olarak, yüzeyin kimyasal modifikasyonu, yapı iskelesini sağlam tutan yüzey fonksiyonel gruplarının kimyasal dönüşümünden oluşmaktadır. Böyle bir dönüşüm sadece başlangıç fonksiyonel gruplarının kimyasal yapısındaki değişiklikten ibaretse, bu proses fonksiyonelizasyon veya birincil modifikasyon olarak kabul edilebilmektedir. Yüzey fonksiyonel grupları ve diğer bileşikler arasında bir kimyasal tepkime meydana gelmesi halinde ikincisinin kovalent aşılınması veya ikincil modifikasyon olarak adlandırılmaktadır. Son olarak, grafen yüzeyinde aşılınmış bir tabaka olarak adlandırılan yeni işlevler ortaya çıkmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon yüzeydeki bir kimyasal tepkimeden kolayca ayırt edilemediğinden, yüzey modifikasyonu farklı bileşiklerin adsorpsiyonu (adsorpsiyon immobilizasyonu) yoluyla da mümkündür. İki boyutlu yapısı ve benzersiz fizikokimyasal özellikleri sayesinde grafen, gaz veya sıvı fazdaki moleküllerle yüzey etkileşimini incelemek için hassas bir nesne olarak son derece ilgi çekicidir. Sensör malzemesi olarak grafenin avantajları, yüksek özgül yüzey alanı ve adsorbat molekülleri ile etkileşim üzerine katmanların yük durumunda ve iletkenliğinde değişiklik olasılığıdır. Bir yandan grafenin atomlar ve fonksiyonel gruplarla kimyasal modifikasyonu, grafenin elektronik özelliklerinin ve iletkenliğinin geniş bir şekilde ayarlanmasına izin verirken, diğer yandan, eklenen fonksiyonel gruplar kovalent

bağlanma için reaktif bölgeler olarak hareket edebilmektedir. Modifikasyon tipine bağlı olarak, grafen ve adsorbat arasındaki etkileşimin enerjisi ve ayrıca bağıl yük transferi önemli ölçüde farklı olabilmektedir. Grafen, elektron kabul eden oksijen içeren gruplara kovalent olarak bağlanırsa, p-tipi yarı iletken özelliklerini sergileyebilmektedir. Aksine, grafen elektron verici nitrojen içeren gruplarla değiştirilirse, n-tipi yarı iletken gibi davranabilmektedir.

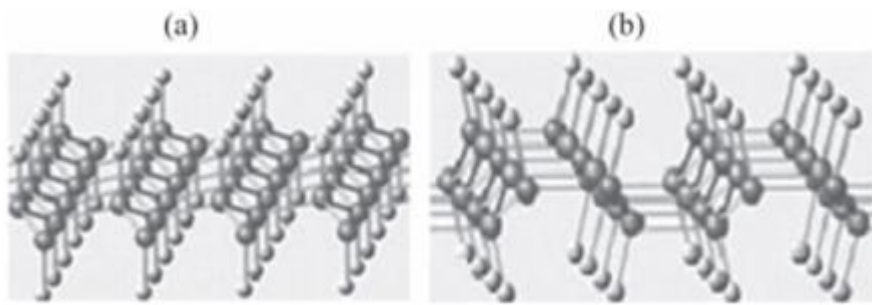
2.4.2. Grafen hidrojenasyonu

2006'da Amerikalı fizikçilerin teorik çalışmasında ilk kez “Grafen” den bahsedilmiştir (Sofa ve ark., 2007). Orada sunulan toplam enerjinin hesaplanması, grafen adı verilen yeni, kararlı, iki boyutlu bir hidrokarbon bileşiğinin varlığını öngörmüştür. Kaba formülü CH 'ye sahip bu bileşik, bir grafen tabakadan üretilen, altıgen bir ağ oluşturan sp^3 hibrid karbon atomunu taşıyan, hidrojen atomlarının düzlemin her iki tarafında değiştirildiği tamamen doymuş bir hidrokarbondur. Grafenin kristal yapısı, grafenin bu haliyle iki boyutlu altıgendir (Şekil 2.6). Hidrojen atomları düzlemin her iki yanına bağlı olup oluşan sp^3 hibritleştirilmiş karbon atomları, başlangıç düzlemine göre yukarı ve aşağı doğru yer değiştirmektedir. Simülasyonlar (Boukhvalov ve ark., 2008; Chernozatonskii ve ark., 2012; Chernozatonskii ve ark., 2014; Kvashnin ve ark., 2014) grafan oluşumunun enerjik olarak uygun olduğunu ve $C:H=1:1$ bileşimi ile en kararlı yapı olduğunu ortaya koymuştur. Grafanın iki uygun şekli mümkün olup (sandalye ve tekne) birincisi daha stabildir (Şekil 2.7) (Kulakova ve Lisichkin, 2020).



Şekil 2.6. Hidrojene grafen (grafan) modeli (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

Chernozatonskii ve ark., 2014; Kvashnin ark., 2015'deki enerji bandı yapısı hesaplamaları, grafenin bir yarı iletken olması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Kısmen hidrojenlenmiş grafenin hidrojenlenmiş bölgelerin periyodik düzenlemesi ile bant aralığı, hidrojenin yüzey konsantrasyonuna ve bu bölgelerin karşılıklı düzenlenmesine güçlü bir şekilde bağlıdır. Hidrojen konsantrasyonu küçükse, bant aralığı zikzak yönü boyunca yer alan hidrojenlenmiş bölgeler arasındaki mesafeye duyarlı olmaktadır. Malzemenin elektronik özellikleri büyük ölçüde bu bölgelerin yapısına ve boyutuna bağlıdır. İşlevselleştirilmiş grafendeki kusurların (kısmen hidrojenlenmiş ve kısmen florlanmış parçalar) varlığı, taşıma ve emisyon özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir.



Şekil 2.7. Grafan yapısının modeli. (a) sandalye şekli; (b) tekne yapısı (Kulakova ve Lisichkin, 2020).

Grafitin hidrojenle doğrudan işlenmesi, grafen oluşumuna veya hidrojen eklenmesine neden olmamaktadır. Bununla birlikte, bir grup İngiliz, Rus ve Hollandalı

bilim adamları hidrojenasyon yoluyla grafenden grafen hazırlamıştır (Elias ve ark., 2009; Savchenko ve ark., 2009). Başlangıç malzemesi olarak silika üzerinde grafitin mikromekanik peeling yoluyla hazırlanan grafen nanokristalleri kullanılmıştır. Tek tabakalı karbon atomlarının hazırlanması optik spektroskopi ile doğrulanmıştır. Deneyden önce, elde edilen grafen, olası katkıları ve safsızlıkları gidermek için argon içinde 300°C'de 4 saat boyunca tavlansmıştır. Daha sonra numuneler, 100 Pa basınçta alüminyum elektrotlar arasında deşarj yoluyla üretilen bir doğru akım plazması (hacimce son %10 içeriğine sahip bir argon ve moleküler hidrojen karışımı) ile işleme tabi tutulmuştur. Plazmada oluşan iyonların zarar görmesini önlemek için grafen numuneleri deşarj bölgesinden 30 cm uzağa yerleştirilmiştir. Grafen, 2 saat içinde grafana dönüştürüldü. Direnç ölçümleri teorik tahminleri doğruladı. Grafenin hidrojenlenmesi tersine çevrilebilir olup: grafan, 24 saat boyunca 450 ° C'de tavlandıktan sonra grafene dönüşmüştür. Bu şekilde elde edilen grafenin özellikleri, direnci, sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlı ve yüklerin hareketliliği başlangıç örneğinkilerle pratik olarak aynıydı. Atomik hidrojenin (soğuk hidrojen plazma) kullanımı, grafanın hazırlanmasında çok önemli olmuştur.

Grafen, hem grafene hem de $C:H < 1$ (Shulga ve ark., 2015) olan bir bileşiğe hidrojene edilebilir. Bu tür yarı hidrojene grafen belirli ferromanyetik özellikler sergilemeli ve teorik hesaplamaya göre grafan (5.4 eV) ile karşılaştırıldığında daha düşük bant boşluğuna (3.2 eV) sahip olmalıdır. Grafanla ilgili deneysel çalışmalar az olup, teorik çalışmalar ise daha çoktur (Chernozatonskii ve ark., 2007; Chernozatonskii ve ark., 2009; Chernozatonskii ve ark., 2012; Chernozatonskii ve ark., 2014; Sorokin, 2014). Örneğin, grafen üzerinde kimyasal olarak emilen hidrojen molekülleri tarafından oluşturulan yeni süper örgülerin yapısının ve elektronik özelliklerinin teorik açıklaması (Chernozatonskii ve ark., 2007; Chernozatonskii ve ark., 2009; Sorokin, 2014)'de sunulmuştur. Hizalanmış kovalent olarak bağlı hidrojen atomu çiftlerine sahip zikzak (n, 0) tipindeki üst örgüler, (n, 0) karbon nanotüplerinkine benzer bir enerji açıklığı yapısı sergilerken, (n, n) kimyasal soğurulmuş basamaklı üst örgüler H atomu çiftleri, (n, n)-nanotüplerin aksine, Fermi seviyesi elektronik durumlarının yüksek yoğunluğu ile daha metaliktir. Bu tür nanometre kalınlığındaki düzlemsel yapıların olası uygulamaları tartışılmıştır.

Grafandan hidrojenin desorpsiyonu moleküler dinamikler aracılığıyla nicel olarak incelenmiştir (Fateev ve ark., 2018). Hidrojen ile farklı grafen doluluklarında desorpsiyon indüksiyon periyodunun sıcaklık bağımlılıkları belirlenmiş ve karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Simülasyon sonuçları, grafanın termal kararlılığının, oda sıcaklığında bile iki boyutlu elektronikte uygulanması için yeterli olduğunu ortaya koymuştur. Hidrojen depolaması için grafen uygulamasının değerlendirmeleri tartışmalı olmuştur. Örneğin, bu fikir Fateev ve arkadaşları tarafından (Fateev ve ark., 2018) umut verici olarak kabul edilirken, Openov ve arkadaşları tarafından (Openov ve ark., 2010), grafenin yakıt hücrelerinde hidrojen depolaması için pek uygun olmadığı belirtilmiştir. Yakıt hücreli elektrikli araçlarda verimli ve güvenli hidrojen depolama konusu göz önüne alındığında, grafen hidrojenasyonu ve grafan dehidrojenasyonunun sınırlayıcı aşamaları ve atomik mekanizması göz önünde bulundurulmuştur (Sato ve ark., 2006; Nechaev, 2015). Grafana giden diğer bir olası yol, florlu grafen türevlerinde florun hidrojen ile ikame edilmesinden oluşmaktadır (Kvashnin ve ark., 2015; Nechaev, 2015). Bununla birlikte, grafen florürlerin hidrojen ile doğrudan işlenmesi, grafan yerine HF ve grafit veren flor atomlarının eliminasyonuna yol açmaktadır. Hidrojenlenmiş grafen türevleri, poliaromatik bileşiklerin indirgenmesi için kullanılan modifiye Birch yöntemi (alkali metal ve alkol ile alkali bir ortamda muamele) yoluyla hazırlanabilmektedir. C_8H bileşikler, C8K grafitte ilavesinden hazırlanmıştır. Grafan kimyasal olarak kararsız olup ve ısıtma sırasında hidrojeni kolayca ortadan kaybolmaktadır; bu nedenle, malzeme stabilitesi gerektiren teknolojilerde sınırlı olarak uygulanabilmektedir. Sonuç olarak, grafanın kimyasal bir bileşik olarak kararlılığı tartışılmaktadır. Bunun nedeni muhtemelen grafan stabilitesi üzerindeki çeşitli etkiler (hidrojen içeriği, çevresel koşullar ve ısıtma hızı) hakkında deneysel verilerin olmamasıdır.

2.4.3. Grafenin florlanması

Florlu grafen (floro-grafen) bazlı malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin, florlu grafit durumunda olduğu gibi pratik uygulama açısından umut verici olması beklenmektedir. Floro-grafen, geniş bant aralığına (3 eV) sahip bir yarı iletken ve yüksek özgül direnç sergilemektedir. Floro-grafenin elastisite modülü (0.3 TPa),

grafene kıyasla sadece üç kat daha düşüktür. Floro-grafen, termal ve kimyasal stabilite açısından grafana göre avantajlı olup su, aseton, propanol gibi sıvı ortamlarda bile flor atomlarını kaybetmez ve kimyasal stabilite açısından grafit florür ve politetrafloroetilene benzemektedir. Ayrıca, florlu grafen, grafenin daha ileri kimyasal modifikasyonunda bir ara madde olarak ilgi çekmektedir. Bu nedenle, birçok laboratuvar da florlu grafen yaklaşımları geliştirilmiştir.

Ksenon diflorür (XeF_2)'ün flor kaynağı olarak kullanılmasına dayanan bu yaklaşımlardan biri, Naval Research Lab. (ABD) tarafından detaylandırılmıştır (Robinson ve ark., 2010; Raveendran-Nair ve ark., 2010). Mekanik olarak peeling edilmiş veya bir destek üzerinde büyütülmüş grafenin florinasyonu, XeF_2 atmosferinde 30°C 'de 30–1200 saniye boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen floro-grafen altıgen simetri ve iyi termal stabilite (200°C 'ye kadar) sergilemiştir. Floro-grafen elde etmek için; sülfolan içinde bir $(\text{CF})_n$ grafit florürün ultrasonikasyonu yoluyla kristalli grafit florür katmanlarının sıralı olarak ayrılması daha basit bir yöntemdir (Zboril ve ark., 2010). Silikon desteği üzerinde grafen florlama yöntemlerinin aksine, elde edilen ürün silikon tarafından bozulmamıştır.

Flora bağlı karbon atomlarının sadece yarısına sahip grafen florür $(\text{C}_2\text{F})_n$ tanımlanmıştır. Bu ürünü elde etmek için, grafit ilk olarak brom ile karıştırılmaktadır. Hacimli brom moleküllerinin dahil edilmesi, grafit katmanlarını birbirinden ayırarak bir florlayıcı maddenin ara katman boşluğuna nüfuz etmesini kolaylaştırmaktadır (Yudanov ve ark., 1988). Bu şekilde hazırlanan bileşik (grafit semiflorür), konuk moleküller olarak her zaman belirli miktarda brom ve florlama maddesi içermektedir. Bu tür moleküllerin diğer organik veya organometalik bileşiklerle değiştirilebilmektedir. Konuk molekülün boyutundaki ardışık artış, grafit yarı florürdeki katmanlar arası boşluğun 1.2 nm'ye, yani grafittekinden yaklaşık 3.5 kat daha fazla artışı, katmanların yarı florlanmış grafen yığınları verecek şekilde mekanik veya solvent kaynaklı ayrılmasına izin vermektedir. Grafen florürler, indirgeme yoluyla grafit oksit veya grafen oksitten, ardından elde edilen indirgenmiş grafen oksitin florlanmasıyla hazırlanabilmektedir (CN Patent 102530911, 2012). İndirgeyici olarak hidrazin hidrat kullanılabilmektedir (Zboril ve ark., 2010). Ancak hidrazin, grafen düzleminin kenarlarındaki karboksil gruplarını indirgemektedir (Grayfer ve ark., 2011). SF_4 , florohidrazinler ve alifatik floro içeren aminler, grafen düzlem florlama için

kullanılabilmektedir. İndirgenmiş grafen oksidin bahsedilen hafif florlama maddeleriyle florlanması, yalnızca kenar karboksil gruplarında meydana gelmekte ve ürünlerdeki toplam flor içeriği düşük olmaktadır. Bu, grafen plakaların iletkenliğinin ölçümleriyle doğrulanmış olup: işlevselleştirilmiş grafen, yarı metalden yarı iletken veya dielektrik haline dönüştürülmemiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi hazırlanan florografen kararlı ve grafene yakın iletkenlik sergilemektedir.

Kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen genellikle ilgili grafit türevlerinden hazırlanmaktadır. Örneğin, florlu grafen katmanlarının hacimli grafit florürden mekanik olarak ayrılarak ayrıştırıldığı açıklanmıştır (Withers ve ark., 2010). Grafen düzlemlerinin, interkalasyonlu florlu grafit bileşiklerinin, özellikle polimonoflorodikarbonun (Lee ve ark., 2010) hazırlanması yoluyla işlevselleştirilmesi önerilmiştir. Araya eklenen polimonoflorodikarbon bileşiklerinin özel bir özelliği, ısı işlem üzerine yüksek derecede ayrılmasıdır (grafene kadar). Florlu grafitin ($\sim C_2F_{0.13}ClF_3$) interkalasyonlu bileşikleri ilk olarak klor triflorür ile muamele yoluyla grafitten hazırlanır, ancak bu proste grafit florlama derecesi 2:1 ile 19:1 arasında değişebilmektedir. Sentez, 5 saat boyunca $22^\circ C$ 'de bir Teflon reaktörde gerçekleştirilmiştir. İnterkalasyonlu bileşikler daha sonra birkaç dakika boyunca nitrojen içinde $600-700^\circ C$ 'de ısı şokuna tabi tutulmuştur. Sonuç olarak, kısmen işlevselleştirilmiş grafen levha yığınlarını içeren ürünü vererek, araya eklenen bileşikler ayrıştırılmıştır. Klorür varlığı, klor triflorür ile muamele sırasında C-F bağları ile birlikte C-Cl bağlarının küçük oluşumuna bağlanmıştır. Grafen levha yığınlarının ortalama kalınlığı, diğer ayrılmış (veya genişletilmiş) grafitlere kıyasla çok daha az olan 3-4 nm olmuştur. Grafen ve çoklu grafen katmanları, sulu bir hidroflorik asit çözeltisinde veya hidroflorik asitin buharında birkaç dakika boyunca işleme tabi tutularak modifiye edilmiştir (Antonova ve ark., 2015).

2.4.4. Grafenin klorlanması

Klor atomları, klor triflorür kullanılarak interkalasyonlu grafit bileşiklerinin florlanması ile ilgili olarak yukarıda tarif edildiği gibi, grafene de kovalent olarak bağlanabilmektedir. Grafen ve grafen nanoşeritler ile klor plazma tepkimeleri (Wu ve ark., 2011) de ele alınmıştır. Başlangıç grafen numuneleri, mekanik peeling yoluyla

SiO₂/Si destekleri üzerinde hazırlanmış ve daha sonra olası kusurları gidermek için 400°C'de tavlansak bir reaktörde plazma işlemine tabi tutulmuştur. Klor plazmasının grafen ile etkileşiminin, plazma kaynaklı hidrojenasyon ve florlamanın daha hızlı tepkimelerinin aksine, numunenin daha yavaş bozulması ve kusurların ortaya çıkması ile karakterize olduğu bulunmuştur. Plazma klorlama tepkimesinin, grafen filmin klor ile doluluk kontrolünü sağlayan tavlama yoluyla ilk aşamada (2 dakikaya kadar) tamamen tersine çevrilebilir olduğu belirtilmiştir. Ab-initio simülasyonu, bir klor atomu ile grafen düzlemi arasındaki bağın, hidrojen ve florinkinden önemli ölçüde daha zayıf olduğunu ve klorlama tepkimesinin hidrojenasyon ve florlama ile karşılaştırıldığında enerji açısından daha az elverişli olduğunu ortaya çıkarmıştır. Stone-Wales kusurunda klor atomlarının grafen ve karbon nanotüplerle bağlanması, ampirik olmayan termodinamik yoluyla incelenmiştir (İjäs ve ark., 2013). Dış ortam yeterince klora ulaşırsa, karbon nanotüplerin klorlu kenarları olan grafen nanoliflere açılması termodinamik olarak mümkündür. Klorun kimyasal potansiyeli sıcaklık ve basınç ile kontrol edilebildiğinden, çapı belirli eşiğin altında olan nanotüpler seçici olarak açılabilir. Stone-Wales kusurlarına bağlı klor için bağlanma enerjisi, hatasız grafen ve nanotüplere kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu gerçek, kusurların nanotüplerin fermiini açan çekirdeklenme bölgeleri olarak işlev gösterebileceğine işaret etmiştir. Grafende dikkate alınan kusura yalnızca tek bir Cl atomu bağlanabilmektedir.

2.4.5. Grafenin oksidasyonu

Diğer karbon nanomalzemeler gibi, grafen de oksitleyici asitler veya karışımları kullanılarak sıvı bir fazda oksitlenebilir. Oksijen içeren asitler olarak: HNO₃, H₂SO₄ ve HClO₄ ve bunların karışımları (örneğin, konsantre HNO₃ ve H₂SO₄ karışımları oran olarak farklılık gösterir) ve belirli geçiş metalleri tuzları (K₂Cr₂O₇ veya KMnO₄) ile karışımlar kullanılmaktadır. Grafen oksit genellikle C₈H₂(OH)₂ olarak adlandırılır, ancak oksitlenmiş grafen bileşimi sentez koşullarına ve oksitleyici doğasına bağlıdır. Grafite, grafen oksit hazırlanmasında en yaygın kullanılan öncüdür. Reaktanların doğasına ve oranına bağlı olarak, bilinen yazarlarının adını taşıyan aşağıdaki temel yaklaşımlar: Hummers', Staudenmaier ve Brody yöntemleri; dahası, bu yöntemlerin birçok çeşidi geliştirilmiştir. Her biri, reaktif bir oksitleyici varlığında sulu bir güçlü asit

çözeltisi içinde grafit parçalarının oksidasyonundan oluşmaktadır. İşlemin sıcaklığı ve süresi, oksitlenmiş grafitin doğasına ve işleme amacına göre belirlenmektedir, çünkü dikkate alınan reaktantlar karbon yüzeyi ile seçici olarak etkileşime girmektedir. İşlem, ultrasonikasyon ve UV ışınlaması dahil olmak üzere farklı fiziko-kimyasal yöntemler kullanılarak hızlandırılabilir. Klasik Hummers' yöntemi, güçlü bir inorganik asit, oksitleyici olarak KMnO_4 ve NaNO_3 katkı maddesinin kullanılmasından oluşmaktadır (Hummers ve ark., 1958). KMnO_4 ile grafit arasındaki kütle oranı 3:1 (Titelman ve ark., 2005; Akhavan ve ark., 2009) ile 9:1 (Pham ve ark., 2012) arasında değişmektedir. Bu orandaki artış, diğer koşullar aynı olmak üzere, işlevsellik derecesinde artışa neden olmaktadır. Üründeki C:O molar oranı 2.3:1.0'dır. Bu yöntemin birkaç çeşidi detaylandırılmıştır (örneğin, ultrasonikasyon ön işlemi (Chen ve ark., 2009), karışımdan NaNO_3 'ün eliminasyonu, H_3PO_4 ilavesi, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve P_2O_5 ile ön oksidasyon vb.). Kükürt içeren reaktanlar kullanıldığı için elde edilen grafen oksit sülfü grupları içermektedir. Hummers' yöntemi, ısıyla genişletilmiş grafitin oksidasyonu için kullanılmıştır (genleşme, kısa mikrodalga işlemi ile gerçekleştirilmiştir) (Luo ve ark., 2010). Oksidasyondan bir ay sonra grafen oksitteki epoksit gruplarının konsantrasyonunun azaldığı, hidroksil grup konsantrasyonunun arttığı fark edilmiştir (Kim ve ark., 2012). Bu fonksiyonel gruplar arasındaki denge, sadece oda sıcaklığında üç aylık grafen oksit tutulması üzerine kurulmuştur.

Brody ve Staudenmaier yöntemlerinde grafit, güçlü asitler (HNO_3 ve H_2SO_4) ve KClO_3 ile oksitlenir. Bu yöntemlere gaz halindeki ClO_2 oluşumu eşlik ettiğinden patlamaya neden olabilir. Her iki yöntemle hazırlanan ürünlerde C-sp² ve C-sp³ atomları arasındaki oranın yakın olduğu tespit edilmiştir. Grafen ağı düzensizlik derecesi asimptotik olarak 0.3'e yaklaşır. Grafen oksit hidratlanır ve nemli bir atmosferde şişer (Lee ve Seo., 2011), ara katman aralığı 0.97 nm'ye kadar büyür ve hidroksil gruplarının içeriği artmaktadır. Grafen oksit ve grafit oksit aynı madde olarak kabul edilmektedir. Grafen oksiti hızlı bir şekilde hazırlama yöntemi, grafit karışımının 10 dakika boyunca 110 °C'de benzoil peroksit ile ısıtılmasıdır (Aboutelebi ve ark., 2011). Isı genişletilen grafit oksitlenebilir nispeten büyük grafen oksit tabakaları kendiliğinden liyotropik nematik sıvı kristaller oluşturur. Karbon nanotüpler de grafen okside dönüştürülebilir (Kosynkin ve ark., 2009), 4 µm uzunluğa, 100–500 nm genişliğe ve 1 ila 30 grafen katmanına sahip nanoşeritler oluşturur. Çok sayıda çalışma grafen oksit sentetik

prosedürlerini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Örneğin, grafitin sülfürik asit içinde anodik oksidasyonu yoluyla, güçlü oksitleyicilerin kullanımından kaçınarak grafen oksit hazırlamak için iki aşamalı bir yöntem önerilmiş, ardından elde edilen grafit oksit oksidasyonu, mikrodalga işlemi ile aktive edilen sülfürik ve nitrik asitlerin bir karışımı ile elde edilmiştir. Çinli kimyagerler, elektrokimyasal oksidasyona dayanarak grafit kağıdından grafen oksit hazırlamak için çevre dostu bir yöntem önermişlerdir (Pei ve ark., 2010; Pei ve ark., 2018). Bu yöntem, geleneksel oksidasyondan yaklaşık 100 kat daha hızlıdır. Hazırlanan grafen oksit, yapı, bileşim, optik ve iletken özellikler açısından Hummers' yöntemiyle hazırlananla pratik olarak aynı bulunmuştur. Elektrokimyasal yöntemin avantajları, prosesin kolay kontrolü, reaktanların daha düşük tüketimi, daha düşük atık miktarı ve ürünlerdeki küçük safsızlıklardır.

2.4.6. Grafen aminasyonu

Wang ve arkadaşları, %3.2 amin içeren grafen oksidin amin türevinin sentezlenebileceğini ve ayrıca atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kurşun iyonlarının tespiti için kullanılabileceğini gösterdi. Ayrıca, doğrulanmış kimyasal reaktiviteye sahip %4'e kadar birincil aminler içeren aminli grafen türevi, GO'nın basit ardışık hidrobromik asit ve amonyak çözeltisi işlemi ile elde edildi (Wang ve ark., 2011). Caliman ve arkadaşları GO üzerinde epoksi ve hidroksil gruplarının tiyoüre ve HBr ile tepkime sonrasında NaOH ile muamele yoluyla amin foksiyonel grafen sentezlemiştir (Caliman ve ark., 2018). Soğukömeroğulları ve arkadaşları Grafen oksiti 3-aminopropiltrietoksilanın sonikasyon işlemine tabi tutarak amin foksiyonel grafen oksit sentezlemiştir (Soğukömeroğulları ve ark., 2019). Grafen aminasyonu, örneğin grafen oksitin iki aşamalı sıvı faz modifikasyonu ile farklı prosedürler yoluyla gerçekleştirilebilir (Rabchinskii ve ark., 2020). Grafen oksit halojenasyonu 3-klorobenzil klorür ile %85 verimlilikle gerçekleştirilmiştir. Klorun amino gruplarla daha sonra değiştirilmesi, 1 g başına 1 mmol klor grubu içeren grafenle (%4.87 mol) karşılanmıştır. Elde edilen ürün, kusursuz grafen düzlemli hidrofobik bir malzeme olan ve 200°C'ye kadar termal kararlılık sergileyen C–OH ve C–O–C bağlarını içermektedir. Aminlenmiş grafen, daha fazla modifikasyonda, gaz sensörlerinin ve biyosensörlerin oluşturulmasında etkili bir şekilde kullanılabilir. Sınıfının ucuz aminli grafeni

olan DSE-1-3-NH₂ ticari olarak temin edilebilmektedir. Amino gruplarıyla modifiye edilmiş grafen oksitler, 4,4'-diaminodifenilsülfon (DDS) veya heksametilendiaminin (HMDA) amid köprüleri (sırasıyla DDS-grafen oksit ve HMDA-grafen oksit) yoluyla karboksilik grafen oksit gruplarıyla bağlanmasıyla hazırlanmıştır (Yu ve ark., 2016). Diaminlerin oluşumu TG-DTA, XPS ve AFM verileriyle doğrulanmıştır. Aminlenmiş grafen oksitler, bisfenol A tipi epoksi reçine (EP) ve kürlenme maddesi DDS'nin (~ 21 wt %) karıştırılmasıyla elde edilen epoksit nanokompozitlerinin hazırlanmasında yardımcı kür maddeleri olarak kullanılmıştır. EP / DDS karışımına az miktarda (ağırlıkça %1,0'a kadar) DDS-grafen oksit eklenmesi, enine bağların yoğunluğunda 0,028'den 0,069 mol / cm²'ye yükselmesine ve dolayısıyla EP / DDS / DDS grafen oksit nanokompozitinin camısı geçiş sıcaklığı (160.7'den 183.4 °C'ye) ve uzama mukavemetinde (87.4'ten 110.3 MPa'ya) artışa yol açmıştır.

2.4.7. Grafen karboksilasyonu

Grafen tabanlı fonksiyonel cihazlardaki hızlı gelişmeler, grafen ailesinde kimyasalla değiştirilmiş grafenlerde (CMG'ler) yeni bir alt sınıfın ortaya çıkmasını kolaylaştırmıştır (Dasari ve ark., 2017). Bunlar, bazal düzlem ve kenarlarının, alkil, karboksil ve amin grupları veya halojen içeren (F, Cl, Br, I) fonksiyonel gruplar gibi belirli bir tip ve miktarlarda organik moleküllerle kolaylıkla değiştirildiği grafik katmanlardır (Sturala ve ark., 2018). Bu fonksiyonel grupların piyasaya sürülmesi sayesinde elektriksel direnç, lüminesans, yüzey enerjisi, elektronik yapı gibi grafik fiziksel özellikleri istenilen şekilde uyarlanabilir ve bu da bu makineyi söz konusu uygulamaya mükemmel bir uyum sağlar (Yan ve ark., 2012). Görünüşe göre, çeşitli CMG'lerin sentezlenmesi alanında, tek bir oksijen türünün seçici olarak ortadan kaldırılmasına veya yerine kullanılmasına olanak sağlayan GO azaltması, saf grafenin işlevselleştirilmesine kıyasla tercih edilen bir yaklaşım gibi görünmektedir. Sonuç olarak da, belirli organik moriteyle fonsiyonelleştirilmiş grafen oksitin grafen katmanlarına dönüştürülmesi için büyük çaba sarf edilmektedir (Aguilar-Bolados ve ark., 2017).

Yakın zamanda, bazal düzlem gruplarının ortadan kaldırılmasının yanı sıra düşük yoğunluklu UV ışınımı yoluyla grafen oksitin foto-indüksiyonunun, kenar

yerleşimli karboksil gruplarının artışı tetikleyebileceğini gösterdi. Gözlemlenen etki, bu kusur bölgelerinin kenarlarında meydana gelen hidroksil ve karboksil/keton kimyasal grupları arasındaki fotoindüklenmiş etkileşimler açısından tartışılmıştır. Elde edilen rGO'daki karboksil gruplarının konsantrasyonunun toplam hidroksil grubu sayısına göre belirlenmesi önerilmiştir. Bu çalışmanın amacı, tespit edilen karboksilasyon etkisini daha detaylı araştırmak ve karboksil gruplarının konsantrasyonu ile işlenen GO içindeki C/O oranı arasındaki ilişkiyi belirlemektir (Rabchinskii ve ark., 2016).

Grafen kimyasal türevleri ailesi içinde, kovalent bağ ve grafenin elektronik yapısı üzerindeki güçlü etki nedeniyle karboksillenmiş (C-xy) grafen ve GO en aktif çalışılan örnekler arasındadır. Buna ek olarak, karboksil grupları diğer fonksiyonel gruplara göre daha güçlü bir patlama yaratırlar ve bu nedenle pozitif yükün tetiklendiği katyonlar veya moleküller ile daha yüksek bir bağ kuvveti sağlar. Ziółkowski ve arkadaşları, metilen mavisi için bir adsorbent olarak, sodyum hidroksit ve kloroasetik asit ile tepkimesi yoluyla hazırlanan indirgenmiş ve karboksillenmiş GO gazının askısını kullanmıştır (Ziółkowski ve ark., 2017). İyonik boyaları adsorbe etmek için benzer grafen malzemesinin kullanılabileceğini not etmiştir. Rabchinskii ve arkadaşları, sudaki uranyl UO^{2+} iyonlarının tespiti için, son iki çalışmada olduğu gibi sentezlenmiş karboksillenmiş grafene dayalı sensör sisteminin bu tür grafen kimyasal türevleri kullanılarak yapılabileceğini gösterdiler (Rabchinskii ve ark., 2020).

2.4.8. Grafen sülfonasyonu

Grafen oksit (GO), hidroksil, karboksil ve epoksi grupları gibi hidrofilik fonksiyonel grupların yüksek yoğunlukta olduğu bir grafendir. Bu hidrofilik gruplar sülfonlama için, Brønsted asit sahaları içermek için kullanılabilir ve sülfonlanmış GO, selülozun veya karbonhidratın hidrolizi veya diğer faydalı kimyasal tepkimeler için bir katı asit kataliz olarak umut vaat eden bir adaydır (Hara, 2010).

GO'nun SGO üretmek için sülfonlanması, PVA matrisiyle etkileşimleri iyileştirmek için en iyi yöntemlerden biridir (Beydaghi ve ark., 2016). Farklı sülfonik moleküller kullanılarak farklı yöntemlerle yapılabilir (Zhao ve ark., 2011). Örneğin, Sülfanilik asidin aril diazonyum tuzu başarıyla kullanılmıştır. Tepkime mekanizması, diazonyum tuzunun bir homolitik yolla yapay radikallere ayrılmasından sonra serbest

radikaller zincirini içerir. Daha sonra, aril radikaller elektrofiller gibi tepkimeye girerek GO yüzeyiyle aynı oranda ciltlenirler (Chen ve ark., 2016).

Alkolün veya tuzdan arınmanın PV dehidrasyonu için, GOF membranlarının şişmesini kontrol ederken hidrofilisiteyi artırmak, yüksek ayırıştırma performansı elde etmek için uygundur. Bunu gerçekleştirmek için orta büyüklükte bir molekül ve reaktif gruplarla birlikte ilave fonksiyonel gruplar, bir çapraz bağ olarak uygun bir aday olabilir. Yaklaşık 0,6 nm boyutunda ve iki karboksil grubunda bulunan, GO üzerindeki hidroksi gruplarıyla tepkimeye girebilen sülfonik asit (SSA) ve karbon zincirlerine bağlı ilave bir sülfonik grup olan, GO nanosayfalarını bağlama potansiyeline sahip bu moleküllerden biridir (Sasikala ve ark., 2016).

Doğal grafitin kimyasal oksidasyonu ve ardından peeling ile hazırlanan grafen oksit (GO), klasik katı asit katalizlere kıyasla COOH ve OH gibi çok sayıda fonksiyonel grubunun yanı sıra eşsiz iki boyutlu (2D) yapısı nedeniyle daha büyüleyici görünmektedir. Birçok rapor, GO ve türevleri olan sülfonlanmış grafen oksitin (SGO), selülozun hidrolizi, glisitein hidrolizi ve alkinlerin hidrolizasyonu gibi asitle katalize olmuş pek çok tepkimede son derece aktif kataliz maddesi olduğunu göstermiştir. Ancak, SGO'nun hazırlanması karmaşık ve zor süreçler gerektirir: konsantre H_2SO_4 ve yanma sülfürik asit veya klorosülfonik asitle indirgenmiş GO'nun sülfonlanması ve indirgenmesiyle doğal grafitin kimyasal oksidasyonu, indirgenmiş GO'nun azaltılması (Wei ve ark., 2014).

2.4.9. Grafen malzemelerinin ikincil modifikasyonu

Grafen ve türevlerinin kompozitler (Stankovich ve ark., 2006; Loh ve ark., 2010), katalizörler (Kamat, 2010) ve biyolojik olarak aktif konjugatların (Shan ve ark., 2009; Mohanty ve Berry, 2008) geliştirilmesinde uygulanması, istenen malzeme özelliklerini veren bir ligand ile etkileşime girebilen reaktif fonksiyonel yüzey gruplarının varlığını gerektirir.

Burada, işlevselleştirilmiş grafenin ikincil modifikasyonunda kullanılan tepkimeler dikkate alınacaktır. Kimyasal açıdan bakıldığında ideal tek katmanlı grafen, çeşitli tepkimeler için erişilebilen, gelişmiş, iki taraflı yüzeye sahip devasa bir poliaromatik moleküldür. Ancak önemli bir farklılıktan bu aşamada söz edilmelidir

(Loh ve ark., 2010): Grafen sadece karbon atomları içeren poliaromatik bir hidrokarbon değildir; gerçek grafen her zaman levha kenarlarında ve levha düzleminde belirli yapısal kusurlarda fonksiyonel gruplar taşımaktadır. Ayrıca, grafen nanoparçacıkları, geleneksel organik moleküllere kıyasla 100-1000 kat daha büyük olan konjuge sistemlerdir. Grafen levhalar her iki tarafta da değiştirilebilir. Organik moleküller, sentetik organik kimya (Georgakilas ve ark., 2012) yöntemleri kullanılarak grafen ve türevlerine kovalent olarak bağlanabilirler. Grafen konjugatlarının sentezi hakkındaki çalışmaların çoğu, öncü olarak grafen oksit (veya hatta grafit oksit) kullanmıştır. Bu yaklaşımın dezavantajlarından biri, grafen tek tabakasının oksidasyonu sırasında kusurların kaçınılmaz olarak ortaya çıkmasıdır. Kovalent modifikasyonda, rutin olarak karboksil veya epoksit grupları kullanır. Organik parçalar ve grafen düzlemi arasındaki kovalent bağın oluşturulması genellikle IR ve Raman spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi aracılığıyla doğrulanır. Birçok çalışma, grafen düzlemi (Liu ve ark., 2009) veya çevresinde (Sun ve ark., 2008; Niyogi ve ark., 2006) tercihli modifikasyon üzerine yoğunlaşmıştır. Aşağıdaki tepkimeler, derlemede (11: amino içeren bileşiklerle (biyomoleküller ve fulleren türevleri dahil) tepkimeler yoluyla amidasyon, aminlerle (biyomoleküller dahil) tepkimeler yoluyla epoksit halkasının nükleofilik açılması, alkollerden esterlerin hazırlanması ve asitler, izosiyanatlarla tepkime, sodyum azit ile tepkime, siklo katılma, radikal tepkimeler ve diazonyum tuzları ile tepkimeler. Karboksilik gruplarda amidasyon, uzun organik moleküller ile grafen tabakalarının ikincil modifikasyonunun en eski örnekleri arasındadır. Bu tepkime, biyolojik olarak aktif bileşiklerin ve ilaçların aşılmasında en yaygın olarak kullanılan yaklaşımdır. Öncü olarak grafit kullanılmıştır (Niyogi ve ark., 2006); karboksilik gruplar ilk olarak grafen tabakalarının kenarında asidik işlemle oluşturulmuş ve tiyonil klorür ile aktive edilmiştir.

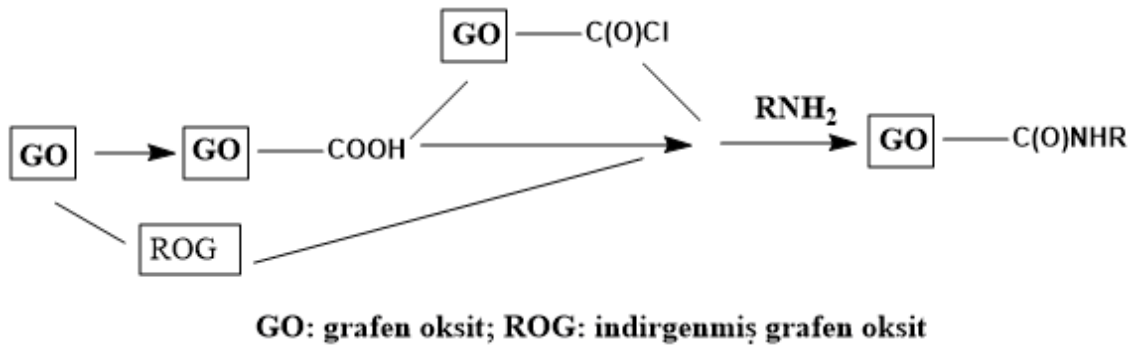


Elde edilen asil klorür grupları, n-oktadesilamin ile tepkimeye dahil edilmiştir.



Oktadesil Karbamoil Grafen, başlangıçta oksitlenmiş grafitte göre %20 verimle bu şekilde hazırlanmıştır. Ürün, THF (0.5 mg / mL) ve ayrıca karbon tetraklorür ve 1,2-dikloroetan içinde çözünür olmuştur. AFM görüntüleri, elde edilen dispersiyonların,

işlevselleştirme ve grafen ile destek arasındaki olası çözücü varlığı açısından tek katmanlı kovalent olarak modifiye edilmiş grafene atanan 0,53 nm kalınlığında grafit plakaları içerdiğini göstermiştir. Diğer bir yaklaşım, karboksilik grupların reaktivitesini arttırmak için grafen oksidin güçlü alkali ortamda kloroasetik asit ile işlenmesinden oluşur; bir polimer taşıyan terminal amino grupları ile tepkime, N- (3-dimetilaminopropil) - N'-etilkarbodiimid (Liu ve ark., 2008; Sun ve ark., 2008) varlığında gerçekleştirilmiştir. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen içeren kenar karboksilik gruplar, DMF'de bir promotor (N, N'-disikloheksilkarbodiimid) varlığında oktaadesilamin ile tepkimeye girmiştir. Ürünün polar olmayan çözücüler (toluen veya ksilen) içinde dispersiyonu, 1.3 nm kalınlığında plakaları (AFM verileri) vermiştir. Bu ürün, modifiye edilmiş grafen olarak pek kabul edilemez. Bu nedenle, grafen oksidin, alkilaminlerin etkisi altında farklı oksidasyon dereceleriyle amidasyonu, amid bağı yoluyla karbon matrisine bağlı alkil grupları taşıyan alkilenmiş nanopartikülleri verir (Şekil 2.8). Bununla birlikte, elde edilen konjugatların özellikleri, fonksiyonel grupların içeriğindeki farklılık ve grafen partiküllerinde düzenlenmesinden dolayı farklı bulunmuştur. İndirgenmiş grafen oksit durumunda, aşılama yalnızca çevrede gerçekleşirken, bozulmamış ve ek olarak oksitlenmiş grafen oksit durumunda grafen levha düzleminde ek aşılama mümkündür. Amidasyon, grafen tabakasına porfirinlerin kovalent eklenmesine izin vermektedir. Bu şekilde elde edilen nanohibrit malzemeler, katalizörler, sensörler, ilaçlar, organik yarı iletkenler, sıvı kristaller ve doğrusal olmayan optik malzemelerin bileşenleri olarak ilgi çekicidir (Xu ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009). Grafen-porfirin nanoparçacıklarını hazırlamak için, SOCl_2 ile aktive edilmiş grafen oksit, trietilamin varlığında DMF içinde 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin ile tepkimeye sokulmuştur (Xu ve ark., 2009). Amit bağının oluşumu, IR spektroskopisi vasıtasıyla doğrulanmıştır. Nanopartiküller, DMF'de tek tip dağılımlar oluşturmuştur. Porfirin nanotüp konjugatlarında olduğu gibi, porfirinin uyarılmış durumları ile konjugatın grafen kısımlarının güçlü etkileşimini kanıtlayan lüminesans sönmesi gözlemlenmiştir. Bu malzeme, grafen levha ve kovalent bağlı fullerenden oluşan analogu olarak, doğrusal olmayan optik özellikler (Liu ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2009) ortaya çıkarmıştır.



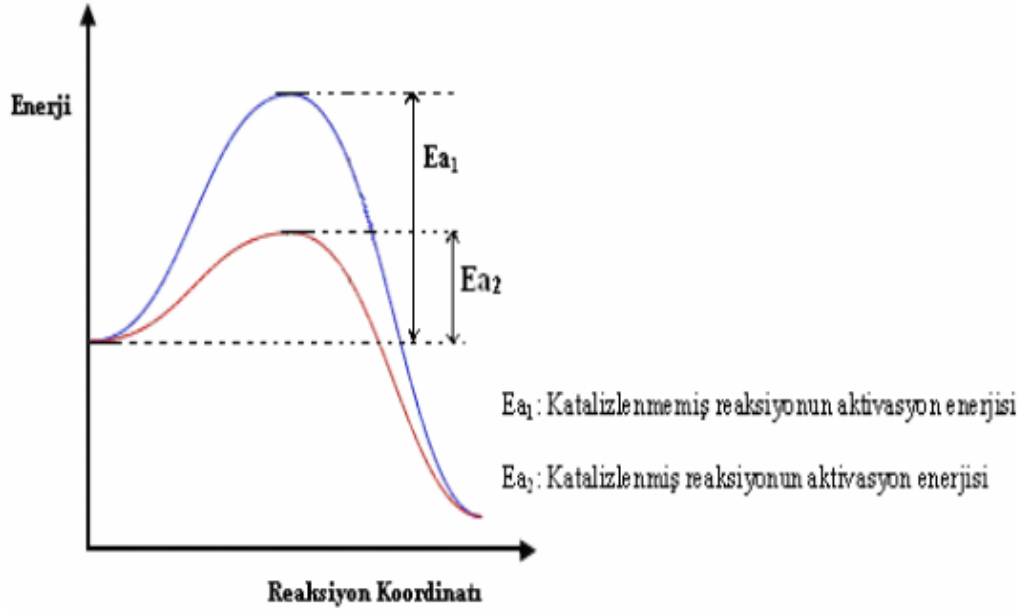
Şekil 2.8. Grafen oksitin amidasyonu.

2.5. Katalizör ve Kataliz

Bir kimyasal tepkime esnasında tepkimenin hızını arttıran, tepkimenin hızını arttırırken kendisi tükenmeden kalan ve tepkimenin stoikiyometrik eşitliğini etkilemeyen maddelere katalizör, bütün bu tepkime sistemine de kataliz denilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girenler ve tepkime sonucu oluşan ürünler bozunmaya uğrayabilirler. Bu gibi durumlarda tepkime hızı katalizör kullanılarak arttırılır. Katalizör, bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar (Şenol, 2010).

Katalizörler kimya sanayisinin vazgeçilmez endüstriyel maddeleri olarak özellikle üretim verimliliği ve tasarruf amacıyla hemen hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Katalizörler; hammaddenin korunması ve safsızlıkların azaltılmasıyla yüksek seçicilik ve yüksek verimlilik elde edilmesini sağlar. Bir katalizörün kullanışlı olması için etkinlik, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli olması gerekir. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, süreç seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme (aktivasyon) enerjisi,

katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük olduğundan (Şekil 2.9) tepkime daha hızlanır (Şenol, 2010).



Şekil 2. 9. Bir tepkime katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi (Karataş, 2014).

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde olabilirler. Çoğu endüstriyel katalizör sıvı veya katı haldedir. Aşağıda katalizörlerin genel bir sınıflandırılması verilmiştir (Hagen, 2006).

- Homojen katalizörler
 - Asit/baz katalizörleri
 - Geçiş metal bileşikler
- Heterojenleştirilmiş homojen katalizörler
 - Külçe katalizörler
 - Destekli katalizörler
- Heterojen katalizörler
- Biyokatalizörler (enzimler)

Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve ürünlerin aynı fazda bulunduğu katalizörlerdir. Bu tür katalizörlerde faz farkı olmaksızın katalizör ile substrat aynı ortamda bulunurlar. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha

kolaydır. Heterojen katalizörler ise, tepkimeye girenler ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdırlar. Bu nedenle, tepkime heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve tepkime sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar öğütülmüş halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar. Enzimler olarak da ifade edilen biyolojik katalizörlerin ise çoğu genellikle protein içeren organik moleküllerden oluşmuştur. Enzimler, canlı organizmaların katalizörleridir ve endüstriyel süreçlerde kullanılan katalizörlerden daha kompleks yapılara sahip, çok daha fazla etkin ve seçicidirler. Yaşamı sürdürmek ve bütün biyolojik faaliyetlerimizi gerçekleştirmek için biyokatalizörler yani enzimler çok önemlidir (Şenol, 2010).

Homojen ve heterojen katalizörler etkinlik, seçicilik, geri kazanım ve maliyet gibi birçok katalitik parametre açısından birbirlerinden farklı özellikler taşırlar. Homojen geçiş metal katalizörlerinin göze çarpan özelliklerinden biri, yüksek seçicilikleridir. Homojen geçiş metal katalizörlerinin en önemli dezavantajı, katalizörün üründen uzaklaştırılamamasıdır. Heterojen katalizörler ise süreç esnasında otomatik olarak ya da süzme, santrifüjleme gibi metotlarla ayrılabilir. Homojen katalizörlerin ayrılmasında ise sıvı-sıvı ekstraksiyonu, distilasyon ve iyon değişimi gibi daha karmaşık yöntemler kullanılır. Teoride, her bağımsız atom katalitik olarak aktif olabileceğinden dolayı homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha fazla dağılma derecesine sahiptir. Heterojen katalizörlerde sadece yüzey atomları aktiftir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütlelerinde daha yüksek aktivite gösterir. Tepkime karışımındaki moleküllerin yüksek hareketliliği, substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya sebep olur. Tepkimeye girenler katalitik olarak aktif merkeze herhangi bir yönden yaklaşabilir ve aktif merkezdeki tepkime komşu merkezleri engellemez. Bu, daha az katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif tepkime koşullarının kullanılmasını sağlar. Sıvı fazdaki organometalik komplekslerin ısı kararlılıkları nedeniyle endüstride kullanılan homojen katalizörler 200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda sınırlandırılmıştır. Bu sıcaklık değerlerinde homojen katalizörler ligand eklenmesi ile kararlaştırılabilir veya değiştirilebilir (Hagen, 2006; Şenol, 2010; Can, 2013).

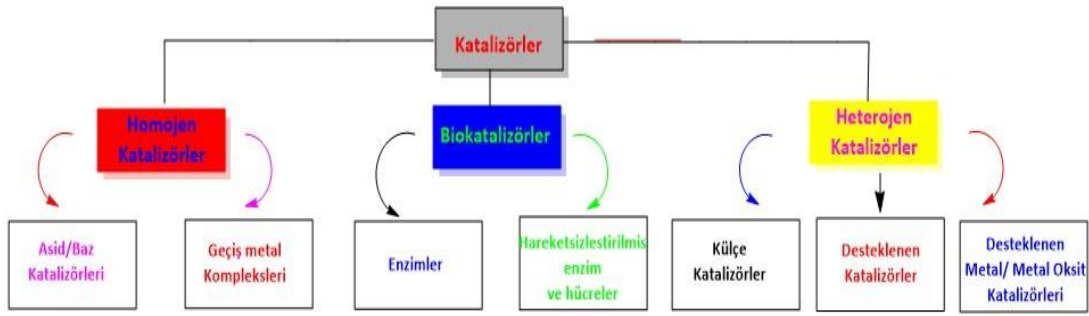
Katalitik malzemelerin üretimi ve uygulanması, son yıllarda gerek inorganik gerekse organik kimya açısından yoğun araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Ticari

olarak üretilen tüm kimyasalların neredeyse %90'ı, katalizörden gıda işleme, saf kimyasallar, büyük kimyasallar, enerji işleme ve çevre dahil olmak üzere üretim sürecinin bazı aşamalarında kullanılmakta ve bu da katalizör üretiminin satış gelirinde tek başına 10 milyar ABD dolarının üzerinde olmasını sağlamaktadır. 2010 yılında, ABD'deki gayri safi milli hasılat malzemelerinin üçte biri, üretim zincirinin herhangi bir yerinde katalitik bir süreç içermektedir. Bununla birlikte, katalizör satışları nedeniyle oluşan para birimi, pestisitler (Singh ve Spiccia, 2013), polimerler (David ve ark., 2002; Pietro ve alvise, 2013), antibiyotikler (Xia ve ark., 2005; Yugen ve Siti, 2012), kozmetikler (George ve ark., 2012), temizlik ürünleri (Juan ve ark., 2009) dahil olmak üzere üretilen malzemelerin toplam değerinden çok daha ağır basmaktadır. Örneğin, en uzun geçmişe sahip prosedürler, esas olarak desteklenen metallerle katalize edilen hidrojenasyon prosesleridir. On yıllar boyunca, yüksek etkinlik ve seçicilik elde etmek amacıyla çeşitli metal katalizörler geliştirilmiştir. Metal katalizör bir takım özel gereksinimleri karşıladığı için seramiklerin (SiO_2 , Al_2O_3 , zeolit vb.) yanı sıra hibrit, oksit, bifonksiyonel katalizör malzemelerinin geliştirilmesinde de büyük bir önem kazanmıştır (Debra, 2003; Hans ve ark., 2009). Katalitik tepkimeler, katalizörün yapısına, yüzey atomik düzenlemesine ve koordinasyonuna duyar olup katalizörün spesifik bileşimi, morfolojisi ve boyutu ayarlanarak iyi kontrol edilebilmektedir (Xia ve ark., 2005). Destekli katalizörlerde, katalitik olarak aktif bileşenler, alümina, silika, zeolit ve diğer malzemeler gibi geniş yüzey alanına sahip bir desteğe bağlanmaktadır. Soy metal nanopartiküller gibi aktif bileşenlerin yüksek dispersiyonunun sinterlemeye karşı stabilizasyonu, maliyetlerin azaltılması ve desteğin önemli mekanik ve morfolojik özelliklerinin kullanılması içindir.

2.5.1. Heterojen katalizörün önemi

Katalizörler genel olarak üç gruba ayrılrsa da özellikle endüstriyel kataliz başlıca homojen ve heterojen olmak üzere iki başlıkta incelenmektedir (Şekil 2.10). Heterojen kataliz, katalizör ve reaktanların farklı fiziksel evrelerde olduğu, homojen ise her ikisinin de aynı fazda olduğu katalitik süreci ifade eder (Hans ve ark., 2009). Genel olarak homojen katalizörler, özellikle yüksek seçiciliklerle mükemmel katalitik etkinlikler göstermektedir. Ancak, homojen katalizörlerin tepkime ortamından izole

edilmesi heterojen katalizörlere kıyasla zordur (Debra, 2003). Bu nedenle, endüstriyel katalitik süreçlerin büyük çoğunluğu heterojen katalizöre kayma eğilimindedir. Heterojen kataliz geliştikçe, hem kimyasal hem de arıtma işlemlerinden kirliliği ve istenmeyen yan ürünleri ortadan kaldırdığı veya önemli ölçüde azalttığı için yeşil kimyada büyük bir rol oynamaktadır (Boudart, 1995; Chuan ve Wenbin, 2006). Başka bir deyişle, heterojen katalizör tepkime yan ürünleri, zararlı emisyonlar, ekosistemler ve çevre için tehlikeli ve zararlı olan kötü atık maddeler ile sonuçlanmamaktadır (Martin ve ark., 2010). Bununla birlikte, geleneksel heterojen katalizörler, maruz kalan aktif alanların sınırlandırılması nedeniyle nispeten düşük etkinlikler problemiyle karşı karşıya kalmaktadır (Jeong ve ark., 2009; Cole ve ark., 2010). Bu sorunun üstesinden gelinecek umut verici yollardan biri, bu katalitik olarak aktif merkezlerin silika, zeolit, mezogözenekli malzemeler ve diğerleri gibi gözenekli inorganik katılar üzerinde desteklemektir (Hans ve ark., 2009). Söz konusu katı destekler asit ve baz şartlarına karşı yüksek hassasiyete sahip inorganik malzemelerdir. Hem alkali hem de asidik koşullardaki iyi kararlılıkları nedeniyle, destek olarak karbon bazlı malzemeler çok dikkat çekmektedir (Qiushi ve ark., 2010). Endüstriyel kimya mühendisliğinde heterojen katalizör desteğinin önemi, genellikle homojen bir katalizörün heterojenleştirilmesi veya gözenekli bir malzeme üzerinde desteklenmesi istenmektedir (Debra, 2003). Heterojen katalizörlerin mikro veya mezogözenekli katalizör olması gerekir, bu da onun akışkan (sıvı veya gaz halindeki) ürünlerden ve reaktanlardan daha kolay ayrılmasını sağlar ve bir reaktör kabı veya tüpü içinde, sabit akışkan yataklar üzerinden akarak paketlenmesini sağlamaktadır. Ek olarak, heterojen katalizörün aglomerasyonu nano özelliğinden dolayı oluştuğu için destek malzemesinin ana kullanılma nedenlerinden biridir (Martin ve ark., 2010). Bununla birlikte, nano boyutlu heterojen katalizör, desteğin yüzeyine güçlü bir şekilde sabitlenmemişse, aglomerasyon yine de gerçekleşebilmektedir (Rui ve ark., 2008). Ayrıca, nano boyutlu heterojen katalizörün yüzeye, örneğin yüzeydeki kusur bölgelerinin veya yüzeye bağlanan fonksiyonel grupların ve katalizörün kendisine güçlü bir şekilde bağlanması gerekir (Cole ve ark., 2010).



Şekil 2.10. Homojen, biyo ve heterojen kategorilere dayalı katalizör serisi (Hans ve ark., 2009'dan değiştirilerek alınmıştır).

Destek katalizörünün bir başka avantajı, katalizörde aktif bölge fazının yüksek oranda dağılmasını sağlamak için toplam katalizör yüklemesiyle ilgili olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ile ilgilidir. Erişilebilir gözenekler tarafından oluşturulan geniş bir yüzey alanına iyi dağılmış ve aktif katalizör elde etmek oldukça önemlidir (Valkenberg ve ark., 2002). Ayrıca, yüzeyin kimyasal özellikleri, karbon destekli bir katalizör sisteminin katalitik davranışını açıklamak için dikkate alınması gereken başka bir karbon özelliğidir (Rui ve ark., 2008). Karbon yüzeyi, organik bileşiklerde heteroatomların ortaya çıkma şekline benzer şekilde, fonksiyonel gruplar şeklinde belirli sayıda heteroatom (O, N, H) içerir, bu da sonuç olarak karbon yüzeyine bir asit/baz ve hidrofilik karakter verebilmektedir (Lokesh ve ark., 2011). Bazı çalışmalar, karbon destekli metal katalizörlerin sinterlenmesine karşı dispersiyon ve dirençli oksijen gruplarının yüzeydeki rolüne odaklanmıştır (Carlos ve ark., 2003).

2.6. Hidrojen

Hidrojen, küresel ısınma da dahil olmak üzere sürekli artan enerji talebiyle ilgili sorunlara ekonomik olarak uygulanabilir, finansal açıdan umut verici, sosyal açıdan avantajlı ve enerjik olarak verimli çözümler sunma potansiyeline sahiptir (Dutta, 2014). Ayrıca son zamanlarda yapılan araştırmalar, geleneksel enerji sistemlerinden yenilikçi ve sürdürülebilir alternatif enerji geçişini başlatmanın ve hızlandırmanın kaçınılmaz olacağını göstermektedir (Shafiei ve ark., 2017).

Hidrojen, küresel ısınma ve geleneksel enerji sistemleriyle ilgili diğer sorunlarla mücadele etmek için kritik olarak ihtiyaç duyulan enerji geçişinin temel direğidir

(Zhang ve ark., 2016). Şekil 2.11'den de görülebileceği gibi, hidrojene dayalı enerji sistemlerinin, bu enerji geçişi sırasında potansiyel olarak sekiz önemli rolü bulunmaktadır (Dinçer ve Acar, 2016). Bunlar;

- mevcut enerji altyapısına büyük ölçekli yenilenebilir enerji entegrasyonu,
- tüm sektörler ve bölgeler için erişilebilir, güvenilir, güvenli, temiz ve uygun fiyatlı enerji Yüksek dirençli enerji sistemleri,
- çok sayıda değerli ürünü minimum kayıpla sunmak için çoklu üretim sistemlerine entegrasyon
- yakıt hücreleri ve hidrojen yoluyla daha temiz taşıma - yakıtlı içten yanmalı motorlar
- endüstri, konut uygulamaları ve binalar için daha temiz enerji kaynağı,
- enerji sektörünün tüm son kullanıcılarına daha temiz ısıtma, soğutma, kurutma ve güç,
- daha temiz endüstriyel hammadde

şeklinde sıralanabilir.



Şekil 2.11. Küresel ısınmayla mücadelede enerji geçişi sırasında hidrojenin kritik rolleri (Dincer ve Acar, 2016'dan değiştirilerek alınmıştır).

Hidrojen, tüm bu uygulama alanlarında önemli sosyal faydalarla temiz, verimli, güvenilir ve uygun fiyatlı çözümler sunma potansiyeline sahiptir (Kalinci ve ark., 2015). Kaynakçada hidrojenin yenilenebilir enerji kaynaklarının geniş kullanımına ve tam pazara nüfuz etmesine olanak sağlayabildiği bildirilmektedir (Singh ve ark., 2016). Son kullanıcı (hizmet) tarafında hidrojen, kesintili yenilenebilir enerjileri depolamak için elektriğin kritik bir tamamlayıcısıdır ve bu, enerji sistemlerinin yeşilleştirilmesine yönelik büyük bir adım olarak nitelendirilmektedir (Cipriani ve ark., 2014). Kaynakça ayrıca hidrojenin 2050 yılında 400 milyondan fazla otomobile, 15-20 milyon kamyonu ve yaklaşık 5 milyon otobüse güç sağlayabileceğini ve bunun ulaşım endüstrisinin yaklaşık %20-25'ine tekabül edeceğine işaret edilmektedir (Mostafaeipour ve ark., 2016). Önemli ekonomik ve çevresel faydalarının yanı sıra, hidrojen enerji sistemlerinin gelecekte daha yüksek verimliliklerde çalışması beklenmektedir (Nakamura ve ark., 2015). Bu nedenlerle hidrojen, sürdürülebilir büyümenin ve küresel ısınma sorunlarına çözümün anahtarı olarak görülmektedir (Gonzalez ve ark., 2015).

Hidrojenin bir diğer avantajı da binalardaki mevcut doğalgaz altyapısı üzerine inşa edilebilmesidir (Gong ve ark., 2016). Hidrojenin 2050 yılına kadar küresel bina ısıtma talebinin yaklaşık %10'unu karşılayabileceği kaynakça verilerinden anlaşılmaktadır (Valente ve ark., 2018). Hidrojenin avantajlarından biri de endüstride orta ve yüksek sıcaklıkta ısı işlemlerinde etkili kullanılmasıdır (Maroufmashat ve ark., 2016). Bu süreçlerde elektrik çok etkili bir çözüm değildir, bu nedenle hidrojen mükemmel bir çözüm olabileceği belirtilmiştir (Sgobbi ve ark., 2016). Ayrıca, yenilikçi hidrojen üretim yolları ve sistemleri geliştirildikçe hidrojen üretim yöntemleri daha verimli, uygun fiyatlı, çevre dostu ve daha az fosil yakıta bağımlı hale gelmektedir (Salvi ve Subramanian, 2015). Hidrojen, sürdürülebilir bir enerji depolama ortamı ve ısıtma / soğutma kaynağı olmasının yanı sıra, esas olarak metanol, amonyak ve çelik üretim süreçlerinde kullanılan değerli bir endüstriyel kimyasal hammaddedir (Acar ve Dincer, 2014).

Tamamen gelişmiş bir hidrojen ekonomisinin gerçekleştirilmesi, hidrojenin depolanması ve dağıtımı dahil olmak üzere daha iyi kaynaklardan, üretim yöntemlerinden, son kullanım seçeneklerinden oluşan köklü hidrojen enerji sistemleri gerektirir (Dincer ve Acar, 2015a). Tamamen gelişmiş bir hidrojen ekonomisi, küresel ısınmayla mücadele etmek için gerekli olmasının yanı sıra önemli çevresel, ekonomik

ve toplumsal yararları olan sürdürülebilir bir gelecek için kritik öneme sahiptir (Göllei ve ark., 2016). Hidrojen yalnızca sera gazı emisyonlarını ortadan kaldırmakla kalmaz, aynı zamanda çevreye zarar veren ve küresel ısınmaya neden olan diğer emisyonları da ortadan kaldırabilir (Sarrias-Mena ve ark., 2015). Bu emisyonlar kükürt ve azot oksitler ile dumana neden olan partiküllerdir (Owierkowicz ve Malinowska, 2017). Hidrojenin ayrıca ulaşım sektöründe, binalarda ve endüstride fosil yakıt yakma süreçlerinin yerini alarak gürültü kirliliğini en aza indirebileceği öngörülmüştür (Marchenko ve Solomin, 2015). Diğer taraftan hidrojen üretimi, dağıtımı, depolanması ve son kullanımı için yerli, yerel olarak mevcut, güvenilir olup güvenli enerji ve malzeme kaynaklarından yararlanılarak hidrojen ekonomisi ile enerji güvenliği sağlanabilir (De Santoli ve ark., 2017).

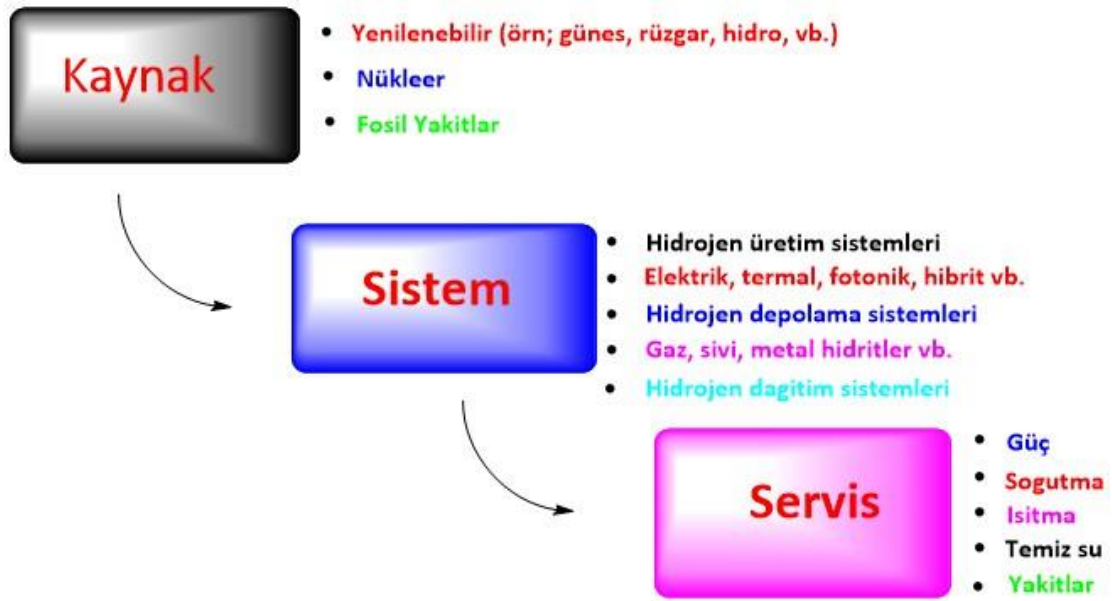
Tamamen gelişmiş bir hidrojen ekonomisini gerçekleştirmek ve hidrojeni enerji piyasası için kritik bir bileşen haline getirmek için hidrojen üretim sistemleri üzerinde önemli araştırma ve yatırım yapılması gerekmektedir (Chintala ve Subramanian, 2015). Buradaki temel amaç, hidrojen üretim sistemlerini daha verimli, uygun fiyatlı, güvenilir, güvenli ve küçük/büyük ölçekli, taşınabilir / sabit gibi son kullanıcı farklı ihtiyaçlarına hazır hale getirmektir.

Mevcut hidrojen üretim sistemleri hali hazırdaki teknolojileri kullandığından, ihtiyaç olan iyi gelişmiş bir hidrojen altyapısı kurmaktır (Joshi ve ark., 2016). Bu, hidrojen üretim sistemlerinin kapasitelerinin artırılması ve ardından maliyetlerin düşürülmesi ile elde edilebilir. Böylece kamu, endüstri ve hükümetler tarafından geniş kabul görmesine yol açar. Ulaşım sektöründe, hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlar ve yakıt hücreleri, tüm kara, hava ve su taşımacılığının gerçek yeşilizasyonuna ulaşmak için bataryalı-elektrikli araçlarla birlikte kullanılabilir (Maleki ve ark., 2016). Yakıt hücreli araçların bataryalı elektrikli araçlara kıyasla daha düşük yatırım maliyetleri, daha hızlı yakıt doldurma ve yakıt ikmali gibi avantajları olduğu bildirilmektedir. Taşımaya ek olarak, metanol arıtma ve üretimi, amonyak sentezi ve demir-çelik endüstrisi sırasında hammadde olarak önemli miktarlarda hidrojen kullanılmaktadır. Temiz ve sürdürülebilir kaynaklardan hidrojen üretmek, bu endüstrilerin yeşillendirilmesi üzerinde de doğrudan bir etkiye sahip olabilir (Mehrpooya ve ark., 2017). Hidrojen ayrıca mevcut doğal gaz altyapısını kullanarak binalara ısıtma, soğutma ve enerji sağlayabilir. Kaynakçaya göre tüm şehirlerin yakın gelecekte yalnızca hidrojen

bazlı ısıtma ve soğutmaya dönüşebileceği tahmin edilmektedir (Gao ve ark., 2017). Son olarak, hidrojen aynı zamanda önemli bir yenilenebilir enerji depolama aracı haline gelebilir ve gerekirse temiz elektrik üretimi için de kullanılabilir. Hidrojen ile, yenilenebilir enerjileri uzun mesafelerde ve zaman dilimlerinde etkin bir şekilde depolamak ve taşımak mümkündür (Beheshti ve ark., 2016). Bu nedenle hidrojen, küresel ısınmayı ortadan kaldırmak için %100 yenilenebilir enerji sistemlerine geçiş sırasında temel bir bileşen olarak nitelendirilmektedir. Hidrojen üretim sistemleri, ulaşım, sanayi, binalar gibi enerji sektörünün tüm son kullanıcılarını yeşilleştirme potansiyeline sahiptir ve hidrojen, iyi geliştirilmiş yenilenebilir enerji sistemlerini enerji sektörünün tüm son kullanıcıları için pratik bir seçenek haline getirebilir.

2.6.1. Hidrojene 3S yaklaşımı

Hidrojen enerji sistemlerinde, 2015 yılında geliştirilen 3S (Source; kaynak, System; sistem, Service; servis) yaklaşımı uygulanmaktadır (Dincer ve Acar, 2015a). Bu yaklaşıma göre, küresel ısınmayla mücadelede gerçekten sürdürülebilir bir yaklaşım için hidrojen enerji sistemleri, tüm enerji ve malzeme kaynakları dahil olmak üzere kaynaktan hidrojen üretim, depolama ve dağıtım sistemleri dahil olmak üzere bir sisteme ve son olarak yakıt hücreleri, içten yanmalı motorlar gibi farklı son kullanım seçenekleri de dahil olmak üzere hizmete dönüştürülmelidir (Walker ve ark., 2016). Şekil 2.12'de sunulan 3S yaklaşımı kullanılarak, hidrojen enerji sistemlerinin küresel ısınmayla mücadele potansiyeli değerlendirilmekte ve derinlemesine tartışılmaktadır. Gelecekteki enerji sistemlerinde hidrojen düşünüldüğünde gerçekçi bir yaklaşım dikkate alınır. Ayrıca 3S yaklaşımı kapsamında; sürdürülebilir bir gelecek için hidrojen üretimi, depolanması, dağıtımı ve son kullanım sistemleri için gerekli kısa, orta ve uzun vadeli kilometre taşları tartışılır ve hidrojen enerji sistemlerinin geniş bir şekilde konuşlandırılması için yatırım gereksinimleri belirlenebilir.



Şekil 2.12. Hidrojen enerji sistemlerine 3S yaklaşımı (Dincer ve Acar, 2015a'dan değiştirilerek alınmıştır).

Küresel ısınmanın olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak, sürdürülebilir bir gelecek için çok önemlidir (Creutzig, 2016). Hidrojen enerji sistemlerinde bakılması gereken ilk nokta kaynak seçimi olmalıdır (Sharma ve Ghoshal, 2015). Gerçekten sürdürülebilir ve çevreye zararsız olması için hidrojenin temiz, bol, güvenilir ve uygun fiyatlı enerji ve malzeme kaynaklarından üretilmesi gerekir (Hosseini ve ark., 2015). Kaynağın sürekli olmadığı durumlarda, iyi gelişmiş bir depolama sisteminin hidrojen üretim ağına entegre edilmesi gerekir (Sethia ve Sayari, 2016). Yenilenebilir enerji, hidrojen üretim sistemleri için en avantajlı kaynaklar gibi görünmektedir (Shaner ve ark., 2016). Bununla birlikte, yenilenebilir enerjilerin çoğu maliyet sorunları nedeniyle büyük ölçekli enerji sistemlerinde mevcut değildir. Bu nedenle, daha geleneksel sistemler (yani fosil yakıtla çalışan süreçler), iyi gelişmiş hidrojen ekonomisine geçişin ilk bölümünde uygun karbon yakalama ve emisyon kontrolü ile hidrojen üretimi için kullanılabilir (Gradisher ve ark., 2015). Bu süreçte, malzeme bilimleri ve teknolojiye gelişmelerin maliyeti azaltması, verimliliği artırması ve yenilenebilir tabanlı hidrojen enerji sistemleri için büyük ölçekli operasyonların mümkün kılınması beklenmektedir (Nastasi ve Basso, 2016). Uygun fiyatlı, güvenilir, temiz ve verimli yenilenebilir bazlı hidrojen sistemleri daha büyük ölçeklerde mevcut olduğunda, daha iyi sürdürülebilirlik için fosil yakıtlardan yenilenebilir kaynaklara hızlı bir geçiş olacağı tahmin edilmektedir (Shafiei

ve ark., 2015). Hidrojen enerji sistemlerinde en uygun enerji ve malzeme kaynaklarının seçilmesi esastır. Ancak, uygun sistem(ler) eşlik etmiyorsa, seçilen kaynaklardan en optimum sonucu almak mümkün olmayabilir (Bundhoo ve Mohee, 2016). Hidrojen enerji sistemlerinde, "sistem" adımı verimli, temiz, güvenilir, güvenli, küçük ve büyük ölçeklerde mevcut, taşınabilir ve sabit sistemlere uygulanabilir olmalıdır (Asghar ve ark., 2015). "Sistem" adımı hidrojen enerjisi için üç kategoriye ayrılabilir: Hidrojen üretim sistemleri, hidrojen depolama sistemleri ve hidrojen dağıtım sistemleri (Sinigaglia ve ark., 2017). Hidrojen üretim sistemleri, birincil enerji türü kullanımına göre sınıflandırılabilir; biyolojik, elektriksel, elektrokimyasal, elektrotermal, fotokimyasal, fotoelektrokimyasal, fotonik, termal ve termokimyasal yöntemler kaynakçada en sık kullanılan alternatiflerden bazılarıdır (Dincer ve Acar, 2015b). Gelecekte malzeme bilimi ve teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak ek yeni seçenekler olabileceği unutulmamalıdır (Choi ve ark., 2015). Hidrojen dağıtım sistemleri, son kullanıcıları ve hidrojen üretim sistemlerini birbirine bağlar (Demir ve Dincer, 2018). En yaygın olarak kullanılan hidrojen dağıtım seçenekleri depolama tankları, boru hatları ve gemilerdir (Singh ve ark., 2015). Bu sistemlerden beklenti, değişen talebi destekleme yeteneği, hem küçük hem de büyük ölçeklere uygulanabilirlik, güvenilirlik, güvenlik ve sıfır veya minimum kayıp olarak sıralanmaktadır (Ogden ve ark., 2018). Hidrojen depolama sistemlerinde sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı ve metal hidritler en yaygın kullanılan seçeneklerdir (Aneke ve Wang, 2016). Ek olarak, malzeme bilimi ve teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak, gelecekte yeni hidrojen depolama seçenekleri sunulabilir (Liu ve ark., 2016). Hidrojen depolama sistemlerinden temel beklentiler şu şekilde sıralanabilir (Chanchetti ve ark., 2016):

- Yüksek gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunluğu,
- yüksek güç çıkışı,
- düşük enerji ve güç,
- maliyeti sıfır veya minimum emisyon ve atık,
- güvenli çalışma,
- erişilebilirlik,
- kullanım kolaylığı,
- verimli çalışma,

- düşük performanslı bozulma,
- uzun ömür,
- şarj/depolama/boşaltma sırasında minimum veya sıfır kayıp.

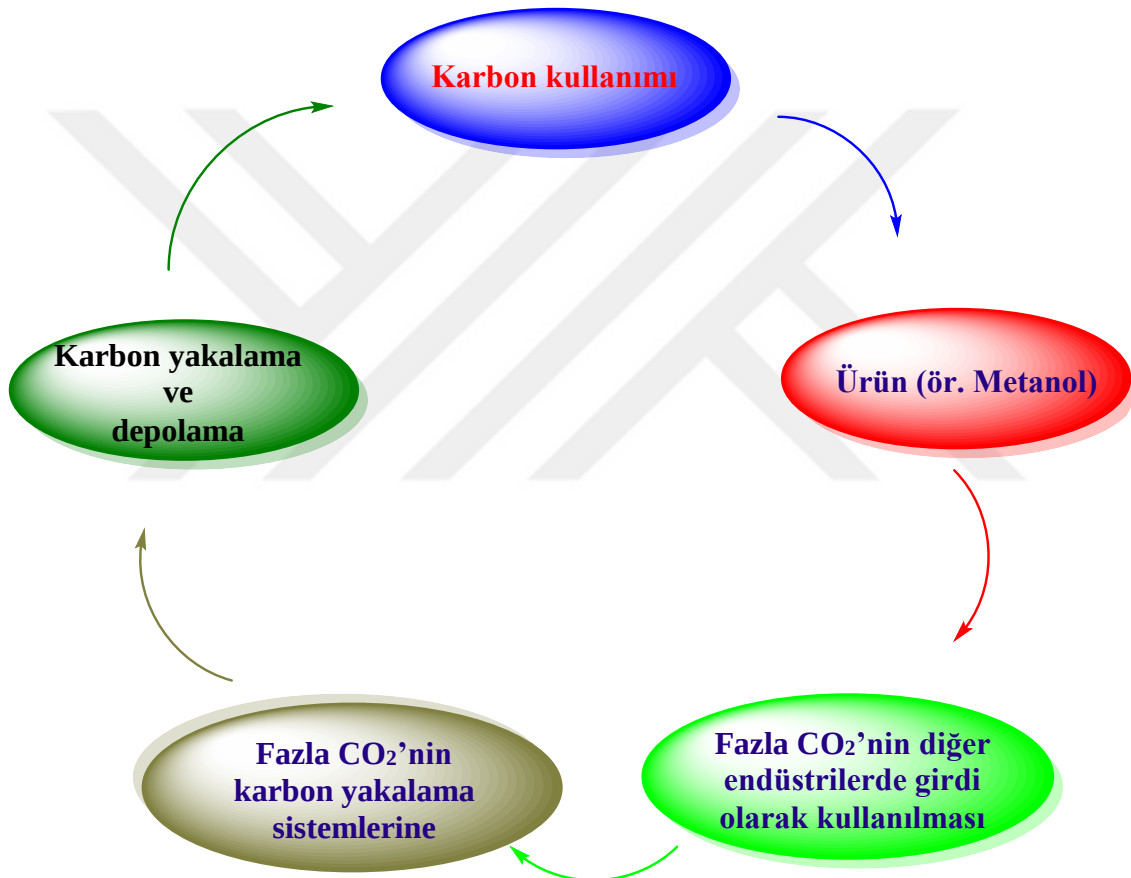
Hidrojen, hidrojen enerji sistemlerinin hizmet aşaması olarak kabul edilen farklı son kullanıcı türlerinin yararlanabileceği çok geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Hidrojen enerji sistemlerinin hizmet adımı, ulaşım için bir enerji kaynağı gibi son kullanıcı türlerine göre (Ahmed ve ark., 2016), endüstri (Otto ve ark., 2017), konut uygulamaları (Maleki ve ark., 2017), elektrik üretimi (Prananto ve ark., 2017) ve ısıtma (Dodds ve ark., 2015) ve soğutma (Khani ve ark., 2016) amaçları şeklinde gruplandırılabilir. Buna ek olarak, hidrojen endüstriyel süreçlerde, örneğin amonyak (Bicer ve ark., 2016) ve metanol üretim süreçlerinde (Bellotti ve ark., 2017) ve çelik endüstrisinde (Rao ve ark., 2019) malzeme hammaddesi olarak kullanılabilir. Halen, ulaşım endüstrisi neredeyse tamamen fosil yakıtlara dayanmakta ve sonuç olarak, ulaşım sektörü küresel CO₂ emisyonlarının %20'sinden fazlasına katkıda bulunmaktadır (Van Fan ve ark., 2018). Yeşilleştirilmezse, ulaştırma sektörünün küresel CO₂ emisyonlarındaki payının, küresel nüfus ve hareketlilikteki artışla birlikte gelecekte artması beklenmektedir (Creutzig ve ark., 2015). Sürdürülebilir bir şekilde 3S yaklaşımı takip edilerek üretilen, depolanan ve dağıtılan hidrojenin, ulaşım sektörünün emisyonlarını önemli ölçüde azaltabileceği ifade edilmektedir (Siyal ve ark., 2015). Ulaşım sektöründe hidrojen enerji sistemlerinden beklentiler uzun sürüş menzili, esnek çalışma ve yüksek performans olarak sıralanmaktadır (Moliner ve ark., 2016). Hidrojen, ulaşım endüstrisinin enerji taleplerini sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için yakıt hücrelerinde ve içten yanmalı motorlarda kullanılabilir (Maniatopoulos ve ark., 2015). Endüstri sektörü, enerji sektöründen sonra en büyük ikinci enerji tüketicisidir. Şu anda endüstri, küresel nihai enerji tüketiminin %30'undan fazlasına katkıda bulunmaktadır (Fais ve ark., 2016). Fosil yakıtlara aşırı bağımlılık nedeniyle endüstriyel enerji tüketimi, küresel CO₂ emisyonlarının yaklaşık %25'ine katkıda bulunmaktadır. En yüksek enerji tüketiminden en düşük tüketime kadar enerji tüketimine sahip beş endüstri demir ve çelik (endüstriyel enerji tüketiminin %28'i), kimyasallar, petrokimya ve rafinaj (endüstriyel enerji tüketiminin %14'ü), çimento (endüstriyel enerji tüketiminin %8'i), alüminyum (endüstriyel enerji tüketiminin %5'i) ve kağıt hamuru ve kağıt (endüstriyel enerji tüketiminin %5'i) endüstrileridir (Sorrell, 2015). Bu endüstrilerin yüksek enerji

talebinin arkasındaki ana sebep, yüksek dereceli ısı gereksinimleridir (Schulze ve ark., 2016). Bu endüstrilerde hidrojen, yüksek kaliteli ısı üretmek için fosil yakıtlar veya elektrik kullanmaktan çok daha uygun fiyatlı, temiz ve verimli bir enerji seçeneği olabilir (Bakenne ve ark., 2016). Hem konut hem de ticari binaların enerji talebi, ısıtma, soğutma ve güç gereksinimleri nedeniyle çok yüksektir (Reinhart ve Davila, 2016). Binalardaki alan ısıtma ve soğutma, sıcak su, aydınlatma ve cihazlar bazı önemli enerji tüketen süreçler olarak sıralanabilir (Yarbrough ve ark., 2015).

Binaların enerji talebi ulaşım sektöründen çok daha yüksek ve neredeyse endüstri sektörünün toplam enerji talebi kadar yüksektir (Arteconi ve ark., 2017). Bu yüksek enerji talebi, temel olarak binaların küresel ısınma üzerindeki olumsuz etkisinin bir nedeni olan fosil yakıtlarla karşılanmaktadır (Delmastro ve ark., 2017). Bu sorunu çözmek için, binaların yüksek verimli enerji sistemleriyle yeşilleştirilmesi gerekir (Frayssinet ve ark., 2018). Binaların yeşilleştirilmesi, atık ısı geri kazanımı (yani, geleneksel enerji santralleri ile birlikte bölgesel ısıtma/soğutma), ısı pompaları ve hidrojen enerjisine geçiş yoluyla gerçekleştirilebilir (Wong ve ark., 2015). Hidrojen, minimum modifikasyonla mevcut doğal gaz şebekesine kolayca entegre olma avantajına sahiptir (Alanne ve Cao, 2017).

Hidrojen; ısıtma, soğutma, güç, kurutma ve temiz suyu binalara güvenli, güvenilir ve uygun fiyatlı bir şekilde etkin bir şekilde sağlayabilir (Nastasi ve Di Matteo, 2017). Önemli enerji tüketimlerine ek olarak, kimya ve petrokimya endüstrileri endüstriyel hammadde olarak büyük miktarlarda hidrojen kullanmaktadır (Ball ve Weeda, 2015). Bu endüstriler arasında, üre ve diğer gübreler için amonyak üretimi, toplam endüstriyel hidrojen talebinin yaklaşık %51'ini oluşturan en büyük hidrojen tüketicisidir (Kuntke ve ark., 2017). Endüstriyel hammadde olarak ikinci en yüksek hidrojen tüketicisi, hidrojenin hidro-kırma ve kükürt giderme gibi hidro-işlem için kullanıldığı ve toplam endüstriyel hidrojen talebinin yaklaşık % 31'ini oluşturan arıtma endüstrisidir (Speight, 2016). Birlikte birleştirildiğinde, amonyak ve rafineri endüstrileri toplam endüstriyel hidrojen talebinin yaklaşık %82'sini tüketmektedir (Setoyama ve ark., 2017). Endüstriyel hammadde olarak hidrojenin geri kalan tüketicileri metanol üretimi, yakıt işleme ve cam üretimidir (Hanley ve ark., 2018). Dünya nüfusundaki artış ve yaşam standartlarındaki yükselişin, endüstriyel hammadde olarak hidrojene olan talebi de arttırması beklenmektedir (Simon ve ark., 2015). Bu yüzden, endüstrinin

küresel ısınma üzerindeki negatif etkisini azaltmak için hidrojen tedarikinin temiz kaynaklardan sağlanması endüstri için hayati derecede önemlidir (Liu ve ark., 2015). Endüstrinin daha fazla yeşillendirilmesi ise çelik üretiminde indirgen olarak karbonun yerine hidrojenin kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir (Karakaya ve ark., 2018). Ek olarak, hidrojen endüstriyel yan ürün olan CO₂'yi metanol gibi ticari olarak uygun ürünlere dönüştürmek için kullanılabilir (Liu ve Liu, 2015). Endüstride karbon geri dönüşümünü sağlayan bir unsur olarak hidrojenin rolü Şekil 2.13'te gösterilmektedir.

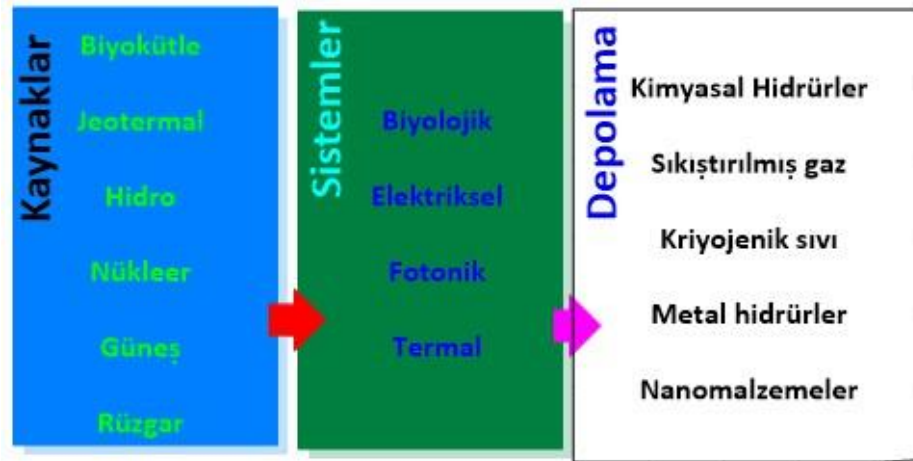


Şekil 2.13. Endüstride karbon geri dönüşümünün etkinleştiricisi olarak hidrojenin rolü (Liu ve Liu, 2015'ten değiştirilerek alınmıştır).

2.6.2. Hidrojen üretim seçeneklerinin sürdürülebilirlik analizi

Hidrojen üretim kaynaklarının ve sistemlerinin ve hidrojen depolama seçeneklerinin ekonomik, sosyal, çevresel ve teknik performansı ve güvenilirliği karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiş ve ilgili seçenekler Şekil 2.14'te gösterilmektedir.

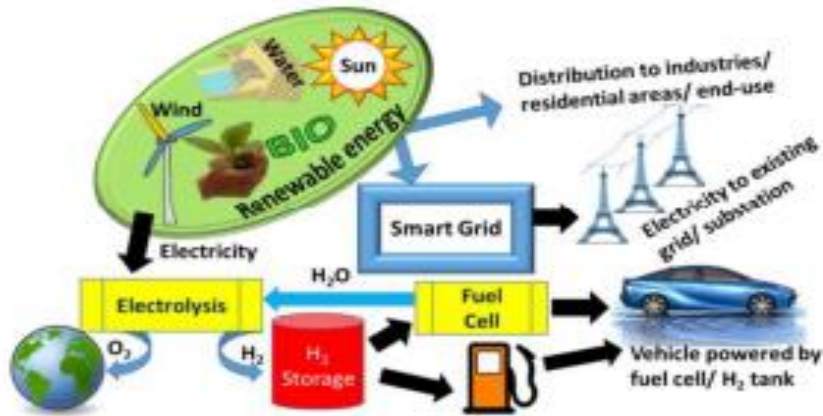
Ekonomik performans değerlendirme kriterlerinde başlangıç ve işletme maliyetleri dikkate alınmaktadır. Başlangıç maliyeti, kaynakçada USD / kg hidrojene dayalı olarak karşılaştırmalı olarak değerlendirilen sermaye maliyeti gerekmektedir. İşletme maliyeti, USD / kg hidrojen cinsinden de verilen işletme ve bakım maliyetlerini içermektedir. Genel ekonomik performans sıralaması, başlangıç ve işletme maliyeti sıralamalarının ortalaması alınarak hesaplanmaktadır. Çevresel performans karşılaştırması GHG (Green House Gases; sera gazları) emisyonları, arazi kullanımı, su deşarj kalitesi ve katı atık üretimine göre gerçekleştirilmektedir. GHG emisyonları, kg CO₂ eşdeğeri/kg hidrojen üretimi cinsinden verilmektedir ve arazi kullanımı, hidrojen üretmek veya depolamak için gereken arazi alanı miktarıdır (m² arazi gereksinimi/kg hidrojen). Su deşarj kalitesinin kaynakçadaki uzmanlar tarafından 0-10.0 aralığında derecelendirilmesi, seçilen kriterin kirli su deşarjı olduğunu veya tahliye suyunun ekosistemi bozan çok sıcak veya çok soğuk olduğunu gösteren düşük kalite anlamına gelmektedir.



Şekil 2.14. Seçilmiş hidrojen üretim kaynakları ve sistemleri ve depolama seçenekleri.

Hidrojen, Şekil 2.15'de gösterildiği gibi akıllı enerji sistemi kavramını ortaya çıkaran çeşitli depolama dağıtım süreçlerini bir araya getiren birleştirici faktördür. Enerji sistemleri ayrıca diğer yenilenebilir kaynaklara (güneş / rüzgar vb.) entegre edilebilir (Pellow ve ark., 2015). Yakıt olarak hidrojeni kullanan teknolojilerin uyarlanabilirliği, yerleşik depolamadan otomotiv araçlarına, sabit (depolama veya ızgara teknolojisi) ve taşınabilir enerji depolamaya (hibrit araçlar) kadar çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, hidrojen enerji depolama sistemleri, yakıt hücresel elektrikli

araçlar için yakıt sağlayabilir, havaalanlarında forkliftlere veya geri itmeli traktörlere güç sağlarken aynı zamanda yedek güç de sağlayabilir (Melaina ve Eichman, 2015). Pellow ve meslektaşları tarafından yapılan net enerji analizi, rejeneratif bir hidrojen yakıt hücresi enerji depolama sisteminin, lityum iyon pil depolamaya kıyasla üretim enerji girdilerinin daha verimli bir şekilde kullanılmasını sağladığını, ancak gidiş-dönüş verimliliğinden yoksun olduğunu göstermektedir (Pellow ve ark., 2015). Gidiş dönüş verimliliği, rejeneratif bir hidrojen yakıt hücresindeki enerji akışına dış akış oranı olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, bu tür hidrojen bazlı enerji sistemleri, geri dönüş enerjisi verimliliğini artırmak için rüzgar veya güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklarla birlikte çalışabilmektedir. Hidrojenden enerji elde etme ve onu günümüzün rekabetçi teknolojileriyle eşit hale getirme yönünde büyük çabalar devam etmektedir.



Şekil 2.15. Diğer yenilenebilir enerji kaynakları ile akıllı enerji şebekesi entegrasyonu hidrojen ekonomisinin şeması (Pellow ve ark., 2015).

Hidrojen depolamanın ve bunun elektriğe verimli bir şekilde dönüştürülmesinin zorlu bir engel olmaya devam ettiğinin kabul edilmesi hidrojen ekonomisini ticari bir gerçeklik haline getirmektedir. ABD Enerji Bakanlığı (DOE), hidrojen depolama alanındaki ilerlemeyi gözden geçirmekte ve bir sistemin kütleli (gravimetrik) yoğunluğu, hacimsel yoğunluğu, maliyeti, yakıt ikmal süresi vb. için hedefler belirlemektedir. Çizelge 2.3, hafif hizmet yakıt hücreli araçlarla yerleşik hidrojen depolaması için 2020 yılı için gravimetrik, hacimsel ve maliyet hedeflerini göstermektedir (Department of Energy, 2015).

Çizelge 2.3. Hafif hizmet tipi yakıt hücresel araçlar için yerleşik H₂ depolama hedefleri

Parametreler	Birimler	2020 Hedefleri	Nihai Değer
1Kütleli	kWh/kg	1.8	2.5
Sistem	kgH ₂ / kg	0.055	0.075
Kapasite	sistem		
Hacimsel Sistem	kWh/L	1.33	2.3
Kapasite	kgH ₂ / L sistem	0.040	0.070

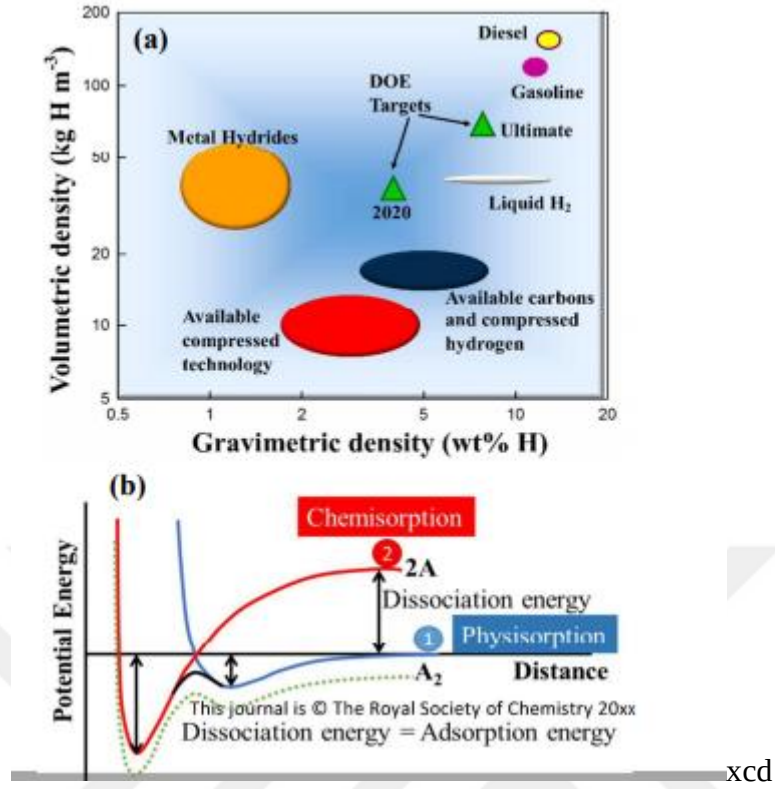
Son yıllarda, Web of Science veya Scopus arama motorları ile yapılan araştırmalara göre özellikle 2010 yılından başlayarak günümüze kadar, hidrojen depolama araştırmalarındaki eğilimler incelendiğinde oldukça fazla çalışmayla karşılaşılmaktadır. Hidrojen depolama, başlıca fiziksel adsorpsiyon (adsorban ve yüzey arasındaki zayıf van der Waals kuvvetine bağlı adsorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (adsorban ve adsorbat molekülleri arasındaki kimyasal etkileşime bağlı adsorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yapı ve morfoloji gibi nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, hidrojenin seçici alımına yöneltilmektedir. Karbon malzemelerin yüzeylerindeki katı hal malzemeleri (örneğin nano yapıları metal partiküller, metal oksitler, alaşımlar) çalışma sisteminin hidrojen depolama performansını artırabilmektedir.

2.6.3. Katı hal hidrojen depolama

Moleküler hidrojenin (H₂) tanklarda basınç altında depolama yöntemleri yüksek enerji gerektirmesi bakımından maliyetli ve güvenli olmayan bir işlemdir. Öte yandan, H₂'nin katı malzemelerde depolanması hem kabul edilebilir kütle veya hacim yoğunluklarına ulaşabilir olması ve hem de taşınabilir uygulamaları nedeniyle daha güvenlidir. Şekil 2.16 (a), hidrojen depolaması için incelenen malzeme kategorilerini ve bunların gravimetrik ve hacimsel yoğunlukları açısından nasıl rekabet ettiğini göstermektedir (Ströbel ve ark., 2006). Hazır bir karşılaştırma için 2020 hedefleri ve son hedefler belirtilmiştir. Açıkça görüldüğü üzere, metal hidrürler daha yüksek hacimsel

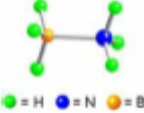
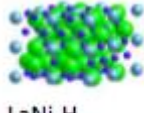
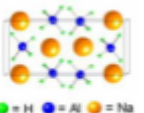
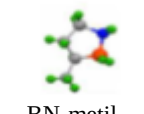
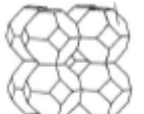
yoğunluklara, ancak daha düşük gravimetrik yoğunluklara sahipken, karbon adsorbanları daha iyi gravimetrik yoğunluklar, ancak daha düşük hacimsel yoğunluklar sunmaktadır.

Hidrojen katı maddelerde fiziksel olarak (genellikle moleküler formda) veya kimyasal olarak bağlanmış (atomik form) hidrojen olarak depolanabilir. Şekil 2.16 (b), bir gaz molekülü bir katının yüzeyine yaklaştığında potansiyel enerji eğrisini göstermektedir. Başlangıçta, gaz moleküler formdadır ve karbon substrat ve hidrojen molekülünde karşılıklı olarak indüklenen dipol momentleri nedeniyle ortaya çıkan van der Waal çekim kuvvetleri yoluyla yüzeyde adsorbe olur. Adsorbatın tüm yüzeyi H_2 gaz molekülleri tarafından kaplandıktan sonra, adsorpsiyon doygunluğa ulaşır. Bunun nedeni, gelen gaz moleküllerinin, adsorbe edilmiş gaz moleküllerinin ilk katmanıyla etkileşime girmesidir. Bu etkileşimin gücü $10-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ civarında çok zayıf ve minimum potansiyel enerji eğrisi ile karakterize edilmektedir. Gaz molekülü, yüzeye bir molekül yarıçapı ($\sim 0,5-1 \text{ Å}$) içinde yaklaşabilecek kadar yüksek kinetik enerjiye sahipse, hidrojen molekülünün ve karbon substratın dalga fonksiyonları örtüşebilmektedir. Bu etkileşim türü, katı substrat ile hidrojen atomu arasındaki elektron alışverişi veya paylaşımı yoluyla hidrojen atomlarının katı yüzeye bağlanmasını içermektedir. Böylece, kimyasal adsorpsiyonda, hidrojen ve karbon atomları arasında elektron yoğunluğunun değişimi gerçekleşir. Bu etkileşimin bağlanma enerjisi değeri yaklaşık $100-200 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Genel potansiyel enerji profili, Şekil 2.16 (b)'de (yeşil) noktalı bir eğri ile işaretlenmiştir. Eğri, netlik için dikey olarak kaydırılmıştır. Prensip olarak, potansiyel enerji eğrileri 1 ve 2 ile örtüşmektedir. Bu nedenle, başarılı bir adsorpsiyon için molekül adsorbat yakınına gelmeli ve adsorpsiyon için molekül ayrışması için yeterli enerji mevcut olmalıdır. Katalizör nanopartikülleri bu bariyerin azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Hidrojen depolayan bir malzeme, hidrojene karşı iyi bir afinitesi ve seçiciliği, bol miktarda adsorpsiyon/absorpsiyon bölgesi, hızlı adsorpsiyon kinetiği, kolay elde edilebilir, güvenli, hafif ve ekonomik olması gibi belirli kriterleri karşılıyorsa, güçlü bir rakip olarak kabul edilebilmektedir. Çizelge 2.4, kafeslerinde hidrojen atomları içeren karbon bazlı olmayan farklı malzemeleri özetlemektedir.



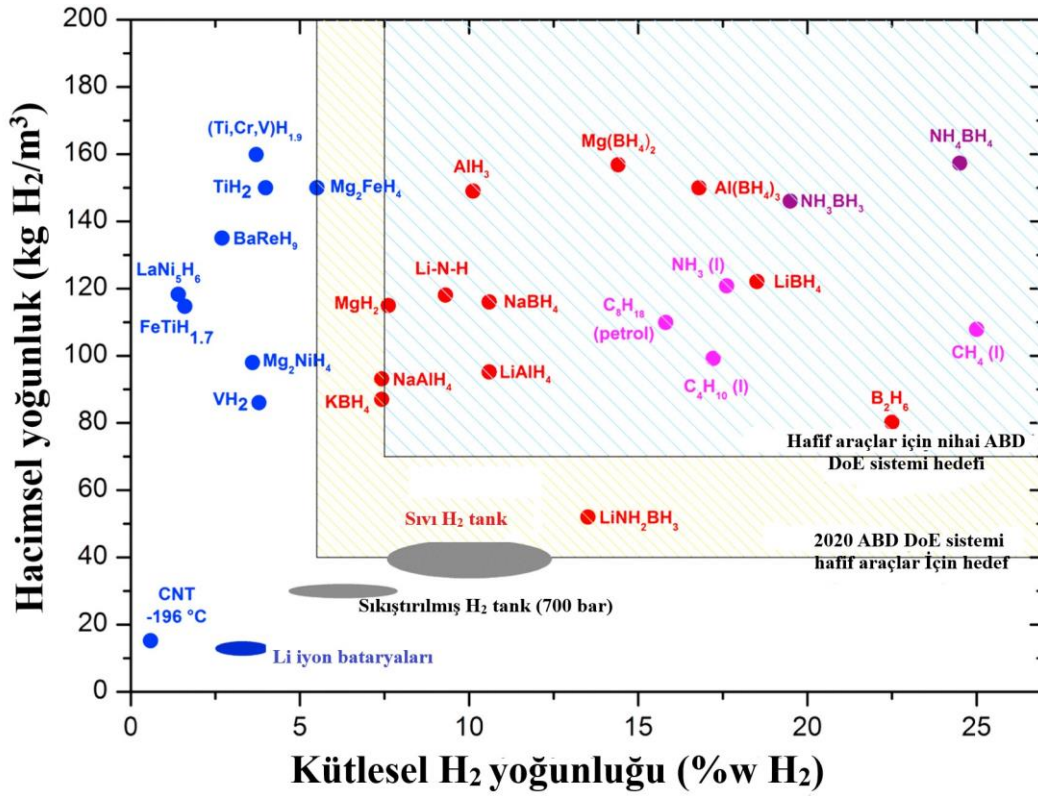
Şekil 2.16. (a) Potansiyel malzemeleri içeren H_2 'nin gravimetrik ve hacimsel yoğunluklarının bir karşılaştırması (b) gaz adsorpsiyonu ve absorpsiyonunun potansiyel enerji eğrisi (Ströbel ve ark., 2006).

Çizelge 2.4. Malzeme tabanlı H₂ depolama yolları ve zorlukları

Malzeme	H ₂ nasıl dahil edilir?	Performans	Ana endişeler	Referans
 $\text{NH}_3\text{-BH}_3$	Metallerle güçlü kimyasal bağlar oluşturur	Ağırlıkça %19,6 yüksek hidrojen içeriği	rejenerasyon	Gutowska ve ark., 2005
 LaNi_5H_6	AB5 tipi metal hidrit Metalik bağlar, H atomları elektronları metal atomlarıyla paylaşır	H'nin ağırlıkça %1,3'ü, 0,1 kg/L hacimsel yoğunluk	Tersinirlik, yüksek maliyet	Chen ve Zhu, 2008
 MgH_2	Normal koşullar altında MgH_2 'nin denge modifikasyonu, α - MgH_2 , rutil tipte bir tetragonal kristal yapıya sahiptir. Yüksek basınç altında α - MgH_2 , iki modifikasyon oluşturmak için polimorfik dönüşüme uğrar: γ - MgH_2 ve β - MgH_2 sırasıyla ortorombik yapıya ve altıgen yapıya sahiptir.	Çok iyi teorik hidrojen depolama kapasitesi (ağırlıkça %7.6) ve nispeten düşük maliyet.	Yüksek hidrojen giderme sıcaklığı (350–400 °C), zayıf kinetik	Jain ve ark., 2010; Stampfer ve ark., 1960
 NaAlH_4	Kompleks metal hidrit H, metal katyonları çevreler ve negatif yüklü bir koordinasyon kompleksi oluşturur.	Ağırlıkça %5'ten fazla	Kötü kinetik, çok yüksek sıcaklıklarda (>~500 K) rejenerasyon	Suttisawat ve ark., 2010
 BN-metil siklopentan	Yapılar organik heterosiklik hidritler içerir	Ağırlıkça %4.7	Artan H ₂ verimi	Luo ve ark., 2011
 MOFs	Boşluklarda emilen H ₂ molekülleri, bazı katyonlar da H ₂ gazının yayılmasını indükleyebilir.	MOF-5 'e desteklenen Pt nanoparçıkları ağırlıkça 0.62 gösterdi.	Kriyojenik sıcaklıklar gerektirir	Kim ve ark., 2010
 Zeolitler (Ör. Sodalit)	Hidrojen molekülleri küçük boyutlarından dolayı zeolitlerin gözeneklerine girebilir.	1.81 wt.% @ 77K ve 15 bar	Kriyojenik sıcaklıklar gerektirir	Langmi ve ark., 2003

2.6.3.1. Katı hal hidrojen depolamada bor-azot (B-N) bileşikleri

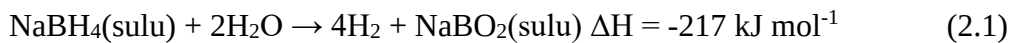
Bor içeren bileşikler, 10.811(0.007) amu'da atomik kütlesi nispeten düşük olduğundan, 'enerji' ile ilgili uygulamalar için araştırılmıştır. Bu bileşiklerin birçoğu ayrıca nispeten hafif bir element olan nitrojen içerir, çünkü bor ve azot tamamlayıcı Lewis asidi ve Lewis baz işlevselliğine sahiptir ve birlikte iki karbon atomlu izoelektroniktirler. Bor-azot (B-N) bileşikleri, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve kolay H_2 salınımı nedeniyle katı hidrojen depolama malzemeleri arasında daha fazla dikkat çekmektedir (Karaboğa ve Özkar, 2019). Enerji depolama uygulamaları için B-N bileşiklerine, amonyak boran [AB], amonyum borohidrit [ABH_2] ve diboranın diamonyatı [DADB] olan ilgi, Michigan Üniversitesi'ndeki Parry laboratuvarındaki çalışma ile artmıştır. Hafif elementlerin katı halde hidrojen ile birleştirilmesi avantajlıdır. Çünkü Şekil 2.17'de görüldüğü gibi yüksek gravimetrik hidrojen yoğunlukları elde edilebilir.



Şekil 2.17. Seçilen malzemelere ve bunların hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluğuna genel bakış. ABD Enerji Bakanlığı'nın hidrojen depolama sistemi hedefleri de karşılaştırma için gösterilmektedir (Møller ve ark., 2017).

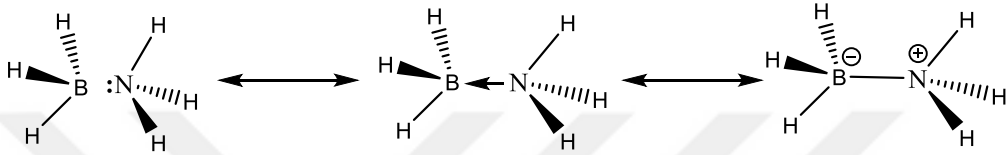
2.6.3.1.1. Sodyum borhidrür (NaBH_4)

Çeşitli kimyasal hidrürler arasında, potansiyel bir H_2 depolama malzemesi olan NaBH_4 , en popüler aktiflerden biridir. Diğer kimyasal hidrürlerle karşılaştırıldığında, NaBH_4 'ün kullanılması; yanıcı ve toksik olmayan alkali çözelti, yüksek stabilite, harcanan ürünlerin geri dönüştürülebilirliği, ağırlıkça %10.8'e kadar yüksek teorik H_2 depolama kapasitesi, kontrol edilebilir kendiliğinden hidroliz işlemi ve üretilen H_2 'in yarısının su moleküllerinden elde edilmesi gibi birçok avantajı beraberinde taşımaktadır (Patel ve ark., 2009). NaBH_4 'ün alkali çözeltideki hidroliz işlemi (2.1) aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



2.6.3.1.2. Amonyak-boran (AB)

Amonyak boran (NH_3BH_3 , AB), bir Lewis asit-baz bileşimidir. Aşağıda kimyasal yapısı gösterilen AB tetragonal yapıdadır, ortam sıcaklıklarında beyaz renkli kristal katı haldedir. Saf AB'nin yoğunluğu 740 kg/m^3 , erime noktası $110\text{-}125 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Hava, su ve benzer polar çözücülerde kararlıdır, bozunmaz (Kanat, 2018).



AB, yüksek hidrojen depolama kapasitesi (%19.6 ağırlık), toksik olmama ve çevre şartları altında yüksek kararlılığı nedeniyle, yerleşik hidrojen uygulamaları için en ümit vaat eden katı hidrojen depolama malzemelerinden biridir. Geçiş metali nanoparçacıklarının AB'dan hidrojen üretiminde katalitik kullanımı, metal nanoparçacıklarının etkinlik, tekrar kullanılabilirlik, geri dönüştürülebilirlik ve kullanım ömrü açısından üstün verimliliğinden dolayı büyük ilgi görmüştür (Günbatar, 2020).

AB'nin çevreye karşı zararsız olması, toksik olmaması, düşük molekül ağırlığı ($30,87 \text{ g/mol}$) ve kararlı yapısı bünyesinde depolanan hidrojeni kayıp olmaksızın güvenli taşımalarını sağlar. AB yapısında depolanan hidrojen, yüksek sıcaklıkta termal dehidrojenasyon (termoliz), katalitik hidroliz, katalitik metanoliz ve susuz organik çözücülü ortamda dehidrojenlenme (dehidroketenlenme) tepkimeleri ile elde edilir (Günbatar, 2020).

2.6.3.1.3. Dimetilamin-boran (DMAB)

Hidrojenin yakın gelecekte fosil yakıtlardan yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişi kolaylaştıran hayati bir enerji taşıyıcısı olacağı ifade edilmektedir. Bununla birlikte, güvenli ve verimli hidrojen depolama malzemelerinin eksikliği; portatif ve sabit yakıt hücresi uygulamaları için hidrojen kullanımının önündeki ana engellerden biridir.

Bor-azot (B-N) bileşikleri, yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ve kolay H₂ salınımı nedeniyle katı hidrojen depolama malzemeleri arasında daha fazla dikkat çekmektedir (Karaboğa ve Özkar, 2019). Dimetilamin boran (DMAB, (CH₃)₂NHBH₃), ortam koşulları altında hidroliz (Krutskikh ve ark., 2007; Drovosekov ve ark., 2010) veya dehidrojenlenme yoluyla hidrojen gazını serbest bırakan (Pun ve ark., 2007; Turner ve ark., 2008; Jaska ve ark., 2003) AB türevi çok önemli katı B-N bileşiklerinden biridir (Berg ve Arean, 2008; Jaska ve ark., 2001). Aşağıdaki dehidrojenlenme denklemine göre (6) katalizör varlığında halkalı bir dimerik ürün olan [(CH₃)₂N-BH₂]₂ ve H₂ gazı oluştuğu görülmektedir. Tepkime (2.2) susuz organik çözücülü ortamda gerçekleşir ve stokiometrik olarak 1 mol DMAB başına 1 mol H₂ gazı oluşur.



DMAB'dan hidrojen üretimi için son yıllarda sık kullanılan yöntemlerden bir tanesi de hidroliz tepkimesidir. DMAB'ın hidrolizi de (2.3), oda sıcaklığında uygun bir katalizör varlığında gerçekleşir.



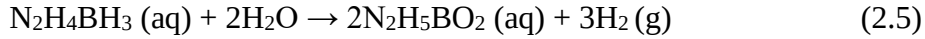
DMAB'nın hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminin diğer yöntemlere kıyasla çeşitli avantajları vardır. Örneğin, DMAB'nın oda sıcaklığında suda çözünürlüğü (20 °C'de 125 g/L) oldukça yüksektir (Wechsler ve ark., 2008). Ayrıca, DMAB çözelti veya ortam koşullarında kendi kendine hidrolize karşı kararlı bir forma sahiptir ve sulu ortamda 1 mol DMAB'dan 3 mol H₂ elde edilebilir. Bu durum organik çözücülü ortamda gerçekleşen dehidrojenlenme tepkimesinde 1 mol DMAB başına sadece 1 mol H₂ şeklindedir. DMAB'dan hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretimi için kaynakçada çok fazla çalışma bulunmamaktadır ve şimdiye kadar bu çok önemli tepkimeden hidrojen üretimi için katalizör olarak, nanojel destekli polimer Ni parçacıkları (Cai ve ark., 2016), Ru (Caliskan ve ark., 2012), Pd/C (Beweries ve ark., 2011), NiSO₄/Na₂MoO₄ (Krutskikh ve ark., 2007; Drovosekov ve ark., 2010), NiSO₄/KReO₄ ve NiSO₄/Na₂WO₄ (Krutskikh ve ark., 2007) test edilmiştir.

2.6.3.1.4. Hidrazin boran (HB)

Son yıllarda sodyum borhidrür NaBH_4 (ağırlıkça %10.8 H) ve lityum borhidrür LiBH_4 (ağırlıkça %18.5 H) gibi borhidrürler ve amonyak boran NH_3BH_3 gibi boranlar, hidrojen depolama malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bilim adamları, kimyasal hidrojen depolamada büyük potansiyele sahip olabilecek yeni malzemelerin bulunmasına yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bu maksatla hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, HB); 2009'da yeniden keşfedilmiş (Hugle ve ark., 2009; Mebs ve ark., 2010) ve düşük molekül ağırlığı (45.8 g/mol) ile yüksek hidrojen içeriği (ağırlıkça %15.4) sayesinde son dönemde üzerinde yaygın olarak çalışılan ve gelecek vaad eden kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olmuştur. Hidrazin-boran, dihidrazin sülfat ile sodyum borhidrürün dioksan içerisinde oda sıcaklığındaki tepkimesinden (2.4) tek basamakta kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Tunç ve ark., 2015):



Hidrazin boranın uygun katalizörler eşliğindeki hidroliz tepkimesinden (2.5) üç mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır:



2.6.3.1.5. Metilamin-boran (MeAB)

Metil sübstitüe amonyak-boran olarak ifade edilen ve önemli bir B-N türevi olarak değerlendirilen metilamin-boran ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{-BH}_3$, MeAB), hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda son yıllarda öne çıkan önemli malzemelerden biridir. MeAB, kimyasal olarak hidrojenin depolanmasında kütlece yüksek hidrojen yoğunluğuna (11.1 wt%) sahiptir (Yamanoto ve ark., 2006; Yang ve ark., 2012). MeAB'nin hidrojen depolayıcı/sağlayıcı olarak kullanılmasının diğer başlıca önemli avantajları; oda koşullarında katı olması, çevreye karşı toksik özellik göstermemesi, suda çözünüyor olması ve kendiliğinden hidroliz olmaya karşı kararlı olmasıdır.

2.6.3.1.6. Etilendiamin-bisboran (EDB)

EDB ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$), atmosferdeki kararlı yapısı ve %16.3 hidrojen içeriği olan önemli bir hidrojen depolama malzemesidir. Yapıda bulunan hidrojenin bir kısmını yüksek sıcaklıklarda (termoliz) hidrojen gazı olarak serbest bırakabilir. Ek olarak, ağırlıkça %11.4 hidrojen verimiyle yüksek performanslı bir hidrojen taşıyıcı bileşik olarak da kullanılabilir. Sulu ortamda ve katalizör varlığında hidrolize uğrayarak hidrojen salıveren EDB, son zamanlarda araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bununla birlikte, EDB'den hidrojen üretimi ile ilgili çalışmaların sayısı kaynakçada oldukça sınırlıdır (Sahler ve ark., 2013; Pfeil ve ark., 2015; Banerjee ve ark., 2017).

Saf EDB'nin termolizine ilişkin kaynakçada sadece bir çalışma bulunmaktadır (Neiner ve ark., 2011). Bu çalışmada EDB, iki aşamalı olarak 470 K'nin altında ağırlıkça %10 saf hidrojen salmaktadır. Dahası, EDB'den salınan hidrojenin entalpisi AB'ninkinden daha az ekzotermiktir. Böyle bir farkın, hidrojen depolama rezervlerinde hidrojen desorpsiyon işlemleri sırasında karşılık gelen ısının açığa çıkması için daha uygun olabileceği ifade edilmektedir.

EDB ticari olarak da temin edilebilmesine rağmen maliyeti düşürmek adına laboratuvarlarda sentezlenebilmektedir. Sentez için kaynakçada bugüne kadar bazı sentetik yollar bildirilmiştir. Kelly ve Edwards tarafından bildirilen ilk çalışmada, etilendiamin vakum altında diboran ile tepkimeye sokularak EDB sentezlenmiştir (Kelly ve Edwards, 1960). Ancak, bu tepkime oldukça ekzotermik olduğundan düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Başka bir yöntemde ise etilendiaminin THF çözeltisi boran-THF ile tepkimeye sokulmuştur (Kelly ve Edwards, 1960; Neiner ve ark., 2011). EDB sentezi, düşük sıcaklıklarda çok sayıda basamakta gerçekleştiği karmaşık olmasına rağmen, bu ikinci sentez yönteminin miktar olarak daha fazla EDB üretimi için elverişli olduğu görülmüştür. EDB sentezi için çok daha elverişli ve bu tez kapsamında da kullanılan diğer bir sentez yönteminde ise etilendiamin dihidroklorür ve NaBH_4 THF içerisinde tepkimeye sokulmaktadır (Goubeau ve Schneider, 1961; Kelly ve Edwards, 1963). Bu sentez yöntemi öncekilerden çok daha basittir ve oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmektedir.

EDB'nin termolizi dışında, hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretimine ilişkin çalışmalar da yeni olup oldukça sınırlı sayıdadır (Engin ve Özay, 2018; Durgut ve Ozay,

2020a; Ozay ve ark., 2020; Ozay ve ark., 2020b; Onder ve Ozay, 2020; Ozay ve ark., 2020c). EDB'nin hidrolizi ile EDB başına 6 mol H₂ gazı oluşabileceği aşağıdaki tepkimeden (2.6) anlaşılmaktadır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasallar

Palladyum (II) klorür hidrat ($\text{PdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), rutenyum (III) klorür hidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Potasyum tetrakloro platinat (K_2PtCl_4), Sülfanilik asit, kloroasetik asit, grafit, H_2SO_4 , NaNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , Na_2CO_3 , HCl , 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES), THF, etilendiamin hidroklorür ve NaBH_4 Sigma-Aldrich firmasından ticari olarak temin edildi. Deiyonize su, şebeke suyundan cihazla saflaştırıldı (Human RO 180). Tüm cam eşyalar ve teflon kaplı manyetik balıklar asetonla temizlendi ve saf suyla yıkandıktan sonra $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış fırında kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.1.2. Cihazlar

Temel labaratuvar çalışmaları için kullanılan ve bölümümüzde bulunan cihaz ve ekipmanlar;

- VWR Dry Line marka etüv
- CLS Scientific Vacuum Drying Ovens marka vakumlu etüv
- Heidolph MR 3004 Safety marka magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar
- Azot ve Argon vakum sistemi
- IKA RO 5 marka çoklu karıştırıcı
- Human RO 180 marka deiyonize su cihazı

Sentezlenen EDB, grafen bazlı katı destek malzemeleri ve Pd (0) nanokümlerinin tanımlanması amacıyla yapılan analizler ise şunlardır:

ICP-OES analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Perkin Elmer Optima 4300DV

TEM analizleri, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- JEOL JEM-200CX

SEM analizleri, Van YYÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Zeiss Sigma 300

XPS analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Kratos AXIS ultra imaging X-ray photoelectron spectrometer

XRD analizi, ODTÜ merkezi araştırma laboratuvarında;

- Bruker AXS D8-Advanced diffractometer

¹¹B-NMR analizi, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

- Bruker Ultrashield 400 MHz Avance 3 Topspin 2.1 version

Raman analizi, Gaziantep Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

FT-IR analizi, Van YYÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

- Shimadzu Irtaffinity-1 CE

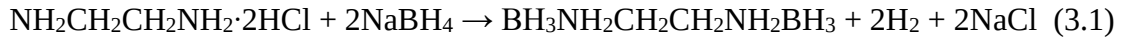
UV-vis analizi, Van YYÜ Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

- Shimadzu UV-2600

3.2. Yöntem

3.2.1. Etilendiamin-bisboran (EDB) sentezi ve tanımlanması

Tez çalışmasının ilk aşamasında ilgili kaynakça kullanılarak (Kelly ve Edwards, 1963; Leardini ve ark., 2014) EDB sentezi (3.1) gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 500 mL iki boyunlu balon içerisine 2.9 g (76.66 mmol) NaBH₄ konularak ve üzerine 300 mL kuru THF eklenmiştir. Oda sıcaklığında 30 dk karıştırıldıktan sonra karışım üzerine 4.87 g (36.61 mmol) etilendiamin hidroklorür eklenmiş ve tepkime kabının ağzı kapatılarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında ve Ar atmosferinde karıştırılmıştır. 24 saat sonunda 3 numara kroze kullanılarak karışım süzölmüş ve katı izole edildikten sonra geriye kalan sıvı kısım evaporatöre edilerek THF tamamen uzaklaştırılmıştır. THF tamamen uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün üzerine 100 mL önceden kuru dietileter eklenip kriyostat ile sıcaklığı 0 °C'ye ayarlanmış sistemde iki saat boyunca karıştırılmıştır. Bu süre sonunda katı kısım tekrar süzölerek izole edilmiş ve eter fazındaki ürün (EDB) oda sıcaklığında bir gece bekletilerek dietileterin tamamen uçması sağlanmıştır ve oluşan beyaz renkli kristaller kullanılmak üzere amber renkli cam bir kaptaki muhafaza edilmiştir. E.N: 120 (dekompoze), 132 (tamamen erime).

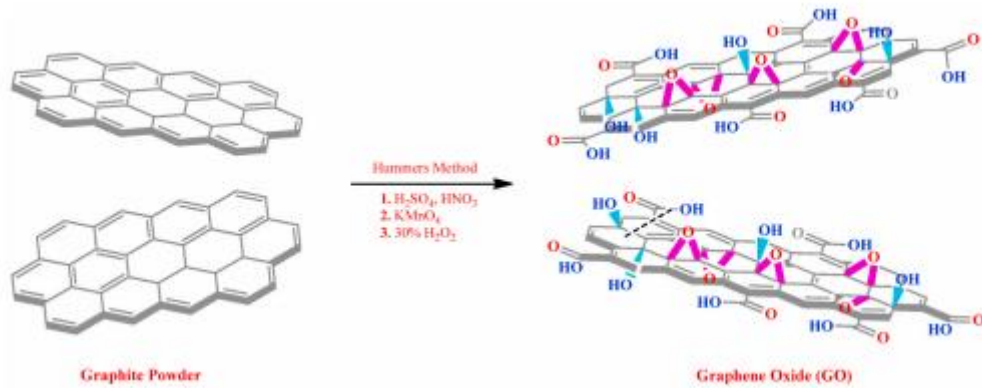


Elde edilen EDB'nin tanımlanması amacıyla erime noktası tayininin yanısıra FT-IR tekniği de kullanılmıştır.

3.2.2. Grafen oksit (GO) sentezi

GO sentezi için kaynakçada en fazla tercih edilen kimyasal teknik olan Hummers Yöntemi (Hummers ve Offeman, 1958; Marcano ve ark., 2010) kullanılmıştır. Bu amaçla 5 g grafit 115 mL H_2SO_4 (98%) ve 2.5 g NaNO_3 buz banyosunda sıcaklık 20°C 'yi geçmeyecek şekilde 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Buz banyosundaki bu karışıma 15 g KMnO_4 porsiyonlar halinde 30 dakikada eklenmiş ve bir saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışımın sıcaklığı 45°C 'ye ayarlanmış karıştırıcı üzerinde 1 saat daha karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda 230 mL destile su eklenmiş ve hızlı bir şekilde 15 dakika daha karıştırılmıştır. 230 mL su daha ilave edilerek 45°C 'de 30 dakika karıştırıldıktan sonra 600 mL destile su ve 150 mL H_2O_2 (9%) eklenerek 1 saat daha karıştırılmış ve final karışım süzölmüştür. Katı ürün % 5'lik HCl çözeltisi ile birkaç kez yıkandıktan sonra kurutulmuştur (Şekil 3.1).

GO'nun yapısal özelliklerini ortaya koyabilmek için UV-vis, Raman ve FT-IR spektroskopik yöntemlerinden yararlanıldı ve tespit edilen bulgular kaynakça verileriyle karşılaştırıldı.

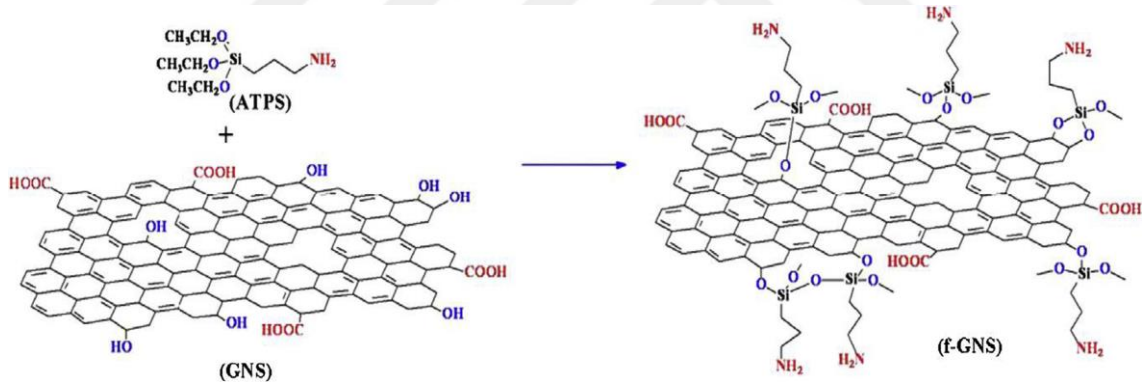


Şekil 3.1. Grafen oksit sentezi (İmer ve ark., 2020).

3.2.3. Amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH₂) sentezi

Tez çalışmasında metal nanokümleri kararlılaştırmak için kullanılan GO-NH₂ ilgili kaynakçaya göre (Lin ve ark., 2011) ve basit bir protokolle hazırlanmıştır. Bu amaçla, 1 g GO 100 mL tolüen içerisine alınarak ultrasonik banyoda 30 dakika sonikasyona tabi tutulmuştur. Karışım üzerine 2.6 mL 3-aminopropiltrietoksisilan (APTES) ilave edilerek 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 100 °C'de 3 saat reflaks edilmiştir. Bu işlemin ardından oda sıcaklığına kadar soğutulan siyah renkli ürün filtre edilip; tolüen, saf su ve etil alkolle yıkandıktan sonra 50 °C'deki vakum etüvde kurutulmuştur (Şekil 3.2).

APTES ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitin (GO-NH₂) karakterizasyonu için Raman ve FT-IR spektroskopik yöntemlerinden yararlanıldı ve tespit edilen bulgular kaynakça verileriyle karşılaştırıldı.



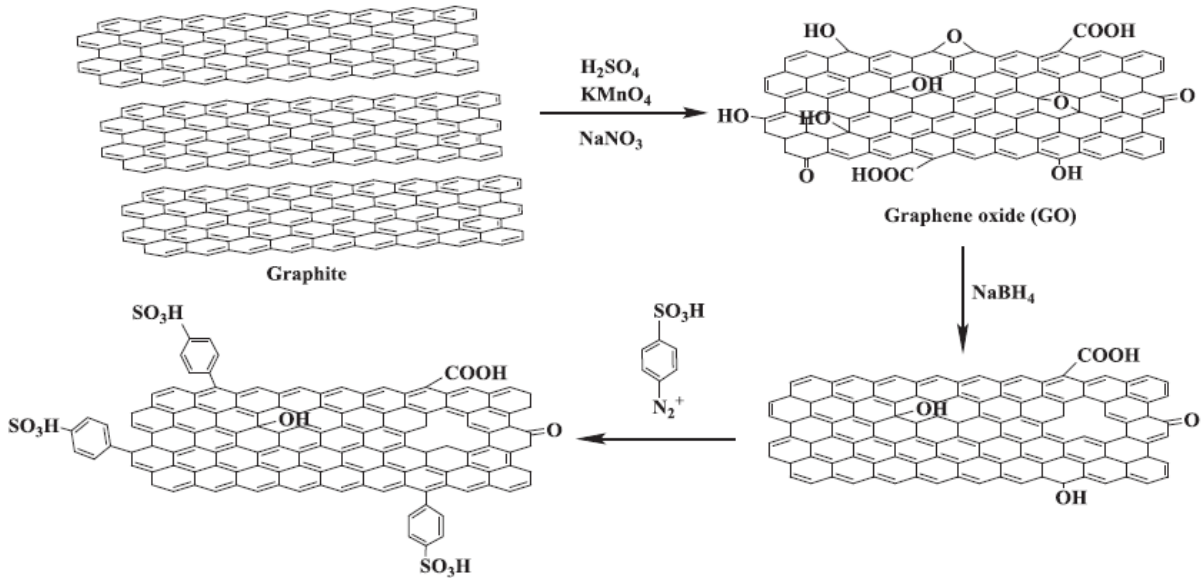
Şekil 3. 2. Amin fonksiyonel grafen oksit sentezi (Soğukömeroğulları ve ark., 2019).

3.2.4. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksitin (GO-SO₃H) sentezi

Tez çalışmasında metal nanokümleri kararlılaştırmak için kullanılan GO-SO₃H ilgili kaynakçaya göre (Qiu vd., 2017) ve basit bir protokolle hazırlanmıştır. 150 mg GO 150 mL su içerisine alınarak ultrasonik banyoda 30 dakika sonikasyona tabi tutuldu. Elde edilen dispers karışımın üzerine 30 mL suda çözünmüş 1.2 g NaBH₄ damla damla ilave edilerek gaz çıkışı tamamen bitene kadar (indirgenme tamamlanincaya kadar) beklenildi. İndirgenmiş karışımın pH'ı ölçüldü ve % 5'lik

Na_2CO_3 çözeltisinden damla damla eklenerek çözelti pH'ı 9-10'a ayarlanarak ve pH'ı ayarlanmış çözelti 1 saat 80 °C'de karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen siyah renkli karışım süzülerek saf suyla yıkandıktan (3x20 mL) sonra vakumlanmış etüvde kurutuldu. Kurutulmuş indirgenmiş grafen oksit (rGO) 150 mL saf suda ultrasonik banyo yardımıyla dispers edilerek iyice dağılması sağlandı ve karışım su banyosuna yerleştirildi. 0 °C'deki su banyosundaki rGO-saf su karışımının üzerine önceden hazırlanmış diazonyum tuzu çözeltisi (sülfanilik asit, 1 N HCl ve 10 mL saf su) azar azar eklendi ve ekleme işleminin ardından karışım oda sıcaklığında bir gece daha karıştırıldı. Elde edilen final karışım süzülerek, saf su ile yıkandı (3x20 mL) ve 80 °C'ye ayarlanmış vakumlu etüvde kurutuldu (Şekil 3.3).

GO- SO_3H karakterizasyonu için Raman ve FT-IR spektroskopik yöntemlerinden yararlanıldı ve tespit edilen bulgular kaynakça verileriyle karşılaştırıldı.



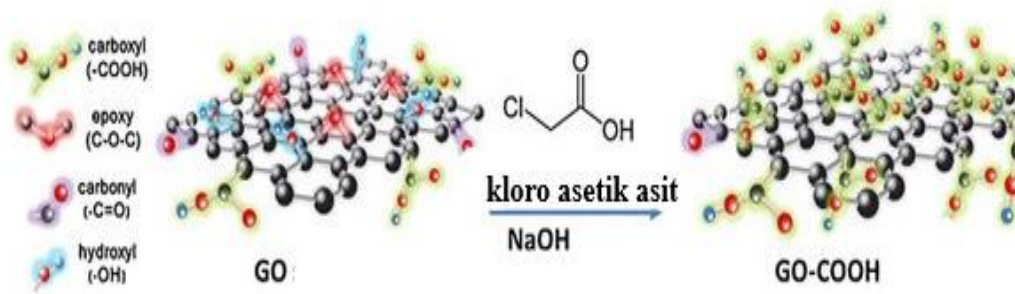
Şekil 3.3. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit sentezi (Söğüt ve ark., 2020).

3.2.5. Karboksillenmiş grafen oksit (GO-COOH) sentezi

Tez çalışmasında metal nanokümleri kararlılaştırmak için kullanılan GO-COOH ilgili kaynakçaya göre (Zhong ve ark., 2015) ve basit bir protokolle hazırlanmıştır. Yaklaşık 5 g GO 500 mL saf su içerisine alınarak yaklaşık 30 dakika

ultrasonik banyoda tutuldu ve bu sayede karışımın homojen hale getirilmesi sağlandı. Daha sonra karışım içerisine 30 g NaOH ve 25 g kloroasetik asit ilave edilerek ve karışım, 4 saat boyunca ultrasonik banyoda sonike edildi. İşlem sonunda, GO yüzeyindeki hidroksil ve epoksi gruplarının karboksilasyonu sağlandı. Elde edilen karboksillenmiş GO, süzülerek, saf su ve metanol ile birkaç kez yıkandıktan sonra 70 °C'deki vakum etüvde kurutuldu (Şekil 3.4).

GO-COOH karakterizasyonu için Raman ve FT-IR spektroskopik yöntemlerinden yararlanıldı ve tespit edilen bulgular kaynakça verileriyle karşılaştırıldı.



Şekil 3.4. Karboksilli asit fonksiyonel grafen oksit sentezi (Roointan ve ark., 2019).

3.2.6. EDB'nin hidrolizi tepkimesinde farklı M@destek ikilisi katalizörlerin katalitik etkinliklerinin belirlenmesi

Tez çalışmasında ilk olarak GO, GO-NH₂, GO-SO₃H ve GO-COOH destekli metal nanokümleri, çözelti fazında metal tuzunun destekleyici yüzeyine depolanması ve daha sonra NaBH₄ indirgeyici ajanı kullanılarak indirgenmesiyle tepkime dışı (ex-situ) olarak sentezlendi. Bu amaçla, Ru, Pd ve Pt metallerinin başlangıç tuzları, GO, GO-NH₂, GO-SO₃H ve GO-COOH katı destek malzemelerinin her birinin yüzeyine emdirilmesi (3 saat boyunca 750 rpm karıştırma hızında karıştırılarak) ve daha sonra da NaBH₄ varlığında indirgenmesi sağlandı. Hazırlanan bu katalitik malzemeler (Pt@GO, Pt@GO-NH₂, Pt@GO-SO₃H, Pt@GO-COOH, Pd@GO, Pd@GO-NH₂, Pd@GO-SO₃H, Pd@GO-COOH, Ru@GO, Ru@GO-NH₂, Ru@GO-SO₃H, Ru@GO-COOH) EDB'nin hidroliz tepkimesinde (2.6) katalizör olarak kullanıldı ve gaz çıkış hızları ile

dönüşümleri incelenerek her bir katalitik tepkime için katalitik etkinliğinin en yüksek olduğu çalışma koşulları ve metal-katı destek ikilisi tespit edildi.

3.2.7. EDB' hidrolizi tepkimesinde farklı yüzdelerde Pd@destek katalizörünün katalitik etkinliklerin incelenmesi

Katalitik malzemeler hazırlandıktan sonra EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliklerinin tespitine yönelik ilk çalışmalar gerçekleştirildikten sonra etkin metal ve destekleyici olarak GO-SO₃H destekli Pd (0) nanokümleri olduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda farklı kütleel yüzdelerde (0,5%, 1%, 2%, 4%) Pd içeren ve farklı dört destek malzemesi olan Grafen oksit (GO), amin fonksiyonel grafen oksit (GO-NH₂), sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit (GO-SO₃H) ve karboksillenmiş grafen oksit (GO-COOH) destekli metal nanokümleri hazırlandı ve EDB'nin hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliğin incelenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

3.2.8. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümlerinin (Pd@GO-SO₃H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin incelenmesi

Kaynakçada iyi bilinen emdirme-indirgeme yöntemiyle PdCl₂·xH₂O tuzu GO-SO₃H katı destek malzemesinin yüzeyine sulu ortamda 2 saat boyunca emdirilmiş ve ardından aşırı NaBH₄ ile indirgenmiştir. Bu amaçla kütlece % 2 Pd içerecek şekilde PdCl₂·xH₂O tuzundan 7.4 mg ($2.87 \cdot 10^{-2}$ mmol) ve 150 mg GO-SO₃H katı destek malzemesinden alınarak oda sıcaklığında 750 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. Bu süre sonunda katı destek yüzeyindeki Pd metallerinin indirgenmesi için (Pd²⁺-Pd⁰) NaBH₄/metal molar oranı 15 olacak şekilde NaBH₄ tartılarak suda çözünmüş ve damla damla ilk karışıma ilave edilmiştir. İndirgenme işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzölmüş ve su ile birkaç defa yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutulmuştur. Hazırlanmış Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü, EDB'nin hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkinliği, tepkime sonucu açığa çıkan H₂ gazının hacimsel ölçümü göz önüne alınarak incelenmiştir. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesindeki

katalitik etkinliği, tepkime sırasında açığa çıkan gazın zamana karşı ölçülmesi su sirkulatörü, gaz ölçüm büreti, manyetik karıştırıcı ve 50 mL hacimli bir Schlenk kabından oluşan bir sistem kullanılarak yapılmıştır.

3.2.9. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümlerinin (Pd@GO-SO₃H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin substrat derişimine bağlı olarak incelenmesi

EDB derişiminin katalitik hidroliz tepkimesine etkisini tespit etmek için Pd@GO-SO₃H katalizör derişimi sabit tutulmuş ve farklı EDB derişimlerinde (25 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM, 125 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 50 mg (1.85 mM) Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü, 4 mL saf su ve mağnet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 46 mg EDB (100 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış mağnetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğer EDB derişimleri (11,5 mg (25 mM), 23.0 mg (50.0 mM), 34.5 mg (75 mM) ve 57,5 mg 125 mM)) için de aynı işlemler uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.10. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümlerinin (Pd@GO-SO₃H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin katalizör derişimine bağlı olarak incelenmesi

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü derişiminin hidroliz tepkimesine etkisini anlamak için substrat derişimi (46.0 mg, 100 mM) sabit tutularak farklı Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü derişimlerinde (25 mg (0.93 mM), 50 mg (1.85 mM), 75 mg (2,78 mM), 100 mg (3,70 mM) ve 125 mg (4,63 mM)) katalitik hidroliz tepkimeleri 298 K sıcaklıkta gerçekleştirildi. 50 mg (1.85 mM) Pd@GO-SO₃H, 4 mL saf su ve mağnet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve

termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 46 mg EDB (100 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğer Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü derişimleri için de aynı işlemler uygulanarak katalitik etkinlikler incelendi.

3.2.11. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO₃H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini araştırmak için katalizör ve substrat derişimleri sabit tutularak (Pd@GO-SO₃H; 50 mg, 1.85 mM ve EDB; 46.0 mg, 100.0 mM) 293 ile 313 K aralığındaki farklı sıcaklıklar için EDB'nin katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. 50 mg (1.85 mM) Pd@GO-SO₃H katalizörü, 4 mL saf su ve magnet ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 298 K'e ayarlandı ve termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözünmüş olan 46.0 mg EDB (100 mM) ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Diğer sıcaklıklar için de aynı işlemler uygulanarak her bir sıcaklık için katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.

3.2.12. Sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümelerinin (Pd@GO-SO₃H) EDB'nin hidrolizi tepkimesinde tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

200 mg (7.4 mM) Pd@GO-SO₃H katalizörü ceketli Schlenk kabına konulduktan sonra Schlenk içerisine magnet ve 4 mL saf su konulup sirkülatör sıcaklığı 298 K ve karıştırma hızı 750 rpm'e ayarlanarak katalitik tepkime kabına 1 mL saf su içerisinde

çözünmüş olan 46.0 mg (100 mM) EDB ilave edildi ve Schlenk kabının ağzı esnek septumla kapatılıp 750 rpm karıştırma hızına ayarlanmış manyetik karıştırıcının düğmesine basılarak açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edilmiştir. Bu işleme gaz çıkışı tamamen sonlanana kadar devam edildi. Tepkime tamamen bittikten sonra septum çıkarılarak Schlenk içindeki katalizör süzüldü ve saf su ile (3×20 mL) yıkandıktan sonra 100 °C'deki vakumlu etüvde kurutuldu. Daha sonra katalizör miktarı tartılıp not edildi ve Schlenk sistemine konularak önceden uygulanan işlemler yeniden uygulandı. Tekrar kullanılabilirlik işlemleri olarak yapılan bu deneyler toplam 5 çevrim olacak şekilde yinelenildi.

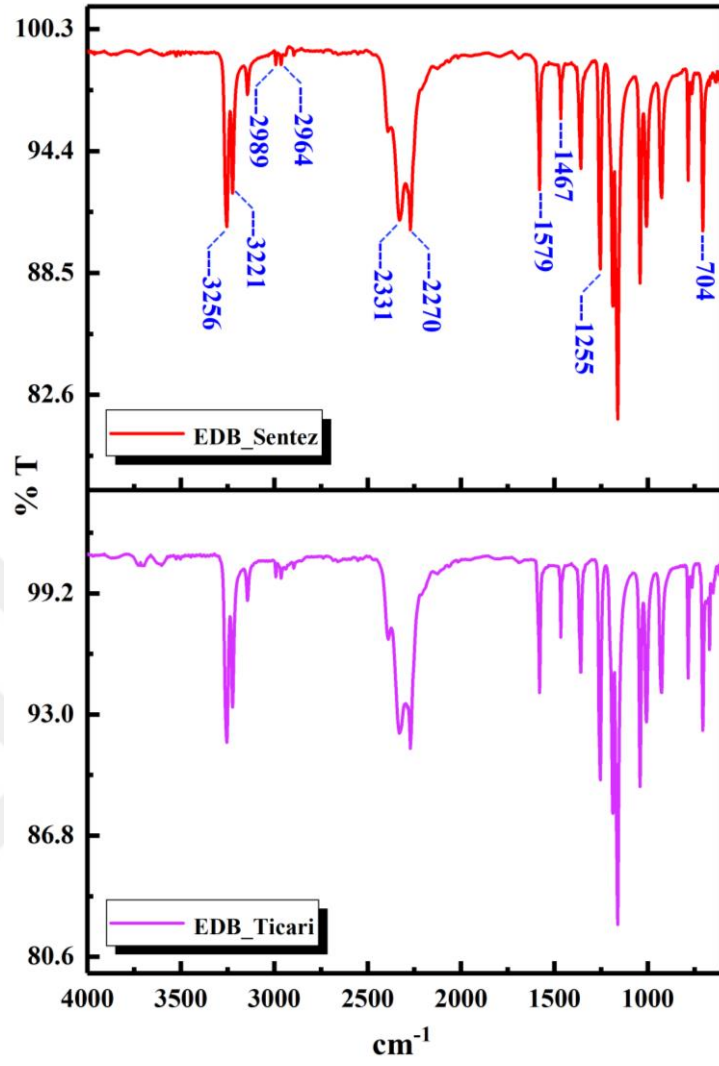
Tekrar çevrilebilirlik deneyleri için de benzer şekilde 50 mg (1,85 mM) Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ve 3.5 mL deiyonize su alınıp 298 K sıcaklığa ayarlanmış olan Schlenk içerisine konuldu ve sıcaklık kontrollü sirkülatöre bağlı ceketli Schlenk'in ağzı septum ile kapatılarak termal dengeye ulaşılması için yaklaşık 15 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda 1.5 mL deiyonize suda çözünmüş olan 46 mg (0.5 mmol; 100 mM) EDB enjektör yardımıyla 750 rpm karıştırma hızına ayarlı sisteme ilave edildi ve açığa çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Gaz çıkışının tamamen bittiği gözlemlendiğinde, ikinci çevrim için septum çıkılarak kolondaki su hacmi sıfırlandıktan sonra Schlenk'in ağzı septumla tekrar kapatılarak 1 mL suda çözünmüş olan 46 mg (0.5 mmol, 100.0 mM) EDB enjektör yardımıyla sisteme ilave edildi ve açığa çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Bu işlemler toplam 20 çevrim olana kadar aynen uygulandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

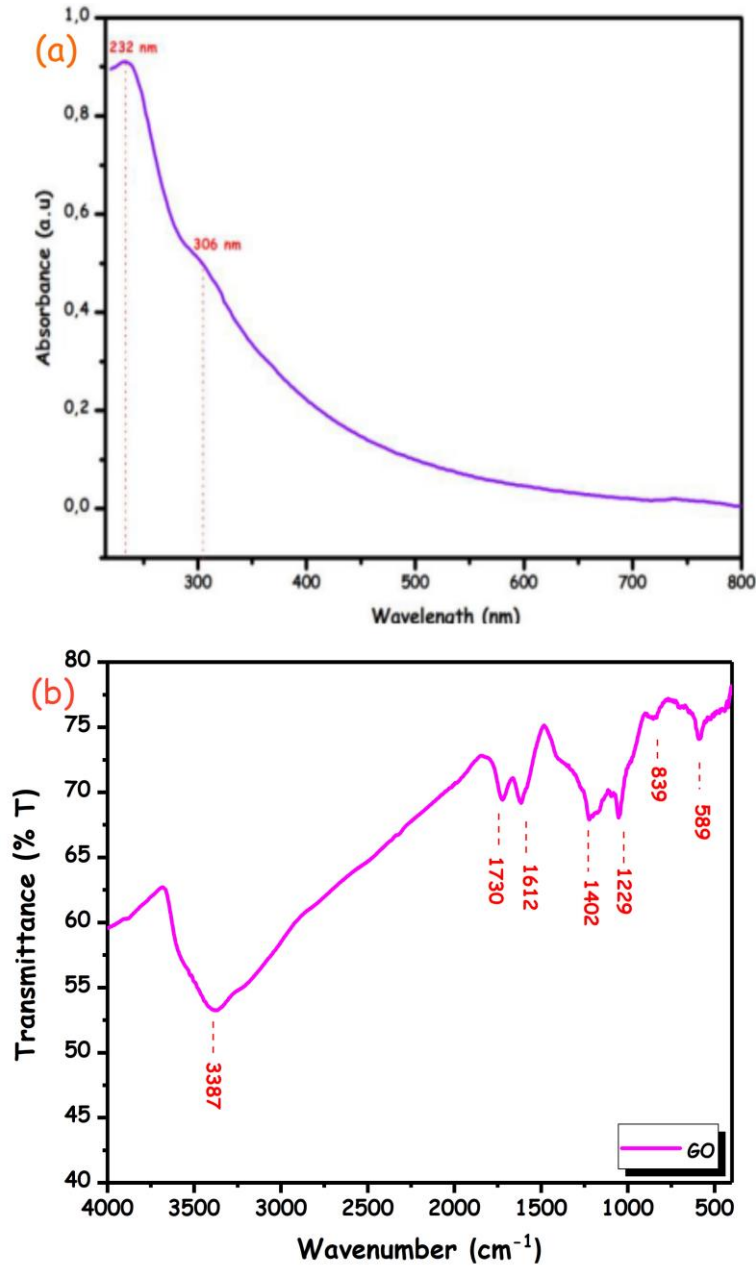
Tez çalışmasının ilk aşamasında çok önemli bir B-N türevi olan ve katalitik tepkimelerde substrat olarak kullanılan EDB'nin sentezi, ilgili kaynakçaya göre yapılmış ve karakterizasyon için erime noktası tayini ile FT-IR tekniği kullanılmıştır. Erime noktası tayininde EDB'nin 120 °C ilk olarak dekompoze olduğu ve 130 °C'de tamamen eridiği görülmüştür. Bu durumun kaynakça verileri ve ticari EDB ile uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 4.1'de verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3256 ve 3221 cm^{-1} 'de gözlenen sinyallerin $\nu(\text{N-H})$ gerilmelerinden, 2989 ve 2964 cm^{-1} sinyallerinin ise alifatik $\nu(\text{C-H})$ gerilmelerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Diğer taraftan 2331-2270 cm^{-1} , 1579, 1467, 1255 ve 704 cm^{-1} 'de görülen güçlü sinyallerin ise sırasıyla $\nu(\text{B-H})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{B-N})$ titreşimlerini doğruladığı düşünülmektedir (Leardini ve ark., 2014).

GO'nun UV-vis spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2a.) $\lambda_{\text{max}} = 306 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$ olmak üzere iki önemli geçiş görülmektedir. GO yapısında yer alan ve C=O bağlarına ilişkin elektronik geçişlerden kaynaklandığı tahmin edilen bu geçişlerin kaynakça verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Karataş ve ark., 2017; Ouadil ve ark., 2017; Derakhshi ve ark., 2018).

GO'nun FT-IR spektrumu incelendiğinde, sırasıyla O-H, C=O, C=C, (C-O) epoksi ve (C-O) alkoksi gruplarına ait olduğu tahmin edilen yaklaşık 3387, 1730, 1612, 1229 ve 1047 cm^{-1} 'de pikleri göstermektedir (Şekil 4.2b) (Soğukömeroğulları ve ark., 2019).



Şekil 4.1. Ticari ve sentezlenen EDB bileşiğinin FT-IR spektrumları.

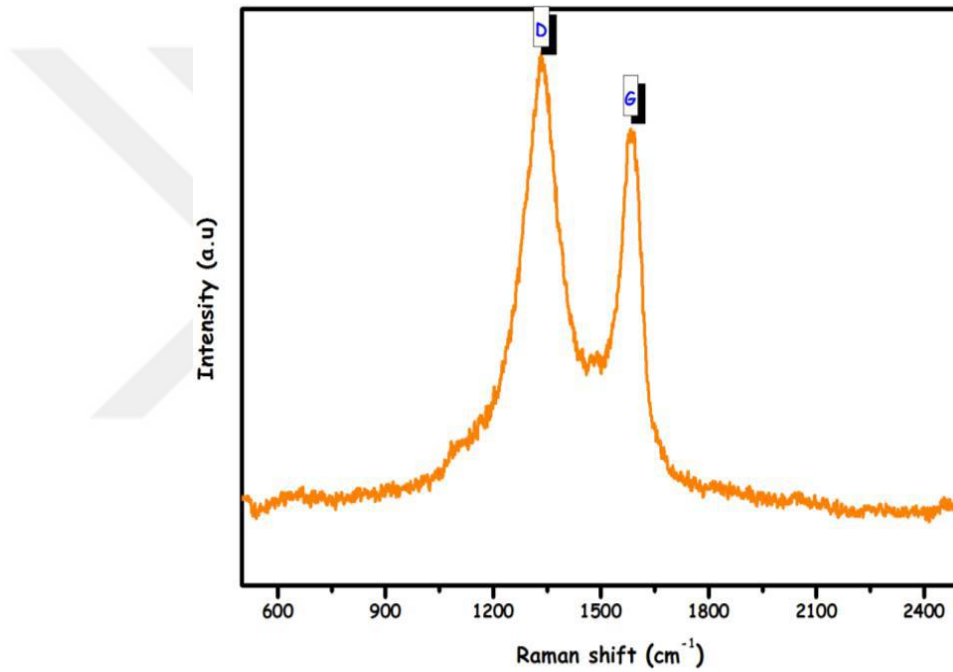


Şekil 4.2. GO'nun (a) UV-vis spektrumu (b) FT-IR spektrumu.

GO'nun Raman spektrumu (Şekil 4.3) değerlendirildiğinde aromatik halka düzleminden kaynaklanan D bandı ve sp^2 hibrit orbitallerine sahip C=C bağlarıyla ilişkili G bandı da görülmüştür. D ile G bantlarının (I_D/I_G) yoğunluk oranları 1.36 olarak hesaplanmıştır (Pan ve ark., 2013).

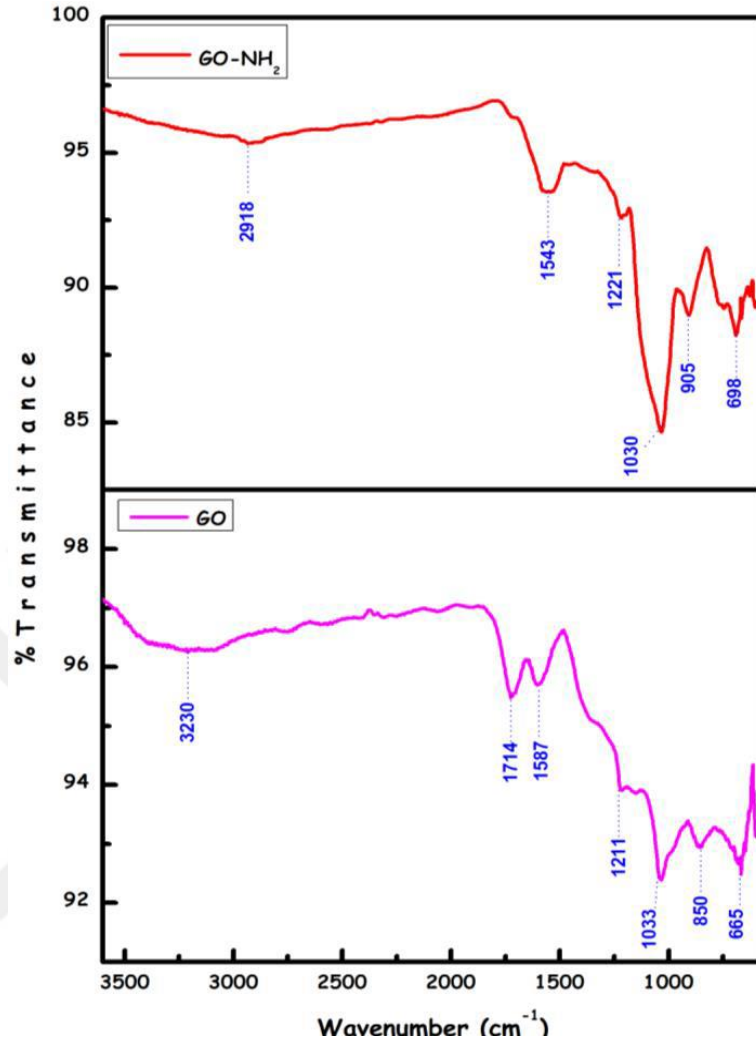
APTES ile fonksiyonelleştirilmiş grafen oksitin (GO-NH₂) karakterizasyonu için öncelikli olarak FT-IR spektrumu alınmış ve GO ile karşılaştırılmıştır. Bu

spektrumlarından da (Şekil 4.4) anlaşılacağı üzere GO'ya ait 3230 cm^{-1} (OH/H₂O), 1714 cm^{-1} (C=O), 1587 cm^{-1} (C=C), 1211 cm^{-1} (C-O) gibi karakteristik sinyallerin GO-NH₂ sentezi esnasında belirgin biçimde kaymalar gösterdiği tespit edilmiştir (Derakhshi ve ark., 2018). GO'nun APTES ile fonksiyonelleştirilmesinin ardından 665 , 850 , 1587 ve 1714 cm^{-1} 'de gözlenen GO piklerinin ortadan kalktığı ve sırasıyla N-H, C-N ve -NH₂ gruplarına ait oldukları düşünülen 698 (keskin), 905 (keskin) and 1543 cm^{-1} (yayvan) pikleri ortaya çıkmıştır. GO-NH₂'nin spektrumunda 3120 cm^{-1} 'de gözlenen zayıf band – NH₂ grubundaki N-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Chakravarty ve ark., 2015).

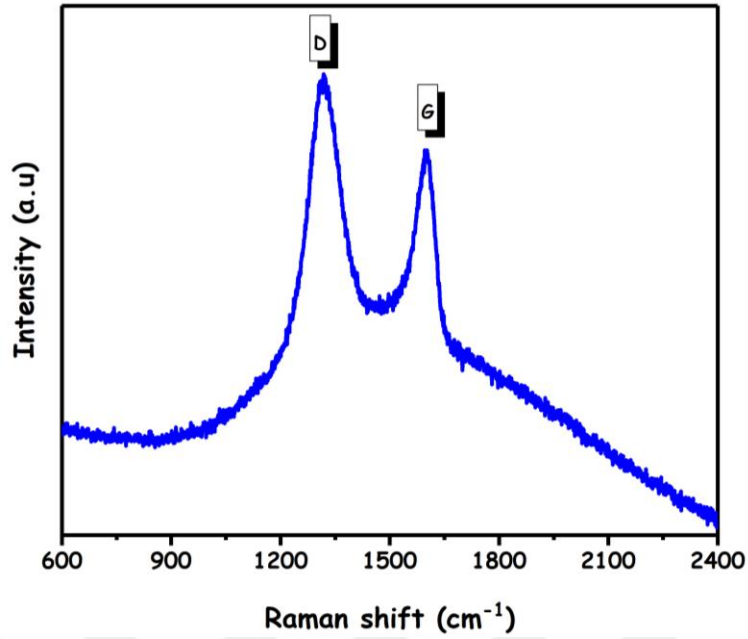


Şekil 4.3. GO'nun Raman spektrumu.

Kusurlu bölgelerdeki karbon atomlarının vibrasyonlarına (D bandı, yaklaşık 1340 cm^{-1}) ve ideal grafitik örgüde (G bandı, yaklaşık 1585 cm^{-1}) karşılık gelen 1000 ile 1800 cm aralığında iki adet birinci derece bant izlenmektedir. Tüm numuneler benzer Raman spektrumları sergiler, ancak D ile G bantlarının (I_D/I_G) yoğunluk oranları biraz değişir. Grafenin (1.14) I_D/I_G değeri, grafenin (1.36) değerine kıyasla azalır (Sitko ve ark., 2014), bu da grafenin amin ile fonksiyonel hale geldiğini göstermektedir (Şekil 4.5).



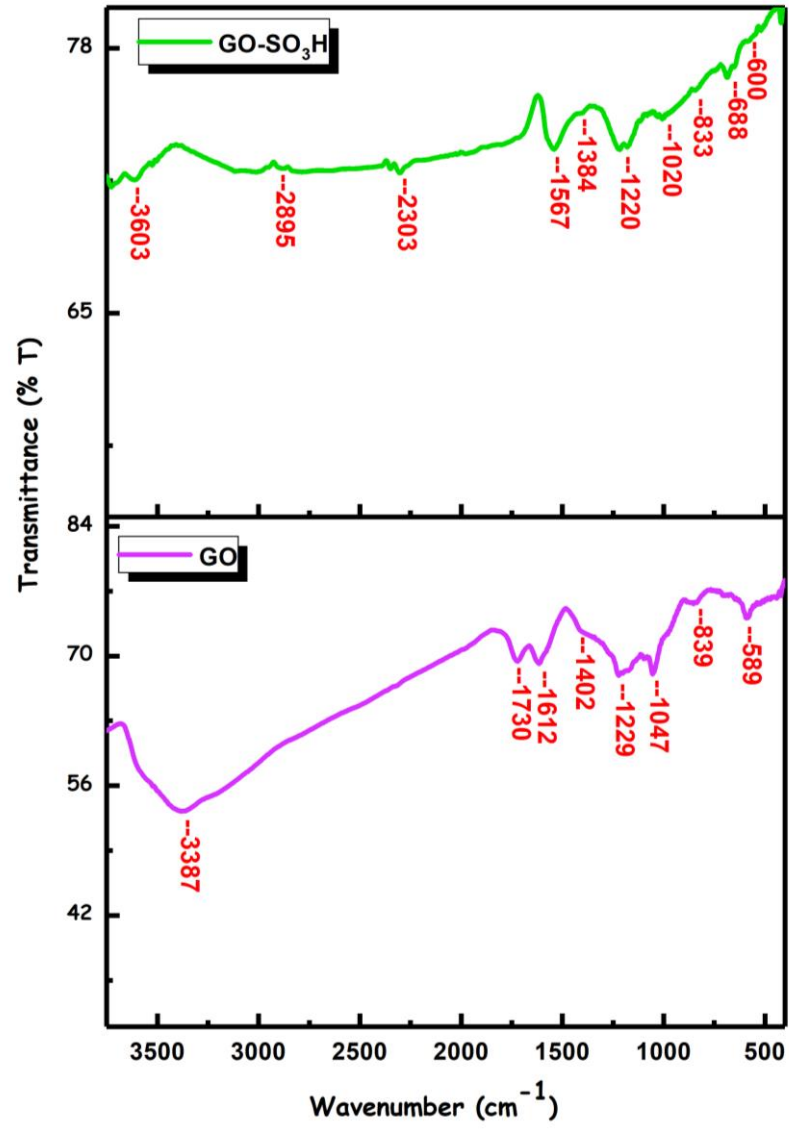
Şekil 4.4. GO ve GO-NH₂'ye ait FT-IR spektrumları.



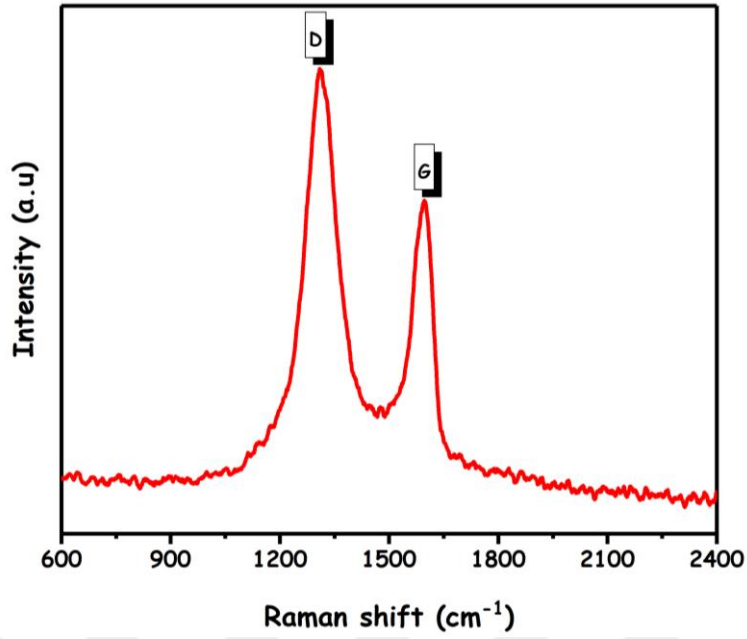
Şekil 4.5. GO-NH₂' nin Raman spektrumu.

Sülfanilik asit kullanılarak kimyasal fonksiyonelleştirme ile elde edilen GO-SO₃) genel sülfonasyon işlemi, FT-IR spektroskopisi ile izlendi. Grafen oksidin FT-IR spektrumu, sırasıyla O-H, C=O, C=C, (C-O) epoksi ve (C-O) alkoksi gruplarına ait olduğu tahmin edilen yaklaşık 3387, 1730, 1612, 1229 ve 1047 cm⁻¹'de pikleri göstermektedir (Şekil 4.6).

Tüm numuneler benzer Raman spektrumları sergiler, ancak D ile G bantlarının (I_D/I_G) yoğunluk oranları biraz değişir. Grafen, sülfonilik asitle aktive edildiğinde G bandı 1583 cm⁻¹'den 1589 cm⁻¹'e kayar, bu da grafen katmanlarının daha iyi dispers olmasını sağlar. Sülfonlanmış grafen, sentezlenen grafenden daha yüksek bir I_D/I_G değeri (1.39) verir; bu, sülfonik asit gruplarının dahil edilmesinin, kimyasal olarak değiştirilmiş grafene göre sp² karbon alanlarının ortalama boyutunu azalttığını (Wang ve ark., 2015) gösterir (Şekil 4.7).

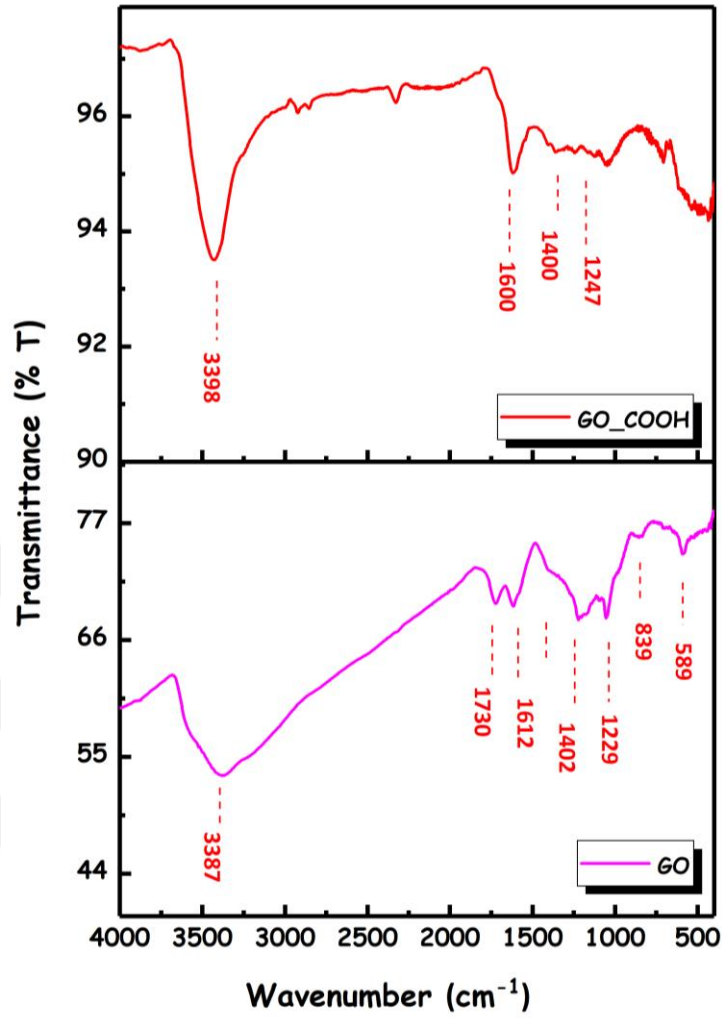


Şekil 4.6. GO ve GO-SO₃H'a ait FT-IR spektrumları.



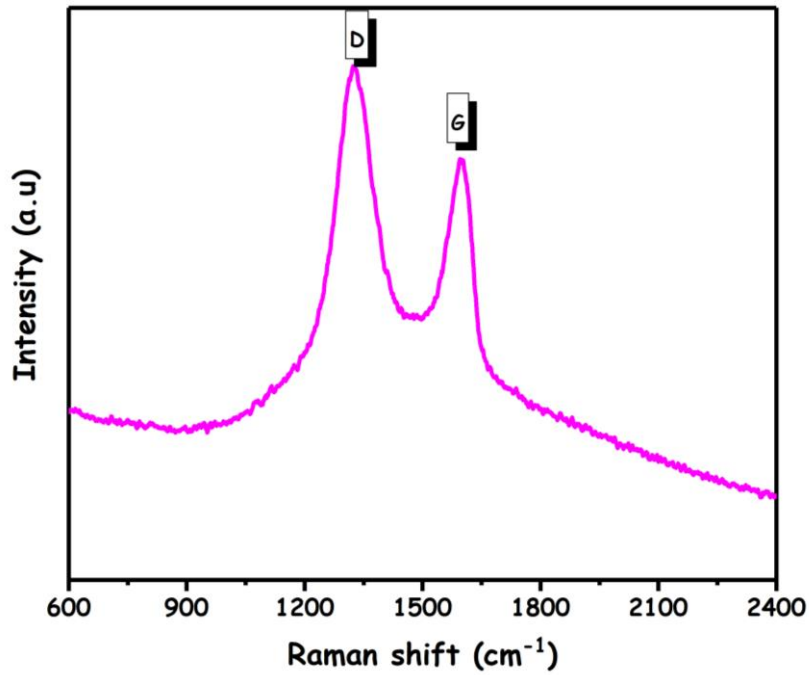
Şekil 4.7. GO-SO₃H'a ait Raman spektrumu.

Kloroasetik asit kullanılarak kimyasal fonksiyonelleştirme ile elde edilen karboksillenmiş grafen oksitin (GO-COOH) karboksillenmesi, FT-IR spektroskopisi ile takip edildi. Grafen oksidin FT-IR spektrumu, sırasıyla O-H, C=O, C=C, (C-O) epoksi ve (C-O) alkoksi gruplarına ait olduğu tahmin edilen yaklaşık 3387, 1730, 1612, 1229 ve 1047 cm⁻¹'de pikleri göstermektedir. 1600 ve 1400 cm⁻¹'de pikler karboksilli asitten gelen C=O gerime- deformasyon titreşimleri, 3398 ve 1247 cm⁻¹'deki pikler COOH grubunda bulunan O-H ve C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. GO ve GO-COOH'a ait FT-IR spektrumları.

GO'nun I_D/I_G değeri (1.36), GO-COOH'ın I_D/I_G değerine (1.22) kıyasla azalmıştır (Zhao ve ark., 2017). Bu durum sp^2 etki alanlarının boyutunda küçük bir artışı gösterir (Şekil 4.9). Bu artış grafenin karboksillenmiş gruplarıyla fonksiyonel hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.

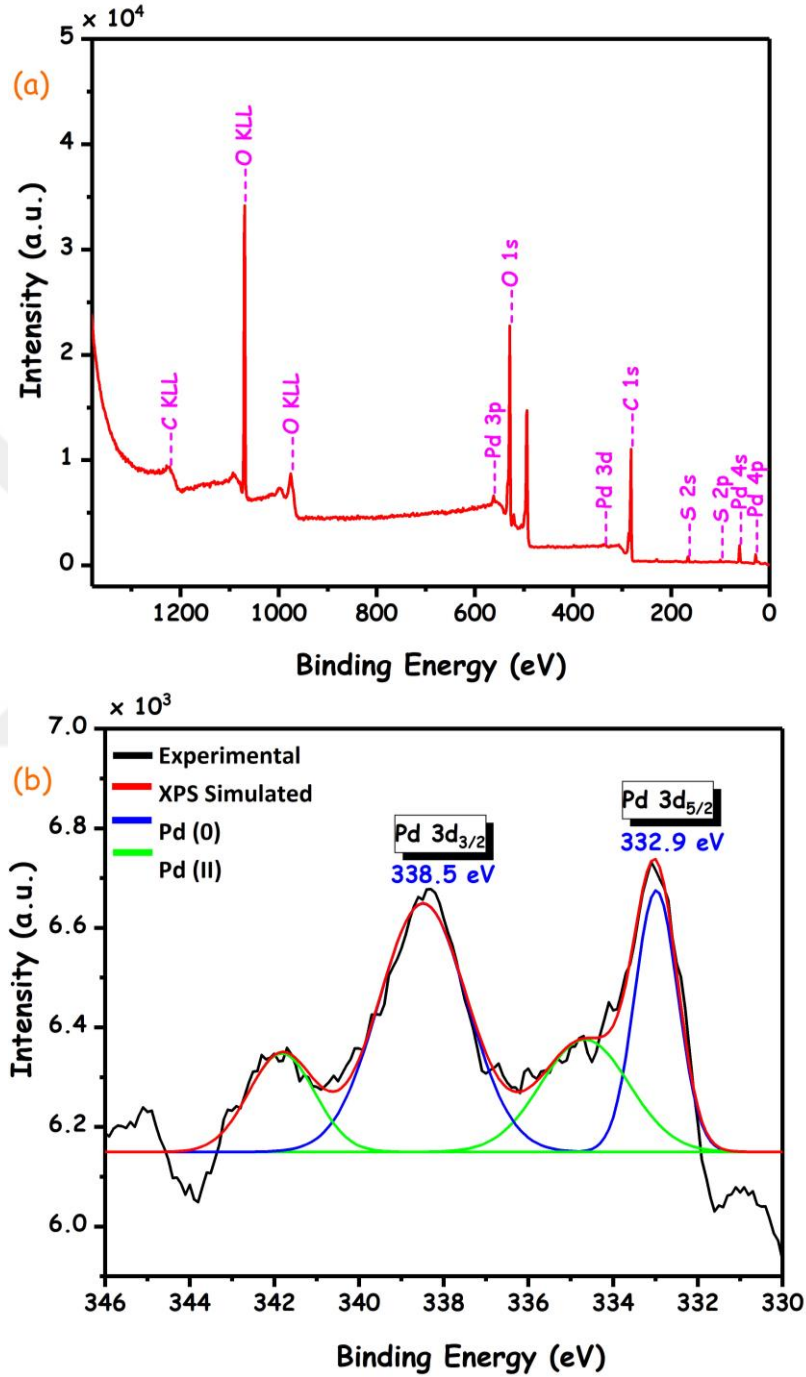


Şekil 4.9. GO-COOH'a ait Raman spektrumu.

Pd@GO-SO₃H nanokatalizöründeki Pd metalinin oksidasyon durumu ve katalizörün yüzey kompozisyonunu belirlemek için XPS analizi yapılmıştır. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün genel tarama ve Pd 3d bölgesine ait XPS spektrumları Şekil 4.10 (a) ve (b)'de sırasıyla verilmektedir. Şekil 4.10 (a), katı destek malzemesi olan GO-SO₃H'nin yapısından kaynaklanan C, O, N ve S atomlarıyla birlikte Pd elementine ait fotopikler göstermektedir. Şekil 4.10 (b)'de ise metalik Palladyumun (Pd (0)), Pd 3d_{3/2} ve Pd 3d_{5/2} elektronlarına 338.5 ve 332.9 eV'de pikler görülmektedir. Söz konusu bu sinyaller metalik Pd (Pd (0)) için kaynakçadaki verilerle oldukça uyumludur (Soğukömeroğulları ve ark., 2019).

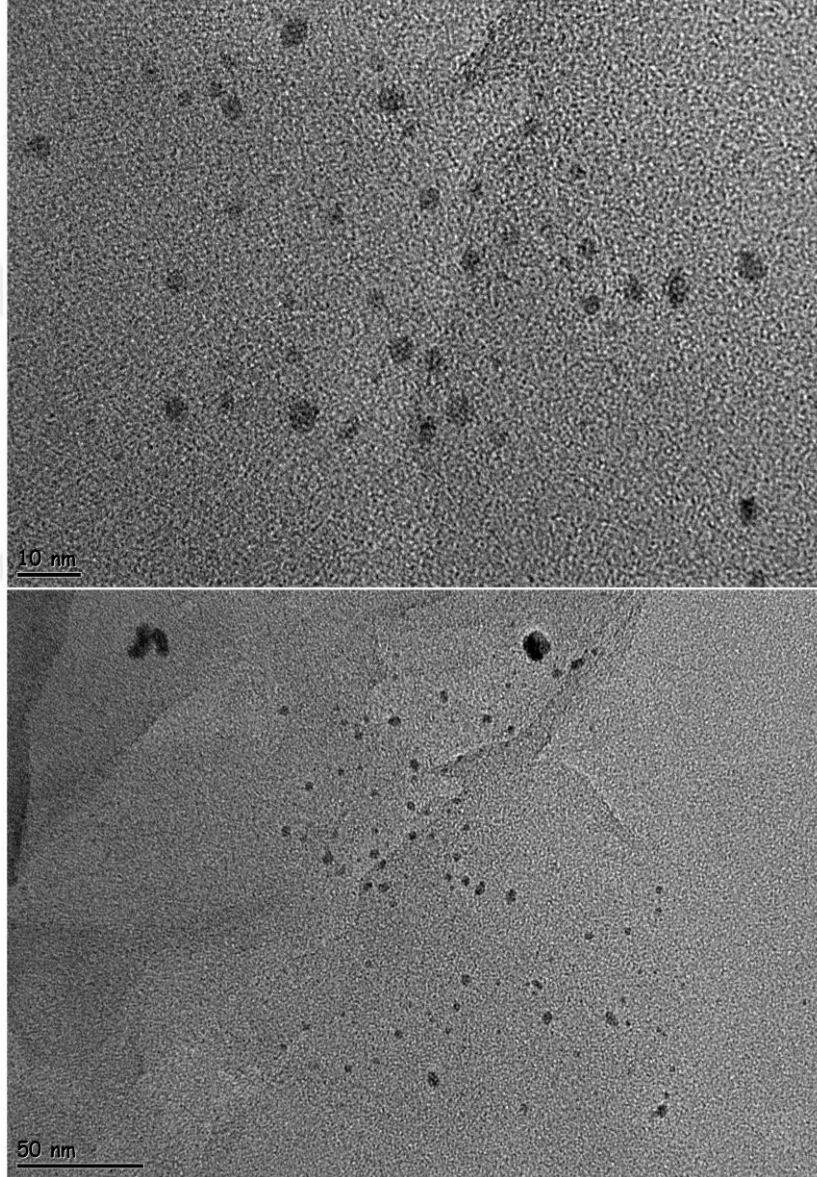
EDB bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu tamamlandıktan sonra, hazırlanmış nanokatalizörün ön etkinlik testleri yapılarak optimum tepkime koşulları belirlenmiştir. Daha sonra EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesinde oldukça etkin olduğu görülen Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Öncelikli olarak GO-SO₃H yüzeyine dekore edilen kütlece Pd metalinin kütlece deneysel yüzdesini tespit etmek amacıyla ICP-OES analizi yapılmış ve bu analiz sonucunda kütlece Pd: %1.97 ± 0.1 (teorik kütlece Pd yüklemesi %2) olarak bulunmuştur. Deneysel olarak tespit edilen bu değer, Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün kinetik çalışmalardaki gerçek derişimlerinin belirlenmesinde ve nanokatalizörün

etkinliğinin bir ölçüsü olarak değerlendirilen toplam çevrim frekansının (TOF) hesaplanmasında kullanılmıştır.



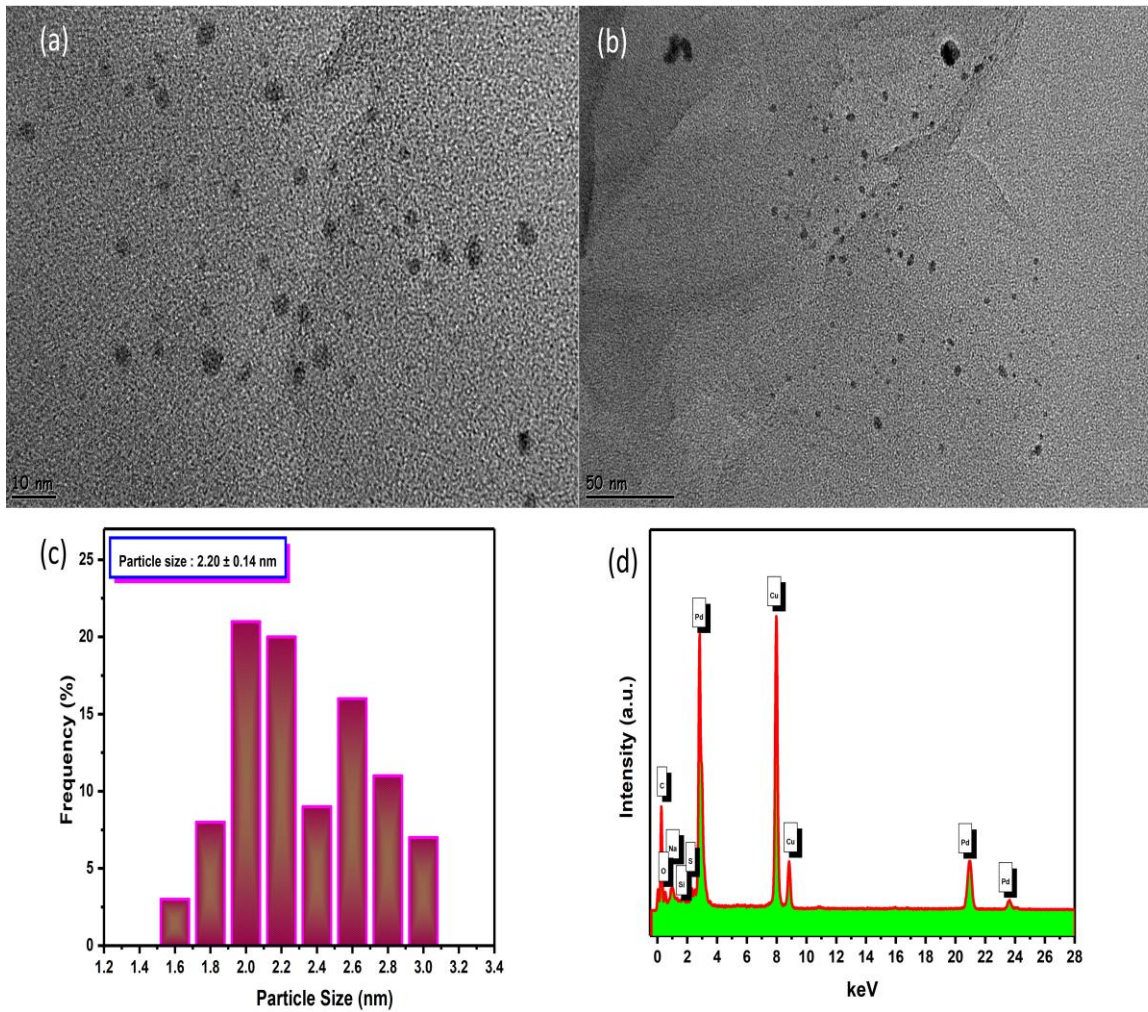
Şekil 4.10. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün (a) genel tarama modundaki ve (b) Pd 3d bölgesine ait XPS spektrumları.

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün morfolojik yapısı ve Pd (0) nanokümelerinin katı destek yüzeyine dağılımını belirleyebilmek için TEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.11 10 ve 50 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden GO-SO₃H yüzeyinde Pd (0) nanokümelerinin büyük ölçüde homojen olarak dağıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.11. Pd@GO-SO₃H katalizörüne ait 10 ve 50 nm ölçeklerde alınmış TEM görüntüleri.

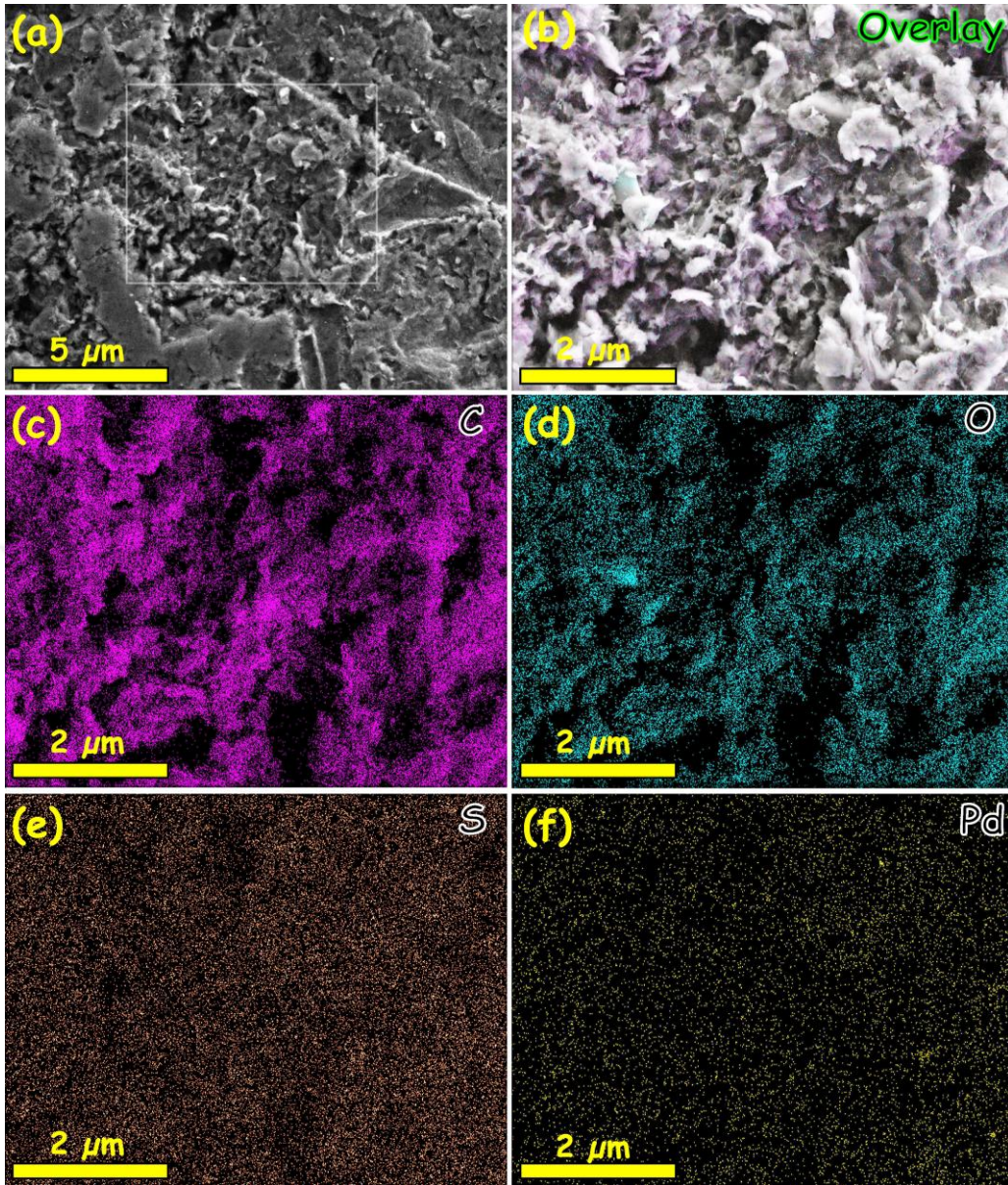
Şekil 4.12 (a ve b)'de verilen 10 ve 50 nm'lik TEM görüntüleri ve bu görüntülerden türetilen parçacık boyut histogramına (Şekil 4.12 (c)) göre, Pd@GO-SO₃H nanokatalizöründeki Pd (0) nanokümelerinin ortalama parçacık büyüklüğü 2.20 ± 0.14 nm olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.12 (d)'de verilen ve seçili bir bölgeden alınan TEM-EDX spektrumundan da Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün elementel bileşimi (Pd, C, O ve S) açık bir biçimde görülmektedir. Bu sonucun XPS verileriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Ayrıca, EDX spektrumunda görülen Cu sinyalleri ise TEM numune taşıyıcıdan kaynaklanmaktadır (Şekil 4.12 (d)).



Şekil 4.12. Pd@GO-SO₃H katalizörüne ilişkin (a) 10 nm ölçekli TEM görüntüsü (b) 50 nm ölçekli TEM görüntüsü, (c) parçacık boyut histogramı ve (d) TEM-EDX spektrumu.

Morfolojik olarak Pd@GO-SO₃H katalizörünün incelenmesi için SEM analizleri de yapılmıştır ve bu görüntüler Şekil 4.13’de verilmektedir. Farklı çözünürlükte ve büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinden Pd metallerinin destek malzemesinin yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Şekil 4.13 (a ve b)). Ayrıca SEM analizi sırasında yapılan haritalandırmada hem Pd metalinin (Şekil 4.13 (f)) ve destek malzemesinde bulunan C (Şekil 4.13 (c)), O(Şekil 4.13 (d)), S (Şekil 4.13 (e)) elementlerinin varlığı açıkça anlaşılmaktadır.

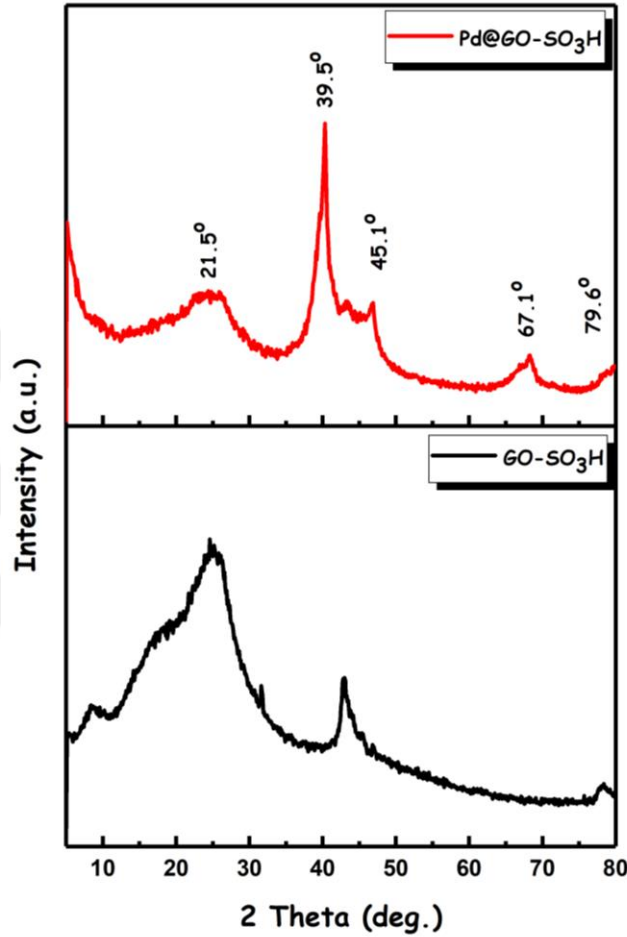




Şekil 4.13. Pd@GO-SO₃H katalizörüne ilişkin 5 μm ölçekli SEM görüntüsü (b) 2 μm ölçekli overlay SEM görüntüsü ve elementel haritalama görüntüleri (c) C, (d) O, (e) S, (f) Pd.

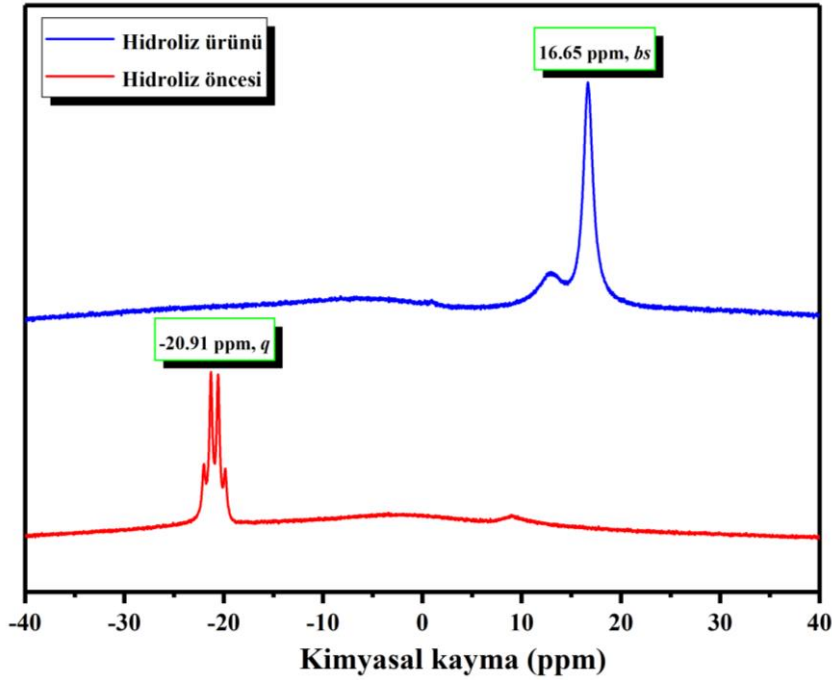
GO-SO₃H ve Pd@GO-SO₃H örneklerinin XRD desenleri incelendiğinde, GO-SO₃H ve Pd'a ait karakteristik kırınım pikleri görülmektedir (Şekil 4.14). Pd@GO-SO₃H katalizörünün XRD deseninde sırasıyla 21.5°, 39.5°, 45.1°, 67.1 ve 79.6°'de görülen kırınım pikleri sırasıyla C (002), Pd (111), Pd (200), Pd (220) ve Pd (311) yansımalarına karşılık gelmektedir (Zou ve ark., 2015; Zhu ve ark., 2017). XRD deseninde $2\theta = 21.5^\circ$ 'de gözlenen diğer pik ise GO-SO₃H 'nin C(002) düzlemine

karşılık gelmektedir (Gupta ve ark., 2017). XRD deseninde piklerin genişlemesi ve yayvan bir görünümün oluşmasının amorf grafen yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir (Vargas ve ark., 2014).



Şekil 4.14. GO-SO₃H ve Pd@GO-SO₃H örneklerine ait XRD desenleri.

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü varlığında EDB'nin hidrolizi sonucu H₂ dışında metaborat ([BO₂NH₃CH₂CH₂NH₃BO₂]) bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamak için katalitik tepkime öncesi kullanılan EDB substratının ve hidroliz tepkimesi sonucunda toplanan sıvı ürünün ¹¹B-NMR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.15'te verilen NMR spektrumlarından da görülebileceği üzere, tepkime öncesi EDB'ye ait ve -20.91 ppm'de gözlenen dörtlü (quartet, q) sinyalin tamamen kaybolduğu ve tepkime sonrası 16.65 ppm'de metaborat anyonuna ait olduğu bilinen yeni ve tekli bir yayvan sinyal (broad singlet, bs) ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu sonuç katalitik hidroliz tepkimesinin başarılı bir biçimde gerçekleştiğinin kanıtı olarak değerlendirilmektedir (Karataş, 2021).

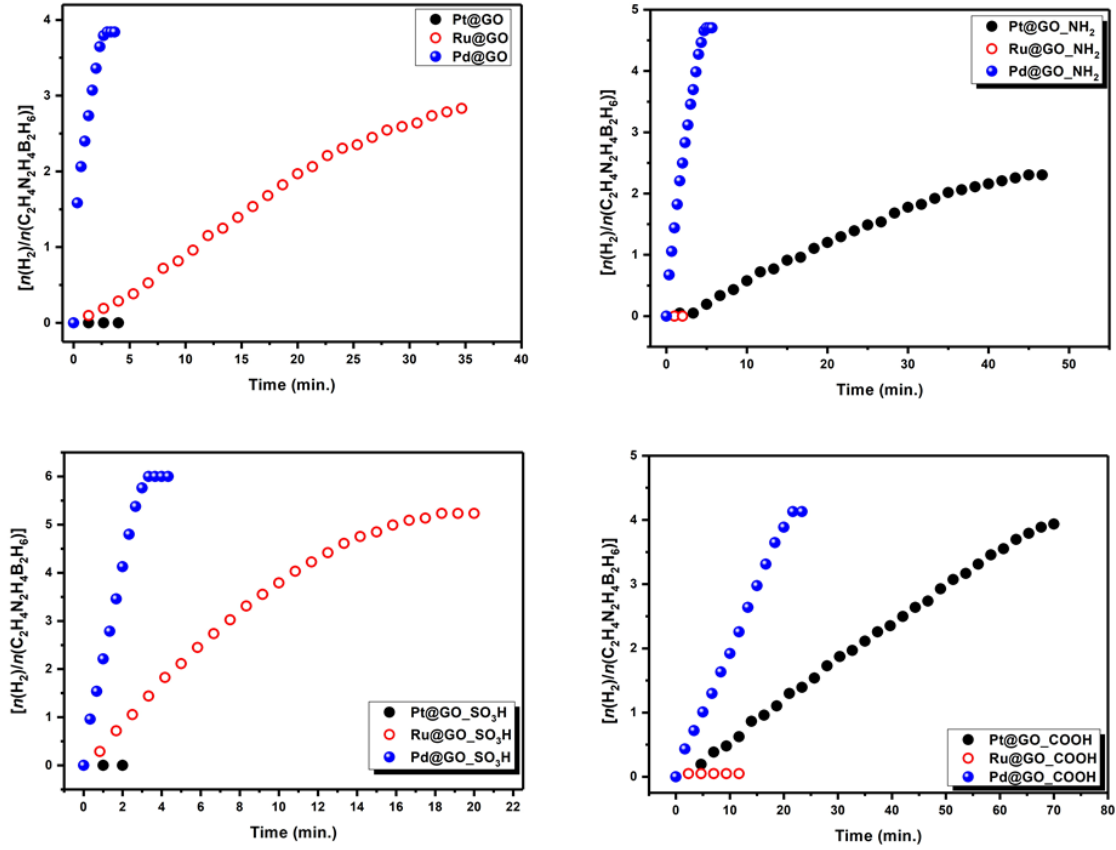


Şekil 4.15. EDB'nin katalitik tepkime öncesi (kırmızı) ve Pd@GO-SO₃H katalizörü varlığında EDB'nin hidrolizi sonrasında elde edilen sıvı ürünün ¹¹B-NMR spektrumları.

Diğer B-N türevi bileşiklerde olduğu gibi EDB de suda yüksek çözünürlüğe sahiptir, bununla birlikte suda kendiliğinden hidroliz olmaya karşı dirençlidir ve hidroliz tepkimesi uygun bir katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Yapısal ve morfolojik özellikleri yukarıda detaylı olarak ortaya konulan Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün bu bölümde, EDB'nin hidrolizinden hidrojen üretimindeki katalitik performansı kapsamlı kinetik çalışmalarla verilmiştir. Bu amaçla nanokatalizör ve substrat değişimi ile sıcaklığın katalitik tepkimeye etkisini tespit etmek için farklı derişim ve sıcaklıklarda hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiş, katalizörün TOF cinsinden etkinliği, hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri hesaplanarak kaynakçadaki mevcut çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

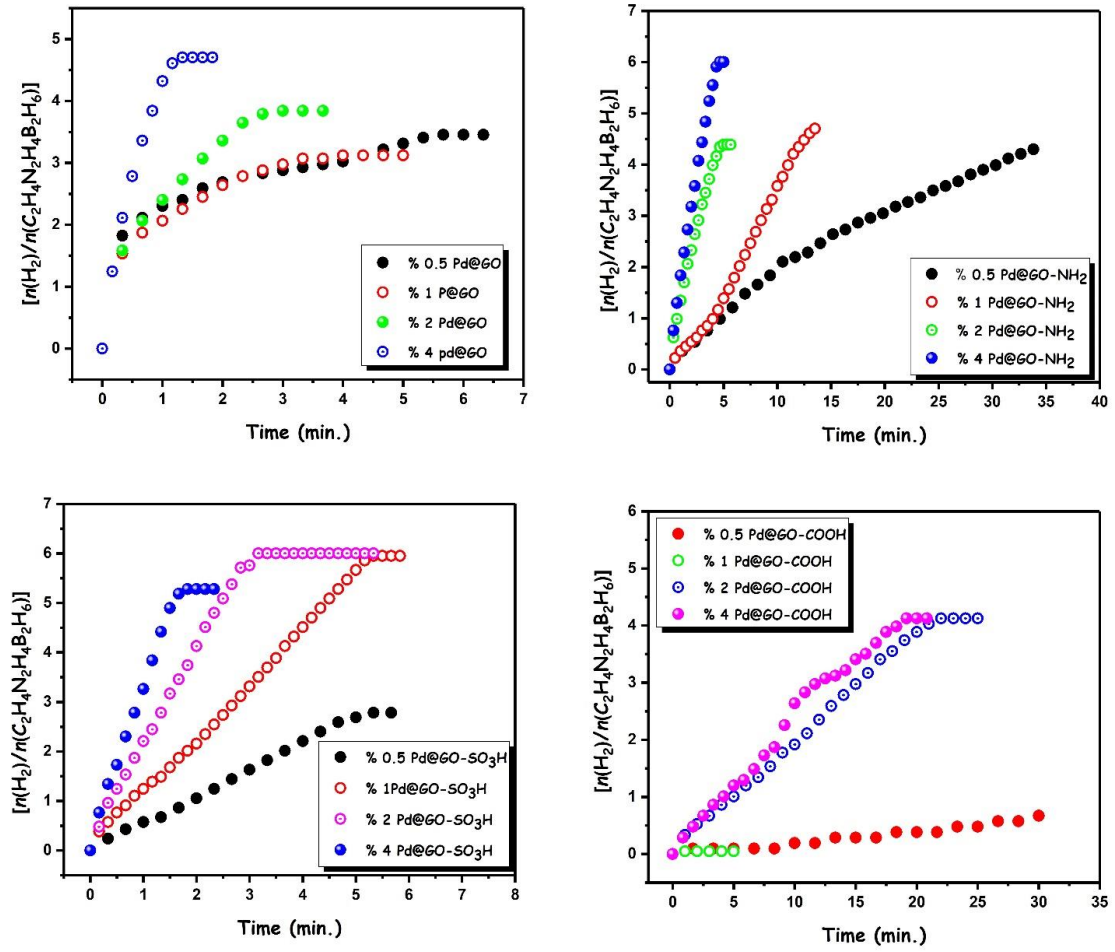
Tez çalışmasının ilk kısmında farklı metal (Pt, Ru, Pd) ile farklı destekleyiciler (GO, GO-NH₂, GO-SO₃H, GO-COOH) kullanılarak hazırlanan bu katalitik malzemeler EDB'nin hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve gaz çıkış hızları ile dönüşümleri incelenerek her bir katalitik tepkime için katalitik etkinliğinin en yüksek

olduğu çalışma koşulları ve metal-katı destek ikilisi olarak Pd@GO-SO₃H katalizörünün olduğu tespit edildi (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Farklı metal ve destek malzemeleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin EDB'nin hidrolizi tepkimesinde açığa çıkan gazın (H₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.

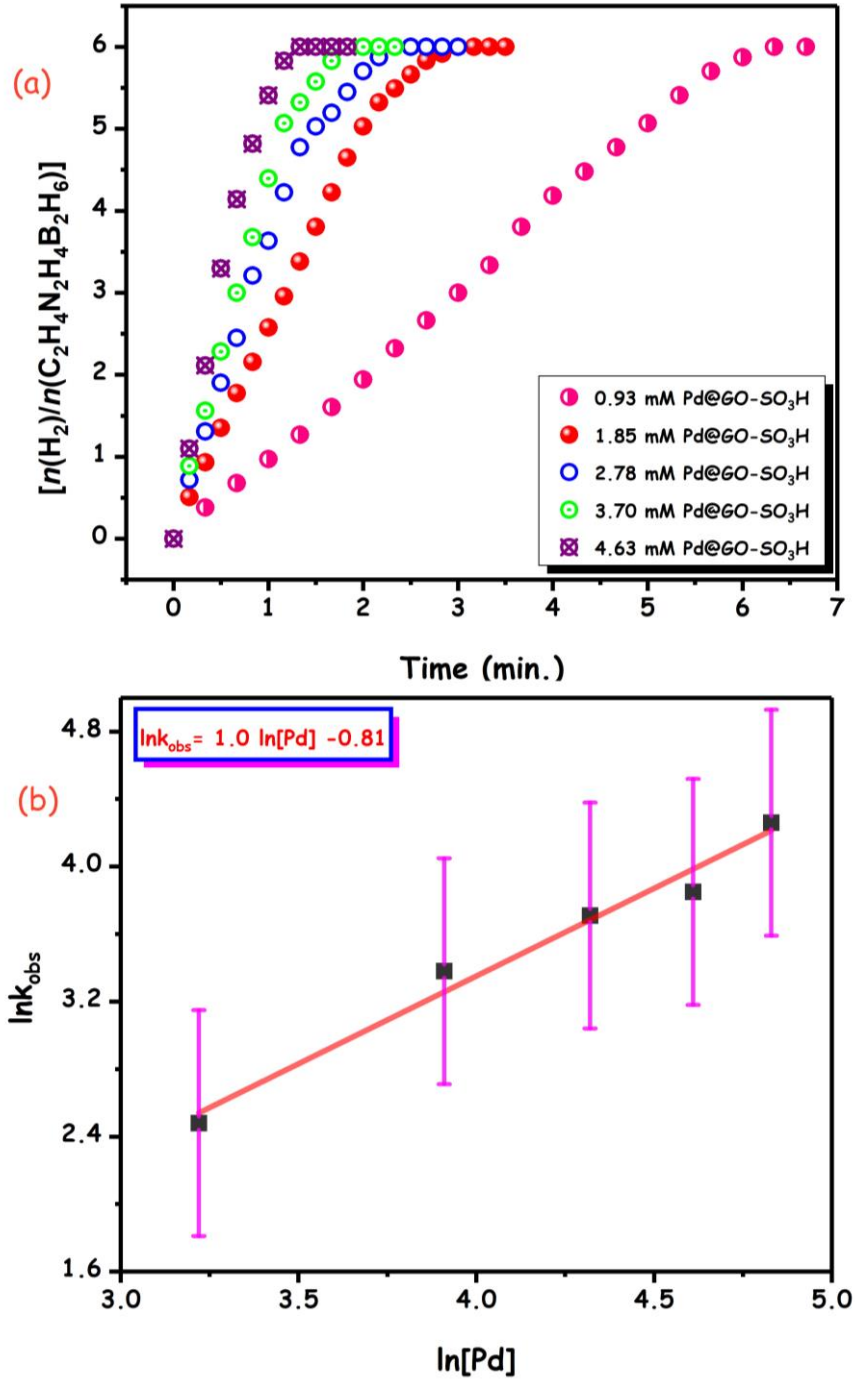
EDB katalitik hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliklerinin tespitine yönelik ilk çalışmalar gerçekleştirilmesinin ardından etkin metal ve destekleyici olarak sülfonik asit fonksiyonel grafen oksit destekli Pd (0) nanokümleri olduğu tespit edildikten sonra farklı yüzdelerde (0,5%, 1%, 2%, 4%) Pd içeren ve farklı dört destek malzemesi olan GO, GO-NH₂, GO-SO₃H ve GO-COOH destekli metal nanokümleri hazırlandı ve EDB'nin hidroliz tepkimesinde katalitik etkinliği yüksek olan katalizörün 2 % Pd metali içeren Pd@GO-SO₃H olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. Farklı Pd metal yüklemesi ve farklı destek malzemeleri kullanılarak EDB'nin hidroliz tepkimesine ait açığa çıkan gazın (H₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.

En etkin katalizör olarak Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün tespit edilmesinin ardından Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde, tepkime hızına katalizör derişiminin etkisini incelemek için, EDB derişimi (23 mg, 50 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde Pd@GO-SO₃H nanokatalizör kullanımıyla EDB'nin hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18 (a)'da farklı derişimlerde Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ([Pd] = 0.93 mM, 1.85 mM, 2.78 mM, 3.70 ve 4.63 mM) varlığında katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazın EDB molar oranına karşı zaman grafiği verilmektedir. Şekil 4.18 (b)'de ise her bir nanokatalizör derişimi için başlangıç tepkime hızları (k) göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [Pd]$ grafiğinden $y = 1x - 0.81$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin

grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin katalizör derişimine göre yaklaşık birinci mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



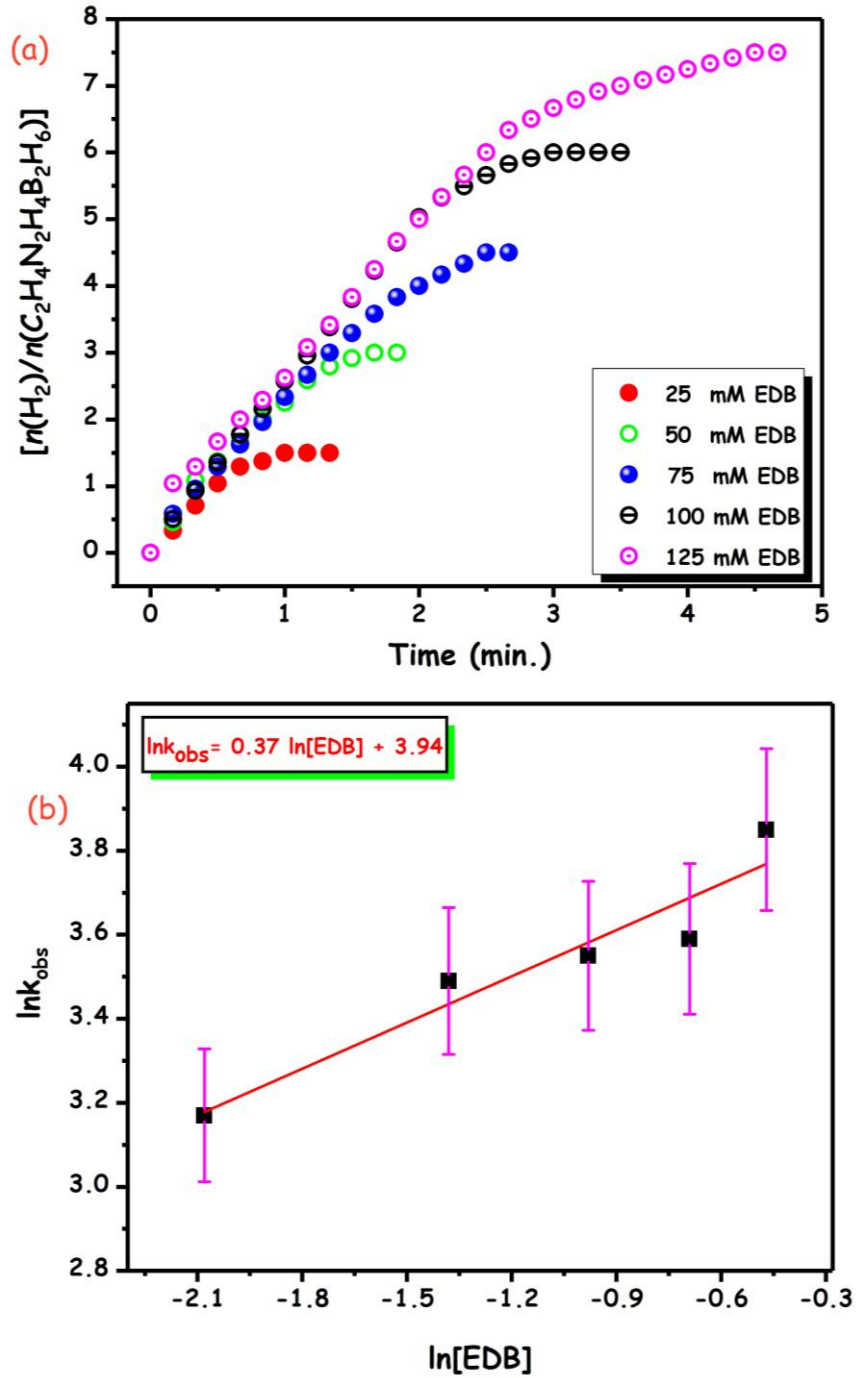
Şekil 4.18. Farklı derişimlerde Pd@GO-SO₃H katalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H₂) EDB molar oranına karşı

zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının nanokatalizör derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 1.0 x - 0.81$).

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde tepkime hızına substrat derişiminin etkisini incelemek amacıyla, nanokatalizör derişimi (50 mg, 1.85 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde EDB kullanılarak katalitik hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. şekil 4.19 (a)'da farklı derişimlerde ([EDB] = 25.0 mM, 50 mM, 75 mM, 100 mM ve 125 mM) substrat kullanılarak katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazın EDB molar oranına karşı zaman grafiği verilmektedir. şekil 4.19 (b)'de ise her bir substrat derişimi için başlangıç hızları göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [EDB]$ grafiğinden $y = 0.37 x + 3,9$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin EDB derişimine göre yaklaşık sıfırıncı mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

Bu sonuçlara göre Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü varlığında 298 K sıcaklığında EDB'nin hidrolizi tepkimesine ait hız denklemi aşağıdaki gibi oluşturulmuştur.

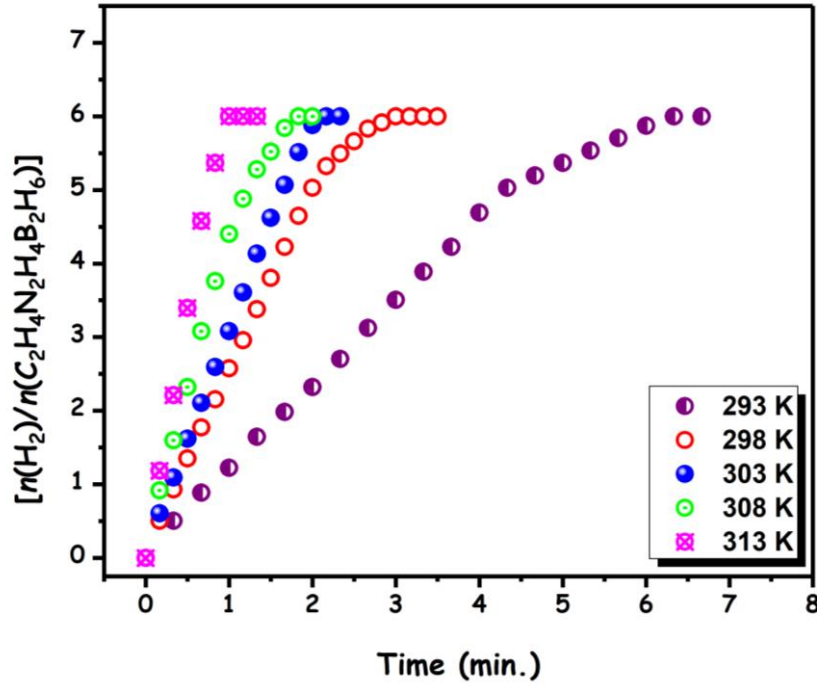
$$-d[BH_3NH_2CH_2CH_2NH_2BH_3]/dt = + d[H_2]/6dt = k[Pd@GO-SO_3H]^1 [EDB]^{0.37}$$



Şekil 4.19. Farklı derişimlerde EDB kullanılarak Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H₂) EDB molar oranına karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının EDB derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.37x - 3.94$).

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü varlığında EDB'nin hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisini hesaplamak amacıyla farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz

tepkimleri gerçekleştirildi. Şekil 4.20’da farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazın EDB oranına karşı zaman grafiği verilmektedir. Beklenildiği gibi katalitik hidroliz tepkime hızının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür.



Şekil 4.20. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB’nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan gazın (H_2) EDB molar oranına karşı zaman grafiği.

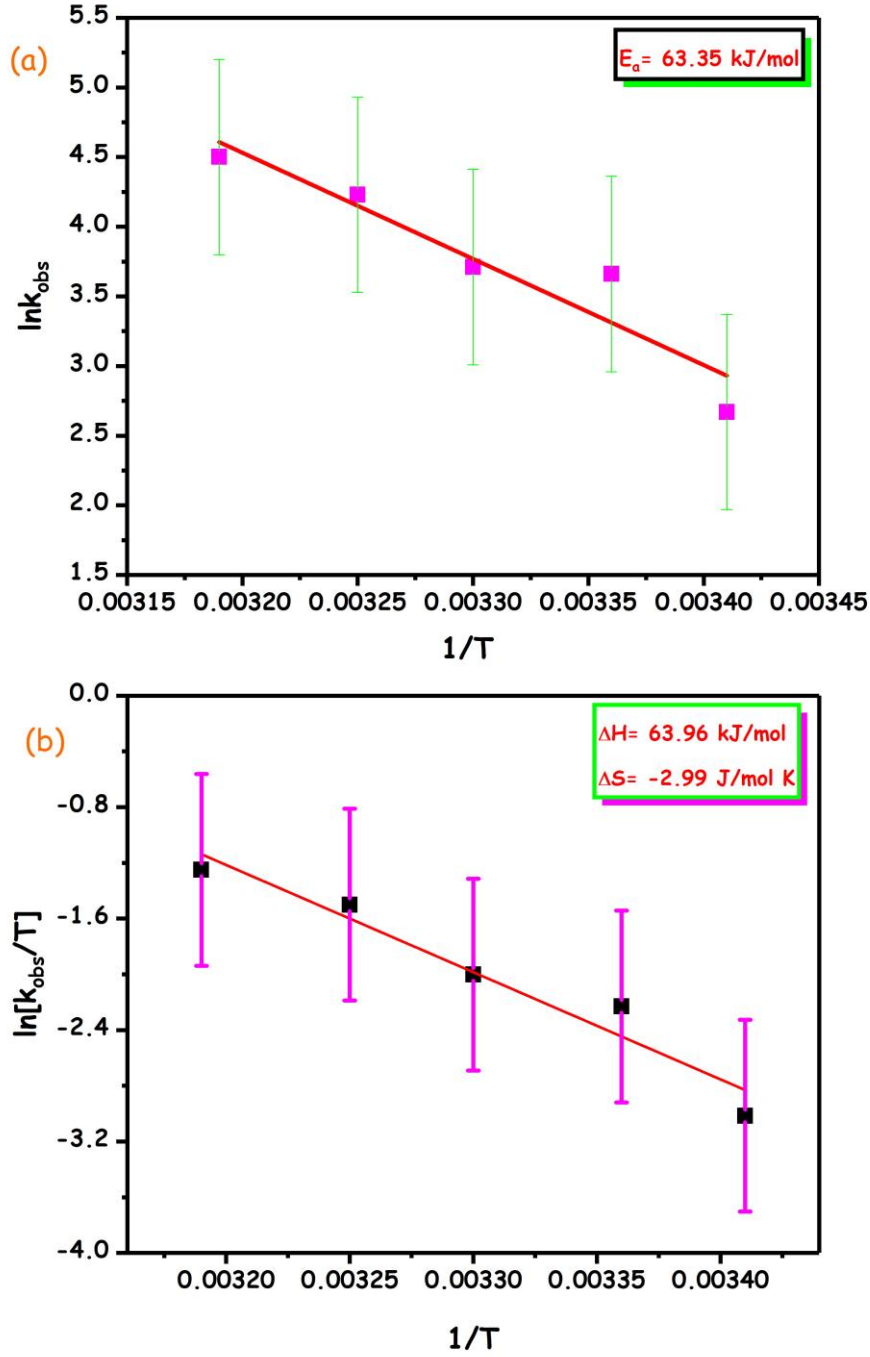
Tepkime hızlarındaki bu değişimin Arrhenius (4.1) ve Eyring (4.2) denklemleri yardımıyla ilgili eğrilere (Arrhenius ve Eyring eğrileri) dönüştürülmesi sonucu sırasıyla aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.1)$$

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4.2)$$

Şekil 4.21 (a) ve (b)’de verilen Arrhenius ve Eyring eğrilerinin eğimleri ve sapma değerleri yukarıda gösterilen eşitliklerde yerine konduğunda, Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB’nin hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a =$

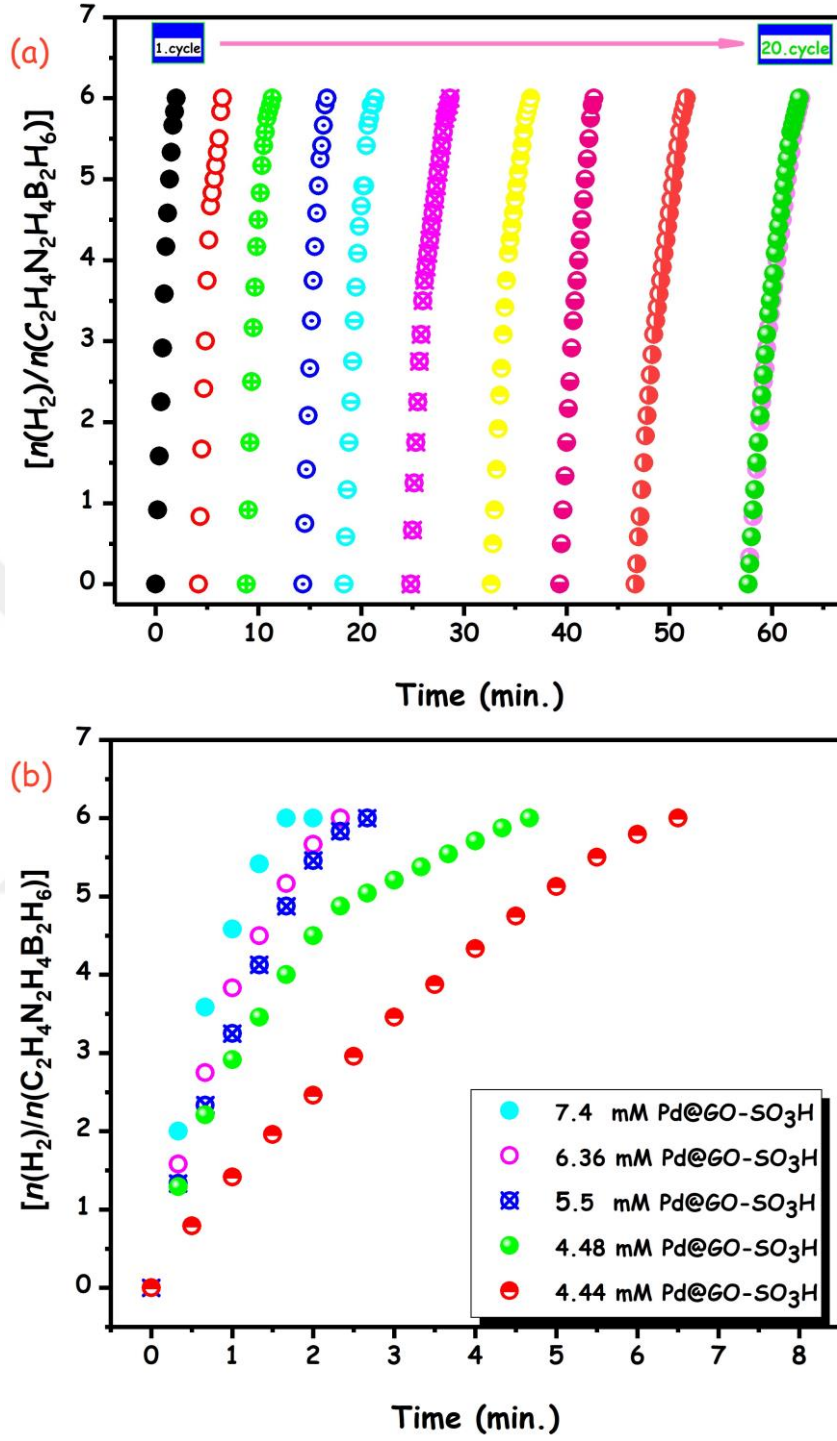
63.35 kJ/mol; aktivasyon entalpisi, $\Delta H^\ddagger = 63.96$ kJ/mol ve aktivasyon entropisi, $\Delta S^\ddagger = -2.99$ J/mol $\times$ K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.21. Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile katalizlenen EDB'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri.

Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde katalitik etkinliğinin bir ölçüsü olması ve kaynakçadaki diğer heterojen katalizörlerle karşılaştırılması için optimum koşullarda (298 K, 100 mM EDB ve 1.85 mM Pd@GO-SO₃H) gerçekleştirilen katalitik tepkimenin başlangıç TOF değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan TOF değeri 136 dak⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bulunan bu değer, kaynakçaya önceden kazandırılmış Ru@HES-p(AMPS) IPN (TOF = 2.25 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020c), p(AAc-co-VI)-Cu (TOF = 0.36 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), p(AAc-co-VI)-Co (TOF = 0.19 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), p(AAc-co-VI)-Ni (TOF = 0.18 dak⁻¹) (Engin ve Ozay, 2018), Pd@p(SPA) (TOF = 5.9 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020b), p(AAm-co-TACYC)@Cu (TOF = 1.09 dak⁻¹) (Ozay ve ark., 2020a) gibi heterojen katalizörlere kıyasla en yüksek TOF değeri olduğu görülmüştür.

Pd@GO-SO₃H katalizörünün EDB'nin hidroliz tepkimesindeki katalitik etkinliğinin ve kinetik çalışmalarının tamamlanmasının ardından nanokatalizörün kararlılığını incelemek amacıyla EDB'nin hidroliz tepkimesindeki tekrar çevrilebilirlik (recyclability) ve tekrar kullanılabilirlik (reusability) performansları da araştırıldı. Tekrar çevrilebilirlik deneylerinde, birinci çevrim sonrası sabit sıcaklıkta eşdeğer miktarda EDB eklenerek yürütülen çalışmalar nanokatalizörün 20. çevrim sonunda bile oldukça etkin olduğunu göstermektedir (Şekil 4.22 (a)). Benzer şekilde tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, birinci kullanım sonunda katı olarak izole edilip kurutulan nanokatalizör ile aynı koşullar altında, eşdeğer miktarda EDB ile yürütülen çalışmalarda, Pd@GO-SO₃H katalizörünün 5. tekrar kullanım sonunda başlangıç etkinliğini büyük ölçüde muhafaza ettiği ve çok yüksek (>% 99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.22 (b)). Tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında nanokatalizörün etkinliğindeki kısmi düşmenin GO-SO₃H yüzeyinde Pd (0) nanokümelerinin topaklaşması veya uzak bir ihtimal olsa da çözelti ortamına sızmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir.



Şekil 4.22. Pd@GO-SO₃H katalizörünün EDB'nin hidrolizi tepkimesinde (a) tekrar çevrilebilirlik, (b) tekrar kullanılabilirlik performansları.

5. SONUÇ

Teknolojik gelişmeler, nüfus artışı ve buna bağlı olarak sürekli yükselen endüstriyel faaliyetler fosil enerji kaynaklarının hızla azalmasına ve ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu nedenle tüm dünyada bilim camiası alternatif ve süreklilik arz edebilen yenilenebilir enerji kaynaklarına odaklanmaktadır. Günümüzün alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında en yaygın olanlarından biri hidrojen enerjisi olarak nitelendirilmektedir. Hidrojen, 142 MJ/kg gibi oldukça yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra yenilenebilir olması, düşük maliyetli olması, toksik olmaması ve temiz yanma gibi eşsiz özelliklere sahip olması nedeniyle araştırmacıların en popüler konuları arasında yer almaktadır. Gaz halinde depolanıp ihtiyaç duyulduğunda üretilen hidrojen, yanıcı ve patlayıcı olmasına bağlı olarak yüksek basınç ve çok ciddi güvenlik gerektirdiği de bilinmektedir. Bu dezavantajlı durumları ortadan kaldırmak için, gaz halinde depolama yerine hidrojenin katı veya sıvı halde amonyak-boran, formik asit, metilamin-boran, hidrazin, hidrazin-boran, lityum borhidrür, sodyum borhidrür ve etilendiamin-bisboran (EDB) formlarında kimyasal olarak depolanması çok daha kullanışlı ve güvenli yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. EDB, yüksek sıcaklıklarda termoliz ile hızla parçalanarak, kütlece % 16.3 hidrojen içeriğine sahip, havaya dayanıklı önemli bir hidrojen depolama malzemesidir. EDB, oda koşullarında katı halde bulunan bir Levis asit-baz yapısıdır ve sentezi etilendiamin dihidroklorür tuzu ile NaBH_4 THF içerisindeki tepkimesinden oda koşullarında ve yüksek verimle gerçekleştirilebilmektedir. EDB'den hidrojen eldesi; diğer B-N türevi bileşiklerde olduğu gibi yüksek sıcaklıkta termal bozunma, suda katalitik hidroliz ve alkollerde katalitik alkoliz ile ve susuz organik çözücülerde gerçekleştirilen dehidrojenlenme tepkimeleriyle gerçekleştirilebilir. EDB'den hidrojen eldesi için kullanılan hidroliz tepkimesinin basit, ucuz ve kinetik açıdan tercih edilebilir olması, özellikle yakıt hücre çalışmaları için oldukça önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Hidroliz tepkimesi ile EDB'nin molü başına 6 mol H_2 gazı açığa çıkmaktadır. EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen elde edilmesini katalizleyen katalitik sistemler incelendiğinde tez çalışmalarının yazıldığı dönem itibarıyla, aynı araştırma grubu tarafından ve tamamen hidrojel esaslı metal nanoparçacıkların

hazırlanıp karakterize edildiği yayınlar bulunmuştur. Söz konusu çalışmalarda ise genellikle katalitik etkinliğin TOF cinsinden oldukça düşük olduğu (0.357 dk^{-1} ile 5.90 dk^{-1} aralığında) görülmüştür.

Bu doktora tez çalışmasında ilk olarak GO, GO-NH₂, GO-SO₃H ve GO-COOH destekli metal nanokümleri, çözelti fazında metal tuzunun destekleyici yüzeyine depolanması ve daha sonra NaBH₄ indirgeyici ajanı kullanılarak indirgenmesiyle tepkime dışı (ex-situ) olarak sentezlendi. Bu amaçla, Ru, Pd ve Pt metallerinin başlangıç tuzları, GO, GO-NH₂, GO-SO₃H ve GO-COOH katı destek malzemelerinin her birinin yüzeyine emdirilmesi ve daha sonra da kuvvetli bir indirgeyici ajan varlığında indirgenmesi sağlandı. Hazırlanan bu katalitik malzemeler EDB'nin hidroliz tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı ve gaz çıkış hızları ile dönüşümleri incelenerek her bir katalitik tepkime için katalitik etkinliğinin en yüksek olduğu çalışma koşulları ve metal-katı destek ikilisi tespit edildi. Yeni bir katı hal hidrojen depolama malzemesi olan EDB, öncelikle kaynakçaya göre sentezlenmiş ve ardından EDB'den hidrojen üretimini hidroliz tepkimesi yoluyla sağlayabilecek katalitikçe etkin, uzun ömürlü, tekrar kullanılabilir, GO-SO₃H destekli Pd (0) nanokümleri (Pd@GO-SO₃H) hazırlanmış ve ICP-OES, FTIR, XRD, XPS, SEM, TEM, TEM/EDX, HRTEM, ¹¹B-NMR gibi ileri tekniklerle yapısal ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmış ve katalitik performansı tespit edilmiştir. Bu amaçla hazırlanan Pd@GO-SO₃H nanokatalizörün, EDB'den hidroliz tepkimesi yoluyla hidrojen üretiminde farklı katalizör ve substrat derişimleri ile farklı sıcaklıklarda hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilerek hidroliz tepkimesi için hız ifadesi ve aktivasyon parametreleri Arrhenius ve Eyring eşitlikleri ile hesaplanmış ve tepkime kinetiği ortaya konulmuştur. Ayrıca hidroliz tepkimesinin başlangıç çevrim frekansı (TOF) cinsinden etkinliği de hesaplanarak kaynakçadaki ilgili çalışmalarla mukayese edilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- GO-SO₃H yüzeyine dekore edilen Pd (0) nanokümleri, PdCl₃·xH₂O başlangıç tuzunun sulu çözeltisinin ortam koşullarında GO-SO₃H ile karıştırılarak emdirilmesi ve ardından NaBH₄ ile indirgenmesi ile özetlenen basit bir sentez tekniğiyle hazırlanmıştır.

- Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün yapısal ve morfolojik özellikleri ICP-OES, XPS, SEM, TEM, HRTEM ve TEM-EDX teknikleri ile ortaya konulmuş ve GO-SO₃H yüzeyinde homojen dağılım gösteren Pd (0) nanokümlerinin ortalama parçacık büyüklüğü 2.2 ± 0.1 nm olarak bulunmuştur.
- Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün oda sıcaklığında EDB'nin hidrolizi tepkimesi için katalitik etkinliği; $TOF_{başlangıç} = 136 \text{ mol H}_2 / \text{mol katalizör} \times \text{dakika}$ olarak hesaplanmıştır. Hidroliz tepkimesi için hesaplanan bu başlangıç TOF değerinin kaynakçadaki önceki çalışmalar içerisinde en iyi katalitik etkinlik olduğu görülmüştür.
- Pd@GO-SO₃H nanokatalizörünün, topaklanma ve sızmaya karşı mükemmel bir kararlılık gösterdiği ve dolayısıyla çok defa kullanılabilen bir katalizör olduğu, tekrar çevrilebilirlik ve tekrar kullanılabilirlik testlerinden anlaşılmıştır. Tekrar çevrilebilirlik deneylerinde, birinci çevrim sonrası sabit sıcaklıkta eşdeğer miktarda EDB eklenerek yürütülen çalışmalar nanokatalizörün 50. çevrim sonunda bile oldukça etkin olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde tekrar kullanılabilirlik deneylerinde, Pd@GO-SO₃H katalizörünün 5 tekrar kullanım sonunda başlangıç etkinliğini büyük ölçüde muhafaza ettiği ve çok yüksek (>99) dönüşüm sağladığı tespit edilmiştir.
- Sabit sıcaklıkta Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ve EDB derişimlerine bağlı kinetik çalışmalar, Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü varlığında EDB'nin katalitik hidroliz tepkimesinin katalizör derişimine göre 1. dereceden ve substrat derişimine bağlı olarak 0.37 mertebeden ilerlediğini göstermiştir.
- Sabit katalizör ve substrat derişimlerinde Pd@GO-SO₃H nanokatalizörü ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen EDB'nin hidrolizi tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 63.35 \text{ kJ/mol}$, diğer aktivasyon parametreleri olan aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi ise sırasıyla $\Delta H^\# = 63.96 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S^\# = -2.99 \text{ J/mol} \times K$ olarak hesaplanmıştır. Katalitik hidroliz tepkimesi için Eyring eşitliği kullanılarak hesaplanan pozitif $\Delta H^\#$ ve negatif $\Delta S^\#$ değerleri; katalitik tepkimenin geçiş halinde birleşmeli mekanizma ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur.



KAYNAKLAR

- Aboutelebi, S. H., Gudarzi, M. M., Zhang, Q. B., Kim, J. K., 2011. Spontaneous formation of liquid crystals in ultralarge graphene oxide dispersions. **Advanced Functional Materials**, **21** (15): 2978-2988.
- Acar, C., Dincer, I., 2014. Energy and exergy analyses of a zero emission power plant for coproduction of electricity and methanol. **In: Progress in Exergy, Energy, and the Environment. Springer**, 145-156.
- Acharya, C. K., Turner C. H., 2008. CO oxidation with Pt(111) supported on pure and boron-doped carbon: a DFT investigation. **Surface Science**, **602** (23): 3595-3602.
- Aghili, M., Yazdi, M.K., Ranjbar, Z., Jafari, S.H., 2021. Anticorrosion performance of electro-deposited epoxy/amine functionalized graphene oxide nanocomposite coatings. **Corrosion Science**, **179**: 109143.
- Aguilar-Bolados, H., Vargas-Astudillo D., Yazdani-Pedram M., Acosta-Villavicencio G., Fuentealba P., Contreras-Cid A., Verdejo R., Lopez-Manchado M. A., 2017. Facile and scalable one-step method for amination of graphene using leuckart reaction. **Chemistry of Materials**, **29**: 6698–6705.
- Ahmed, A., Al-Amin, A. Q., Ambrose, A.F., Saidur, R., 2016. Hydrogen fuel and transport system: a sustainable and environmental future. **International Journal of Hydrogen Energy**, **41** (3): 1369-1380.
- Akhavan, O., Ghaderi, E., 2009. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, **113** (47): 20214-20220.
- Alanne, K., Cao, S., 2017. Zero-energy hydrogen economy (ZEH₂E) for buildings and communities including personal mobility. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **71** (C): 697-711.
- Aleksenko, A.G., 2019. **Grafen (Graphene)**. Laboratoriya Znanii, Moscow: Binom.
- Alem, M., Teimouri, A., Salavati, H., Kazemi, S., 2017. Central composite design optimization of methylene blue scavenger using modified graphene oxide based polymer. **Chemical Methodologies**, **1**: 49-67.
- Alexander, A. B., Suchismita, G., Wenzhong, B., Irene, C., Desalegne, T., Feng, M., Chun, Ning L., 2008. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, **8** (3): 902-7.
- Alexander, M., Roumen, V., Koen, S., Alexander, V., Liang, Z., Gustaaf, V. T., Annick, V., Chris, V. H., 2008. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Nanotechnology**, **19**: 305604-30611.
- Alexis, T. B., 2003. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, **299** (5613): 1688-91.
- Alfonso, R., Xiaoting, J., John, H., Daniel, N., Hyungbin, S., Vladimir, B., Mildred, S. D., Jing, K., 2009. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, **9** (1): 30-5.
- Alkhouzaam, A., Qiblawey, H., Khraisheh, M., 2021. Polydopamine Functionalized Graphene Oxide as Membrane Nanofiller: Spectral and Structural Studies. **Membranes**, **11**: 86.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H. T., Varma, A., 2011. A comparison of ammonia borane dehydrogenation methods for protonexchange-membrane fuel cell vehicles:

- hydrogen yield and ammonia formation and its removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**: 8824-35.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H. T., Varma, A., 2013. Mechanistic studies of ammonia-borane dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 169-79.
- Alpha, T. N'D., Raoul van, G., Antonio, J. M. G., Johann, C., Hichem, H., Dirk, W., Frank-J, M. H., Michael, H. H., Jose, M. G. R., Bene, P., Carsten, B., Thomas, M., 2010. In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New Journal of Physics*, **11** (11): 113056.
- An, X., Simmons, T., Shah, R., Wolfe, C., Lewis, K. M., Washington, M., Nayak, S. K., Talapatra, S., Kar, S., 2010. stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano Letters*, **10** (11): 4295-4301.
- Aneke, M., Wang, M., 2016. Energy storage technologies and real life applicationse A state of the art review. *Applied Energy*, **179**: 350-377.
- Antonova, I. V, Kotin, I. A., Nebogatikova, N. A., Prinz, V. Y., 2015. Modulation of current in self-forming lateral graphene-based heterostructures, *Technical Physics Letters*, **41**: 950-953.
- Arteconi, A., Ciarrocchi, E., Pan, Q., Carducci, F., Comodi, G., Polonara, F., Wang, R., 2017. Thermal energy storage coupled with PV panels for demand side management of industrial building cooling loads. *Applied Energy*, **185**: 1984-1993.
- Asghar, A., Raman, A. A. A., Daud, W. M. A. W., 2015. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *Journal of Cleaner Production*, **87**: 826-838.
- Athanasios, B. B., Vasilios, G., Radek, Z., Theodore, A. S., Athanasios, K. S., 2009 Liquid-phase exfoliation of graphite towards solubilized graphenes. *Small*, **5** (16): 1841-5.
- Baidakova, M. V., Pronin, I. I., Kirilenko, D. A., Brunkov, P. N., Weise, J., Molodtsov, S. L., 2016. Nanoscale perforation of graphene oxide during photoreduction process in the argon atmosphere. *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**: 28261–28269.
- Bakenne, A., Nuttall, W., Kazantzis, N., 2016. Sankey-Diagram-based insights into the hydrogen economy of today. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (19): 7744-7753.
- Ball, M., Weeda, M., 2015. The hydrogen economye vision or reality?. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (25): 7903-7919.
- Banerjee, B., Pugazhenth, G., Banerjee, T., 2017. Experimental insights into the thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane using allyl-based ionic liquids. *Energy Fuels*, **31**: 5428-40.
- Banhart, F., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A.V., 2010. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*, **5** (1): 26-41.
- Beheshti, S. M., Ghassemi, H., Shahsavan, M. R., 2016. An advanced biomass gasificationproton exchange membrane fuel cell system for power generation. *Journal of Cleaner Production*, **112**: 995-1000.
- Behzadi, M., Hashemi, M. M., Roknizadeh, M., Nasiri, S., Saadatabadi, A. R., 2021. Copper(II) ions supported on functionalized graphene oxide: an organometallic nanocatalyst for oxidative amination of azoles via C-H/C-N bond activation. *New Journal of Chemistry*, **45**: 3242-3251.

- Bellotti, D., Rivarolo, M., Magistri, L., Massardo, A. F., 2017. Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide. **Journal of CO₂ Utilization**, **21**: 132-138.
- Berg, A.W.C.V. Arean, C.O., 2008. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives, **Chem Commun**, **6**: 668–681.
- Bett, J. A. S., Kinoshita, K., Stonehart, P., 1976. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. effect of liquid environment. **Journal of Catalysis**, **41** (1): 124-33.
- Beweries, T., Thomas, J., Klahn, M., Schulz, A., Heller, D., Rosenthal, U., 2011. Catalytic and kinetic studies of the dehydrogenation of dimethylamine borane with an iPr substituted titanocene catalyst, **ChemCatChem**, **3**: 1865–1868.
- Beydaghi, H., Javanbakht, M., Kowsari, E., 2016. Preparation and physicochemical performance study of proton exchange membranes based on phenyl sulfonated graphene oxide nanosheets decorated with iron titanate nanoparticles. **Polymer**, **87**: 26-37.
- Bicer, Y., Dincer, I., Zamfirescu, C., Vezina, G., Raso, F., 2016. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods. **Journal of Cleaner Production**, **135**: 1379-1395.
- Boudart, M., 1995. Turnover rates in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, **95** (3): 661-6.
- Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Lichtenstein, A.I., 2008. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. **Physical Review B**, **77**: 035427.
- Buasri, A., Ksapabutr, B., Panapoy, M., Chaiyut, N., 2013. Synthesis of biofuel from palm stearin using an activated carbon supported catalyst in packed column reactor. **Advanced Science Letters**, **19** (12): 3473-6.
- Bundhoo, M. Z., Mohee, R., 2016. Inhibition of dark fermentative bio-hydrogen production: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, **41** (16): 6713-6733.
- Cai, H., Liu, L., Chen, Q., Lu, P., Dong, J., 2016. Ni-polymer nanogel hybrid particles: A new strategy for hydrogen production from the hydrolysis of dimethylamineborane and sodium borohydride. **Energy**, **99**: 129–135.
- Caliskan, S., Zahmakiran, M., Durap, F., Özkaz, S., 2012. Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane at room temperature by using a novel ruthenium nanocatalyst. **Dalton Trans**, **41**: 4976–4984.
- Caliman, C. C., Mesquita, A. F., Cipriano, D. F., Freitas, J. C. C., Cotta, A. A. C., Macedo, W. A. A., Porto, A. O., 2018. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. **RSC Advances**, **8**: 6136-45.
- Campesia, R., Cuevasa, F., Leroya, E., Hirscherc, M., Gadioub, R., Vix-Guterlb, C., Latroche, M., 2009. In situ synthesis and hydrogen storage properties of PdNi alloy nanoparticles in an ordered mesoporous carbon template. **Microporous and mesoporous materials**, **117** (1): 511-514.
- Can, H., 2013. **Tekdüze Parçacık Boyutlu Rutenyum Nanopartikülleri: Yeni Bir Yöntemle Sentezi, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Dehidrojenlenmesinde Katalitik Etkinliği** (yüksek lisans tezi, basılmamış). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- Carlos, B., Avelino, C., Hermenegildo, G., Antonio, L., 2003. An oximeecarbadipalladacycle complex covalently anchored to silica as an active and reusable heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling in water. **Chemical Communications**, 2003: 606-607.
- Chakravarty, A., Bhowmik, K., De, G., Mukherjee, A., 2015. Synthesis of amine functionalized graphite nanosheets and their water-soluble derivative for drug loading and controlled release. **New Journal of Chemistry**, 9: 2451-8.
- Chanchetti, L. F., Diaz, S. M. O., Milanez, D. H., Leiva, D. R., de Faria, L. I. L., Ishikawa, T. T., 2016. Technological forecasting of hydrogen storage materials using patent indicators. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41 (41): 18301-18310.
- Changgu, L., Xiaoding, W., Jeffrey, W. K., James, H., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, 321 (5887):385-8.
- Chen, G., Sun, H., Hou, S., 2016. Electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized in sulfonated graphene oxide and nafion films. **Analytical Biochemistry**, 502: 43-49.
- Chen, G., Weng, W., Wu, D., Li, J., Wang, P., Chen, X., 2004. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. **Carbon**, 42 (4): 753-759.
- Chen, L., Hu, H., Quyang, Y., Pan, H. Z., Sunny, Y., Liu, F., 2011. Atomic chemisorption on graphene with Stone–Thrower–Wales defects. **Carbon**, 49 (10): 3356-3361.
- Chen, T., Zeng, B., Lie, J. L., Dong, J. H., Liu, X. Q., Wu, Z., Yang, X. Z., Li, Z. M., 2009. **Journal of Physics: Conference Series**, 188: 012051.
- Chernozatonskii, L.A., Artyukh, A.A., and Kvashnin, D.G., Formation of graphene quantum dots by “Planting” hydrogen atoms at a graphene nanoribbon. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, 95 (5): 266-270.
- Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Artukh, A. A., 2014. Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, 83 (3): 251.
- Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Belova, E. É., Brünin, J., Fedorov, A. S., 2007. Superlattices consisting of “lines” of adsorbed hydrogen atom pairs on graphene. **JETP Letters**, 85 (1): 77-81.
- Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Kvashnin, A. G., Kvashnin, D. G., 2009. Diamond-like C₂H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties, **JETP Letters**, 90 (2): 134-138.
- Chintala, V., Subramanian, K.A., 2015. Experimental investigations on effect of different compression ratios on enhancement of maximum hydrogen energy share in a compression ignition engine under dual-fuel mode. **Energy**, 87: 448-462.
- Choi, B., Panthi, D., Nakoji, M., Kabutomori, T., Tsutsumi, K., Tsutsumi, A., 2015. Novel hydrogen production and power generation system using metal hydride. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40 (18): 6197-6206.
- Chopra, N., Wu, J., Summerville, L., 2013. Controlled assembly of graphene shells encapsulated gold nanoparticles and their integration with carbon nanotubes. **Carbon**, 62: 76-87.

- Chuan-De, W., Wenbin, L., 2006. Heterogeneous asymmetric catalysis with homochiral metaleorganic frameworks: network-structure-dependent catalytic activity. *Angewandte Chemie*, **119** (7): 1093-6.
- Cipriani, G., Di Dio, V., Genduso, F., La Cascia, D., Liga, R., Miceli, R., Galluzzo, G.R., 2014. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** (16): 8482-8494.
- CN *Patent*. 2012. 102530911.
- Cole, A. W., Wenyu, H., Chia-Kuang, T., John, N. K., Gabor, A. S., Dean Toste, F., 2010. Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles. *Nature Chemistry*, **2**: 36-41.
- Creutzig, F., Jochem, P., Edelenbosch, O. Y., Mattauch, L., van Vuuren, D. P., Mc Collum, D., Minx, J., 2015. Transport: a roadblock to climate change mitigation?. *Science*, **350** (6263): 911-912.
- Daiyu, K., Shintaro, S., Katsunori, Y., Naoki, H., Motonobu, S., Mizuhisa, N., Naoki, Y., 2010. Low-temperature synthesis of graphene and fabrication of top-gated field effect transistors without using transfer processes. *Applied Physics Express*, **3** (25): 102-5.
- Dasari, B. L., Nouri, J. M., Brabazon, D., Naher, S., 2017. Graphene and derivatives – synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, **140** (1): 766-778.
- David, R. M., Ming, C., Emil, B. L., Geoffrey, W. C., 2002. Electronic and steric effects on catalysts for CO₂/epoxide polymerization: subtle modifications resulting in superior activities. *Angewandte Chemie International Edition*, **41** (14): 2599-602.
- De Santoli, L., Basso, G. L., Nastasi, B., 2017. The potential of hydrogen enriched natural gas deriving from power-to-gas option in building energy retrofitting. *Energy and Buildings*, **149**: 424-436.
- Debra, R. R., 2003. Catalytic nanoarchitectures e the importance of nothing and the unimportance of periodicity. *Science*, **299** (5613): 1698-701.
- Delmastro, C., Martinsson, F., Mutani, G., Corgnati, S. P., 2017. Modeling building energy demand profiles and district heating networks for low carbon urban areas. *Procedia Engineering*, **198**: 386-397.
- Demir, M. E., Dincer, I., 2018. Cost assessment and evaluation of various hydrogen delivery scenarios. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43** (22): 10420-10430.
- Department of Energy, 2015. United States of America Document: Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Fuel Cell Vehicles <https://obamaadministration.archives.performance.gov/agency/department-energy.html>. Erişim tarihi: 12.05.2021.
- Derakhshi, M., Ashkarran, A. A., Bahari, A., Bonakdar, S., 2018. Shape selective silver nanostructures decorated amine-functionalized graphene: A promising antibacterial platform. *Colloids and Surfaces A*, **545**: 101-109.
- Dincer, I., Acar, C., 2015a. A review on clean energy solutions for better sustainability. *International Journal of Energy Research*, **39** (5): 585-606.
- Dincer, I., Acar, C., 2015b. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (34): 11094-11111.

- Dincer, I., Acar, C., 2016. A review on potential use of hydrogen in aviation applications. *International Journal of Sustainable Aviation*, **2** (1): 74-100.
- Dodds, P. E., Staffell, I., Hawkes, A. D., Li, F., Grünewald, P., McDowall, W., Ekins, P., 2015. Hydrogen and fuel cell technologies for heating: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (5): 2065-2083.
- Donghai, W., Rong, K., Daiwon, C., Zhenguo, Y., Zimin, N., Juan, L., Saraf, L. V., Hu, D., Zhang, J., Graff, G. L., Jun Liu, J., Pope, M. A., Aksay, İ. A., 2010. Ternary self-assembly of ordered metal oxide/graphene nanocomposites for electrochemical energy storage. *ACS Nano*, **4** (3):1587-95.
- Drovosekov, A. B. Ivanov, M. V. Krutskikh, V. M. Polukarov, Y. M., 2010. Effect of doping nickel-boron alloys with rhenium, molybdenum, or tungsten on kinetics of partial reactions of chemical-catalytic reduction of metal ions, *Russian Journal of Electrochemistry*, **46**: 136–143.
- Du, Y., Cao, N., Yang, L., Luo, W., Cheng, G., 2013. One-step synthesis of magnetically recyclable rGO supported Cu@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane. *New Journal of Chemistry*, **37** (10): 3035-42.
- Duck, H.L., Ji, E.K., Tae, H.H., Jae, W.H., Seokwoo, J., Sung-Yool, C., Hong, S. H., Lee, W. J., Ruoff, R. S., Kim, S. O., 2010. Versatile carbon hybrid films composed of vertical carbon nanotubes grown on mechanically compliant graphene films. *Advanced Materials*, **22** (11): 1247-52.
- Dumee, L. F., Feng, C., He, L., Yi, Z., She, F., Peng, Z., Gao, W., Banos, C., Davies, J. B., Huynh, C., Hawkins, S., Duke, C. M., Gray, S., Hodgson, D. P., Kong, L., 2014. Single step preparation of meso-porous and reduced graphene oxide by gamma-ray irradiation in gaseous phase. *Carbon*, **70**: 313-8.
- Durgut, S., Ozay, H., 2020. Ag(0) nanocatalyst stabilized with networks of p(SPA-co-AMPS) for the hydrogen generation process from ethylenediamine bisborane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 17649-17661.
- Dutta, S., 2014. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20** (4): 1148-1156.
- Eletskii, A. V., Iskandarova, I. M., Knizhnik, A. A., Krasikov, D. N., 2011. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties. *Physics-Uspekhi*, **54** (3): 227.
- Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G, Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov, D. W., Katsnelson, M. I., Geim, A. K., Novoselov, K. S., 2009. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, **323** (5914): 610-613.
- Engin, M., Ozay, O. 2018. "The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel supported metallic nanoparticles". *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 15083-94.
- Ensafi, A. A., Zandi-Atashbar, N., Mohamadi, Z., Abdolmaleki, A., Rezaei, B., 2017. Pt-Pd nanoparticles decorated sulfonated graphene-poly(3,4-ethylene dioxythiophene) nanocomposite, An efficient HER electrocatalyst. *Energy*, **126**: 88-96.
- EunJoo, Y., Tatsuhiro, O., Tornoki, A., Masanori, K., Junji, N., Itaru, H., 2009. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Letters*, **9** (6): 2255-9.

- Fadeel, B., Bussy, C., Merino, S., Vázquez, E., Flahaut, E., Mouchet, F., Evariste, L., Gauthier, L., Koivisto, A.J., Vogel, U., Martín, C., Delogu, L.G., Buerki-Thurnherr, T., Wick, P., Beloin-Saint-Pierre, D., Hischier, R., Pelin, M., Carniel, F.C., Tretiach, M., Cesca, F., Benfenati, F., Scaini, D., Ballerini, L., Kostarelos, K., Prato, M., and Bianco, A., 2018. Safety assessment of graphene-based materials: focus on human health and the environment. *ACS Nano*, **12** (11): 10582-10620.
- Fais, B., Sabio, N., Strachan, N., 2016. The critical role of the industrial sector in reaching long-term emission reduction, energy efficiency and renewable targets. *Applied Energy*, **162**: 699-712.
- Fanchi, R.J., 2005. *Energy in The 21st Century*, World Scientific Publishing Company.
- Farnosh, T., Masoud, S. N., 2014. A facile synthesis of CuI-graphene nanocomposite by glucose as a green capping agent and reductant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20** (5): 3170-4.
- Fateev, V. N., Alekseeva, O. K., Korobtsev, S. V., Seregina, E. A., Fateeva, T. V., Grigoriev, A. S., Aliev, A. Sh., 2018. Problems of accumulation and storage of hydrogen. *Chemical Problems*, **4** (16): 453.
- Feng, R., Zhang, Y., Yu, H., Wu, D., Ma, H., Zhu, B., Xu, C., Li, H., Du, B., Wei, Q., 2013. Nanoporous PtCo-based ultrasensitive enzyme-free immunosensor for zeranol detection. *Biosens Bioelectron*, **42** (1): 67-372.
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., Borini, S. L., Koppens, F. H., Palermo, V., Pugno, N., Garrido, J. A., Sordan, R., Bianco, A., Ballerini, L., Prato, M., Lidorikis, E., Kivioja, J., Marinelli, C., Ryhänen, T., Morpurgo, A., Coleman, J. N., Nicolosi, V., Colombo, L., Fert, A., Garcia-Hernandez, M., Bachtold, A., Schneider, G. F., Guinea, F., Dekker, C., Barbone, M., Sun, Z., Galiotis, C., Grigorenko, A. N., Konstantatos, G., Kis, A., Katsnelson, M., Vandersypen, L., Loiseau, A., Morandi, V., Neumaier, D., Treossi, E., Pellegrini, V., Polini, M., Tredicucci, A., Williams, G. M., Hong, B. H., Ahn, J. H., Kim, J. M., Zirath, H., van Wees, B. J., Vander Zant, H., Occhipinti, L., Di Matteo, A., Kinloch, I. A., Seyller, T., Quesnel, E., Feng, X., Teo, K., Rupesinghe, N., Hakonen, P., Neil, S.R.T., Tannock, Q., Löfwander, T., Kinare, J., 2015. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, **7**: 4598-4810.
- Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., van der Zande, A. M., Mc Euen, P. L., 2007. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **25**: 2558-61.
- Frayssinet, L., Merlier, L., Kuznik, F., Hubert, J. L., Milliez, M., Roux, J. J., 2018. Modeling the heating and cooling energy demand of urban buildings at city scale. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**: 2318-2327.
- Froquet, R., Lelong, E., Marchetti, A., Cosson, P., 2009. Dictyostelium discoideum: a model host to measure bacterial virulence. *Nature protocols*, **4**(1): 25-30.
- Gang, W., Nathan, H. M., Wei, G., Shuguo, M., Ruiqin, Z., Jiantao, H., Jon K. B., Piotr Z., 2012. Nitrogen-doped graphene-rich catalysts derived from heteroatom polymers for oxygen reduction in nonaqueous lithiumO₂ battery cathodes. *ACS Nano*, **6** (11): 9764-76.
- Gao, H., Zhen, W., Ma, J., Lu, G., 2017. High efficient solar hydrogen generation by modulation of Co-Ni sulfide (220) surface structure and adjusting adsorption hydrogen energy. *Applied Catalysis Environmental B*, **206**: 353-363.

- Georgakilas, V., Bourlinos, A. B., Zboril, R., Steriotis, T. A., Dallas, P., Stubos, A. K., Trapalis, C., 2010. Organic functionalisation of graphenes. **Chemical Communication**, 46: 1766-1768.
- Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboşil, R., Kim, K. S., 2012. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. **Chemical Reviews**, 112 (11): 6156-6214.
- George, T. C., John, C., Katherine, D. H., 2013. Pilot-scale removal of trace steroid hormones and pharmaceuticals and personal care products from municipal wastewater using a heterogeneous Fenton's catalytic process. **International Journal of Chemical Engineering**, 2013 (2013): 1-10.
- Gong, M., Wang, D. Y., Chen, C. C., Hwang, B. J., Dai, H., 2016. A mini review on nickelbased electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. **Nano Research**, 9 (1): 28-46.
- Gonzalez, E. L., Llerena, F. I., Perez, M. S., Iglesias, F. R., Macho, J. G., 2015. Energy evaluation of a solar hydrogen storage facility: comparison with other electrical energy storage technologies. **International Journal of Hydrogen Energy**, 40 (15): 5518-5525.
- Goubeau, J., Schneider, H., 1961. Borin-anlagerungsverbindungen des athylendiamins. **Chemische Berichte**, 94, 816-821.
- Göllei, A., Görbe, P., Magyar, A., 2016. Measurement based modeling and simulation of hydrogen generation cell in complex domestic renewable energy systems. **Journal of Cleaner Production**, 111: 17-24.
- Gradisher, L., Dutcher, B., Fan, M., 2015. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. **Applied Energy**, 139: 335-349.
- Grayfer, E. D., Makotchenko, V. G., Nazarov, A. S., Kim S. J., Fedorov V. E., 2011. Graphene: chemical approaches to the synthesis and modification. **Russian Chemical Reviews**, 80 (8): 751-770.
- Gubin, S. P., Tkachev, S. V., 2010. Radioelektronika. **International Journal of Nano System Technology**, 2 (1-2): 99.
- Guo, S., Sun, S., 2012. FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, 134 (5): 2492-5.
- Günbatar, S., 2020. *Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Destekli Rodyun Nanokümlerinin Dimetilamin-Boranın Hidrolizinden Hidrojen Üretimi Tepkimesinde Katalizör Olarak Kullanılması ve Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Hagen, J., 2006. **Industrial Catalysis: A practical approach, second edition**, Wiley-VCH, Weinheim.
- Haixin, C., Guangfeng, W., An, Y., Xiaoming, T., Xuqing, L., Youde, S., Zheng Z., 2010. A transparent, flexible, low-temperature, and solution-processible graphene composite electrode. **Advanced Functional Materials**, 20 (17): 2893-902.
- Haiyong, L., Xiaohua, Z., Haili, P., Changting, H., Jinhua, C., 2010. PMo12-functionalized graphene nanosheet-supported PtRu nanocatalysts for methanol electro-oxidation. **Journal Solid State Electrochem**, 14 (12): 2267-74.
- Halseid, R., Vie, P. J. S., Tunold, R. 2006. Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, 154: 343-50.

- Hanley, E. S., Deane, J. P., Gallachoir, B. O., 2018. The role of hydrogen in low carbon energy future: A review of existing perspectives. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, **82**: 3027-3045.
- Hans, H., Ratna, H., Dai, C., Carolus, B. R., Buana, G., Hero J. H., 2009. Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C₆-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts. ***Green Chemistry***, **11**: 1247-55.
- Hara, M., 2010. Biomass conversion by a solid acid catalyst, ***Energy and Environmental Science***, **3**: 601-607.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., Mc Govern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. ***Nature Nanotechnology***, **3** (9):563-568.
- Hosseini, S. E., Wahid, M. A., Jamil, M. M., Azli, A. A., Misbah, M. F., 2015. A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. ***International Journal of Energy Research***, **39** (12): 1597-1615.
- Hugle, T., Kuhnle, M.F., Lentz, D., 2009. Hydrazine Borane: a promising hydrogen storage material. ***Journal of the American Chemical Society***, **131**: 7444-7446.
- Hummers, W. S., Offenman, R. E., 1958. Preparation of graphitic oxide. ***Journal of the American Chemical Society***, **80** (6): 1339.
- Hyunwoo, K., Ahmed, A. A., Christopher, W. M., 2010. Graphene/polymer nanocomposites. ***Macromolecules***, **43** (16): 6515-30.
- Ijäs, M., Havu, P., Harju, A., 2013. Interaction of chlorine with Stone-Wales defects in graphene and carbon nanotubes and thermodynamical prospects of chlorine-induced nanotube unzipping. ***Physical Review B***, **87**: 205430.
- Imran Jafri, R., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S., 2010. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. ***Journal of Materials Chemistry A***, **20**: 7114-7.
- İmer, A. G., Gülcan, M., Çelebi, M., Tombak, A., Ocak, Y. S., 2020. Effects of the r-GO doping on the structural, optical and electrical properties of CdO nanostructured films by ultrasonic spray pyrolysis. ***Journal of Materials Science-Materials in Electronics***, **31**; (3), 2111-2121.
- Jaska, C. A., Temple, K., Lough, A. J., Manners, I., 2001. Rhodium-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: a mild route to cyclic aminoboranes and borazines, ***Chemical Communications***, **11**: 962-963.
- Jaska, C. A., Temple, K., Lough, A. J., Manners, I., 2003. "Transition metal catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines". ***Journal of American Chemical Society***, **125**: 9424-34.
- Jeong, Y. L., Omar, K. F., John, R., Karl, A. S., Son Binh, T. N., Joseph, T. H., 2009. Metaleorganic framework materials as catalysts. ***Chemical Society Reviews***, **38**: 1450-9.
- Jin, Z., Lomeda, J. R., Price, B. K., Lu, W., Zhu, Y., Tour, J. M., 2009. Mechanically assisted exfoliation and functionalization of thermally converted graphene sheets. ***Chemistry of Materials***, **21** (14): 3045-3047.
- Jinming, C., Pascal, R., Rached, J., Marco, B., Thomas, B., Stephan, B., Muoth, M., Seitsonen, A. P., Saleh, M., Feng, X., Müllen, K., Fasel, R., 2010. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. ***Nature***, **466**: 470-3.

- Joshi, A. S., Dincer, I., Reddy, B. V., 2016. Effects of various parameters on energy and exergy efficiencies of a solar thermal hydrogen production system. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(19): 7997-8007.
- Juan, A. M., Fernando, B. L., Morales, G., Iglesias, I., Briones, D., 2009. Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts. *Energy Fuels*, **23** (1): 539-47.
- Kabeer, J., Josh, L., Steven, M., Vikas, B., 2010. Microwave-reduced uncapped metal nanoparticles on graphene: tuning catalytic, electrical, and Raman properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (12): 1853-60.
- Kalinci, Y., Hepbasli, A., Dincer, I., 2015. Techno-economic analysis of a stand-alone hybrid renewable energy system with hydrogen production and storage options. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (24): 7652-7664.
- Kamat, P. V., 2010. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (2): 520-527.
- Kandasamy, M., Murugesan, S., 2020. Aminosilicate modified mesoporous anatase TiO₂@graphene oxide nanocomposite for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, **211**: 789-798.
- Karaboga, S., Özkar, S., 2019. Nanoalumina supported palladium(0) nanoparticle catalyst for releasing H₂ from dimethylamine borane, *Applied Surface Science*, **487**: 433-441.
- Karakaya, E., Nuur, C., Assbring, L., 2018. Potential transitions in the iron and steel industry in Sweden: towards a hydrogen-based future?. *Journal of Cleaner Production*, **195**: 651-663.
- Karataş, E., 2021. *Etilendiamin Bisboran: Sentezi, Tanımlanması Ve Hidrojen Üretimi İçin Nanokatalizör Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Karataş, Y., 2014. *nano-Alüminyum Oksit Yapısında Kararlaştırılmış Rutenyum(0) Nanokümleri: Hazırlanması, Tanımlanması ve Amonyak Boranın Hidrolizindeki Katalitik Performansının İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Karataş, Y., Gülcan, M., Çelebi, M., Zahmakıran, M., 2017. Pd(0) Nanoparticles Decorated on Graphene Nanosheets (GNS): Synthesis, Definition and Testing of the Catalytic Performance in the Methanolysis of Ammonia Borane at Room Conditions, *ChemistrySelect*, **2**: 9628-35.
- Kelly, H. C., Edwards, J. O., 1960. Ethane 1,2-diamineborane. *Journal of the American Chemical Society*, **82**: 4842-4846.
- Khani, L., Mahmoudi, S. M. S., Chitsaz, A., Rosen, M. A., 2016. Energy and exergoeconomic evaluation of a new power/cooling cogeneration system based on a solid oxide fuel cell. *Energy*, **94**: 64-77.
- Khoa, N. T., Kim, S. W., Yoo, D. H., Kim, E. J., Hahn, S. H., Sizedependent work function and catalytic performance of gold nanoparticles decorated graphene oxide sheets. *Applied Catalysis A: General*, **469**: 159-64.
- Kim, H., Abdala, A. A., Macosko, C. W., 2010. Graphene/Polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **43**: 6515-30.
- Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, **457** (7230): 706-710.

- Kim, S., Zhou, S., Hu, Y., Acik, M., Chabal, Y. J., Berger, C., De Heer, W., Bongiorno, A., Riedo, E., 2012. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. *Nature Materials*, **11**: 544-549.
- Kim, W. S., Moon, S. Y., Bang, S. Y., Choi, B. G., Ham, H., Sekino, T., Shim, K. B., 2009. Fabrication of graphene layers from multiwalled carbon nanotubes using high dc pulse. *Applied Physics Letters*, **95**: 083103.
- Kosynkin, D. V., Higginbotham, F. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., 2009. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, **458**: 872-876.
- Krutsikh, V. M. Ivanov, M. V. Drovosekov, A. B. Lubnin, E. N. Lyakhov, B. F. Polukarov, Y. M., 2007. Structural characteristics and catalytic activities of nanocrystalline Ni-Mo-B coatings obtained by catalytic electroless reduction, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **43**: 560-566.
- Kulakova, I. I., Lisichkin, G. V., 2020. Chemical Modification of Graphene. *Russian Journal of General Chemistry*, **90** (10): 1921-1943.
- Kuntke, P., Rodríguez Arredondo, M., Widyakristi, L., ter Heijne, A., Sleutels, T. H., Hamelers, H. V., Buisman, C. J., 2017. Hydrogen gas recycling for energy efficient ammonia recovery in electrochemical systems. *Environmental Science and Technology*, **51** (5): 3110-3116.
- Kvashnin, A. G., Kvashnina, O. P., Kvashnin, D. G., 2015. Hydrogen adsorption study. Formation of quantum dots on graphene nanoribbons within tight-binding approach. *Nanotechnology*, **26** (17): 175704.
- Lan, Y., Jun, S., Xiangyu, M., Wei, L., Gongzhen, C., 2013. In situ synthesis of graphene supported Ag@CoNi core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 10016-23.
- Leardini, F., Valero-Pedraza, M. J., Perez-Mayoral, E., Cantelli, R., Banares, M. A., 2014. Thermolytic decomposition of ethane 1,2-diamineborane investigated by thermoanalytical methods and in situ vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**: 17221-17230.
- Lebedev, S. P., Davydov, V. Y., Usachov, D. Y., Smirnov, A. N., Levitskii, V. S., Eliseyev, I. A., Guschina, E. V., Dunaevskiy, M. S., Vilkov, O. Y., Rybkin, A. G., Lebedev, A. A., Novikov, S. N., Makarov, Y.N., 2018. Graphene on silicon carbide as a basis for gas- and biosensor applications. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **9** (1): 95-97.
- Lee, D. W., Seo, J. W., 2011. sp^2/sp^3 Carbon Ratio in Graphite Oxide with Different repairation Times. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (6): 2705-2708.
- Lee, D. W., Seo, J. W., Formation of Phenol Groups in Hydrated Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (25): 12483.
- Lee, J. H., Shin, D. W., Makotchenko, V. G., Nazarov, A. S., Fedorov, V. E., Yoo, J. H., Yu, S. M., Choi, J. Y., Kim, J. M., Yoo, J. B., 2010. The Superior Dispersion of Easily Soluble Graphite. *Small*, **6** (1): 58.
- Lee, Y., Bae, S., Jang, H., Jang, S., 2010. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films. *Nano Letters*, **10** (2): 490-493.
- Li, H., Gan, S., Han, D., Ma, W., Cai, B., Zhang, W., Zhang, Q., Niu L., 2014. High performance Pd nanocrystals supported on SnO₂-decorated graphene for aromatic nitro compound reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (10): 3461-7.

- Liangti, Q., Yong, L., Jong-Beom, B., Liming, D., 2010. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. **ACS Nano**, **4** (3): 1321-6.
- Lifeng, D., Raghavendar, R. S. G., Zhou, L., Michael, M. C., Shifeng, H., 2010. Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. **Carbon**, **48** (3): 781-7.
- Linyuan, C., Yanlan, L., Baohua, Z., Lehui, L., 2010. In situ controllable growth of prussian blue nanocubes on reduced graphene oxide: facile synthesis and their application as enhanced nanoelectrocatalyst for H₂O₂ reduction. **ACS Applied Materials and Interfaces**, **2** (8): 2339-46.
- Lisichkin, G. V., Fadeev, A. Yu., Serdan, A. A., Nesterenko, P. N., Furman, D. B., 2003. *Khimiya privitykh poverkhnostnykh soedinenii (Chemistry of Grafted Surface Compounds)*. Moscow: Fizmatlit. ISBN 5922103423.
- Liu, H., Ryu, S., Chen, Z., Steigerwald, M. L., Nuckolls, C., Brus, L. E., 2009. Photochemical Reactivity of Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, **31**: 17099.
- Liu, W., Sun, D., Fu, J., Yuan, R., Li, Z., 2014. Assembly of evenly distributed Au nanoparticles on thiolated reduced graphene oxide as an active and robust catalyst for hydrogenation of 4-nitroarenes. **RSC Advance**, **4** (21): 11003-11.
- Liu, C., Liu, P., 2015. Mechanistic study of methanol synthesis from CO₂ and H₂ on a modified model Mo₆S₈ cluster. **ACS Catalysis**, **5** (2): 1004-1012.
- Liu, J., Liu, G., Gu, C., Liu, W., Xu, J., Li, B., Wang, W., 2016. Rational synthesis of a novel 3,3,5-c polyhedral metaleorganic framework with high thermal stability and hydrogen storage capability. **Journal of Materials Chemistry A**, **4** (30): 11630-11634.
- Liu, J., Xia, W., Mu, W., Li, P., Zhao, Y., Zou, R., 2015. New challenge of metaleorganic frameworks for high-efficient separation of hydrogen chloride toward clean hydrogen energy. **Journal of Materials Chemistry A**, **3** (10), 5275-5279.
- Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X., Dai, H. J., 2008. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. **Journal of the American Chemical Society**, **130** (33): 10876-10877.
- Liu, Z. B., Xu, Y. F., Zhang, X. Y., Zhang, X. L., Chen, Y. S., Tian, J. G., 2009. Porphyrin and fullerene covalently functionalized graphene hybrid materials with large nonlinear optical properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, **113** (29): 9681-9686.
- Loh, K. P., Bao, Q., Ang, P. K., Yang, J., 2010. The chemistry of graphene. **Journal of Materials Chemistry**, **20**: 2277-2289.
- Lokesh, K., Ramchandra, T., Mohd, H. A., Mohd, I. S., Dan, I. E., Robert, L. J., Nikolaos, D., Jose, A. L. S., Stuart, H. T., David, W. K., Christopher, J. K., Graham, J. H., 2011. Solvent-free oxidation of primary carbonyl hydrogen bonds in toluene using AuPd Alloy nanoparticles. **Science**, **331** (6014): 195-9.
- Lomeda, J. R., Doyle, C. D., Kosynkin, D. V., Hwang, W. F., Tour, J. M., 2008. Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets. **Journal of the American Chemical Society**, **130** (48): 16201-16206.

- Luo, J. Y., Cote, L. J., Tung, V. C., Nan, A. T. L., Goins, P. E., Wu, J. S., Huang, J. X., 2010. Graphene oxide nanocolloids. *Journal of the American Chemical Society*, **132** (50): 17667-17669.
- Mal, S. S., Stephens, F. H., Baker, R. T., 2011. Transition metal catalysed dehydrogenation of amine-borane fuel blends. *Chemical Communications*, **47**: 2922-4.
- Maleki, A., Hafeznia, H., Rosen, M. A., Pourfayaz, F., 2017. Optimization of a gridconnected hybrid solar-wind-hydrogen CHP system for residential applications by efficient metaheuristic approaches. *Applied Thermal Engineering*, **123**: 1263-1277.
- Maleki, A., Pourfayaz, F., Ahmadi, M. H., 2016. Design of a cost-effective wind/ photovoltaic/hydrogen energy system for supplying a desalination unit by a heuristic approach. *Solar Energy*, **139**: 666-675.
- Maniatopoulos, P., Andrews, J., Shabani, B., 2015. Towards a sustainable strategy for road transportation in Australia: the potential contribution of hydrogen. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **52**: 24-34.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, **4** (8): 4806-14.
- Marchenko, O. V., Solomin, S. V., 2015. The future energy: hydrogen versus electricity. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (10): 3801-3805.
- Marder, T. B., 2007. Will we soon be fueling our automobiles with ammonia-borane?. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**: 8116 – 8118
- Maroufmashat, A., Fowler, M., Khavas, S. S., Elkamel, A., Roshandel, R., Hajimiragha, A., 2016. Mixed integer linear programming based approach for optimal planning and operation of a smart urban energy network to support the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (19): 7700-7716.
- Martin, P., Adriano, A., Alessandra, B., Elaine, L. K. C., Hwee, L. P., 2010. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **29** (9): 954-65.
- Martin, S. H., Shunmugavel, S., Esben, T., 2010. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts. *Science*, **328** (5978): 602-5.
- Masoud, S. N., Afsaneh, K., 2014. Synthesis and characterization of Co₃O₄ nanoparticles by a simple method. *Comptes Rendus Chimie*, **17** (4): 352-8.
- Mebs, S., Grabowsky, S., Forster, D., Kickbusch, R., Hartl, M., Daemen, L. L., Morgenroth, W., Luger, P., Paulus, B., Lentz, D., 2010. Charge transfer via the dative N-B bond and dihydrogen contacts. Experimental and theoretical electron density studies of small Lewis acid-base adducts. *Journal of Physical Chemistry A*, **114** (37): 10185-10196
- Mehrpooya, M., Sayyad, S., Zonouz, M. J., 2017. Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine. *Journal of Cleaner Production*, **148**: 283-294.
- Melaina, M., Eichman, J., 2015. *Hydrogen Energy Storage: Grid and Transportation Services*. National Renewable Energy Laboratory.
- Mohanty, N., Berry, V., 2008. Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and dna transistor: interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents. *Nano Letters*, **8** (12): 4469-4476.

- Moliner, R., Lazaro, M. J., Suelves, I., 2016. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (43): 19500-19508.
- Møller, K. T., Jensen, T. R., Akiba, E., Li, H., 2017. Hydrogen A sustainable energy carrier. *Progress in Natural Science: Materials International*, **27** (1): 34-40.
- Mostafaeipour, A., Khayyami, M., Sedaghat, A., Mohammadi, K., Shamshirband, S., Sehati, M. A., Gorakifard, E., 2016. Evaluating the wind energy potential for hydrogen production: a case study. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (15): 6200-6210.
- Nakamura, A., Ota, Y., Koike, K., Hidaka, Y., Nishioka, K., Sugiyama, M., Fujii, K., 2015. A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells. *Applied Physics Express*, **8** (10): 107101.
- Nam, J. K., Choi, M. J., Cho, D. H., Suh, J. K., Kim, S. B., 2013. The influence of support in the synthesis of dimethyl carbonate by Cu based catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **370**: 7-13.
- Nastasi, B., Basso, G. L., 2016. Hydrogen to link heat and electricity in the transition towards future smart energy systems. *Energy*, **110**: 5-22.
- Nastasi, B., Di Matteo, U., 2017. Innovative use of Hydrogen in energy retrofitting of listed buildings. *Energy Procedia*, **111**: 435-441.
- Nechaev, Yu. S., Filippova, V. P., 2015. Thermodynamic characteristics and atomic mechanisms of hydrogenation-dehydrogenation of graphene structures. *Rensit*, **7** (2): 145.
- Neiner, D., Karkamkar, A., Bowden, M., Choi, Y. J., Luedtke, A., Holladay, J., Fisher, A., Szymczak, N., Autrey, T., 2011. Kinetic and thermodynamic investigation of hydrogen release from ethane 1,2-diamineborane. *Energy and Environmental Sciences*, **4**: 4187-4193.
- Nethravathi, C., Michael, R., 2008. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, **46** (14):1994-8.
- Ni, Z. H., Ponomarenko, L. A., Nair, R. R., Yang, R., Anissimova, S., Grigorieva I. V., Schedin, F., Blake, P., Shen, Z. X., Hill, E. H., Novoselov, K. S., Geim, A. K., On resonant scatterers as a factor limiting carrier mobility in graphene. *Nano Letters*, **10** (10): 3868-72.
- Niu, T., Liu, G. L., Liu, Y., 2014. Preparation of Ru/graphene-mesomacroporous SiO₂ composite and their application to the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, **154**: 82-92.
- Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., Mc Williams, J. L., Hamon, M. A., Haddon, R. C., 2006. Solution properties of graphite and graphene. *Journal of the American Chemical Society*, **128** (24): 7720-7721.
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., Geim, A. K., 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102** (30): 10451-3.
- Novoselov, K. S., 2011. Graphene: flatland materials. *Physics-Uspekhi*, **54** (12): 1299.
- Ogden, J., Jaffe, A. M., Scheitrum, D., Mc Donald, Z., Miller, M., 2018. Natural gas as a bridge to hydrogen transportation fuel: insights from the literature. *Energy Policy*, **115**: 317-329.

- Onder, A., Ozay, O. 2020. Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: the use of coal-fired power plant waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 11651-11661.
- Openov, L. A., Podlivaev, A. I., 2015. Effect of hydrogen adsorption on the formation and annealing of Stone–Wales defects in graphene. *Physics of the Solid State*, **57** (12): 2562.
- Openov, L. A., Podlivaev, A. I., 2010. Thermal desorption of hydrogen from graphane. *Technical Physics Letters*, **36** (1): 31-33.
- Osváth, Z., Darabont, Al., Nemes-Incze, P., Horváth, E., Horváth, Z. E., Biró, L. P., 2007. Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates. *Carbon*, **45** (15): 3022-3026.
- Otto, A., Robinius, M., Grube, T., Schiebahn, S., Praktiknjo, A., Stolten, D., 2017. Power- to-steel: reducing CO₂ through the integration of renewable energy and hydrogen into the German steel industry. *Energies*, **10** (4): 451.
- Ouadil, B., Cherkaoui, O., Safi, M., Zahouily, M., 2017. Surface modification of knit polyester fabric for mechanical, electrical and UV protection properties by coating with graphene oxide, graphene and graphene/silver nanocomposites, *Applied Surface Science*, **414**: 292–302.
- Owen, C. C., SonBinh T. N., 2010. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, **6** (6): 711-23.
- Owierkiewicz, D., Malinowska, M., 2017. The future of the fuel in the marine industry. *World Scientific News*, **76**: 136-148.
- Ozay, H., Ilgin, P., Ozay, O., 2020. Hydrogen production via copper nanocatalysts stabilized by cyclen derivative hydrogel networks from the hydrolysis of ammonia borane and ethylenediamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 17613-17624.
- Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk M. K., Ozay, O., 2020. Pd nanoreactors with excellent catalytic activity supported in p(SPA) hydrogel networks for hydrogen production from ethylenediamine bisborane. *Renewable Energy*, **155**: 500-512.
- Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K., Ozay, O., 2020. Ruthenium nanoparticles supported in the network of HES-p(AMPS) IPN hydrogel as efficient catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 9892-9902.
- Ozay, H., Ilgin, P., Ozay, O. 2020. Hydrogen production via copper nanocatalysts stabilized by cyclen derivative hydrogel networks from the hydrolysis of ammonia borane and ethylenediamine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 17613-17624.
- Pan, G., Zhu, J., Ma, S., Sun, G., Yang, X., 2013. Enhancing the electromagnetic performance of co through the phase-controlled synthesis of hexagonal and cubic co nanocrystals grown on graphene. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **5**: 12716–12724.
- Paromita, K., Nethravathi, C., Parag, A. D., Rajamathi, M., Giridhar, M., Ravishankar, N., 2011. Ultrafast microwave-assisted route to surfactant-free ultrafine Pt nanoparticles on graphene: synergistic co-reduction mechanism and high catalytic activity. *Chemistry of Materials*, **23** (11): 2772-80.
- Paredes, J. I., Villar-Rodi, S., Martinez-Alonso, A., Tascon, J. M. D., 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, **24** (19): 10560-10564.

- Park, T. U., Tomita, Y., Nakayama, T., 2014. First-principles study of Pt-film stability on doped graphene sheets. *Surface Science*, **621**: 7-15.
- Park, S., Dikin, D. A., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., 2009. Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine. *Journal of Physical Chemistry C*, **113** (36): 15801-15804.
- Paromita, K., Nethravathi, C., Parag, A. D., Rajamathi, M., Giridhar, M., Ravishankar, N., 2011. Ultrafast microwave-assisted route to surfactant-free ultrafine Pt nanoparticles on graphene: synergistic co-reduction mechanism and high catalytic activity. *Chemistry of Materials*, **23** (11): 2772-80.
- Parry, R. W., 1970. *Some Significant Compounds of Boron*, Inorganic Syntheses, 12, McGraw–Hill, New York, 109–113.
- Patel, N., Fernandes R., Miotello, A., 2009. "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH_4 with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study." *Journal of Power Sources*, **188** (2): 411-420.
- Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., 2010. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, **48** (15): 4466-4474.
- Pei, S., Wei, Q., Huang, K., Cheng, H. M., 2018. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*, **9**: 145.
- Pellow, M. A., Emmott, C. J. M., Barnhart, C. J., Benson, S. M., 2015. Hydrogen or batteries for grid storage? A net energy analysis. *Energy and Environmental Science*, **8**: 1938-1952.
- Pentsak, E. O., Kashin, A. S., Polynski, M. V., Kvashnina, K. O., Glatzel, P., Ananikov, V. P., 2015. Spatial imaging of carbon reactivity centers in Pd/C catalytic systems. *Chemical Science*, **6**: 3302-3313.
- Pfeil, M. A., Dennis, J. D., Son S. F., Heister S. D., Pourpoint T. L., Ramachandran P. V., 2015. Characterization of ethylenediamine bisborane as a hypergolic hybrid rocket fuel additive. *Journal of Propulsion and Power*, **31**: 365-72.
- Pham, V. H., Pham, H. D., Dang, T. T., Hue, S. H., Kim, E. J., Kong, B. S., Kim, S., Chung, J.S., 2012. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen. *Journal of Material Chemistry*, **22**: 10530-10536.
- Pietro, T., Alvisé, P., 2007. Multiphasic heterogeneous catalysis mediated by catalyst-philic liquid phases. *Chemical Society Reviews*, **36**: 532-50.
- Podlivaev, A. I., Openov, L. A., 2015. Attraction between topological defects in graphene. *JEPT Letters*, **101** (3): 173-176.
- Prananto, L. A., Biddinika, M. K., Aziz, M., 2017. Combined dehydrogenation and hydrogen-based power generation. *Energy Procedia*, **142**: 1603-1608.
- Pun, D., Lobkovsky, E., Chirik, P. J., 2007. Amine borane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N_2 complexes. *Chemical Communications*, **31**: 3297–3299.
- Qiushi, Y., Jeffrey, M. T., Claire, B., Yurii, V. G., Djamaladdin, G. M., Aleksey, E. K., Luo, Z., Hardcastle, K. I., Hill, C. L., A fast soluble carbon-free molecular water oxidation catalyst based on abundant metals. *Science*, **328** (5976): 342-5.
- Rabchinskii, M. K., Shnitov, V. V., Stolyarova, D. Y., Ryzhkov, S. A., Baidakova, M. V., Lobanova, E. Y., Shvidchenko, A. V., Besedina, N. A., Smirnov, D. A., 2020. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere fullerenes. *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28**: 221-5

- Rabchinskii, M. K., Shnitov, V. V., Dideikin, A. T., Aleksenskii, A. E., Vul', S. P., Rao, M., Fernandes, A., Pronk, P., Aravind, P.V., 2019. Design, modelling and technoeconomic analysis of a solid oxide fuel cell-gas turbine system with CO₂ capture fueled by gases from steel industry. *Applied Thermal Engineering*, **148**: 1258-1270.
- Raveendran-Nair, R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V., Britnell, L., Blake, P., Schedin, F., Mayorov, A., Yuan, S., Katsnelson, M., Cheng, H.-M., Strupinski, W., Bulusheva, L., Okotrub, A., Grigorieva, I., Grigorenko, A., Novoselov, K., and Geim, A., 2010. Fluorographene: A Two-Dimensional counterpart of teflon. *Small*, **6** (24): 2877-2884.
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., Kong, J., 2009. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, **9** (1): 30-35.
- Reinhart, C. F., Davila, C. C., 2016. Urban building energy modeling: A review of a nascent field. *Building and Environment*, **97**: 196-202.
- Robinson, J., Weng, X., Trumbull, K., Cavalero, R., Wetherington, M., Frantz, E., LaBella, M., Hughes, Z., Fanton, M., and Snyder, D., 2010. Nucleation of epitaxial graphene on sic(0001). *ACS Nano*, **4** (1): 153-158.
- Robinson, J. T., Burgess, J. S., Junkermeier, C. E., Badesku, S. C., Reinecke, T. L., Perkins, F. K., Zhalutdinov, M. K., Baldwin, W. J., Cilbertson, J. C., Sheehan, P. E., Snow, E. S., 2010. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Letters*, **10** (8): 3001-3005.
- Roointan, A., Mir, T. A., Wani, S. I., Rehman, M., Hussain, K. K., Ahmed, B., Abraham, S., Savardashtaki, A., Gandomani, G., Gandomani, M., Chinnappan, R., Akhtar M. H., 2019. Early detection of lung cancer biomarkers through biosensor technology: A review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **164**: 93-103.
- Rui L, Xiqing W, Xiang Z, Pingyun F., 2008. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, **46** (13):1664-9.
- Sahler S., Konnerth H., Knoblauch N., Pechtl M. H. G., 2013. Hydrogen storage in amine boranes: ionic liquid supported thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 3283-90.
- Salavagione, H. J., Gomez, M. A., & Martinez, G., 2009. Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl alcohol). *Macromolecules*, **42** (17): 6331-6334.
- Salvi, B. L., Subramanian, K. A., 2015. Sustainable development of road transportation sector using hydrogen energy system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**: 1132-1155.
- Sarrias-Mena, R., Fernández-Ramírez, L. M., García-Vázquez, C. A., Jurado, F. 2015. Electrolyzer models for hydrogen production from wind energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (7): 2927-2938.
- Sasha, S., Dmitriy, A. D., Richard, D. P., Kevin, A. K., Alfred, K., Yuanyuan, J., Yue W., Son, B. T. N., Rodney, S. R., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **45** (7): 1558-65.
- Sasikala, S., Gopi, K. H., Bhat, S. D., 2016. Sulfosuccinic acid-sulfonated polyether ether ketone/organo functionalized microporous zeolite-13X membrane electrolyte for direct methanol fuel cells. *Microporous and Mesoporous Materials*, **236**: 38-47.

- Sato, Y., Watano, H., Hagiwara, R., Ito, Y., 2006. Reaction of layered carbon fluorides C_xF ($x= 2.5-3.6$) and hydrogen. **Carbon**, **44** (4): 664-670.
- Savchenko, A., 2009. Transforming graphene. **Science**, **323** (5914): 589-590.
- Schulze, M., Nehler, H., Ottosson, M., Thollander, P., 2016. Energy management in industry—a systematic review of previous findings and an integrative conceptual framework. **Journal of Cleaner Production**, **112**: 3692-3708.
- Sethia, G., Sayari, A., 2016. Activated carbon with optimum pore size distribution for hydrogen storage. **Carbon**, **99**: 289-294.
- Setoyama, T., Takewaki, T., Domen, K., Tatsumi, T., 2017. The challenges of solar hydrogen in chemical industry: how to provide, and how to apply?. **Faraday Discussions**, **198**: 509-527.
- Sgobbi, A., Nijs, W., De Miglio, R., Chiodi, A., Gargiulo, M., Thiel, C., 2016. How far away is hydrogen? Its role in the medium and long-term decarbonisation of the European energy system. **International Journal of Hydrogen Energy**, **41** (1): 19-35.
- Shafiei, E., Davidsdottir, B., Leaver, J., Stefansson, H., Asgeirsson, E.I., 2015. Comparative analysis of hydrogen, biofuels and electricity transitional pathways to sustainable transport in a renewable-based energy system. **Energy**, **83**: 614-627.
- Shan, C., Yang, H., Han, D., Zhang, Q., Ivaska, A., & Niu, L. (2009). Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. **Langmuir**, **25** (20): 12030-12033.
- Shaner, M.R., Atwater, H.A., Lewis, N.S., McFarland, E.W., 2016. A comparative technoeconomic analysis of renewable hydrogen production using solar energy. **Energy Environmental Science**, **9** (7): 2354-2371.
- Shaojun, G., Shaojun D., Erkang W., 2010. Three-dimensional Pt-on- Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. **ACS Nano**, **4** (1):547-55.
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K., 2015. Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. **Renewable and sustainable energy reviews**, **43**: 1151-1158.
- Shavelkina, M. B., Amirov, R. H., 2019. Direct synthesis of hydrogenated graphene via hydrocarbon decomposition in plasmas. **Наносистемы: физика, химия, математика**, **10** (1).
- Shibiao, W., Kaisheng Z., Xuelong W., Yong J., Bai S., Tao L., Fanli M., Zhen J., Dongyue L., Wei S., Lingtao K., Jinhui L., 2015. Enhanced adsorption of cadmium ions by 3D sulfonated reduced graphene oxide. **Chemical Engineering Journal**, **262**: 1292–1302.
- ShDing, D., Luan, D., Boey, F. Y. C., Chen, J. S., & Lou, X. W. D., 2011. SnO_2 nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties. **Chemical Communications**, **47** (25): 7155-7157.
- Shulga, Yu. M., Shulga, N. Yu., Parkhomenko, Yu. N., 2015. Carbon nanostructures reduced from graphite oxide as materials for supercapacitor electrodes. Proceedings of higher educational institutions. **Electronic Engineering Materials**, **3**: 157-167.
- Shulga, Y. M., Baskakov, S. A., Baskakova, Y. V., Volkovich, Y. M., Shulga, N. Y., Skryleva, E. A., Parkhomenko, Y. N., Belay, K. G., Gutsev, G. L., Rychagov, A. Y., Sosenkin, V. E., Kovalev, I. D., 2015. Supercapacitors with graphene oxide

- separators and reduced graphite oxide electrodes. *Journal of Power Sources*, **279**: 722-730.
- Simon, J., Ferriz, A. M., Correias, L. C., 2015. HyUnder-hydrogen underground storage at large scale: case study Spain. *Energy Procedia*, **73**: 136-144.
- Singh, S. K., Singh, M. K., Kulkarni, P. P., Sonkar, V. K., Grácio, J. J., Dash, D., 2012. Amine-modified graphene: thrombo-protective safer alternative to graphene oxide for biomedical applications. *ACS Nano*, **6** (3): 2731-2740.
- Singh, A., Spiccia, L., 2013. Water oxidation catalysts based on abundant 1st row transition metals. *Coordination Chemistry Reviews*, **257** (17-18): 2607-2622.
- Singh, A. K., Singh, S., Kumar, A., 2016. Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system. *Catalysis Science and Technology*, **6** (1): 12-40.
- Singh, S., Jain, S., Venkateswaran, P. S., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K., Goel, S. 2015. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**: 623-633.
- Sinigaglia, T., Lewiski, F., Martins, M. E. S., Siluk, J. C. M., 2017. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. *International journal of Hydrogen Energy*, **42** (39): 24597-24611.
- Sinitskii, A., Dimiev, A., Corley, D. A., Fursina, A. A., Kosynkin, D. V., Tour, J. M. 2010. Kinetics of diazonium functionalization of chemically converted graphene nanoribbons. *ACS nano*, **4** (4), 1949-1954.
- Sitko, R., Janik P., Feist B., Talik E., Gagor A., 2014. Suspended aminosilanized graphene oxide nanosheets for selective preconcentration of lead ions and ultrasensitive determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *ACS Applied Materials and Interface*, **6** (22): 20144-53.
- Siyal, S. H., Mentis, D., Mörtberg, U., Samo, S. R., Howells, M., 2015. A preliminary assessment of wind generated hydrogen production potential to reduce the gasoline fuel used in road transport sector of Sweden. *International Journal of Hydrogen Energy*, **40** (20): 6501-6511.
- Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., Barber, G. D., 2007. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, **75** (15): 153401.
- Soğukömeroğulları H. G., Karataş Y., Celebi M., Gülcan M., Sönmez M., Zahmakiran M., 2019. Palladium nanoparticles decorated on amine functionalized graphene nanosheets as excellent nanocatalyst for the hydrogenation of nitrophenols to aminophenol counterparts. *Journal of Hazardous Materials*, **369**: 96-107.
- Song M., Xu J., 2013. Preparation of polyethylenimine-functionalized graphene oxide composite and its application in electrochemical ammonia sensors. *Electroanalysis*, **25**: 523 – 530.
- Sorokin, P.B., 2014. *Theoretical studies of physicochemical properties of low-dimension structures*, Doctoral (Phys.Math.) Dissertation, Moscow.
- Sorrell, S., 2015. Reducing energy demand: A review of issues, challenges and approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **47**: 74-82.
- Söğüt E. G., Karataş Y., Gülcan M., Kılıç N. Ç., 2020. Enhancement of adsorption capacity of reduced graphene oxide by sulfonic acid functionalization: Malachite green and Zn (II) uptake. *Materials Chemistry and Physics*, **256**: 123662.
- Speight, J. G., 2016. Hydrogen in refineries. *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*, 1-18.

- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, **442**: 282-6
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleihammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., 2007. Syn (Doctoral dissertation, thesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **45**: 1558–1565
- Stephens, F. H., Pons, V., Baker, R. T., 2007. Ammonia–borane: the hydrogen source par excellence?. *Dalton Transactions*, **25**: 2613-2626.
- Stephens, F. H., Baker, R. T., Matus, M. H., Grant, D. J., Dixon, D. A., 2007. Acid initiation of ammonia–borane dehydrogenation for hydrogen storage *Angewandte Chemie International Edition*, **46**: 746–749.
- Ströbel R., Garche J., Moseley P. T., Jörissen L., Wolf G., 2006. Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, **159**: 781-801.
- Sturala, J., Luxa, J., Pumera, M., Sofer, Z., 2018. Chemistry of graphene derivatives: Synthesis, applications, and perspectives. *Chemistry–A European Journal*, **24** (23): 5992-6006.
- Sukang, B, Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Iijima, S., 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, **5** (8): 574-578.
- Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S., Dai, H., 2008. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*, **1** (3): 203-212.
- Sungyool B., S., Kim, Y. R., Kim, I., Woo, S., Uhm, S., Lee, J., Kim, H., 2010. Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, **12** (1): 129-131.
- Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., 2008. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, **7**(5): 406-411
- Stari, B. L., Nouri, J. M., Brabazon, D., & Naher, S., 2017. Graphene and derivatives– Synthesis techniques, properties and their energy applications. *Energy*, **140**: 766-778.
- Szabo, T., Berkesi, O. P. K., Josepovits, Y., Sanakis, D., Petridis I. D., 2006. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemical. Materials*, **18**: 2740-2749.
- Şenol, N., 2010. *Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi* (yüksek lisans tezi, basılmamış). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tang Q, Sun M, Yu S, Wang G., 2014. Preparation and supercapacitance performance of manganese oxide nanosheets/graphene/carbon nanotubes ternary composite film. *Electrochim Acta*, **125**: 488-96.
- Terrones, M., 2010. Sharpening the chemical scissors to unzip carbon nanotubes: crystalline graphene nanoribbons. *ACS Nano*, **4** (4): 1775-1781.
- Titelman, G. I., Gelman, V., Bron, S., Khalfin, R. L., Cohen, Y. B. P. H., Bianco-Peled, H., 2005. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, **43** (3): 641-649.
- Tkachev, S. V., Buslaeva, E. Y., Naumkin, A. V., Kotova, S. L., Laure, I. V., Gubin, S., P. 2012. Reduced graphene oxide. *Inorganic Materials*, **48** (8): 796-802.
- Tontegode, A. Y., 1991. Carbon on transition metal surfaces. *Progress in Surface Science*, **38** (3-4): 201-429.

- Tunç, N., Abay, B., Rakap, M., 2015. Hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane by poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized palladium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, **299**: 403-407.
- Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M. K. Maness, P. G. Kroposki, B. Ghirardi, M. Evans, R. J. Blake, D., 2008. Renewable hydrogen production, *International Journal of Energy Research*, **32**: 379-407.
- Vurugan, A., Muraliganth, T., Manthiram, A., 2009. Rapid, facile microwave-solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage. *Chemistry of Materials*, **21** (21): 5004-5006.
- Valente, A., Iribarren, D., Dufour, J., 2018. Harmonising the cumulative energy demand of renewable hydrogen for robust comparative life-cycle studies. *Journal of Cleaner Production*, **175**: 384-393.
- Valkenberg, M. H., DeCastro, C., Hölderich, W. F., 2002. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry*, **4** (2): 88-93.
- Van Fan, Y., Perry, S., Klemes, J. J., Lee, C. T., 2018. A review on air emissions assessment: transportation. *Journal of Cleaner Production*, **194**: 673-684.
- Veca, L. M., Lu, F., Meziani, M. J., Cao, L., Zhang, P., Qi, G., Qu, L., Shrestha, M., Sun, Y.-P., 2009. Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets. *Chemical Communications*, **18**: 2565-2567.
- Veca, L. M., Meziani, M. J., Wang, W., Wang, X., Lu, F., Zhang, P., Lin, Y., Fee, R., Connell, J. W., Sun, Y. P., 2009. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, **21** (20): 2088-2092.
- Vinayan, B. P., Rupali, N., Sethupathi, K., Ramaprabhu, S., 2011. Investigation of spillover mechanism in palladium decorated hydrogen exfoliated functionalized graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115** (31): 15679-15685.
- Voldersa, H., Tökeia Z., Bendera, H., Brijsa, B., Caluwaerts, R., Carbonella, L., 2007. Materials characterization of WN_xCy , WN_x and WC_x films for advanced barriers. *Microelectronic Engineering*, **84** (11): 2460-2465.
- Walker, S. B., Mukherjee, U., Fowler, M., Elkamel, A., 2016. Benchmarking and selection of Power-to-Gas utilizing electrolytic hydrogen as an energy storage alternative. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (19): 7717-7731.
- Wang, B., Luo, B., Liang, M., Wang, A., Wang, J., Fang, Y., Chang, Y., Zhi, L., 2011. Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions. *Nanoscale*, **3** (12): 5059-66.
- Wang, L., Nie, F., & Zheng, J. (2013). Nickel Hydroxide and Intercalated Graphene with ionic liquid nanocomposite-modified electrode for sensing of glucose. *Journal of the Chinese Chemical Society*, **60** (8): 1062-1069.
- Wang, L., Wang, D., Zhang, S., Tian, H., 2013. Synthesis and characterization of sulfonated graphene as a highly active solid acid catalyst for the ester-exchange reaction. *Catalysis Science and Technology*, **3** (5): 1194-1197.
- Wang, G., Yang, J., Park, J., Gou, X., Wang, B., Liu, H., Yao, J, 2016. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112** (22): 8192-8195.
- Wang, S., Chia, P.-J., Chua, L.-L., Zhao, L.-H., Png, R.-Q., Sivaramakrishnan, S., Zhou, M., Goh, R.G.-S., Friend, R.H., Wee, A.T.-S., and Ho, P.K.-H., 2008. Band-like

- transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets. *Advanced Materials*, **20** (18), 3440-3446.
- Wei, Z., Yang, Y., Hou, Y., Liu, Y., He, X., Deng, S., 2014. A New approach towards acid catalysts with high reactivity based on graphene nanosheets, *ChemCatChem*, **6**: 2354-2363.
- Withers, F., Dubois, M., Savchenko, A. K., 2010. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B*, **82** (7): 073403.
- Wong, P. S., Lindsay, A., Cramer, L., Holdsworth, S., 2015. Can energy efficiency rating and carbon accounting foster greener building design decision? An empirical study. *Building and Environment*, **87**: 255-264.
- Wu, J., Xie, L., Li, Y., Wang, H., Ouyang, Y., Guo, J., & Dai, H., 2011. Controlled chlorine plasma reaction for noninvasive graphene doping. *Journal of the American Chemical Society*, **133** (49): 19668-19671.
- Xia, Q. H., Ge, H. Q., Ye, C. P., Liu, Z. M., Su, K. X., 2005. Advances in homogeneous and heterogeneous catalytic asymmetric epoxidation. *Chemical Reviews*, **105** (5): 1603-1662.
- Xiao, H., Xiaozhu, Z., Shixin, W., Yanyan, W., Xiaoying, Q., Juan, Z., Freddy, B., Hua, Z., 2010. Reduced graphene oxide-templated photochemical synthesis and in situ assembly of Au nanodots to orderly patterned Au nanodot chains. *Small*, **6** (4): 513-6.
- Xiaolin, L., Xinran, W., Li, Z., Sangwon, L., Hongjie, D., 2008. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, **319** (5867): 1229-1232.
- Xu, Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., Ma, Y., Zhang, X., Chen, Y., Progr. Surf. Sci., 2009, A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. *Advanced Materials*, **21** (12): 1275-1279.
- Xuesong L, Weiwei C, Jinho A, Seyoung K, Junghyo N, Dongxing Y., 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, **324** (5932): 1312-1314.
- Xuesong, L., Carl, W. M., Archana, V., Rudolf, M. T., James, B. H., Eric, M. V., Luigi, C., Rodney, S R., 2011. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *Journal of the American Chemical Society*, **133** (9): 2816-9.
- Xuewan, W., Xiaochen, D., Yanqin, W., Li C., Qihuai X., Peng, C., 2012. A graphene-cobalt oxide based needle electrode for non-enzymatic glucose detection in micro-droplets. *Chemical Communications*, **48**: 6490-2.
- Yamamoto, Y., Miyamoto, K., Umeda, J., Nakatani, Y., Yamamoto, T., & Miyaura, N. 2006. Synthesis of B-trisubstituted borazines via the rhodium-catalyzed hydroboration of alkenes with N,N',N''-trimethyl or N, N', N''-triethylborazine. *Journal of Organometallic Chemistry*, **691**(23): 4909-4917.
- Yan, L., Zheng, Y. B., Zhao, F., Li, S., Gao, X., Xu, B., ... & Zhao, Y., 2012. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. *Chemical Society Reviews*, **41** (1): 97-114.

- Yang, Z., Cheng, F., Tao, Z., Liang, J., & Chen, J., 2012. Decreasing the thermal dehydrogenation temperature of methylamine borane (MeAB) by mixing with poly (methyl acrylate) (PMA). *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** (9): 7638-7644.
- Yanguang, L., Hailiang, W., Liming, X., Yongye, L., Guosong, H., Hongjie, D., 2011. MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **133** (19): 7296-7299.
- Yarbrough, I., Sun, Q., Reeves, D.nC., Hackman, K., Bennett, R., Henshel D. S., 2015. Visualizing building energy demand for building peak energy analysis. *Energy and Buildings*, **91**: 10-15.
- Yingcai, F., Mingwen, Z., Zhenhai, W., Xuejuan, Z., Hongyu, Z., 2011. Tunable electronic structures of graphene/boron nitride heterobilayers. *Applied Physics Letters*, **98**: 083103-11.
- Yongchao, S., Edward, T. S., 2008. Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **20** (21): 6792-6797.
- Yongye, L., Hailiang, W., Hernan, S. C., Zhuo, C., Hongjie, D., 2010. TiO₂ nanocrystals grown on graphene as advanced photocatalytic hybrid materials. *Nano Research*, **3** (10): 701-5.
- Yu, J. W., Jung, J., Choi, Y.-M., Choi, J., H., Yu, J., Lee, J. K., You, N.-H., Goh, M., 2016. Enhancement of the crosslink density, glass transition temperature, and strength of epoxy resin by using functionalized graphene oxide co-curing agents. *Polymer Chemistry*, **7** (1): 36-43
- Yudanov, N. F., Chernyavskii, L. I., 1988. Model for the structures of intercalation compounds based on graphite fluoride. *Journal of Structural Chemistry*, **28** (4): 534-541.
- Yugen Z., Siti, N. R., 2012. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews*, **41** (6): 2083-2094.
- Zboril, R., Karlicky, F., Bourlinos, A. B., Steriotis, Th.A., Stubos, A. K., Georgakilas, V., Safarova, K., Jancikik, D., Trapalis, Ch., Otyepka, M., 2010. Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene. *Small*, **6** (24): 2885-2891.
- Zhang M, Yan Z, Sun Q., Xie J., Jing J., 2012. Synthetic core-shell Ni@Pd nanoparticles supported on graphene and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation. *New Journal of Chemistry*, **36** (12): 2533-2540.
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., 2016. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (33): 14535-14552.
- Zhang, X., Huang, Y., Wang, Y., Ma, Y., Liu, Z., Chen, Y., 2009. Synthesis and characterization of a graphene-C60 hybrid material. *Carbon*, **47** (1): 334-337.
- Zhang, Y., Sun, X., Zhu, L., Shen, H., Jia, N., 2011. Electrochemical sensing based on graphene oxide/Prussian blue hybrid film modified electrode. *Electrochimica Acta*, **56** (3): 1239-1245.
- Zhao, G., Jiang, L., He, Y., Li, J., Dong, H., Wang, X., Hu, W., 2011. Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management, *Advanced Materials*, **23** (34): 3959-3963

- Zhao, L., Yang, S.T., Feng, S., Ma, Q., Peng, X., Wu, D., 2017. Preparation and Application of Carboxylated Graphene Oxide Sponge in Dye Removal, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **14** (11): 1301.
- Zhi-Peng, S., Xiao-Gang, Z., Rui-Li, L., Yan-Yu, L., Hu-Lin, L., 2008. A simple approach towards sulfonated multi-walled carbon nanotubes supported by Pd catalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **185** (2): 801-806
- Zhou, Q., Wang, G.mC., Yang, L., Yang, Y., Xu, Y., 2013. Carboxylic graphene-supported platinum and platinum-palladium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol oxidation. *In Applied Mechanics and Materials*, **320**: 670-674.
- Ziółkowski, R., Górski, L., Malinowska, E., 2017. Carboxylated graphene as a sensing material for electrochemical uranyl ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **238**: 540-547.

ÖZ GEÇMİŞ

2012’de Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde lisans eğitimini, 2015’de Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anorganik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimini tamamladı. 2017 yılında ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı.

Lisansüstü eğitimi süresince danışman hocası Prof. Dr. Mehmet GÜLCAN tarafından kurulan ve yönetilen laboratuvarında çalışmış bulunmakta olup toplamda dokuz yıl süren araştırma çalışmalarına katıldı. Bu süre zarfında Uluslararası Atıf Endeksi kapsamında yüksek etki değerine sahip dergilerde; yüksek lisans eğitimi boyunca 7 adet makale, 20 adet ulusal/uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiri, doktora eğitimi sürecince ise 16 adet makale 6 adet tam metin basılmış bildiri, 4 adet kitap bölümü ve 16 adet ulusal/uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiri olmakla birlikte toplamda 23 adet makale, 43 adet ulusal/uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiri ve 4 adet kitap bölümünde yer almıştır. Web of Science indeksine göre yayınlarına yapılan güncel atıf sayısı 517 olup *h*-indeksi 11’dir.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler (SCI/SCI-Expanded)

1. Gumus I., Rüzgar A., **Karataş Y.**, Gülcan M., 2021. Highly efficient and selective one-pot tandem imine synthesis via amine-alcohol cross-coupling reaction catalysed by chromium-based MIL-101 supported Au nanoparticles, ***Molecular Catalysis*, 501; 111363** (Impact Factor: 5.062).
2. Söğüt E., **Karataş Y.**, Gülcan M., Kılıç N., 2020. Enhancement of adsorption capacity of reduced graphene oxide by sulfonic acid functionalization: Malachite green and Zn (II) uptake, ***Materials Chemistry and Physics*, 256; 123662** (Impact Factor: 4.094).
3. Gumus I., **Karataş Y.**, Gülcan M., 2020. Silver nanoparticles stabilized by a metal-organic framework (MIL-101(Cr)) as an efficient catalyst for imine production from the dehydrogenative coupling of alcohols and amines, ***Catalysis Science & Technology*, 10; 4990-4999** (Impact Factor: 6.119).

4. **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., 2020. Silica supported ternary NiRuPt alloy nanoparticles: Highly efficient heterogeneous catalyst for H₂ generation via selective decomposition of hydrous hydrazine in alkaline solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**; 27098-27113 (Impact Factor: 5.816).
5. **Karatas Y.**, Acidereli H., Gulcan M., Sen F., 2020. A novel highly active and reusable carbon based platinum-ruthenium nanocatalyst for dimethylamine-borane dehydrogenation in water at room conditions, *Scientific Reports*, **10**; 1 (Impact Factor: 4.379).
6. **Karataş Y.**, Kuyuldar E., Acidereli H., Gülcan M., Şen F., 2019. Polypyrrole-multi walled carbon nanotube hybrid material supported Pt NPs for hydrogen evolution from the hydrolysis of MeAB at mild conditions, *Scientific Reports*, **9**; 18553-18560 (Impact Factor: 4.379).
7. Taçyıldız S., Demirkan B., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2019. Monodisperse RuRh bimetallic nanocatalyst as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane, *Journal of Molecular Liquids*, **285**; 1-8 (Impact Factor: 6.165).
8. **Karataş Y.**, Aygün A., Gülcan M., Şen F., 2019. A new highly active polymer supported ruthenium nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane, *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **99**; 60-65 (Impact Factor: 5.876).
9. **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2019. Catalytic methanolysis and hydrolysis of hydrazine-borane with monodisperse Ru NPs@nano-CeO₂ catalyst for hydrogen generation at room temperatur, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**; 13432-13442 (Impact Factor: 5.816).
10. Demirkan B., Kuyuldar E., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2019. Ex situ synthesis and characterization of a polymer-carbon nanotube-based hybrid nanocatalyst with one of the highest catalytic activities and stabilities for the hydrolytic dehydrogenation of hydrazine-borane at room temperature conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **552**; 432-438 (Impact Factor: 8.128).
11. Soğukömeroğulları H.G., **Karataş Y.**, Çelebi M., Gülcan M., Sönmez M., Zahmakıran M., 2019. Palladium nanoparticles decorated on amine functionalized graphene nanosheets as excellent nanocatalyst for the

- hydrogenation of nitrophenols to aminophenol counterparts, *Journal of Hazardous Materials*, **369**; 96-107 (Impact Factor: 10.588).
12. Gökırmak Söğüt E., Acidereli H., Kuyuldar E., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2019. Single-walled carbon nanotube supported Pt-Ru bimetallic superb nanocatalyst for the hydrogen generation from the methanolysis of methylamine-borane at mild conditions, *Scientific Reports*, **9**; 15724-15732 (Impact Factor: 4.379).
 13. Günbatar S., **Karataş Y.**, Aygün A., Gülcan M., Sen F., 2018. Carbon-nanotube-based rhodium nanoparticles as highly-active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature, *Journal of Colloid and Interface Science*, **530**; 321-327 (Impact Factor: 8.128).
 14. Kanat M., **Karataş Y.**, Gülcan M., Anıl B., 2018. Preparation and detailed characterization of zirconia nanopowder supported rhodium (0) nanoparticles for hydrogen production from the methanolysis of methylamine-borane in room conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**; 22548-22556 (Impact Factor: 5.816).
 15. Gülcan M., **Karataş Y.**, Çelebi M., Zahmakıran M., 2017. Pd(0) nanoparticles decorated on graphene nanosheets (GNS): Synthesis, definition and testing of the catalytic performance in the methanolysis of ammonia borane at room conditions, *Chemistryselect*, **2**; 9628-9635 (Impact Factor: 2.109).
 16. Gülcan M., **Karataş Y.**, 2017. Synthesized polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in ambient conditions, *New Journal of Chemistry*, **41**; 11839-11845 (Impact Factor: 3.591).
 17. **Karataş Y.**, Bulut A., Yurderi M., Ertaş I.E., Alal O., Gülcan M., Çelebi M., Kıvrak H., Kaya M., Zahmakıran M., 2016. PdAu-MnOx nanoparticles supported on amine-functionalized SiO₂ for the room temperature dehydrogenation of formic acid in the absence of additives, *Applied Catalysis B-Environmental*, **180**; 586-595 (Impact Factor: 19.503).
 18. Konus N., **Karataş Y.**, Gülcan M., 2016. In-situ formed ruthenium(0) nanoparticles supported on TiO₂ catalyzed hydrogen generation from aqueous ammonia-borane solution at room temperature under air, *Synthesis and Reactivity In*

Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, **46**; 534-542 (Impact Factor: 0.784).

19. Bulut A., Yurderi M., **Karataş Y.**, Say Z., Kıvrak H.D., Kaya M., Gülcan M., Özensoy E., Zahmakıran M., 2015. MnOx-promoted PdAg alloy nanoparticles for the additive-free dehydrogenation of formic acid at room temperature, *ACS Catalysis*, **5**; 6099-6110 (Impact Factor: 13.084).
20. Bulut A., Yurderi M., **Karataş Y.**, Zahmakıran M., Kıvrak H.D., Gülcan M., Kaya M., 2015. Pd-MnOx nanoparticles dispersed on amine-grafted silica: highly efficient nanocatalyst for hydrogen production from additive-free dehydrogenation of formic acid under mild conditions, *Applied Catalysis B-Environmental*, **164**; 324-333 (Impact Factor: 19.503).
21. Gülcan M., **Karataş Y.**, Isik S., Ozturk G., Akbaş E., Sahin E., 2014. Transition metal(II) complexes of a novel symmetrical benzothiazole-based ligand: synthesis, spectral/structural characterization and fluorescence properties, *Journal of Fluorescence*, **24**; 1679-1686 (Impact Factor: 2.217).
22. Sen F., **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., 2014. Amylamine stabilized platinum(0) nanoparticles: active and reusable nanocatalyst in the room temperature dehydrogenation of dimethylamine-borane, *RSC Advances*, **4**; 1526-1531 (Impact Factor: 3.361).
23. **Karataş Y.**, Yurderi M., Gülcan M., Zahmakıran M., Kaya M., 2014. Palladium(0) nanoparticles supported on hydroxyapatite nanospheres: active, long-lived, and reusable nanocatalyst for hydrogen generation from the dehydrogenation of aqueous ammonia-borane solution, *Journal of Nanoparticle Research*, **16** (Impact Factor: 2.253).

Kitap & Kitap Bölümleri

1. Acıdereli H., **Karataş Y.**, Burhan H., Gülcan M., Şen F., 2021. Magnetic nanoparticles, *Nanoscale Processing (Micro and Nano Technologies)* (Editörler: Sabu Thomas, Preetha Balakrishnan), Elsevier Science, Oxford/Amsterdam, Amsterdam. 197-236.
2. Karaca B., Çakar A.B., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2021. Carbon-based nanostructures and nanomaterials, *Nanoscale Processing (Micro and Nano*

Technologies) (Editörler: Sabu Thomas, Preetha Balakrishnan), Elsevier Science, Oxford/Amsterdam , Amsterdam. 103-130.

3. Nas M.S., Çalimli M.H., Acidereli H., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., 2021. Polymer-based nanomaterials to use in hydrogen acquisition and hydrogen energy storage, *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications* (Editörler: Anish Khan, Abdullah M. Asiri, Fatih Sen), Elsevier Science, Oxford/Amsterdam, Amsterdam, 153-186.
4. Kızıltas N., **Karataş Y.**, Gülcan M., Demiroglu Mustafaov S., Şen F., 2021. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ using nanocomposites, *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications* (Editörler: Anish Khan, Abdullah M. Asiri, Fatih Sen), Elsevier Science, Oxford/Amsterdam , Amsterdam, 231-248.

Tam metin yayımlanmış bildirisi

1. Yıldırım R., **Karataş Y.**, Gülcan M., Functionalized graphene supported transition metal (0) nanoparticles: effective catalysts for the catalytic reduction of thioflavin-t in water, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 Haziran 2019, pp.244-244.
2. **Karataş Y.**, Gülcan M., Yalçın S., Özdemir S. , Facile synthesis of MOF supported gold nanoparticles for the antimicrobial, antioxidant and DNA cleavage applications, 4th International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, Muğla, Turkey, 9-11 Ekim 2019, pp.1-4.
3. Gökırmak Söğüt E., **Karataş Y.**, Çalışkan Kılıç N., Gülcan M., Testing of negative surface-charged graphene derivatives as an effective adsorbents for the removal of malachite green from water, 4th International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, Muğla, Turkey, 9-11 Ekim 2019, pp.5-8.
4. Taçyıldız S., **Karataş Y.**, Gülcan M., Catalytic reduction of 2-nitrophenol in water by using carbon-based material supported metal (0) nanoparticles, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28 Haziran - 29 Temmuz 2019, pp.243-243

5. **Karataş Y.**, Gülcan M., Amine-functionalized graphene oxide supported effective metal nanocatalyst for dimethylamine-borane dehydrogenation in water, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 Haziran 2019, pp.242-242.
6. Alçı A., **Karataş Y.**, Soğukömeroğulları H.G., Gülcan M., Sönmez M., The development of copper based nanocatalysts for the catalytic hydrolysis of hydrazine-borane, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 Haziran 2019, pp.128-128

Uluslararası/Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

1. **Karataş Y.**, Şen F., Gülcan M., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) stabilized bimetallic nanocatalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of hydrazine-borane, 2nd International Environmental Chemistry Congress (EnviroChem), Antalya, Turkey, 31 Ekim - 3 Kasım 2019, vol.00, no.00, pp.00-00.
2. **Karataş Y.**, Özdemir S., Şen F., Gülcan M., Biogenic silver nanoparticles synthesis using reishi mushroom for potential usage as antimicrobial and antioxidant agent, 2nd International Environmental Chemistry Congress EnviroChem, Antalya, Turkey, 31 Ekim - 3 Kasım 2019, pp.000-000.
3. Karataş E., **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., Development of SWCNT decorated bimetallic nanocatalyst for the catalytic hydrolysis of methylamineborane, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 Haziran 2019, pp.772-772.
4. Yıldırım R., **Karataş Y.**, Gülcan M., Yalçın M.S., Özdemir S. , Simple synthesis and biochemical applications of functional graphene stabilized transition metal (0) nanoparticles, 2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019), Ankara, Turkey, 28-29 Haziran 2019, pp.774-774.
5. **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., Synthesis and characterization of extremely active polymer/carbon nanotube based platinum nanohybrids for hydrogen evolution from the hydrolysis of methylamine-borane, 4th International

Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey, 20-23 Haziran 2019, pp.124-124.

6. **Karataş Y.**, Gülcan M., Şen F., The synthesis and characterization of Pt based hybrid materials as an efficient nanocatalyst for the dehydrogenation of hydrazine-borane in water, 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), Edirne, Turkey, 20-23 Haziran 2019, pp.123-123.
7. **Karataş Y.**, Gülcan M., Yalçın S., Özdemir S. , Metal-organic frameworkbased silver nanoparticles for the biological applications: preparation and detailed characterization, Euroanalysis XX Conference, İstanbul, Turkey, 1-5 Eylül 2019, pp.413-413.
8. **Karataş Y.**, Gülcan M., Hydrogen generation from the hydrolysis of dimethylamine- borane at room conditions by using polyvidone protected ruthenium nanocatalyst, 3rd International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2018), Antalya, Turkey, 15-18 Mart 2018, pp.117-117.
9. Soğukömeroğulları H.G. , **Karataş Y.**, Gülcan M., Sönmez M., Nano-sized solid support stabilized metal(0) nanoparticles as catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of hydrazine-borane, 1st International Balkan Chemistry Congress, Edirne, Turkey, 17-20 Eylül 2018, pp.157-15.
10. Gülcan M., Taçyıldız S., **Karataş Y.**, Mesoporous graphitic carbon nitride supported nickel nanoparticles as low-cost catalyst for the hydrogenation of 2-nitrophenol to 2-aminophenol in aqueous solution, 1st International Balkan Chemistry Congress, Edirne, Turkey, 17-20 Eylül 2018, pp.173-173.
11. Soğukömeroğulları H.G., **Karataş Y.**, Gülcan M., Sönmez M., The development of ruthenium based nanocatalysts for the catalytic methanolysis of hydrazine-borane, 1st International Balkan Chemistry Congress, Edirne, Turkey, 17-20 Eylül 2018, pp.195-195.
12. Kanat M. , **Karataş Y.**, Gülcan M., Rhodium deposited on nano zirconia as efficient catalyst for the dehydrogenation of methylamine-borane in water at room conditions, 1st International Balkan Chemistry Congress, Edirne, Turkey, 17-20 Eylül 2018, pp.171-171.
13. **Karataş Y.**, Gülcan M., Highly effective PVP-stabilized Rh-Ru bimetallic nanoparticles for the dehydrogenation of methylamine-borane in water, 3rd

International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2018), Antalya, Turkey, 15-18 Mart 2018, pp.94-94.

14. Ekici C.S., Gülcan M., **Karataş Y.**, Yeğiner G., Sağlam Ş., Seryum (IV) oksit destekli nikel-platin nanokümelerinin hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin incelenmesi, 6th National Inorganic Chemistry Congress with International Participation, Burdur, Türkiye, 18-21 Mayıs 2017, ss.177-177.
15. Sağlam Ş., Yeğiner G., **Karataş Y.**, Gülcan M., *nano-ZrO₂* destekli nikel-platin nanokümeleri: hazırlanması tanımlanması ve hidrazin-boranın tam dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik etkinliğinin incelenmesi, 6th National Inorganic Chemistry Congress with International Participation , Burdur, Türkiye, 18-21 Mayıs 2017, ss.176-176.
16. Yeğiner G., Sağlam Ş., **Karataş Y.**, Gülcan M., Synthesis and definition of ceria-supported ruthenium nanoparticles for hydrolysis and methanolysis reactions of hydrazine-borane, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2017), Aydın, Turkey, 12-15 Eylül 2017, pp.144-144.
17. Gülcan M., **Karataş Y.**, Çelebi M., PVP kararlı Rh(0) nanoparçacıklarının metilamin-boranın hidrolitik dehidrojenasyonu tepkimesindeki katalitik performansının incelenmesi, 6th National Inorganic Chemistry Congress with International Participation, Burdur, Türkiye, 18-21 Mayıs 2017, ss.86-86.
18. Yeğiner G., Sağlam Ş., **Karataş Y.**, Gülcan M., Development of *nano-ZrO₂* supported Rh nanocatalyst to produce hydrogen from methanolysis of methylamineborane, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2017), Aydın, Turkey, 12-15 Eylül 2017, pp.143-143.
19. Soğukömeroğulları H.G., Gülcan M., **Karataş Y.**, Çelebi M., Sönmez M., Catalytic reduction of nitrophenols to aminophenols in water by using solid supported Pd nanoparticles, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2017), Aydın, Turkey, 12-15 Eylül 2017, pp.142-142.

20. Gülcan M., **Karataş Y.**, Sen F., Hydrogen production from the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine- borane by MWCNT supported Rh nanoparticles as a catalyst, International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2017), Aydın, Turkey, 12-15 Eylül 2017, pp.143-143.
21. **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., The Development of the heterocyclic ligand stabilized metal nanocatalysts that provide reversible hydrogen production from the methanolysis of ammonia-borane, 3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN-2016), Antalya, Turkey, 19-24 Ekim 2016, ss.471-471.
22. Basha Syan R.H., Gülcan M., **Karataş Y.**, Gümüş S., Özdemir S., Novel azo-azomethine based dinuclear metal(II) complexes: synthesis, definitions, DFT calculations and biochemical applications, 2nd International Conference on New Trends in Chemistry, Zagreb, Hırvatistan, 19-22 Nisan 2016, pp.398-398.
23. Gülcan M., **Karataş Y.**, Akbaş E., Öztürk G., Şahin E., Transition metal(II) complexes of a novel symmetrical benzothiazole-based ligand: synthesis, spectral/structural characterization and fluorescence properties, International Symposium on Metal Complexes, Pavia, Italy, 8-12 Haziran 2014, pp.119-120.
24. Gülcan M., **Karataş Y.**, Zahmakıran M., Pd(0) nanoparticles dispersed in nanocrystalline hydroxyapatite framework: fabrication, characterization and catalytic application in the hydrolysis of ammonia-borane for the chemical hydrogen storage, International Symposium on Metal Complexes, Burgos, Spain, 16-20 Haziran 2013, pp.142-143.
25. **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., In-situ formed ruthenium(0) nanoparticles supported on *nano*-Al₂O₃ catalyzed hydrogen generation from aqueous ammonia-borane solution at room temperature under air, International Environmental Symposium of Van (IESSV'14), Van, Turkey, 4-7 Temmuz 2014, pp.236-236.

26. Bulut A., Yurderi M., **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., PdMnAg nanoclusters supported on aminopropyl functionalized silica surface; synthesis, characterization and the investigation of the catalytic performance in the dehydrogenation of formic acid, International Environmental Symposium of Van (IESSV'14), Van, Turkey, 4-7 Temmuz 2014, pp.199-199.
27. **Karataş Y.**, Aysu T., Gülcan M., *Salvia verticillata* bitkisinden katalitik piroliz yöntemi ile biyoyağ üretimi ve elde edilen ürünün incelenmesi, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016, ss.405-405.
28. Gülcan M., Zahmakıran M., Çelebi M., **Karataş Y.**, İndirgenmiş grafen oksit (rGO) destekli Pd(0) nanokümleri: hazırlanması, tanımlanması ve amonyak-boranın metanoliz tepkimesindeki katalitik performansı, 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos 2016, ss.402-402.
29. **Karataş Y.**, Bulut A., Yurderi M., Gülcan M., Zahmakıran M., Ruthenium nanoparticles stabilized hidrotalcite catalyst for the methanolysis of ammonia-borane under mild conditions, the 6th catalysis conference, Bursa, Türkiye, 27-30 Nisan 2016, pp.139-139.
30. Sayçiçek S., Yeğiner G., Sağlam Ş., **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., Silika destekli NiCoPt nanokümlerinin hazırlanması, tanımlanması ve hidrazin hidratın dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik performansının incelenmesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015, ss.406-406.
31. **Karataş Y.**, Bulut A., Yurderi M., Ertas I.E., Gülcan M., Zahmakıran M., APTS fonksiyonelli SiO₂ destekli PdAu alaşım MnOx fiziksel karışım nanokümlerinin sentezi, tanımlanması ve formik asitin dehidrojenlenme tepkimesindeki katalitik performanslarının incelenmesi, V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015, ss.256-256.
32. **Karataş Y.**, Sen F., Gülcan M., Zahmakıran M., Amylamine stabilized platinum(0) nanoparticles: Active and reusable nanocatalyst in the room temperature dehydrogenation of dimethylamineborane, V. National Catalysis Conference, Adana, Turkey, 23-26 Nisan 2014, ss.376-376.

33. Bulut A., Yurderi M., **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., PdMnOx nanoclusters supported on aminopropyl functionalized silica surface; synthesis, characterization and the investigation of the catalytic performance in the dehydrogenation of formic acid, V. National Catalysis Conference, Adana, Turkey, 23-26 Nisan 2014, ss.83-83.
34. **Karataş Y.**, Yurderi M., Bulut A., Gülcan M., Zahmakıran M., NixPtyRuz nanoclusters; synthesis, characterization and the investigation of the catalytic performance in the dehydrogenation of hydrazine, V. National Catalysis Conference, Adana, Turkey, 23-26 Nisan 2014, ss.172-172.
35. Konuş N., **Karataş Y.**, Gülcan M., Zahmakıran M., Titanyum (IV) oksit üzerine tutturulmuş rutenyum (0) nanokümlerinin sentezi, tanımlanması ve amonyak boranın hidrolizindeki katalitik etkinliğinin incelenmesi, IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, Türkiye, 30 Mayıs - 2 Haziran 2013, ss.318-318.
36. Yıldırım R., **Karataş Y.**, Gülcan M., Preparation and characterization of ruthenium nanoparticles decorated on sulfonated graphene oxide for the hydrogen production from methylamine-borane, 5th Anatolian School of Catalysis, İzmir, Turkey, 8-11 Eylül 2019, ss.43-43.
37. Yıldırım R., **Karataş Y.**, Gülcan M., Cupper nanoparticles supported on sulfonated graphene oxide for the catalytic reduction of thioflavin-t in water, 5th Anatolian School of Catalysis, İzmir, Turkey, 8-11 Eylül 2019, ss.42-42.