

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Saliha BARAN**

**SÜPERKRİTİK DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE MWCNT (ÇOK  
DUVARLI KARBON NANOTÜP) ve CNW (KARBON  
NANODUVAR) DESTEKLİ PdH<sub>x</sub> NANOPARTİKÜLLERİNİN  
HAZIRLANMASI; KATALİTİK, MANYETİK VE HİDROJEN  
DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA-2021**

## ÖZ

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SÜPERKRİTİK DEPOZİSYON YÖNTEMİ İLE MWCNT (ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP) ve CNW (KARBON NANODUVAR) DESTEKLİ PdH<sub>x</sub> NANOPARTİKÜLLERİNİN HAZIRLANMASI; KATALİTİK, MANYETİK VE HİDROJEN DEPOLAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Saliha BARAN**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
Yıl: 2021 Sayfa: 158  
Üye : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL  
: Prof. Dr. Emel YILDIZ  
: Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT

Tez çalışması kapsamında, süperkritik karbondioksit depozisyon yönteminde kullanılmak üzere *vic*-dioksim türevi ligand ile Pd(II) kompleksi sentezlenerek, 2 farklı sıcaklıkta (70 ve 90 °C'de), 3 farklı toplam basınçta (3000, 3500 ve 4000 psi) ve 4 farklı H<sub>2</sub> basınçları (100,150, 200 ve 250 psi) altında CNW ve MWCNT destek malzemeleri yüzeyine Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartikülleri depozit edilmiştir. Sentezlenen *vic*-dioksim türevi Pd(II) komplekslerinin FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F NMR ve elementel analiz cihazları ile yapıları aydınlatılmıştır. Hazırlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörleri HR-TEM, BET, XRD, PPMS ve ICP-OES ile analizleri yapılmış olup, bu analizler sonucunda amaçlandığı gibi homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada bulunduran nano boyutta katalizörlerin elde edildiği belirlenmiştir. Süperkritik karbondioksit depozisyon yönteminde daha önce destek malzemesi olarak CNW kullanılmaması ve ScCO<sub>2</sub> yönteminde PdH<sub>x</sub> oluşumuna ilişkin çalışmaya rastlanılmaması çalışmamızı da özgün kılmaktadır. Ayrıca elde edilen nanokatalizörlerin katalitik aktiviteleri de Suzuki-Miyaura C-C eşleşmesi tepkimesi ile belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Süperkritik CO<sub>2</sub>, Paladyum hidrür, *vic*-dioksim, Katalizör, Karbon nanoduvlar

## ABSTRACT

### MSc THESIS

**PREPARATION OF MWCNT (MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE)  
and CNW (CARBON NANOWALL) SUPPORTED PdH<sub>x</sub>  
NANOPARTICULES WITH SUPERCRITIC DEPOSITION METHOD;  
INVESTIGATION OF CATALYTIC, MAGNETIC AND HYDROGEN  
STORAGE CHARACTERISTICS**

Saliha BARAN

**CUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
DEPARTMENT OF CHEMİSTRYS**

Supervisor : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Year: 2021 Page: 158

Jury : Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Emel YILDIZ

: Assoc. Prof. Dr. Başak DOĞRU MERT

Within the scope of the thesis study, the vic-dioxime derivative ligand and Pd (II) complex were synthesized to be used in the supercritical carbon dioxide deposition method, at 2 different temperatures (70 and 90 °C), 3 different total pressures (3000, 3500 and 4000 psi) and 4 different under H<sub>2</sub> pressures (100, 150, 200 and 250 psi) Pd/PdH<sub>x</sub> nanoparticles were deposited on the surface of CNW and MWCNT support materials. The structures of the synthesized vic-dioxim derivative Pd (II) complexes were elucidated with FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F NMR and elemental analysis devices. Prepared Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW and Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanocatalysts were analyzed with HR-TEM, BET, XRD, PPMS and ICP-OES, and as a result of these analyzes, it was determined that nano-sized catalysts containing the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysts were obtained. The fact that CNW was not used as a support material before in the supercritical carbon dioxide deposition method and that there was no study on PdH<sub>x</sub> formation in the ScCO<sub>2</sub> method makes our study unique. In addition, catalytic activities of the obtained nanocatalysts were determined by the Suzuki-Miyaura C-C coupling reaction.

**Keywords:** Supercritical CO<sub>2</sub>, Palladium hyride, vic-dioxime, Catalyzer, Carbonnanowall

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Son yıllarda katalizörler üzerine yapılan çalışmalar, birçok alanda kullanılması nedeniyle her geçen gün artmaktadır. Homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini bir arada bulunduran katı destekli nano boyutta katalizör hazırlamaya yönelik impregnasyon, depozisyon-çöktürme, mikroemüsyon, sol-jel, kimyasal buhar depozisyonu (CVD), elektrokimyasal yükleme, organik çözücü ortamında depozisyon ve süperkritik akışkan içerisinde depozisyon (SCFD) gibi birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden çevreci olması ve ılıman deneysel koşullarda gerçekleştirilebilir olması nedeniyle süperkritik akışkan içerisinde depozisyon tercih edilmiştir.  $\text{ScCO}_2$  depozisyon çalışmalarında destek materyali olarak alümina, silika, aktif karbon, grafit, grafen, karbon nanotüpler ve silika türevleri gibi birçok destek materyalinin kullanıldığı bilinmektedir. Literatürlerde karbon nano duvar sentezleri ve karakterizasyonuna ilişkin çalışmalara rastlanmış olup gözenekli ve süngerimsi yapısı itibarıyla destek materyali olarak kullanımı konusunda umut vaat etse de ticarileşmemiş olması nedeniyle bu yönde kullanımına ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır. Süperkritik akışkan içerisinde çözünebilir komplekslerin katı destek malzemesi yüzeyine tutturulması ilk olarak kompleksin çözünmesi ile başlar. Çözünen kompleks katı destek yüzeyine tutunarak termal indirgeme ya da kimyasal indirgeme yöntemi ile metal destek malzemesine indirgenir. Termal indirgemedede, destek malzemesi yüzeyine öncül adsorplanır ve sonra sıcaklık yükseltilir. Sentezlenen öncül termal olarak bozularak destek malzemesi yüzeyine indirgenir. Kimyasal indirgenme yönteminde ise adsorplanma sonrasında alkol veya hidrojen gibi bir indirgen yardımıyla metalik öncül yüzeye indirgenir.

Ayrıca günümüzde yapılan çalışmalarda, süperkritik karbondioksit ( $\text{ScCO}_2$ 'de) yönteminde katı destekli paladyum nanokatalizör hazırlama çalışmalarında paladyum hidrürün ( $\text{PdH}_x$ ) olduğu çalışmalara rastlanılmamıştır.



Literatürlerde paladyum hidrür oluşumu, yüksek maliyetli, çok yüksek basınca sahip hidrojen gazı altında (12000 bar) ve özel koşullar gerektiren elektrokimyasal yöntemle hazırlanmaktadır.

Bu tez çalışmasının temel amaçlarından biri olan hem homojen katalizörün üstün özelliklerini (yüksek seçicilik, yüksek katalitik aktivite gibi) hem de heterojen katalizörlerin üstün özelliklerini bulunduran (dekantasyon yöntemi gibi basit yöntemlerle ortam uzaklaştırması kolay ve tekrar kullanılabilir) nano boyutta katı destekli Pd/PdH<sub>x</sub> katalizörleri elde etmektir.

Tez çalışması kapsamında ScCO<sub>2</sub> çözücü ortamında kullanılmak üzere çözünebilir vic-dioksim grubuna sahip florlu Pd kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR ve kütle gibi yöntemlerle belirlenmiştir. Sentezlenen Pd(II) kompleksleri scCO<sub>2</sub> çözücüsü içerisinde karbon nanodüvar (CNW) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yüzeyine çeşitli basınçlarda ve 70 ile 90 °C'lerde depozite edilmiştir. ScCO<sub>2</sub> depozisyonunda kompleksler katı destek malzemeleri yüzeyine hidrojen gazı yardımıyla kimyasal indirgenme tekniği ile tutturulmuşlardır. Hazırlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörleri HR-TEM, XRD, ICP-OES, BET, SEM ve PPMS gibi analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

ScCO<sub>2</sub> depozisyon sonucu oluşan Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartikülleri MWCNT ve CNW destek malzemelerinin yüzeylerinde yapılan analiz sonuçlarınınca homojen bir dağılım sergilediği görülmüştür. Elde edilen ürünlerin Pd nanopartiküllerinin 10 nm'nin altındaki boyutlarda olduğu da belirlenmiştir. Bu tez çalışmasının son aşamasında ise, elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörleri Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesinde heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Buna göre elde edilen katalizörden CNW destekli nanokatalizörlerin MWCNT destekli nanokatalizörlere oranla daha yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın yürütülmesi sırasında laboratuvardaki tüm imkânları ve bilgilerini esirgemeyen, değerli eleştirileri ile her zaman yol gösteren, her durumda ve şartta öğrencilerinin en büyük destekçisi olan ve sonsuz sabrı ile çalışmaya teşvik eden Sayın Danışmanım Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamda önemli yorum ve değerlendirmeleri ile yardımcı olan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Ebru ERÜNAL'a ve jüri üyelerim olan Sayın Prof. Dr. Emel YILDIZ ile Doç. Dr. Başak DOĞRU MERT hocalarıma çok teşekkür ederim.

Laboratuvardaki çalışmalarımda yardımcı olan Dr. Fatma ULUSAL, Arş. Gör. Burcu TEZCAN, Mahmut HAMİDE ve Hasan CANIMOĞLU'na yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için elde ettiğim ürünlerin XRD analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Ramazan ESEN'e ve Merhan KILIÇ'a, ICP analizlerinde yardımcı olan Öğr. Gör. Serkan KARACA'ya çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemedi, en büyük fedakarlıklar ile her daim arkamda olan ve bugünlere gelmemdeki en büyük paya sahip annem Ayten BARAN'a, babam Orhan BARAN'a ve ablalarım Dilek BARAN GÜRSOY ile Duygu SEVİNÇ'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmama Bilimsel Araştırmalar Projesi birimi tarafından FLY-2018-10938 numaralı proje kapsamında destek sağlayan Çukurova Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZ .....                                                                                                           | I   |
| ABSTRACT.....                                                                                                      | II  |
| GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....                                                                                           | III |
| TEŞEKKÜR.....                                                                                                      | V   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                  | VI  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                                                            | X   |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                                              | XII |
| 1. GİRİŞ .....                                                                                                     | 1   |
| 1.1. Katalizörler .....                                                                                            | 3   |
| 1.1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması .....                                                                      | 4   |
| 1.1.2. Katı Destekli Katalizörler .....                                                                            | 8   |
| 1.1.3. Süperkritik Karbondioksit (ScCO <sub>2</sub> ) Depozisyonu ve Kullanılan<br>Öncüller.....                   | 11  |
| 1.2. Oksim ve Genel Özellikleri .....                                                                              | 15  |
| 1.3. Destek materyalleri .....                                                                                     | 16  |
| 1.3.1. Karbon Nanoduvuar (CNW) .....                                                                               | 17  |
| 1.3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT).....                                                                     | 20  |
| 1.4. Paladyum ve Paladyum Hidrür (PdH <sub>x</sub> ) Yapısı .....                                                  | 22  |
| 1.5. C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri .....                                                                          | 23  |
| 1.5.1. C-C eşleşme Reaksiyonları.....                                                                              | 24  |
| 1.5.2. Suzuki C-C Eşleşme Tepkimeleri.....                                                                         | 26  |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....                                                                                         | 29  |
| 3. MATERYAL VE METOD .....                                                                                         | 41  |
| 3.1. Materyal.....                                                                                                 | 41  |
| 3.2. Metod.....                                                                                                    | 45  |
| 3.2.1. <i>Amfi</i> -monoklorogliksim sentezi (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl)..... | 45  |
| 3.2.2. <i>Anti</i> -monoklorogliksim sentezi (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl)..... | 47  |

|                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2.3. 4-trifloro <i>vic</i> -dioksim ligand sentezi ( $C_9H_8F_3N_3O_2$ ): .....                                                                                            | 47 |
| 3.2.4. Bis (4-trifloro <i>vic</i> -dioksimato) Pd(II) kompleksi<br>( $C_{18}H_{14}F_6N_6O_4Pd$ ) Sentezi.....                                                                | 49 |
| 3.2.5. Karbon Nanoduvuar (CNW) ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp<br>(MWCNT) Üzerine Pd/PdH <sub>x</sub> Depozisyonlarının Gerçekleştirilmesi                                     | 50 |
| 3.2.6. TPD/TPR Ölçümleri.....                                                                                                                                                | 55 |
| 3.2.7. Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT ve Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW Nanopartiküllerinin Suzuki-<br>Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin<br>İncelenmesi..... | 55 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                                                                                                                | 57 |
| 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları .....                                                                                                                      | 57 |
| 4.1.1. <i>Amfi</i> -monoklorglioksim ( $C_2H_3N_2O_2Cl$ ) Karakterizasyon Verileri ..                                                                                        | 58 |
| 4.1.2. <i>Anti</i> -monoklorglioksim ( $C_2H_3N_2O_2Cl$ ) Bileşiği (AMCG).....                                                                                               | 58 |
| 4.1.3. <i>Anti</i> -[(4-triflorometil) anilin] <i>vic</i> -dioksim ( $C_9H_8F_3N_3O_2$ ) Ligandı<br>(4TFVD).....                                                             | 58 |
| 4.1.4. Bis[ <i>anti</i> -((4-triflorometil) anilin) <i>vic</i> -dioksimato] Pd(II)<br>Kompleksi ( $C_{18}H_{14}F_6N_6O_4Pd$ ) (Pd(4TFVD) <sub>2</sub> ) .....                | 59 |
| 4.2. Karbon Nanoduvuar (CNW) ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)<br>ile Pd/PdH <sub>x</sub> Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları .....                                  | 61 |
| 4.2.1. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin<br>ICP-OES Verilerinin Belirlenmesi.....                                                  | 65 |
| 4.2.2. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW Ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin XRD<br>Desenlerinin Değerlendirilmesi .....                                               | 68 |
| 4.2.3. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin BET<br>Yüzey Özelliklerinin Değerlendirilmesi .....                                       | 76 |
| 4.2.4. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin<br>HR-TEM Verilerinin Değerlendirilmesi .....                                             | 79 |
| 4.2.5. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin SEM<br>Verilerinin Değerlendirilmesi .....                                                | 84 |

|                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2.6. Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW ve Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerinin TPD/TPR<br>Analizleriyle Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi..... | 90  |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                                                                                    | 111 |
| 5.1. Sonuçlar.....                                                                                                                                              | 111 |
| 5.2. Öneriler.....                                                                                                                                              | 114 |
| KAYNAKLAR.....                                                                                                                                                  | 117 |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                                                                   | 125 |
| EKLER.....                                                                                                                                                      | 126 |





## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|              |                                                                                                                                                                    |     |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 1.1. | Heterojen ve Homojen Katalizörlerin Karşılaştırılması.....                                                                                                         | 7   |
| Çizelge 3.1. | Pd/CNW katalizörlerine ait Depozisyon koşulları.....                                                                                                               | 53  |
| Çizelge 3.2. | Pd/MWCNT katalizörlerine ait Depozisyon koşulları.....                                                                                                             | 54  |
| Çizelge 4.1. | Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanopartiküllerinin Pd içerikleri (%) ve Depozisyon verimi (%).....                                                                     | 66  |
| Çizelge 4.2. | Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW Nanokatalizörlerine Ait Depozisyon Sonucu XRD Verileri .....                                                                              | 70  |
| Çizelge 4.3. | Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerine Ait Depozisyon Sonucu XRD Verileri.....                                                                             | 70  |
| Çizelge 4.4. | TPR Testleri yapılan Numuneler .....                                                                                                                               | 91  |
| Çizelge 4.5. | Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi .....        | 100 |
| Çizelge 4.6. | Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi ..... | 104 |
| Çizelge 4.7. | Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi.....  | 108 |





## ŞEKİLLER DİZİNİ.....SAYFA

|             |                                                                                                                                                                  |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1.  | Katalizörlerin sınıflandırılması. ....                                                                                                                           | 5  |
| Şekil 1.2.  | Basit katalitik dönüşüm şeması .....                                                                                                                             | 8  |
| Şekil 1.3.  | Süperkritik akışkan faz diyagramı.....                                                                                                                           | 12 |
| Şekil 1.4.  | Süperkritik akışkan (SCF) depozisyon aşamaları.....                                                                                                              | 12 |
| Şekil 1.5.  | Artan sıcaklık ve basınç ile CO <sub>2</sub> 'in süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi .....                                                      | 13 |
| Şekil 1.6.  | Süperkritik CO <sub>2</sub> depozisyonu (ScCO <sub>2</sub> ) yönteminde kullanılan öncüller.....                                                                 | 14 |
| Şekil 1.7.  | Karbon nanoduvvar (CNW) yapısına ait a) SEM görüntüsü (Chuang vd. 2007) ve b) CNW gösterimi (Hiramatsu vd. 2015) .....                                           | 19 |
| Şekil 1.8.  | İndüktif olarak eşleşmiş plazma sisteminin şematik diyagramı .....                                                                                               | 20 |
| Şekil 1.9.  | (a) SWCNT, (b) DWCNT ve (c) MWCNT'nin yapısı. Not: SWCNT, tek duvarlı karbon nanotüp; DWCNT, çift duvarlı karbon nanotüp; MWCNT, çok duvarlı karbon nanotüp..... | 21 |
| Şekil 1.10. | Bir hidrojen çekirdeğini çevreleyen altı Pd atomunun pozisyonlarını gösteren holografik görüntüsü .....                                                          | 23 |
| Şekil 1.11. | Pd katalizli eşleşme reaksiyonları .....                                                                                                                         | 24 |
| Şekil 1.12. | Pd katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması.....                                                                                                     | 26 |
| Şekil 1.13. | Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi.....                                                                                                                        | 27 |
| Şekil 2.1.  | PdH <sub>x</sub> 'e ait XRD desenleri.....                                                                                                                       | 29 |
| Şekil 2.2.  | Bir paladyum kristalinde H atomlarının yerleşimi .....                                                                                                           | 30 |
| Şekil 2.3.  | Paladyum hidrürlerin X ışını modelleri. Siyah: direkt, kırmızı: 30 dakika plazma maruziyetine sahip, yeşil: 60 dakika plazma maruziyetine sahip.....             | 32 |
| Şekil 2.4.  | PdH <sub>x</sub> 'e ait sıcaklık programlı indirgeme (TPR) grafiği.....                                                                                          | 32 |

|             |                                                                                                                                                                   |    |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.5.  | Pd/MWCNT ve Ru/MWCNT nanopartiküllerinin TEM görüntüsü .....                                                                                                      | 33 |
| Şekil 2.6.  | (a) RGO / Pd nanokompozitinin sentez sürecinin şematik diyagramı ve (b) Suzuki reaksiyonu .....                                                                   | 34 |
| Şekil 2.7.  | Pt/RFA nanopartiküllerine ait TEM görüntüleri .....                                                                                                               | 35 |
| Şekil 2.8.  | ScCO <sub>2</sub> depozisyonu sistemi.....                                                                                                                        | 36 |
| Şekil 2.9.  | Depozisyonu yapılmamış karbon nanotüp (eğri a), Ni-kaplamalı CNT'ler (eğri b) ve scCO <sub>2</sub> depozisyonu ile yapılmış CNT/metal (eğri c) XRD desenleri..... | 36 |
| Şekil 2.10. | Gliksim Kompleks Sentez Reaksiyonları .....                                                                                                                       | 37 |
| Şekil 2.11. | Sentezlenen yeni platin komplekslerin tepkimesi .....                                                                                                             | 38 |
| Şekil 2.12. | <i>Anti</i> -4-fenoksifenilaminogliksim Ligandı ile Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Tepkimeleri.....                                                             | 39 |
| Şekil 2.13. | <i>Anti</i> -4-fenoksifenilaminogliksim Ligandı ile Ni(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Tepkimeleri.....                                                             | 39 |
| Şekil 2.14. | Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonu .....                                                                                                                       | 40 |
| Şekil 3.1.  | <i>Amfi</i> -monoklorogliksim Sentezi .....                                                                                                                       | 46 |
| Şekil 3.2.  | <i>Amfi</i> -monoklorogliksim Kristalleri .....                                                                                                                   | 46 |
| Şekil 3.3.  | <i>Amfi</i> -monoklorogliksim'in <i>Anti</i> forma dönüştürülmesi .....                                                                                           | 47 |
| Şekil 3.4.  | 4-trifloro vic-dioksim ligand sentezi .....                                                                                                                       | 48 |
| Şekil 3.5.  | 4-trifloro vic-dioksim ligandının kristalleri.....                                                                                                                | 48 |
| Şekil 3.6.  | Bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleks sentezi .....                                                                                                     | 49 |
| Şekil 3.7.  | Bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleksi .....                                                                                                            | 50 |
| Şekil 3.8.  | ScCO <sub>2</sub> Depozisyon Düzeneği.....                                                                                                                        | 51 |
| Şekil 3.9.  | Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi.....                                                                                              | 56 |
| Şekil 4.1.  | Depozisyon sonucu CNW destek malzemesi üzerine Pd/PdH <sub>x</sub> nanopartiküllerinin tutturulmuş şematik görünümü .....                                         | 61 |

|             |                                                                                                                                                                      |    |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.2.  | Depozisyon sonucu MWCNT destek malzemesi üzerine Pd/PdH <sub>x</sub> nanopartiküllerinin tutturulmuş şematik görünümü.....                                           | 62 |
| Şekil 4.3.  | Paladyuma ait geometrik yapısı.....                                                                                                                                  | 63 |
| Şekil 4.4.  | Paladyum Hidrüre (PdH <sub>x</sub> ) ait geometrik şekil .....                                                                                                       | 64 |
| Şekil 4.5.  | Pd atomları arasına H atomlarının yerleşimi .....                                                                                                                    | 65 |
| Şekil 4.6.  | Bragg yasasına göre X-ışını kırınımı.....                                                                                                                            | 68 |
| Şekil 4.7.  | Kristal yapı yüzeyleri (miller indisleri) .....                                                                                                                      | 72 |
| Şekil 4.8.  | Depozisyonu yapılmamış destek malzemelerinin XRD desenleri.....                                                                                                      | 73 |
| Şekil 4.9.  | Mıknatıs tarafından çekilen ve çekilmeyen nanokatalizör .....                                                                                                        | 74 |
| Şekil 4.10. | PdH <sub>x</sub> -CNT-8 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT Nanokatalizörlerine XRD Deseni .....                                                                        | 75 |
| Şekil 4.11. | PdH <sub>x</sub> -CNW-14 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi.....                                                                            | 77 |
| Şekil 4.12. | PdH <sub>x</sub> -CNT-08 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi.....                                                                            | 78 |
| Şekil 4.13. | PdH <sub>x</sub> -CNT-10 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 10 nm, b) 20 nm, c) 50 nm ve d) tanecik boyut analiz grafiği ..... | 80 |
| Şekil 4.14. | PdH <sub>x</sub> -CNW-22 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 20 nm, b) 10 nm, c) 100 nm ve d) tanecik boyut analiz grafiği.....   | 81 |
| Şekil 4.15. | PdH <sub>x</sub> -CNW-10M kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 100 nm, b) 50 nm ve c) 20 nm .....                                  | 82 |
| Şekil 4.16. | PdH <sub>x</sub> -CNW-24 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri.....                                                                    | 83 |
| Şekil 4.17. | PdH <sub>x</sub> -MWCNT-16M kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                 | 85 |
| Şekil 4.18. | PdH <sub>x</sub> -CNW-10M kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                     | 86 |

|                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.19. PdH <sub>x</sub> -CNT-18 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -MWCNT nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                             | 87  |
| Şekil 4.20. PdH <sub>x</sub> -CNW-2 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                                | 88  |
| Şekil 4.21. PdH <sub>x</sub> -CNW-14 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                               | 89  |
| Şekil 4.22. PdH <sub>x</sub> -CNT-6 kodlu Pd/PdH <sub>x</sub> -CNT nanokatalizörünün SEM görüntüleri .....                                                                                | 90  |
| Şekil 4.23. Muamele edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanoduvlar (CNW) desteklerde sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR) testi .....                                    | 92  |
| Şekil 4.24. Farklı koşullarda hazırlanmış MWCNT ve CNW destekli Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörlerin sıcaklık programlı indirgeme (TPR) testi sonuçları.....                            | 93  |
| Şekil 4.25. PdH <sub>x</sub> -CNT-24 kodlu numunenin sıcaklık programlı indirgeme (TPR) testi sonuçları.....                                                                              | 94  |
| Şekil 4.26. PdH <sub>x</sub> -MWCNT-16M kodlu nanokatalizörün PPMS grafiği.....                                                                                                           | 96  |
| Şekil 4.27. PdH <sub>x</sub> -CNW-10 kodlu nanokatalizörün PPMS grafiği .....                                                                                                             | 97  |
| Şekil 4.28. Bromobenzen ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme tepkimesi .....                                                                                                            | 98  |
| Şekil 4.29. Fenilboronik asidin homocoupling tepkimesi .....                                                                                                                              | 98  |
| Şekil 4.30. 4-bromo anisol ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme tepkimesi .....                                                                                                         | 98  |
| Şekil 4.31. Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit ve etanol çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen 60 °C'deki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi.....  | 99  |
| Şekil 4.32. Pd/PdH <sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit ve etanol çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen 90 °C'deki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi ..... | 100 |

|                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.33. Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve etanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi .....  | 102 |
| Şekil 4.34. Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve metanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi ..... | 103 |
| Şekil 4.35. Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve etanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi .....  | 106 |
| Şekil 4.36. Elde edilen Pd/PdH <sub>x</sub> -CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve metanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi ..... | 107 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                        |                                                          |
|------------------------|----------------------------------------------------------|
| °C                     | : Santigrat Derece                                       |
| <sup>1</sup> H NMR     | : Hidrojen-1 Nükleer Mağnetik Rezonans Spektroskopisi    |
| <sup>13</sup> C NMR    | : Karbon-13 Nükleer Mağnetik Rezonans Spektroskopisi     |
| <sup>19</sup> F        | : Flor-19 Nükleer Mağnetik Rezonans Spektroskopisi       |
| TEM                    | : Geçirimli Elektron Mikroskopi                          |
| SEM                    | : Taramalı Elektron Mikroskobu                           |
| GC                     | : Gaz Kromatografisi                                     |
| XRD                    | : X-ışını Difraktometresi                                |
| TPD                    | : Sıcaklık Programlı Desorpsiyon                         |
| TPR                    | : Sıcaklık Programlı İndirgeme                           |
| ICP-OES                | : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi |
| FT-IR                  | : Fourier Dönüşüm Kızılötesi                             |
| PPMS                   | : Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi                         |
| Pd(4TFVD) <sub>2</sub> | : Bis (4-trifloro <i>vic</i> -dioksimato) Pd(II)         |
| 4TFVD                  | : 4-trifloro <i>vic</i> -dioksim                         |
| AMCG                   | : <i>Amfi</i> -monokloroglioksim                         |
| <i>Vic</i> -           | : <i>Visinal</i>                                         |
| ScCO <sub>2</sub>      | : Süperkritik Karbondioksit                              |
| CO <sub>2</sub>        | : Karbondioksit                                          |
| T                      | : Sıcaklık                                               |
| g                      | : Gram                                                   |
| M                      | : Molarite                                               |
| HCl                    | : Hidroklorik Asit                                       |
| THF                    | : Tetrahidrofuran                                        |
| H <sub>2</sub>         | : Hidrojen gazı                                          |
| N <sub>2</sub>         | : Azot gazı                                              |
| Pd                     | : Paladyum                                               |

$\text{PdH}_x$  : Paladyum Hidrür





## 1. GİRİŞ

Metallerin katı destek üzerine nano ölçekli depozisyonu ile oluşturulan kompozit materyaller hidrojen gazı eldesi, mikroelektronik sanayi, sensör hazırlama, liflerin güçlendirilmesi, elektrokimya, çevre temizliği, ilaç, petrol saflaştırma, yakıt hücreleri ve heterojen katalizör gibi birçok alanda uygulama bulması nedenleriyle konuya duyulan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır. Metalik nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin; destek üzerindeki dağılım, yüzey alan oranı, kristal yapısı, boyutu bağlı olarak değişmesi çalışmaların ana konularını oluşturmaktadır. Bu özelliklerin, katı destekli metallerin katalitik uygulamalarında katalizörün aktivitesi ve seçiciliği üzerine büyük etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda yapılan çalışmalar bilimsel çevrelerde yarış halinde devam etmektedir (Barım vd. 2017, Bozbağ vd. 2011). Katalitik uygulamalarda Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, W, Ni gibi metaller kullanılmaktadır. Bu metallerden biri olan paladyum, hidrojenasyon (Yılmaz vd.. 2010), dehidrojenasyon (Bulut vd. 2018), hidrokraking (Speight, J.G. 2020), indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları (Biniak vd. 2010), karbonilasyon (Gadge ve Bhanage 2010) ve diğer birçok karbon-karbon eşleşme reaksiyonunda yüksek aktivite göstermesi ve aynı işlevleri gösteren Pt, Ru ve Rh metallerinden daha ekonomik olması nedenleriyle araştırmacılar tarafından daha fazla tercih edilmektedir. Literatürlerde paladyumun hidrürlerinin katalitik aktiviteyi arttırma gibi olumlu etkilerinin yanı sıra malzemenin manyetik, elektronik, iletkenlik ve hidrojen depolama özelliklerini de etkilediği yönünde çalışmalara rastlanmaktadır. Teknikte paladyum hidrür, maliyetli ve özel koşullar gerektiren elektrokimyasal yöntemle veya çok yüksek basınçtaki hidrojen gazı altında (12000 bar) hazırlanmaktadır (Kishore vd. 2005; Horinouchi vd. 2006; Kobayashi vd. 2008). Paladyum hidrür formuna ilişkin yapılan literatür taramalarında, katı destek üzerinde paladyum nanopartikül hazırlama

çalışmalarında paladyum hidrür oluşturma veya paladyum hidrürün varlığını gösterir bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan ligandlar ve bu ligadların paladyum kompleksleri öncül olarak kullanılmıştır. Sentezlenen öncülden elde edilen katı destekli paladyum nano partiküllerin TPD/TPR ve XRD cihazı ile yapılan analizlerde paladyum hidrür varlığını görülmüş olup, tez kapsamında yüksek paladyum-hidrojen oranı elde edebilmek için optimum koşulların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Literatürlerde katı destekli paladyum nano partiküllerde hidrür oluşumu ve hidrür oluşumunun kontrolü konularında çalışma bulunmazken, saf paladyumun hidrürlerin hazırlanması konusunda az sayıda çalışmaya rastlanmakta yüksek maliyetleri nedeniyle uygulanabilir yöntemler olmadığı bildirilmektedir. Bu bilgiler ışığında depozisyon işleminde impregnasyon sonrası indirgeme işlemi daha yüksek hidrojen basınçlarında ve daha düşük sıcaklıkta yapılarak destek üzerinde paladyum-hidrojen oranının artırılması gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda seçilen *anti-vic-dioksim* türevi ligandla hazırlanmış öncül ile 70, 90 °C sıcaklık, 100, 150, 200, 250 psi hidrojen basıncı ve 3000, 3500, 4000 psi karbondioksit basınçlarında depozisyon çalışmaları yapılarak bu parametrelerin paladyum hidrür oluşumuna etkileri incelenmiştir. Paladyum hidrür oluşumu FT-IR ve XRD analizleri ile incelenmiştir. Paladyum hidrür oluşumunun yanı sıra paladyum nano taneciklerin boyutları, boyut dağılımları ve kristal yapıları, destek-metal oranı XRD, SEM-EDX, HR-TEM, BET, ICP-OES gibi spektroskopik tekniklerle belirlenmiştir. Depozisyon çalışmalarında destek materyali olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve literatürlerde bu amaçla hiç kullanılmamış olan karbon nano duvar (CNW) kullanılarak paladyum hidrür oluşumu ve diğer özelliklere katı desteğin etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Hazırlanan katı destekli Pd nanopartiküllerin katalitik etkinliği Suzuki-Miyaura C-C eşleşme tepkimesi üzerinde incelenmiştir (Colacot T. J. 2011; Wang vd. 2016). Ayrıca sıcaklığa bağlı hidrojen absorplama-desorplama özellikleri TPD/TPR ölçümleri ile belirlenmiş olup, fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi (PPMS) ile alana

karşı manyetizasyon (M-H) analizi yapılarak hazırlanan malzemenin manyetik ve süperiletken özellikleri araştırılmıştır (Deng vd.,2010).

### 1.1. Katalizörler

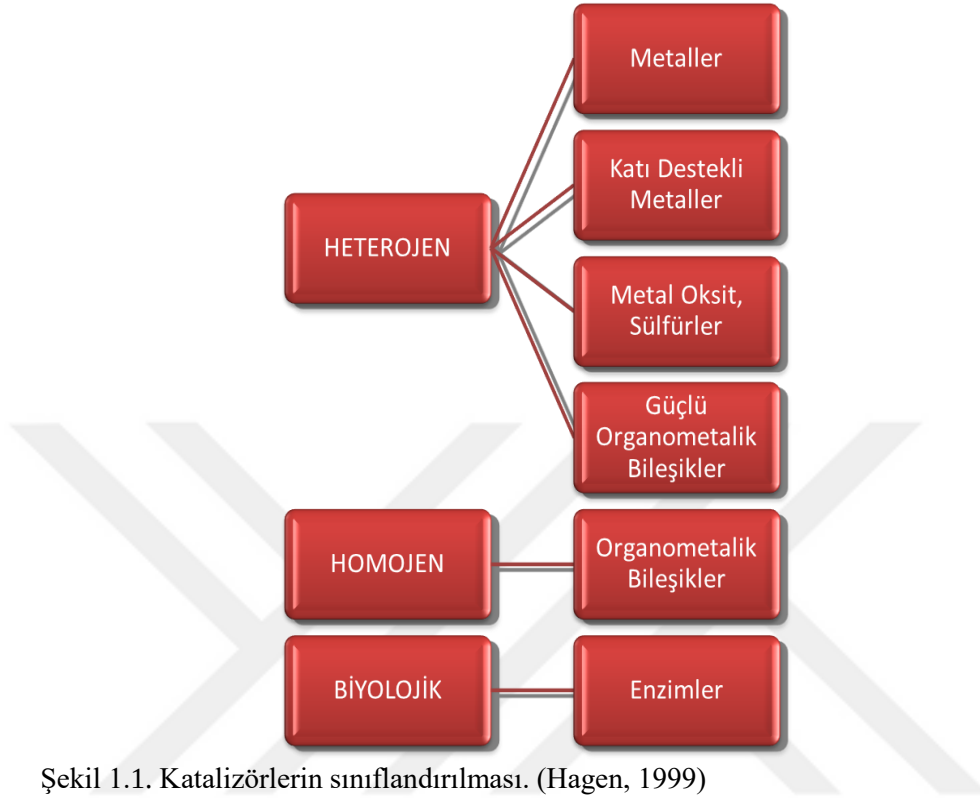
Reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltarak reaksiyon hızını arttıran, reaksiyon sonucunda tüketilmeden kalan ve fiziksel yapısında değişiklik meydana gelse bile kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelere katalizör denir. Kullanılan katalizörlerin, reaksiyon sırasında yapmış olduğu etkiye kataliz denmektedir. Kataliz, bir olayı tümüyle çözmek, kolaylaştırmak veya hızlandırmak anlamına gelen Eski Yunanca'dan türetilmiş bir kelimedir. İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından 1835 yılında keşfedilen katalizörler ilk defa, bazı bozunma reaksiyonlarını açıklamak amacı ile kullanılmıştır. Berzelius, 'Reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını kırarak şekilde tesir etmesinden kaynakladığını' söylemektedir (Gürel, 2001).

Ostwald tarafından 1894 yılında yapılan katalizörlerin tanımı hala kullanılmakta olup 'Tepkime sonucu elde edilen ürünlerde bir değişiklik yaratmayan ve tepkime hızını arttıran madde' şeklinde tanımlanmıştır. Katalizörlerin reaksiyondan etkilenmeden çıktığı söylene de, katalitik reaksiyon sırasında katalizörün substratlara kimyasal bir bağ ile bağlanarak reaksiyonun bir katalitik döngü üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. Bu sebeple gerçekleşen katalitik döngüde katalizörün bir ucundan reaktantlar bağlanırken, diğer ucundan da ürünler bağlanır. Katalizörlerin çok küçük miktarı kendisinden birkaç bin kat kadar büyük maddelerin reaksiyonlarını da katalizlemektedir. Reaksiyonu hızlandırmaktan başka görevleri de olan katalizörler kimyasal reaksiyonların seçiciliğini de arttırabilirler ve tepkimenin denge noktasına da etki etmezler. Bu neticede, aynı başlangıç maddesi ile farklı katalizörler kullanılarak tamamen farklı ürünlerin elde edilebileceği anlamına da gelmektedir (Hagen 2006).

Katalizörlerde, tepkimeye giren madde ile katalizör aynı fazdaysa buna homojen katalizör, fakat farklı fazlarda ise buna heterojen katalizör denir. Atom numaraları büyük olan platin, rutenyum, rodyum, paladyum gibi 3d geçiş metallerinin birlikte veya yalnız kullanılan halleri heterojen katalizörlerin en sık kullanılan yapılarıdır. Tepkimeye girenler (girdiler) ve tepkime sonucu çıkanlar (ürünler) yüksek sıcaklıklarda bozulabilirler. Bu nedenle katalizör kullanılarak düşük sıcaklıklarda dahi tepkimenin hızı arttırılır. Fakat katalizörler, termodinamik açıdan kendiliğinden gerçekleşmeyen bir tepkimeyi kendiliğinden gerçekleşir hale getiremezler (Tanaka, 1999). Her reaksiyon için farklılık gösteren katalizörler, heterojen katalizde küçük parçalar halinde veya geniş bir yüzeye dağıtılmış halde reaktifler ile etkileştirilir. Buradaki amaç reaksiyonun hızını ve verimini arttırmaktır. Katalizörler, yüksek verimliliği ve seçiciliği, safsızlıkları minimum düzeyde tutmaları ve kolay ayırım sağlaması açısından da kimya endüstrisinin çok sık kullandığı malzemedir. Bir katalizörün işlevini ne kadar süre boyunca gerçekleştireceğini kararlılık göstermektedir. Bu nedenle iyi bir katalizör yüksek kararlılığa sahip olmalıdır (Solomons vd. 1999).

#### 1.1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvı veya gaz olarak fiziksel hallerine göre 3 çeşitte olabilirler. Fakat endüstriyelde kullanılan katalizörler genellikle sıvı veya katı haldedir. Katalizörleri sınıflandıracak olursak genel olarak 3 sınıfta toplanabilirler. Bunlar kendi içlerinde alt dallara ayrılıp biyolojik katalizörler, heterojen katalizörler ve homojen katalizörlerdir. Genellikle katalitik çalışmalar homojen ve heterojen katalizörler üzerinden gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması. (Hagen, 1999)

#### 1.1.1.1. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler genellikle katıdır. Sıvı veya gaz reaktanlar ile temas halindedir ve katalizörün yüzeyine tutunurlar. Ürün kalitesinin yüksek olması ve kontrol edilebilir olması gibi nedenlerden dolayı çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Genellikle metal veya metal oksitlerinden oluşan heterojen katalizörlerin reaksiyonları seçimli değildir. Isıya ve basınca karşı oldukça dayanıklı olmalarından dolayı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler. Reaksiyona giren moleküller katalizör yüzeyine tutunur ve reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşir (Cornils ve Hermann 2003).

**1.1.1.2. Homojen Katalizör**

Homojen katalizörler, katalizör ile tepkimeye giren maddelerin aynı fazda bulunuyor olmasına denir. Homojen bir katalizörler, reaksiyon maddeleri ile karışabilen bir sıvı veya gaz tepkimelerinde bir gaz olmalıdır. Metal atomu ligandları ile çevrelenmiş olan homojen katalizörler genellikle kompleks yapılardır. Kompleksin çözünürlüğüne ve kararlılığına etki eden metal kompleksine bağlı ligandlar katalitik reaksiyonunun seçiciliğini artırırlar. Substratın bağlanacağı aktif bölge ligandın hacmi, şekli ve elektronik yapısı değiştikçe değişmektedir ve bunun neticesi olarak birçok farklı ürün elde edilebilir (Gürel 2001).

**1.1.1.3. Biyolojik Katalizörler**

Kimyasal tepkimelerde olduğu gibi canlı hücrelerde de reaksiyonların ilerleyebilmesi için bir katalizör yardımı gereklidir. Canlı hücreler içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonları da katalize etmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Biyolojik katalizörlere enzim denilmektedir. Biyolojik katalizörlere, vücutta aşırı yorgunlukta ortaya çıkan fazla laktik asiti parçalayan enzim ve hücre tarafından kullanılan nişastayı enerji üretmek için basit şekere dönüştüren enzim örnek olarak verilebilir.

**1.1.1.4. Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması**

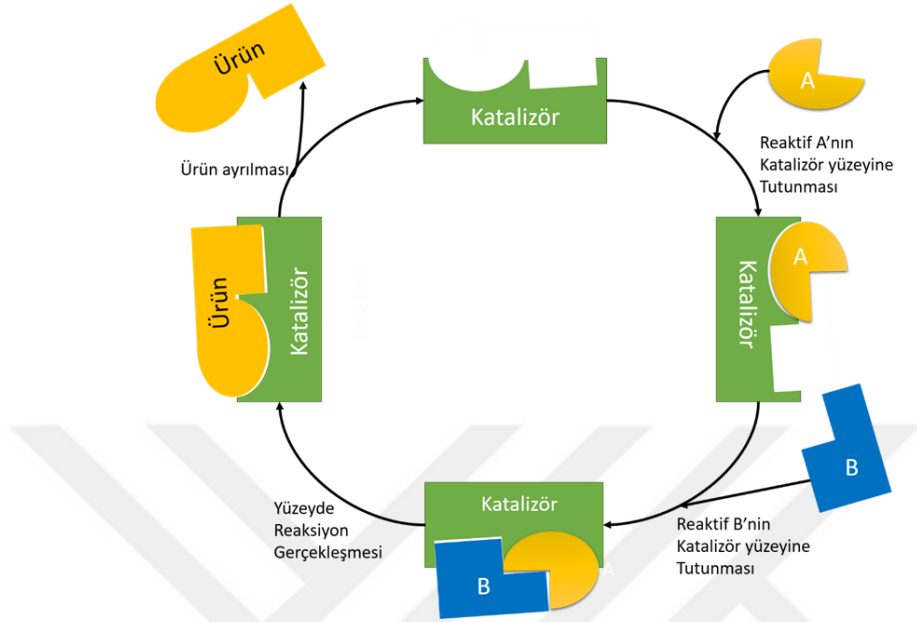
Homojen katalizörler ile heterojen katalizörler karşılaştırıldığı zaman birbirlerine göre üstünlükleri bulunmaktadır. Homojen katalizörlerin üstünlükleri, tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşturmaması, reaksiyonların daha mütedil koşullarda gerçekleşmesinden dolayı üretim maliyetinin düşük olması, kimyasal yapısı hakkında bilgi sahibi olunduğu için katalizör üzerinde değişikliğin yapılabilmesi olarak sıralanabilir. Bu özgün özelliklere rağmen homojen katalizörler ürünlerden kolay ayırlamadıkları için yeniden kullanılma şansları yoktur.

Çizelge 1.1. Heterojen ve Homojen katalizörlerin karşılaştırılması

| Özellik                  | Homojen Kataliz                                  | Heterojen Kataliz                 |
|--------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Aktiflik                 | Yüksek                                           | Değişken                          |
| Konsantrasyon            | Düşük                                            | Yüksek                            |
| Seçicilik                | Yüksek                                           | Değişken                          |
| Reaksiyon Sıcaklığı      | Düşük<br>(50-200 °C)                             | Yüksek<br>( $\geq 250$ °C)        |
| Katalizör Ömrü           | Kısa                                             | Uzun                              |
| Substrat/Katalizör Oranı | Yüksek                                           | Düşük                             |
| Isıl Kararlılık          | Düşük                                            | Yüksek                            |
| Geri Kazanım             | Pahalı Ve Zor<br>(Sıvı-Sıvı<br>Ekstraksiyon vb.) | Kolay<br>(Dekantasyon vb.)        |
| Aktif Atomlar            | Tüm Atomlar                                      | Sadece Yüzeyde<br>Bulunan Atomlar |
| Hazırlanması             | Zor                                              | Kolay                             |

Heterojen katalizörlerin özellikleri ise; yüzey atomları aktiftir. Kolay ayrılma özelliğine sahiptir ve bu nedenle tekrar kullanımı mümkündür. Heterojen katalizörler yüksek derişimlerde kullanılabilir, düşük seçici özelliğe sahip, kolay ayrılabilir (filtrasyon ve santrifüjleme) ve sadece yüzey atomlarının aktif olması gibi özellikleri vardır (Çetinkaya vd., 2002).

Günümüzde homojen ve heterojen katalizörlerin üstün özelliklerini bir arada tutabilmek amacıyla nano boyutta heterojen katalizörler kullanılmaya başlanmıştır. Katı destek üzerine nano boyutta tutturulmuş katalizörler; hem heterojen katalizörler gibi ortamdan kolaylıkla ayrılabilme hem de homojen katalizörler gibi yüksek aktivite özelliğine sahiptir. Katı destekli nano katalizörlerin kimyasal reaksiyonlar için daha çok tercih edilme nedenlerinden biri, heterojen katalizörlerden daha geniş yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu sebeple katı destekli katalizörler gün geçtikçe önem kazanmaktadır (Fan ve Gao, 2006).



Şekil 1.2. Basit katalitik dönüşüm şeması

### 1.1.2. Katı Destekli Katalizörler

Organik reaksiyonlarda kullanılan homojen katalizörlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması, oluşturduğu atığın yok edilmesi ve tekrar kullanımının mümkün olmayışı ciddi ekonomik ve çevresel sorunlar teşkil etmektedir. Bu sebeplerden dolayı, heterojen katalizörlerin kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır. Heterojen katalizörlerde katı destek materyal olarak çoğunlukla silika, kil, alümina ve sentetik polimer malzemeler kullanılmaktadır. Organik reaksiyonlarda kullanılan katı destekli katalizörlerin en önemli avantaj ve dezavantajları aşağıda özetle verilmiştir;



**Avantajlar:**

- Katalizör reaksiyon ortamından süzülerek kolaylıkla uzaklaştırılabilir.
- Tekrar tekrar kullanılabilir. Bu özelliği ile atık oluşturmadıklarından çevre dostudurlar.
- Katalizörün geri kazanımı oldukça düşük maliyetli, çevre açısından duyarlı ve yüksek verimlidir.
- Ucuzdurlar ve kolay elde edilebilirler.
- Pahalı ve hazırlanması zaman alan katalizörler dikkate alındığında otomasyon ve sürekli akışkan reaktörlerde etkin olarak kullanılabilmektedir.
- Zehirli, zararlı ve patlayıcı reaktiflerin katı destek materyal üzerinde sabitlenmesiyle bu etkilerinin en aza indirgenmesi mümkündür.
- Destek malzemesi üzerine tutturulan bileşikler farklı reaksiyon verirler, bu yüzden gerçekleşen reaksiyonlar oldukça seçicidir ve reaksiyonları kontrol edebilme olanağı sağlar.

**Dezavantajlar:**

- Bazı reaktiflerin katı destek materyal ile etkileşimi iyi olmayabilir.
- Katalizörün katı destekten geri sökülmesi garantisi yoktur.
- Bazı durumlarda polimerik destek materyalin hazırlanması çok pahalı olabilir.
- Sert reaksiyon şartlarında destek materyalin dayanıklılığı zayıf olabilir.
- Polimer desteğin kendisinin neden olduğu yan reaksiyonlar meydana gelebilir.

Polimer, silika jel, zeolitler, iyon değiştirici reçineler, kum, metal oksitler, selüloz, aktif karbon, kil, fiberler gibi katı destek malzemeler üzerine mikroorganizmaların, metal tuzlarının, doğal bileşenlerin, şelat oluşturuocu organik

maddelerin ve polimerlerin immobilizasyonu üzerine birçok çalışma bulunmaktadır (Akhmetiev ve ark., 1995). Yüksek aktifliğe sahip bir adsorban malzemesi, deneysel koşullar altında kimyasal kararlılık göstermeli, yüksek seçicilik ve iyi bir adsorpsiyon kapasitesi özelliklerine sahip olmalıdır. Farklı adsorbanlar arasında özellikle de karbon nanotüpler büyük öneme sahiptir. Metallerin doğrudan metalik halde karbon nanotüplerin yüzeyine tutturulmasının yanı sıra bazı organik fonksiyonel gruplar bağlanmakta ve metal kompleksleri oluşturularak katalizör olarak kullanılmaktadır.

#### **1.1.2.1. Katı destekli katalizör hazırlama yöntemleri**

Katı destek malzemesi üzerine metalik nanoparçacıkların tutturulması işlemlerinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Çoğunlukla geçiş metallerinin tercih edildiği, katı destek malzemesi üzerine metalin tutturulması veya çöktürülmesi işlemlerine depozisyon denir. Depozisyon işlemlerinde birçok yöntem mevcut olup bu yöntemler farklı amaçlarla kullanılmaktadır.

Bu yöntemler;

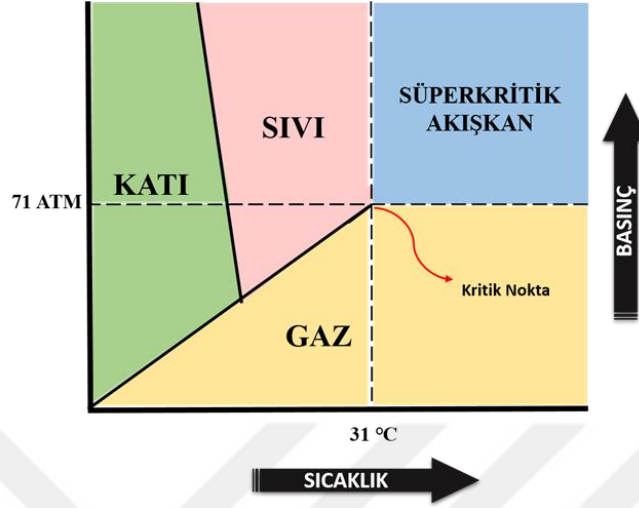
- İmpregnasyon (Emdirme) Yöntemi,
- Depozisyon-çöktürme Yöntemi,
- Mikroemisyon Yöntemi,
- Sol-Jel Yöntemi,
- Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD),
- Elektrokimyasal Yükleme Metodu,
- Modifiye Poliol İndirgenmesi,
- Organik Çözücü Ortamında Depozisyon ve
- Süperkritik Akışkan İçerisinde Depozisyon (SCFD) yöntemidir.

Son yıllardaki literatürler incelendiğinde depozisyon işlemleri için kullanılan yöntemler içerisinde SCFD ve CVD yöntemlerinin ön plana çıktığı görülmektedir. Süperkritik akışkan ortamında depozisyon tekniği ile katı destekli metal nanopartikül hazırlanmasıyla ilgili çalışmalar incelendiğinde ise özellikle de 2000'li yılların başından bu yana SCFD tekniğinin gelişmekte olan bir yöntem olduğu, ancak mevcut verilerin optimizasyonu için daha fazla deneysel veriye ihtiyaç duyulduğu bilinmektedir.

### **1.1.3. Süperkritik Karbondioksit (ScCO<sub>2</sub>) Depozisyonu ve Kullanılan Öncüller**

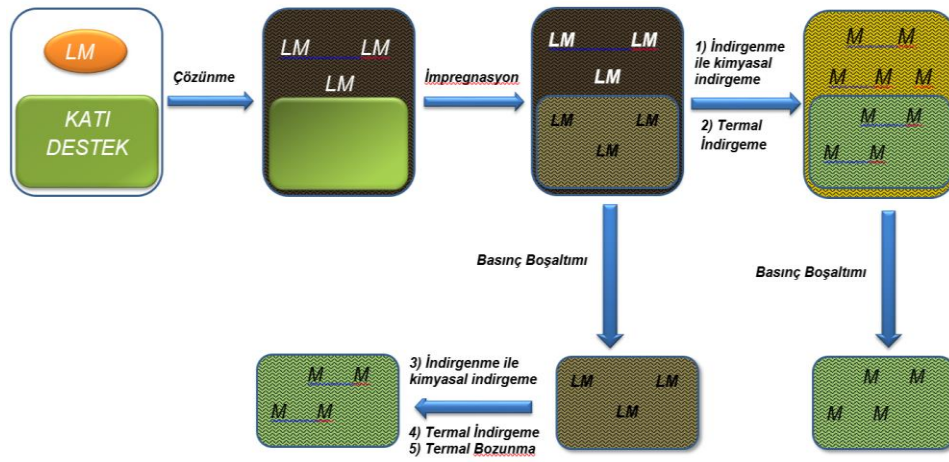
#### **1.1.3.1. Süperkritik CO<sub>2</sub> Depozisyonu**

Sıcaklık ve basınç koşulları kritik koordinatlarını aştığında sıvı "süper kritik" olarak adlandırılır (Şekil 1.3.). Kritik noktada, gaz fazının yoğunluğu gaz ile sıvının ara yüzünün yok olmasına yol açan sıvı fazına eşittir. Süper kritik alanın en ilginç yönü, birinci derece faz geçişi yaşamadan sıvı durumdan gaz durumuna veya tam tersine geçebilmesidir. Bu özellikler, gaz ve sıvı halleri arasındaki akışkan özelliklerinde süreklilik olduğu anlamına gelmektedir. Süper kritik akışkanların, küçük basınç ve sıcaklık değişimleri ile ayarlanabilen, sıvılar ve gazlar arasında orta olan "hibrit" termodinamik özelliklere sahip olmasıdır. Sıvıya benzer yoğunluğa sahipken gaza benzer viskozite ve yayılım göstermeleri süperkritik akışkanların önemli özelliklerinden biridir. Sıvı benzeri yoğunluklar, daha fazla kimyasal dönüşüm için öncül olarak kullanılabilen birçok metalik öncülün dikkat çekici konsantrasyon da çözünmesini sağlar (Cansel vd. 2009). Ayrıca, SCF'ler yüzey gerilimi göstermez, bu da yüzey ve ara yüz kimyalarını içeren işlemler için yadsınamaz bir avantajdır (Romang 2010).



Şekil 1.3. Süperkritik akışkan faz diyagramı

Süperkritik CO<sub>2</sub> depozisyonu, James J. Watkins and Thomas J. McCarthy tarafından ilk defa 1995 yılında yapılmış olup 1998 yılında ise patenti alınmıştır. Süperkritik Akışkan Depozisyon (SCFD) yönteminde tek metal ile depozisyonun gerçekleştirilebileceği gibi ortamda aynı kristal oluşumunu yapabilecek iki veya üç metalin depozisyonunu da gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.4. Süperkritik akışkan (SCF) depozisyon aşamaları

Süperkritik akışkan yönteminde alkol, su, eter veya CO<sub>2</sub> gibi çözücülerde kullanılmaktadır. SCFD yönteminde elde edilen nanopartiküllerin oluşumunu etkileyen birçok etken bulunmaktadır. Bu etkenler;

- Depozisyon sıcaklığı
- Depozisyon Basıncı
- Öncül
- Destek Materyali
- Kullanılan öncülün derişimi
- Metali indirgemek amacıyla kullanılan yöntem olarak sıralayabiliriz.



Şekil 1.5. Artan sıcaklık ve basınç ile CO<sub>2</sub>'in süperkritik akışkan hale geçişinin şematik gösterimi

Süperkritik CO<sub>2</sub> depozisyon yöntemi kullanılarak metaller, çeşitli organik veya inorganik destek malzemeleri üzerine nanopartiküller veya filmler şeklinde tutturulmaktadır. Destek malzemesi yüzeyine metallerin tutturulması için kullanılan süperkritik akışkan yöntemi (SCF'lerin), her geçen gün daha fazla ilgi görmektedir. SCF'lerde özellikle süperkritik karbondioksitin (scCO<sub>2</sub>) tercih edilme nedenleri şu şekilde özetlenebilir:

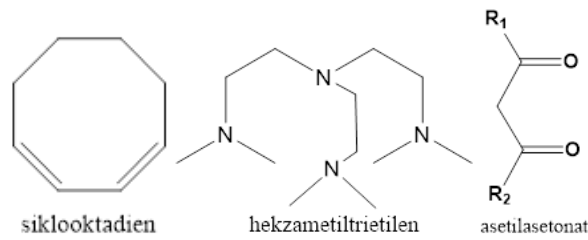
1. Kritik sıcaklık ( $T = 31.2^{\circ} \text{C}$ ) ve basıncının ( $P = 7.38 \text{ MPa}$ ) düşük olması,
2. CO<sub>2</sub>'in çevreci olması,

3. Küçük basınç değişiklikleri ile çözme özelliklerinin büyük ölçüde değişmesi,
4. Reaksiyon ortamında kalıntı bırakmaması,
5. Ucuz olması,
6. Kolay bulunabilmesi,
7. Yanıcı ve toksik olmamasıdır.

Bu benzersiz özellikler, bilim insanlarının SCF'lere 150 yıldan fazla bir süredir artan ilgisini açıklamaktadır. Bu nedenlerden dolayı çoğunlukla depozisyon işlemlerinde süperkritik karbondioksit (scCO<sub>2</sub>) kullanılmaktadır (Barim vd. 2019).

#### 1.1.3.2. Süperkritik CO<sub>2</sub> Depozisyonunda Kullanılan Öncüller

Depozisyon tekniği ile katı destek materyali üzerine metal tutturulmasında nanopartiküllerin özelliklerini etkileyen faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerden biri öncül olarak seçilen organometalik bileşiğini (kompleksini) meydana getiren ligand ve bu ligand ile metal arasındaki sinerjidir (Erkey 2009). Özellikle de süperkritik ortamda depozisyon tekniği ile ilgili yapılmış çalışmalarda kullanılan öncüllerin bazı özellikleri taşınması beklenmektedir. Literatürde bu konu ile ilgili kesin bir yargı olmamasına karşın kullanılan öncüllerin nitelikleri öncülün SCF ortamında çözünmesi, destek yüzeyine tutunması ve yüzeyde metalin indirgenmesi beklenmektedir.

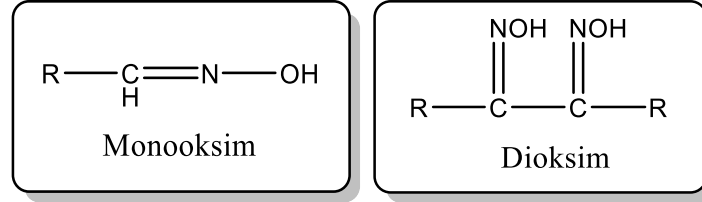


Şekil 1.6. Süperkritik CO<sub>2</sub> depozisyonu (ScCO<sub>2</sub>) yönteminde kullanılan öncüller

Süperkritik akışkan depozisyon yönteminde genellikle kullanılan metal öncüleri, -ketonatlar, florlu ketonlar ve organometalik kompleksler dahil olmak üzere metal şelatlarıdır.  $\text{ScCO}_2$ 'de  $\beta$ -diketonatlar, siklooktadienler, siklopentadienil, tetrametilenglikol dimetileter, heksametiltrieterilen, ditiyokarbamatlar, makrosikller, organofosfor ligandlar şeklinde sıralanabilir (Long vd., 2000). Hidroksamik asitler dahil ligand türleri ile metal komplekslerinin süperkritik  $\text{CO}_2$  içerisinde çözünürlüğü literatürlerde mevcuttur (Aschenbrenner vd. 2007, Skerget vd 2011) . Karbonil ligandları,  $\text{CO}_2$  ile spesifik moleküller arası etkileşimlerde bulunması nedeniyle bir metal kompleksinin çözünürlüğünü de artırır (Casimiro vd. 2004, Kazarian vd 1996). Komplekslere daha fazla polar olmayan metil veya tert-butil gruplarının dahil edilmesi çözünürlüğün artmasına da olanak tanır (Liu 2007). Ayrıca yapısında flor bulunduran ligandlı kompleksler, yapısında flor bulundurmeyen komplekslere kıyasla daha yüksek çözünürlüğe sahiptir (Erkey 2000).

## 1.2. Oksim ve Genel Özellikleri

Oksimler ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$ ), yapısında zayıf asidik karakterli (-OH) grubunu ve zayıf baz karakterli azometin ( $>\text{C}=\text{N}-$ ) grubunu bulunduran amfoter maddelerdir ve oksim-imin isminin kısaltılması ile oksim olarak adlandırılmaktadır. Bir aldehitin veya bir ketonun hidroksilamin ile reaksiyonundan oksimler sentezlenebilir. Sentezlenen oksimlerin isimlendirilmesi ise elde edildikleri aldehit veya ketonların sonlarına oksim eklenmesi ile yapılmaktadır. Eğer oksimler aldehitlerden elde edilirse aldoksim, ketonlardan elde edilirler ise ketoksim olarak adlandırılırlar (Miglichian 1957 ve Singh vd 1979) Genel olarak oksimler renksiz kristaller halindedirler. Oksimlerden en çok mono-oksimler ve vic-dioksimler koordinasyon kimyasında kullanılmaktadır.



Süperkritik Akışkan (SCF) yönteminde kullanılmak üzere hazırlanan vic-dioksim komplekslerinin PdH<sub>x</sub> üretiminde kullanılabilir olabilecekleri konusunda araştırmaların da önünü açacaktır.

### 1.3. Destek materyalleri

Destek materyali, sentezlenen ligandların veya metal komplekslerinin kovalent bağ ile bağlandığı genellikle katı olan ve çözünmeyen materyallerdir (Kazantsev ve Remez, 1997; Zaporohets, 1997). İdeal destek materyallerinin önemli özellikleri;

- Düzenli bir yapıya sahip olmaları,
- Kapasitelerinin etkin ve kontrollü olması,
- Uygun tanecik büyüklüğünün olması,
- Fiziksel, Kimyasal ve Isısal kararlılık göstermeleri olarak sıralanabilir.

Depozisyon çalışmalarında katı destek olarak alümina, silika, aktif karbon, grafit, grafen, karbon nanotüpler ve silika türevleri gibi materyaller kullanılmaktadır. Son yıllarda karbon nano duvar sentezleri ve karakterizasyonuna ilişkin çalışmalar literatürlerde yer almaya başlamıştır. Tepecik ve çukurcuklu yüzeyi, gözenekli yapısı ve gofretimsi katmanlarıyla ideal bir destek materyali görünümlü bu malzemenin süperkritik CO<sub>2</sub>'de destek materyali olarak kullanımına ilişkin hiçbir çalışma bulunmamaktadır.



**1.3.1. Karbon Nanoduvvar (CNW)**

Günümüzde birçok araştırma grubu dünya çapında nanokarbon araştırmalarına katılmaktadır. Son birkaç yılda, karbon nanoduvvarlar (Carbon Nanowalls, CNW) olarak da adlandırılan karbon nano-tabakalar, alttabana dik olan keskin kenarlı grafen nano tabakaların diğer karbon yapılarından farklı olduğu alternatif bir karbon yapısı olarak ortaya çıkmıştır. Karbon nano malzemelerin çeşitli allotropik modifikasyonları, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bilim camiasında büyük ilgi uyandırmaktadır. Gelecek vaat eden karbon nanoyapılardan biri olan CNW yapısal, elektriksel, optik ve mekanik özelliklerinden dolayı yakıt hücrelerinde, lityum iyon pillerde (Russo ve ark., 2017) (Tomatsu ve ark., 2017), fotovoltaiik cihazlarda, ince film transistörlerinde, belirli gaz moleküllerinin sensörlerinde, alan emisyon cihazlarında, pillerde, ışık emicilerde uygulama için umut verici bir malzemedir (Shin vd 2011, Takeuchi 2011).

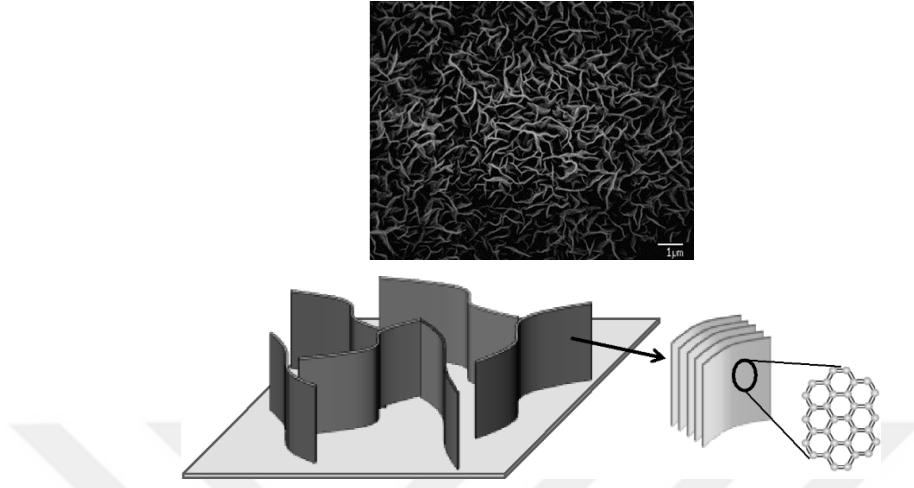
Karbon nanoduvvarların bilinen diğer herhangi bir malzemeye karşı benzersiz özellikleri; kararlılık, kimyasal inertlik, elektriksel iletkenlik ve büyük yüzey-kütle oranlarıdır. Karbon nanoduvvarlar genellikle "substrat yüzeyine dik olarak uzanan çok katmanlı grafen levhalar" olarak adlandırılmaktadırlar. Üç boyutlu yapıya sahiptir ve bir labirent biçimini temsil ederler. Bu tür dikey yönelimli grafen levhalar, yüksek yoğunluklu atomik ölçekli grafitik kenarlara sahiptir (Hiramatsu 2013). CNW'lerin en önemli özelliklerinden biriside karbon nanotüplerin aksine, sentezleri için katalizörlere gerek olmamasıdır. Dolayısıyla, metaller (paslanmaz çelik, Pt, Ti, Cu, Ni, Mo, Zr), yarı iletkenler (Si) ve hatta izolatörler ( $Al_2O_3$ , kuvars) gibi çeşitli materyallerin alttabanları üzerinde sentezlenebilirler (Ghosh vd. 2015 ve Batryshev 2018). Yüzey-kütle oranlarının yüksek olması nedeniyle, biyosensörler ve enerji depolama uygulamaları için de iyi adaylardır. Nobel ödülü verildiğinden bu yana, on binlerce araştırma grubu, dünya çapında grafen uygulamasının yanı sıra temel araştırmalara dahil olmuştur ve umut verici sonuçlar alınmıştır; ancak, bu tür karbonun kitlesel uygulaması henüz

gerçekleştirilmemiştir. Bu malzemeyi seri üretimde uygulamanın bir yolu, grafeni bir substrat yüzeyine dik olarak biriktirmek ve böylece benzersiz özelliklerinden tam olarak yararlanmaktır. Tam büyüme mekanizmaları iyi anlaşılmaktan uzaktır; bu nedenle, hem teorik hem de deneysel çalışma henüz yapılmamıştır.

CNW'ler geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı lityum iyon pillerde elektrot olarak, elektron alanı yayıcı olarak, yakıt hücrelerinde katalizör desteği olarak ve güneş pilinde bir elektrot veya aktif malzeme olmaya aday malzemelerdir (Khan vd 2018).

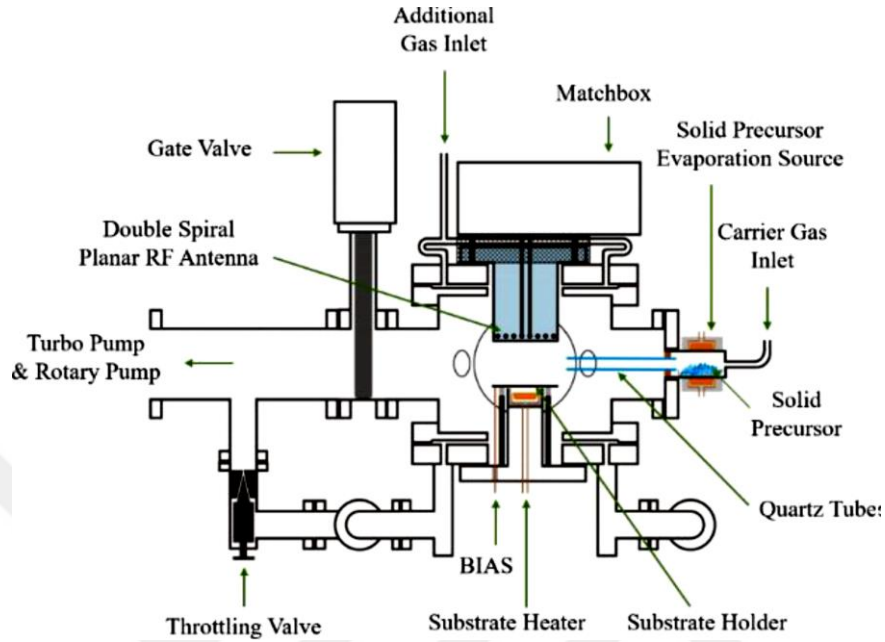
Elmas benzeri karbon (DLC), grafen, karbon nanotüp (CNT) ve karbon nanodüvar (CNW) gibi karbon ince filmler, CVD aracılığıyla metan (ana gaz), hidrojen ve argon (yardımcı gaz) enjekte edilerek sentezlenebilen önemli malzemelerdir. Bilindiği üzere grafenin organik çözücülere reaktivitesi yoktur ve organik çözücüler varlığında doğal özelliklerini korur. Bununla birlikte CNW, grafene kıyasla organik çözücülerden çift taraflı reaksiyona girmesi nedeniyle farklı sonuçlar gösterebilmektedir.

Karbon nanodüvar (nanowall) yapısındaki filmler atmalı katodik vakum ark (pulsed filtered cathodic arc) sistemi ile üretilmiştir. Katodik vakum ark 19. yy'ın ikinci yarısından itibaren kaplamalarda kullanıldığı bilinmektedir. Atmalı ark kaynakları; depolama üzerinde iyi kontrol, metalik ince film ve monolayer seviyelerine kadar üretime izin veren bir sistemdir. Filtre, manyetik alan uygulayarak plazmadaki parçacıkların q/m (yük/kütle) oranına göre ayırmakta küçük parçacıkların q/m oranı büyük olduğundan makro parçacıklardan ayrılmaktadır.



Şekil 1.7. Karbon nanoduvvar (CNW) yapısına ait a) SEM görüntüsü (Chuang vd. 2007) ve b) CNW gösterimi (Hiramatsu vd. 2015)

Atmalı filtreli katodik vakum ark; silindir şeklinde paslanmaz çelikten yapılmış bir vakum odası, turbo moleküler pompa, mekanik pompa ve güç kaynağından oluşur. Bu birimlerin fotoğrafları aşağıda verilmiştir. Şekilde sistemin temel parçaları şematik olarak gösterilmektedir. Plazma katot materyalinden elde edilmektedir ve eşit yoğunlukta pozitif ve negatif yükler taşımaktadır. Atmalı filtreli katodik vakum ark sistemde plazma ilk başta yüksek gerilim (5000-25000 V) ve daha sonra sabit bir gerilim (750 V) uygulanarak sağlanmaktadır. Uygulanmakta olan yüksek gerilim ile katottan bir ark deşarjı ile plazma oluşturmakta bu plazma anot ve manyetik filtre (90°) aracılığıyla alt tabana yönlendirilerek depolama gerçekleştirilmektedir. Katodik vakum ark sistemi ile karbon nanoduvvar üretimi için %99.99 saflıkta 1 mm çapında grafit çubuklar başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır.



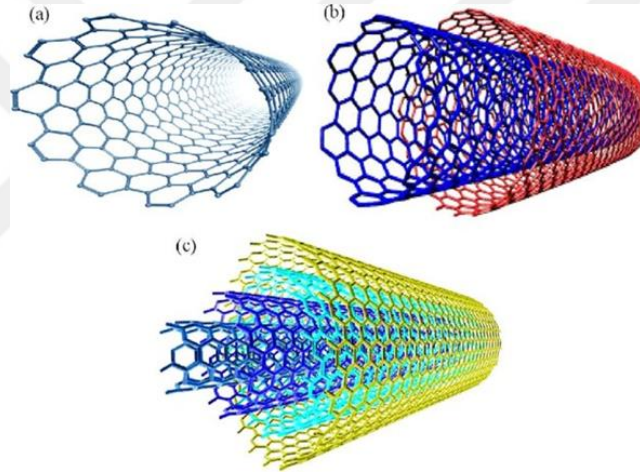
Şekil 1.8. İndüktif olarak eşleşmiş plazma sisteminin şematik diyagramı

### 1.3.2. Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT)

Nano karbonlar, son yirmi yıldır çok büyük ilgi görmektedir. Grafen, karbon nanotüpler (CNT'ler) veya karbon nanoduvlar (CNW'ler) gibi çeşitli konfigürasyonlarda mevcut olabilirler. Richard Smalley'in 1985 yılında yapmış olduğu çalışmada, kimyasal kararlılığa sahip ve duvar kalınlığı bir nanometre boyutundaki nanotüpleri keşfetmiştir. Nanotüplerin varlığı ilk olarak 1991 yılında ortaya çıkmıştır (Küçükyıldırım 2012). Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto ve Richard E. Smalley, fullerenlerin keşfi için 1996'da kimyada Nobel ödülünü alırken, Andre Geim ve Konstantin Novoselov ise iki boyutlu grafen malzeme ile ilgili çığır açan deneyler için 2010'da fizikte nobel ödülünü almıştır. S. Iijima, karbon nanotüplerin keşfi için aday olmuş ve 2008 yılında Nanoteknoloji dalında ilk Kavli ödülünü almıştır (Vesel vd. 2019).

Elmas sert ve değişmez bir kristal yapıya sahipken, grafen esnektir ve bükülebilir ve hatta silindirik formda şekillendirilebilir. Bu tür "toplanmış" yapılara

karbon nanotüpler (CNT'ler) denir (Klingeler vd. 2007). Tek duvarlı CNT'ler, 3 nm'ye kadar çapa sahip sadece bir haddelenmiş grafit tabakasından ve çok duvarlı CNT'ler (MWCNT'ler), çapı en fazla 100 nm olan eşmerkezli olarak birbirine bağlı grafit tüplerden oluşmaktadır. Fullerenler gibi, CNT'ler de doğada yanma işlemlerinin yan ürünleri olarak ortaya çıkar. Dolayısıyla, bir insan “icadı” değildir. Bu malzemeler, 10.000 yıllık buz çekirdeği örneklerinde bile tespit edilmiştir (Murr vd. 2004). Elektriksel özelliklerinin yanı sıra, CNT'ler, onları yeni malzemelerin geliştirilmesi için ilginç bir seçenek haline getiren özel termal ve mekanik özelliklere de sahiptir (Jess vd. 2006).



Şekil 1.9. (a) SWCNT, (b) DWCNT ve (c) MWCNT'nin yapısı. Not: SWCNT, tek duvarlı karbon nanotüp; DWCNT, çift duvarlı karbon nanotüp; MWCNT, çok duvarlı karbon nanotüp (Rafique vd. 2015).

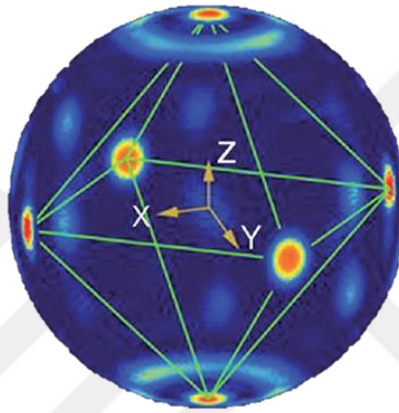
Karbon nanotüp ise grafen düzlemine ait örülü yapının silindir şeklinde sarılarak uç kısımlarının küresel bir kapak şeklinde kapatılmasıyla oluşturulmaktadır. Nanotüpler 3 farklı şekilde oluşum göstermektedirler. Bunlar koltuk tipi nanotüpler, zikzak şeklinde oluşan nanotüpler ve daha farklı yapıya sahip olan kiral tip nanotüplerdir. Mukavemet özelliğinde artış olması amacıyla birden fazla sarımın üst üste yapılarak MWCNT'ler elde edilebilir. Çok duvarlı

karbon nano tüplerin (MWCNT) en önemli özelliklerinden birisi yüksek elastiklik özelliğine sahip olması, çok hafif olması ve bilinen en dayanıklı fiber olmasıdır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin, yoğunluğu dikkate alındığında çelikten daha çok dayanımlı malzemelerden biri olduğu bilinmektedir. Ayrıca karbon nanotüplerin elektriksel özelliklerini, grafenin simetrisi ve kendine özgü yapısı etkilemektedir. Karbon nanotüplerin atomların diziliş şekline göre elektriksel özellikleri de değişmektedir.

#### 1.4. Paladyum ve Paladyum Hidrür ( $PdH_x$ ) Yapısı

Katı destek üzerinde oluşturulan metalik nanopartiküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, nanopartiküllerin destek üzerindeki dağılımı, yüzey alan oranı, kristal yapısı, boyutu ve metalin formunun (saf metal, hidrür) değiştirilmesiyle geliştirilebilmesi bu konuya duyulan ilgiyi her geçen gün arttırmaktadır (Bozbağ vd. 2011). Hidrür formunda oluşturulması özellikle katalitik uygulamalarda katalizör etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı bildirilmektedir (Caputo ve Alav 2003). Katalitik uygulamalarda sıklıkla kullanılan paladyumun hidrür formu katalizör olarak kullanımının yanı sıra yüksek hidrojen absorplama kapasitesi ve hidrür formunun manyetik özellikler göstermesi bu tür malzemeleri ilginç kılmaktadır (Baranowski ve Debowska 2007). Literatürler paladyumun bünyesine aldığı hidrojen miktarına bağlı olarak deney şartları değişkenlik göstermekle birlikte, 1:1 oranında  $PdH$  hazırlayabilmek için 25 °C’de en az 12000 bar  $H_2$  gazı basıncı gerektiği bildirmektedir (Baranowski vd. 1978). Yapılan çalışmalarda paladyumun sahip olduğu hacmin 900 kat fazlası kadar hidrojeni absorplama kapasitesine sahip olup bu özelliği sayesinde yakıt hücreleri, piller ve süperkapasitörlerde kullanılmasının mümkün olduğu bildirilmektedir (Caputo ve Alav 2003, Deng vd. 2010). Ancak bu denli kıymetli bir malzemenin hazırlanmasının özel deney koşulları gerektirmesi nedeniyle çok maliyetli olması bu konuda yapılan çalışmaları sınırlamaktadır.

Paladyum (Pd) sayısız hidrojen teknolojisinde uygulanmasını sağlayan bir dizi istisnai özellik sergiler. Paladyum, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta büyük hacimsel miktarda hidrojeni emme özelliğine sahiptir ve daha sonra paladyum hidrür ( $\text{PdH}_x$ ) oluşturur. Şekil 1.11.'de gösterildiği gibi, emilen hidrojen atomları, çarmıha gerilmiş kübik kafesin interstisyel oktahedral bölgelerini işgal eder. Paladyum, ortam koşulları altında hidrür oluşturabilir ve oluşan  $\text{PdH}_x$ , Pd'nin karakterini sergileyebilir (Adams ve Chen 2011).



Şekil 1.10. Bir hidrojen çekirdeğini çevreleyen altı Pd atomunun pozisyonlarını gösteren holografik görüntüsü (Cser vd. 2004)

Paladyum, hidrojeni adsorbe ederek, x değeri 1'den küçük olan paladyum hidrür ( $\text{PdH}_x$ ) oluşturur. Bu özellik birçok geçiş metalinde ortak olmakla birlikte, palladyum benzersiz bir şekilde yüksek emme kapasitesine sahiptir. Paladyumdaki hidrojen içeriği, hidrojen artışıyla azalan ve  $\text{PdH}_{0.62}$  için sıfır olan manyetik duyarlılığa bağlanabilir. Daha yüksek bir oranda katı çözelti diyamanyetik hale gelmektedir.

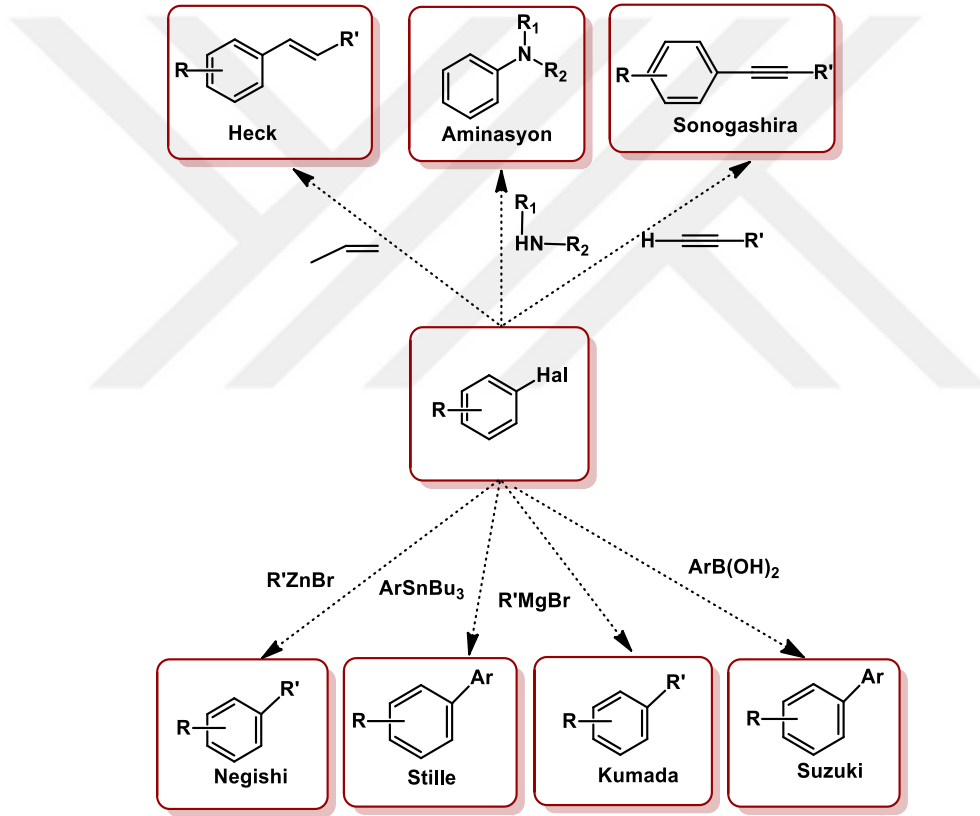
### 1.5. C-C Çapraz Eşleşme Tepkimeleri

Katı destekli nano katalizörler boyar maddeler ilaçlar, enantioseçici sentezler, vitaminler, polimerler ve zirai kimyasallar gibi birçok organik tepkimede katalizör olarak kullanılmaktadır (Beller ve ark., 2004). Nano yapıda destek

materyalleri üzerine, nano paladyum destekli katalizörlerin C-C eşleşme reaksiyonlarında kullanımı en çok çalışılan konulardan birisidir.

### 1.5.1. C-C eşleşme Reaksiyonları

İki veya daha çok sayıda organik bileşiğin metal bir katalizör varlığında eşleşmesi karbon-karbon eşleşme reaksiyonu olarak tanımlanır. Pd katalizli C-C bağ oluşum reaksiyonları Şekil 1.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Pd katalizli eşleşme reaksiyonları

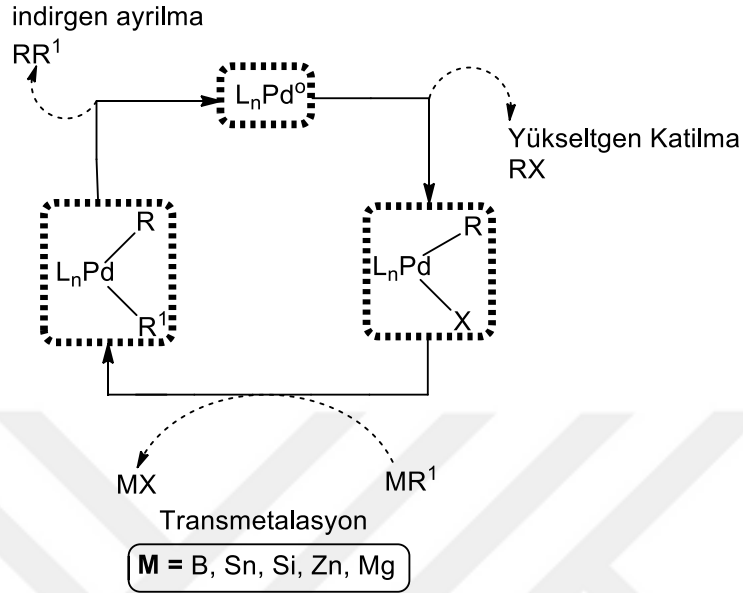


Organik bileşiklerin yeni C-C bağları oluşturulması; vitaminler, zirai kimyasallar, ilaçlar, enantiyoseçici sentezler ve boyar maddeler gibi önemli ürünlerin elde edilmesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir (Beller ve ark. 2004).

Paladyumun katalizörlüğünde gerçekleşen ana katalitik metotlar;

- Heck,
- Suzuki-Miyaura,
- Stille,
- Negishi,
- Aminasyon,
- Sonogashira,
- Kumada (Grignard)
- Hiyama
- Ullman
- Furstner
- Burchwald-hartwig
- Chan-Lam reaksiyonları olarak sınıflandırılabilir.

Pd katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması 3 basamakta gerçekleşmektedir. Bunlardan ilk basamakta aril veya alkil halojenürün Paladyum kompleksine yükseltgen katılması gerçekleşmesidir, ikinci basamağında transmetalasyon olur ve metallere (B, Si, Sn, Mg gibi) bağlı organik grup paladyum üzerine göç eder. Son basamakta ise indirgen ayrılma sonucu eşleşme ürünü oluşur.



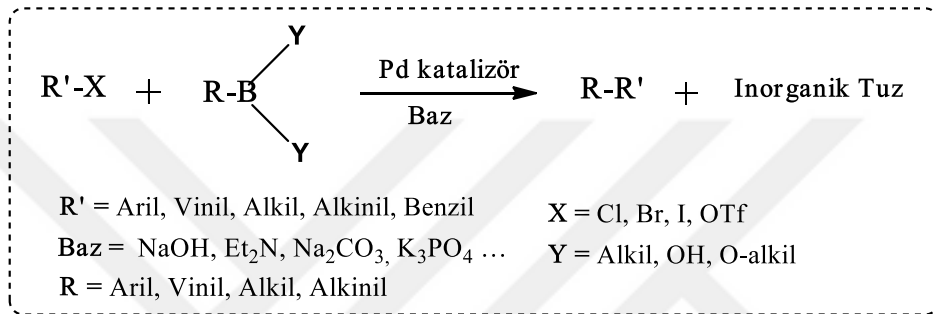
Şekil 1.12. Pd katalizli eşleşme reaksiyonlarının genel mekanizması

### 1.5.2. Suzuki C-C Eşleşme Tepkimeleri

Akira Suzuki ve Norio Miyaura, 1979 yılında 1-alkenildisiamilboranlar ile -1-alkenil-1,3,2-benzodioksaboroller aril halojenürlerin paladyum katalizörü varlığında tepkimeye girmeleri sonucu stereoseçici olarak arillenmiş (E)-alkenlerin sentezlendiğini bulmuşlardır. Asıl Suzuki-Miyaura reaksiyonu paladyum katalizörü kullanılarak bir aril boronik asit ile bir arilhalojenürün bağlanması ile gerçekleştirilir. Bilimsel gelişmeler ile daha çok uygulama alanına sahip olan Suzuki tepkimeleri gün geçtikçe daha çok yaygınlaşmıştır. Bu sebeple “Suzuki-Miyaura Kenetlenme” terimi artık aril, alkil, alkinil, alkenil, ve allil gruplarını içermektedir.

Suzuki-Miyaura C-C eşleşme yönteminin diğer eşleşme reaksiyonlarına göre birçok üstünlükleri bulunmaktadır. Suzuki reaksiyonu ılıman koşullarda gerçekleşmektedir ve farklı tür fonksiyonel gruplara uygulanmaktadır. İlk başta organobor bileşiklerinin oluşması ve kullanılması diğer organometallere kıyasla

daha basittir. Borun yan ürünleri suda çözünbildiği gibi, diğer metallerin oluşturduğu yan ürünlerden daha az zehirli ve daha kolay ayrılabilir. Bir başka önemli özelliği ise “Suzuki-Miyaura Kenetlenme” reaksiyonları, sterik engele sahip aromatik halkalarla bağlanmış durumda olsalar bile, genellikle yüksek verimle gerçekleşmektedirler.



Şekil 1.13. Suzuki reaksiyonunun genel gösterimi

Suzuki reaksiyonunun diğerlerine göre yaygın olmasının nedeni;

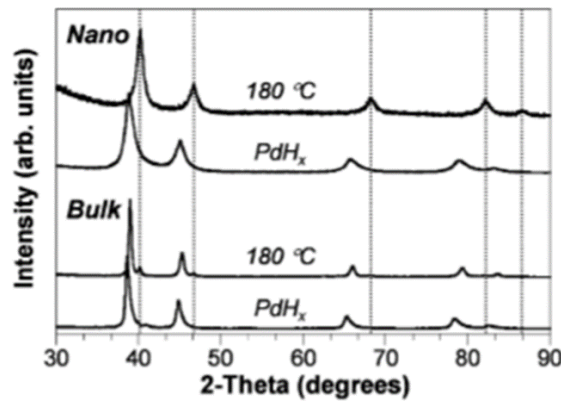
- ❖ Organometalik bileşikler kolaylıkla hazırlanabilir olması,
- ❖ Hazırlanan bileşiklerin hava ile neme karşı kararlı olması,
- ❖ Ürünlerin herhangi bir toksik etkiye sahip olmaması,
- ❖ Bor içeren yan ürünlerin reaksiyon ortamından kolaylıkla uzaklaştırılabilir olması,
- ❖ Sterik engellerden az etkilenmesi olarak sıralanabilir.



## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

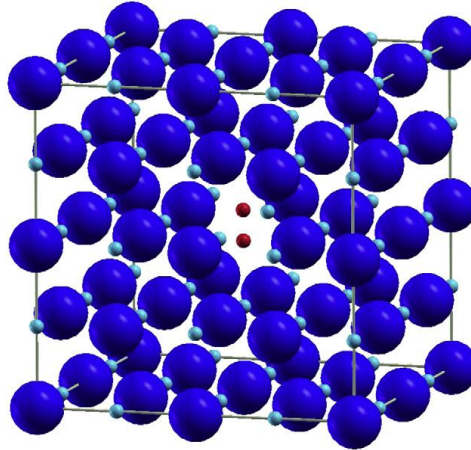
Tez kapsamındaki çalışmalar için literatür taramaları yapıldığında; Paladyum hidrür ( $PdH_x$ ) oluşturma yöntemleri, Süperkritik karbondioksit ( $ScCO_2$ ) ortamında gerçekleştirilen katı destek üzerine metalik nanoparçacıkların tutturulması işlemleri,  $ScCO_2$  ortamında ilk kez destek materyali olarak kullanılacak olan karbon nanoduvur (CNW) malzemesinin farklı alanlardaki kullanımı, oksimlerin farklı metallerle oluşturduğu kompleksler için çalışmalar ve C-C eşleşme tepkimelerinde nanopartikül kullanımları olarak incelenmiştir. Literatürde bu çalışmalar detaylı olarak aşağıda verilmiştir.

**Phan ve Schaak, (2009)** poliol çözeltisi içerisindeki paladyum nanopartiküllerinin bir hidrojen kaynağı olan  $NaBH_4$ 'ün düşük ve yüksek sıcaklıkta hidrojeni absorplayarak  $PdH_x$  oluşturmalarını incelenmiştir. Bu çalışmada, bir prototip metal hidrür sisteminde ortam basıncı, çözelti fazı hidrojen absorpsiyonu, depolaması ve salınımını deneysel olarak gösteren, Pd tozları ve nanokristalleri  $PdH_x$ 'e dönüştürmek için kolay bir poliol esaslı kimyasal yöntem önermişlerdir. Bu çalışma, hidrojen depolama uygulamalarında nanokristal sentezi için kimyasal yöntemlerden biri olan poliol prosesi ile metal hidrürleri birleştirmişlerdir (Phan ve Schaak 2009).



Şekil 2.1.  $PdH_x$ 'e ait XRD desenleri

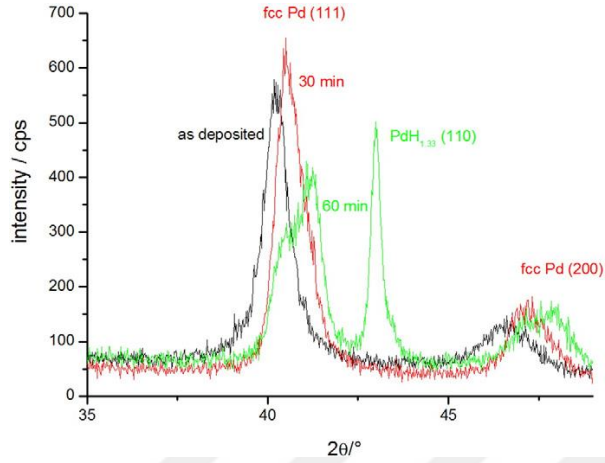
**Knies ve arkadaşları (2012)**  $\text{PdH}_x$  yapısını aydınlatmak üzerine çalışmışlardır.  $\text{PdH}_x$  içerisinde hidrojen atomları tipik olarak fcc geometrisine sahip paladyumun oktahedral konumuna (O-konumu) yerleştiğini ve düşük konsantrasyonlarda ( $x < 0.3$ )  $\alpha$  fazını oluştururken yüksek konsantrasyonlarda ( $0.58 < x \leq 1$ )  $\beta$  fazını oluşturduğunu bulmuşlardır. Paladyum hidrürlerdeki H-H ayrılması sonucunda tetragonal konumlar (T-konum) işgal edilmesine karşın deneysel olarak “2-Å kuralına” göre hidrojenler yerleştiğini bulmuşlardır. PdH için hidrojen atomları en yakın komşusundaki O-konumundaki H-H arasındaki en yakın mesafe yaklaşık olarak 2.9 Å olarak hesaplamışlardır. Hidrojen atomları tarafından dinamik olarak işgal edilen T-konumlarında, en yakın komşusundaki tetragonal ve oktahedral konumlarda H-H arası mesafe PdH için 1.8 Å olarak hesaplamışlardır. H çevresindeki elektron dağılımının eşleştirilmiş, lokalize ve kutupsal nitelikleri ve elektropozitif elemanlara doğru polarize edilmesi, deneylerde gözlemlenen kısa H-H ayrılmasından sorumlu bileşiklerde H-H iticilik etkileşimini önemli ölçüde azalttığını bulmuşlardır (Dominguez vd. 2012).



Şekil 2.2. Bir paladyum kristalinde H atomlarının yerleşimi

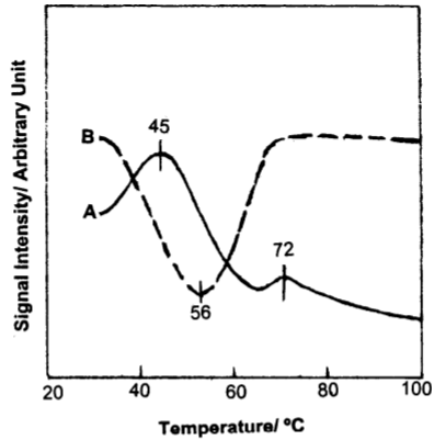
**Wang ve arkadaşları (1996)** Pd-H sisteminde 50 K'de  $\beta$  fazı olarak adlandırılan yüksek yoğunluklu bir fazda bulunduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar,  $x$ , 0.6 ila 0.8 arasındaki özgül ısı, direnç, iç sürtünme ve Hall katsayılarının ölçümünü de gözlemlemişlerdir. Hidrojen miktarına bağlı olarak bu sıcaklık 50-80 K aralığında değiştiğini ve bu sıcaklıkta  $\text{PdH}_x$  süperiletken özelliği gösterdiğini bulmuşlardır (Wang vd. 1996).

**Wulff ve arkadaşları (2015)** çalışmalarında, 20 nm kalınlığında Pd kaplamalar yapabilmek için 800 nm boyuta sahip  $\text{SiO}_2$  ile 1 nm boyuta sahip Cr tampon katmanları kullanmışlardır. Paladyum kaplamayı substrat ısıtması olmadan 700 W plazma gücünde ve 40 Pa çalışma basıncında 2.45 GHz mikrodalga plazma kaynağında işlemişlerdir. Metalik Pd ile yüksek basınç reaksiyonlarının aksine, plazma maruziyeti altında geniş bir hidrojen konsantrasyonu aralığında katı çözeltiler gözlemlemişlerdir. Pd filmlerinde hidrojen katılımının kesintili olarak gerçekleştiğini bulmuşlardır. 0 V substrat voltajında palladyum hidrürü,  $\text{PdH}_{0.14}$  ve  $\text{PdH}_{0.57}$ 'ye göre iki aşamada oluşturmuşlardır. -50 V alt tabaka geriliminde  $\text{PdH}_{0.57}$  doğrudan oluşturmuşlardır.  $\text{PdH}_{\text{vac}}$  (I) ve  $\text{PdH}_{\text{vac}}$  (II) olmak üzere iki fcc (yüzey merkezli kübik yapı) boşluk palladyum hidrür kümesinin oluşumunu varsayarak uzun süreli plazma maruziyeti altında fcc  $\text{PdH}_{\text{vac}}$ (II) fazı kübik  $\text{PdH}_{1.33}$  oluşturduğunu görmüşlerdir. Fcc  $\text{PdH}_{0.57}$  fazından, metalik fcc paladyum oluşturmak için 300 °C üzerindeki sıcaklıklarda ayrıştırmışlardır. Hidrojen uzaklaştırma, kafes kusurlarının azalmasına neden olduğunu ön görmüşlerdir. Yüksek sıcaklık difraktometresi ölçümleri ayrıca  $\text{PdH}_{\text{vac}}$ (II)'nin bir paladyum hidrür fazı olduğunu doğrulamışlardır. Elde edilen iki fazın da kimyasal bileşiminin  $\text{Pd}_3\text{H}_4$  yapısına sahip olduğunu belirlemişlerdir. 700 ° C'ye kadar hem fcc  $\text{PdH}_{\text{vac}}$ (II) hem de kübik  $\text{PdH}_{1.33}$  fazları arasında faz dönüşümü gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.3. Paladyum hidrürlerin X ışını modelleri. Siyah: direkt, kırmızı: 30 dakika plazma maruziyetine sahip, yeşil: 60 dakika plazma maruziyetine sahip

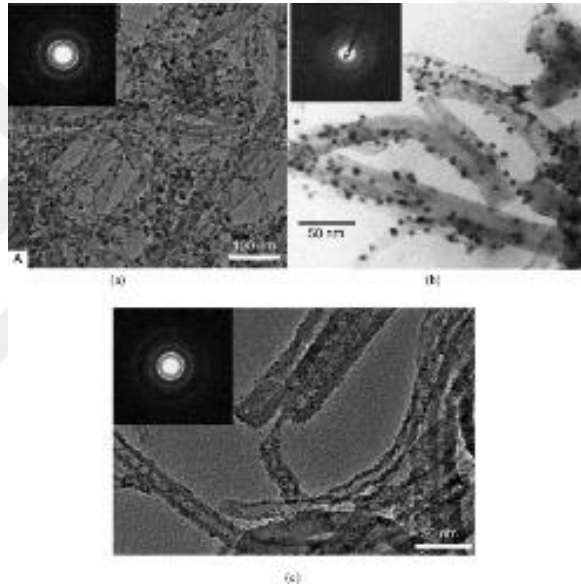
**Nabin K. Nag (2001)** araştırmalarında, iyi karakterize edilmiş bir karbon üzerine Pd katalizörü kullanılarak paladyum hidrür oluşumunu gerçekleştirmiştir. Elde edilen paladyum hidrür ( $\text{PdH}_x$ )'ün karakterizasyonu, sıcaklık programlı indirgeme (TPR), seçici karbon monoksit (CO) kemisorpsiyonu ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanarak araştırmışlardır. Pd yüzdesine bağlı olarak Pd:H oranının ve Pd karbür fazının ( $\text{PdC}$ ) oluşumunu tamamen ortadan kaldıran koşullar altında azaldığı bulmuştur.



Şekil 2.4.  $\text{PdH}_x$ 'e ait sıcaklık programlı indirgeme (TPR) grafiği



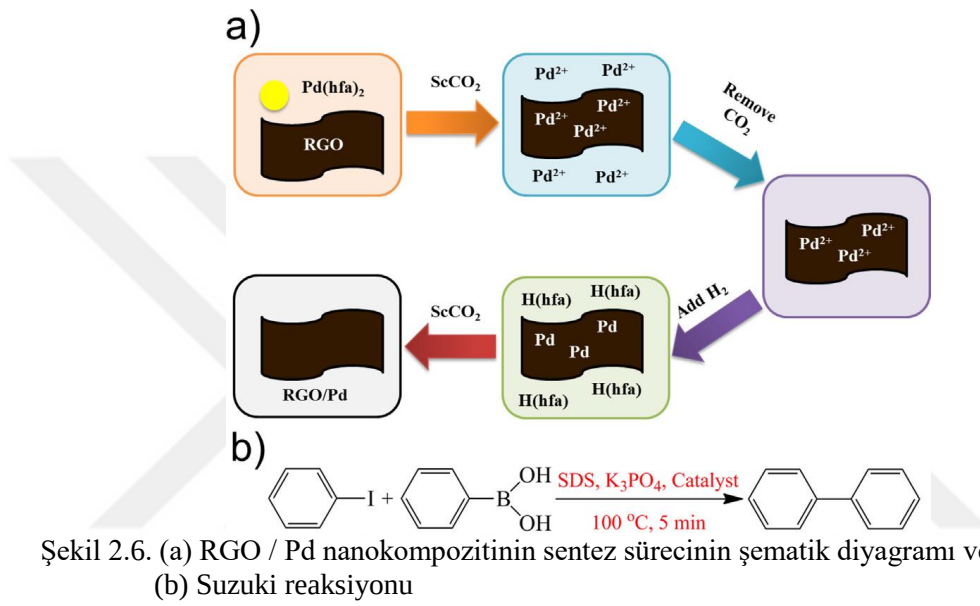
**Zhang ve Erkey (2006)**, florlu grup içeren organometalik öncüllerin  $scCO_2$  içerisinde çözünürlüklerinin ve termal kararlılıklarının depozisyona etkilerini bu bileşiklerin karbon siyahı, silika, alumina ve nafyon gibi destek materyalleri üzerine depozisyonu üzerinde incelemiştir. İncelemeleri sonucunda çözünürlüğün impregnasyonu arttırdığını ancak destek materyali üzerine tutunmada olumsuz etkilerinin olduğunu bildirmişlerdir. Termal kararlılığın düşük olması durumunda ise destek materyali üzerinde sinterleşmeye neden olduğunu belirlemişlerdir.



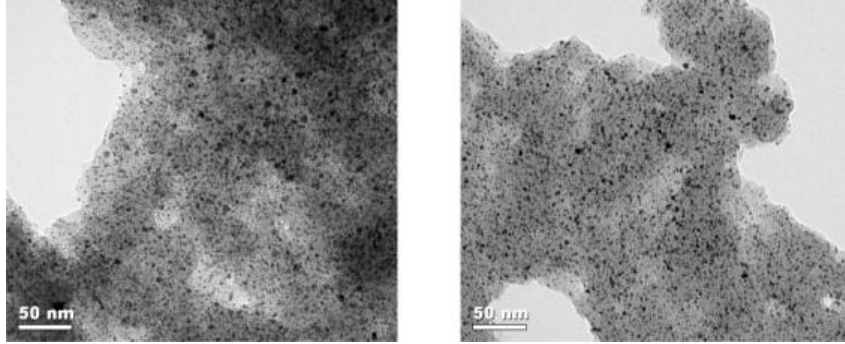
Şekil 2.5. Pd/MWCNT ve Ru/MWCNT nanopartiküllerinin TEM görüntüsü

**Tang ve arkadaşları (2015)**, grafen levhalar kullanılarak süper kritik  $CO_2$ 'de basit ve verimli bir yöntem kullanılarak paladyum nanopartikül elde etmişlerdir. Nanopartiküller, süperkritik  $CO_2$ 'de paladyum (II) heksafloroasetilasetonat öncüsünün basit hidrojen indirgemesi ile grafen levhalar üzerinde oluşturmuşlardır. Ürün, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Çeşitli boyut ve

şekillere sahip oldukça dağınık nanopartiküller grafen tabakalara iyi yapıştığını gözlemlemişlerdir. Nanopartiküller, 5 dakika içerisinde sulu ve aerobik koşullar altında Suzuki reaksiyonu için yüksek katalitik aktiviteler göstermişlerdir. Farklı Pd öncü yüklemelerinin kompozitlerinin katalitik aktiviteleri üzerindeki etkileri de incelemişlerdir.



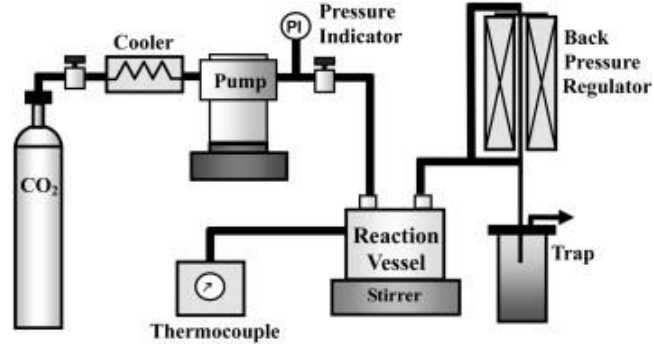
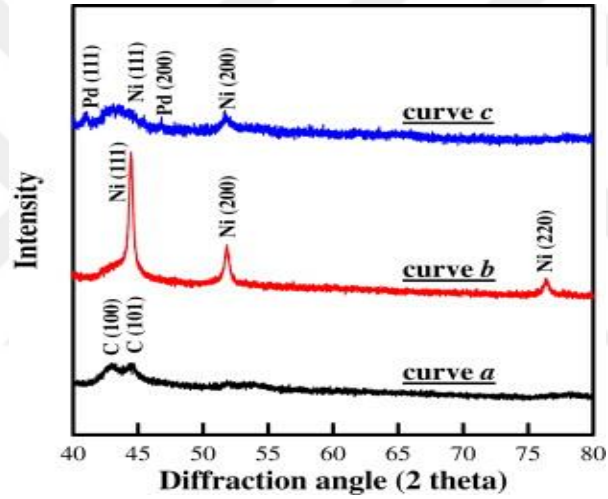
**Bozbağ ve Erkey (2015)**, Süperkritik depozisyon yönteminde, yüksek yüzey alanlı destek malzemeleri, polimerler, nanopartiküller, nanorodlar ve konformal filmler gibi çeşitli malzemeleri kullanmışlardır. Depozisyon ürünlerini elde etmede, bir metal kompleksinin süper kritik bir sıvı içinde çözünmesi, metal kompleksinin destek üzerine adsorpsiyonu veya soğurulması ve adsorbe edilmiş kompleksin metal türlerine dönüştürülmesi olmak üzere üç ana aşamadan oluşturarak gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.7. Pt/RFA nanopartiküllerine ait TEM görüntüleri

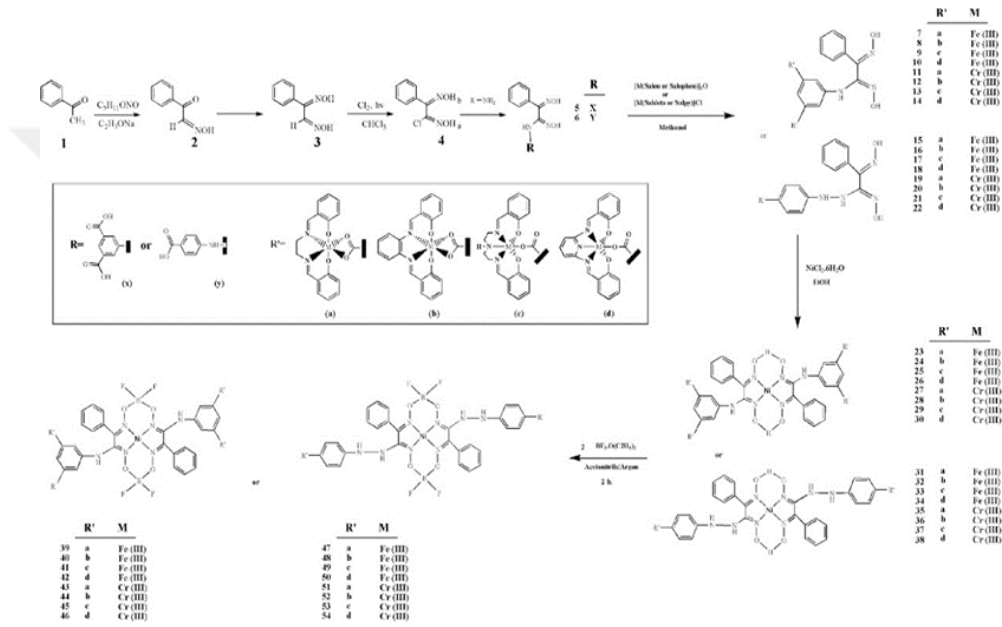
**Erkey (2009)**, hazırlamış olduğu makalede metalik nanoparçacıklar ve filmleri hazırlamada kullanılan destek materyallerini, kullanılan metalleri ve bu amaçla öncülleri derlemiştir. Metal olarak Pt, Pd, Cu, Ag, Au, Rh, Ni, destek materyali olarak ise silika, karbon aerogel, karbon nanotüp, karbon black, nafion, alumina, polyamide, polypropylene gibi maddeler kullanıldığını belirtmiştir. Değerlendirme sonucunda SCFD tekniği ile yapılan araştırma sonuçlarının genel ifadelerle açıklanabilmesi için yapılan çalışmaların yetersiz olduğunu belirtmiş, partikül büyüklüğü, partikül büyüklüğü dağılımı ve morfolojisinin kontrol edilebilmesi için çok daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulduğunu bildirmiştir (Erkey 2009).

**Chen ve arkadaşları (2010)**, Çok duvarlı karbon nanotüpleri (CNT'ler) Ni nanopartiküller ile kaplamak için elektriksiz kaplama ve süper kritik CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) yöntemini birleştiren bir sentez yöntemi geliştirmişlerdir. Sulu kaplama çözeltisi ile karışmayan scCO<sub>2</sub> sıvısı, heterojen bir Ni birikimi reaksiyonu oluşturarak ve Ni'nin yanal büyümesini bastırarak nanopartikül oluşturmuşlardır. Oluşturulan CNT/Ni nano-kompozit, yüksek basınçlı mikro terazi kullanılarak değerlendirilen hidrojen depolama performansında sinerjik bir özellik sergilediğini görmüşlerdir. Biriktirilen nanopartiküller, bozulmamış CNT'lere kıyasla oda sıcaklığında hidrojen depolama miktarını üçe katlayarak, CNT'ler üzerindeki hidrojen yayılma reaksiyonunu geliştirdiğini bulmuşlardır.

Şekil 2.8. ScCO<sub>2</sub> depozisyonu sistemiŞekil 2.9. Depozisyonu yapılmamış karbon nanotüp (eğri a), Ni-kaplamalı CNT'ler (eğri b) ve scCO<sub>2</sub> depozisyonu ile yapılmış CNT/metal (eğri c) XRD desenleri

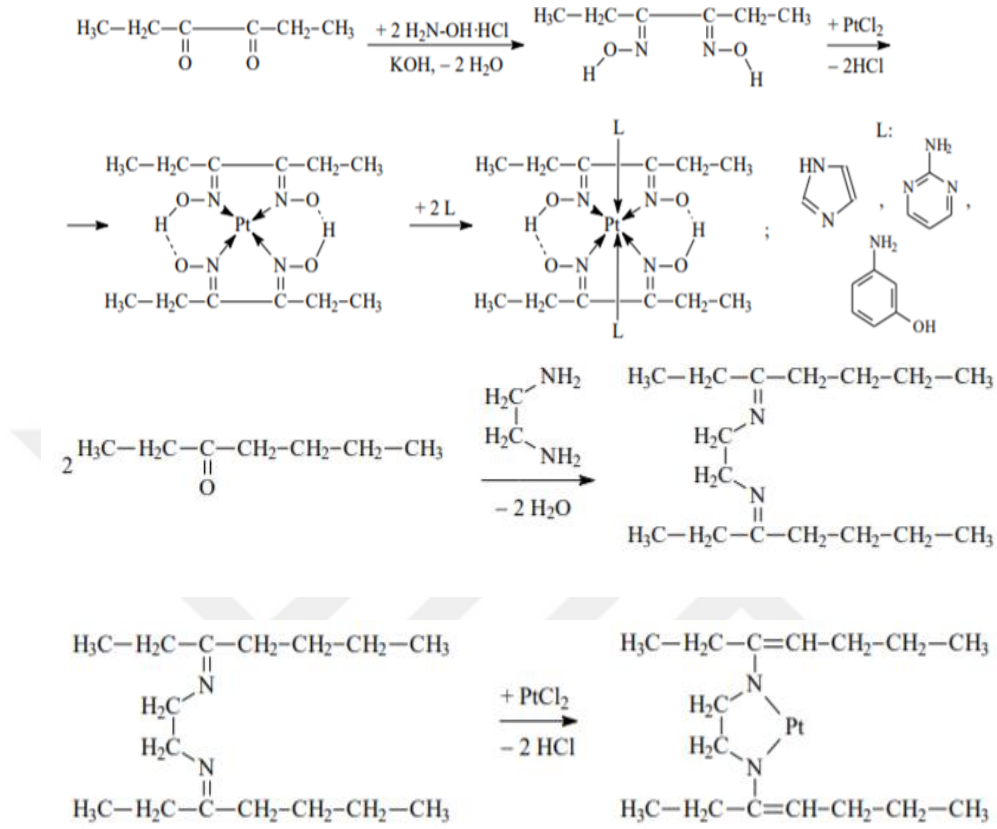
**Ponzio ve Baldracco (1930)**, hidroksil amin hidroklorür ve kloral hidrat tepkimesinden yola çıkarak amphi-monoklor glioksimi sentezlemişlerdir. *amfi*-monoklor glioksimi daha kararlı hale getirebilmek için derişik hidroklorik asit ile *anti*- formuna dönüştürmüşlerdir.

Uysal Ş. ve Koç Z. E. (2018), Klorofenil gliksim ile 5-aminoizoftalik asit veya 4-hidrazinobenzoik asit reaksiyonu sonucunda 3,5-dikarboksianilinofenil gliksim ve 4-karboksifenil hidrazinofenil gliksim sentezlemişlerdir. Sentezlenen ligandlar ile Fe(III) ve Cr(III) metalleri ile kompleks oluşturmuşlardır. Ligand ve komplekslerin yapısı elementel analiz , manyetik duyarlılık , LC-MS, ICP-AES, <sup>1</sup>H-NMR ve FT-IR gibi yöntemler ile belirlemişlerdir.



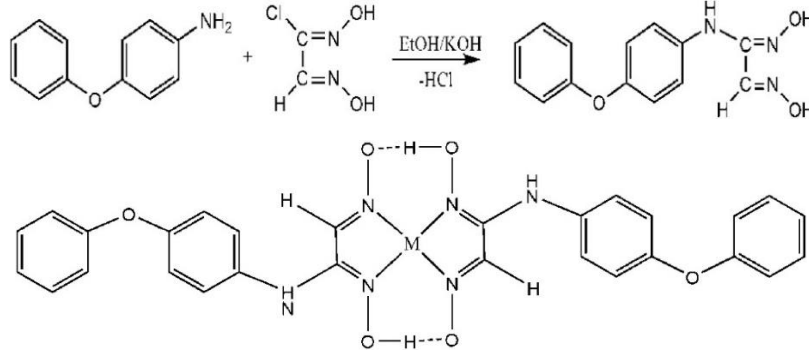
Şekil 2.10. Gliksim kompleks sentez reaksiyonları

Várhelyi jr. C. ve arkadaşlarının (2018), araştırmalarında, gliksim, amin, 2-amino-pirimidin veya 3-hidroksi anilin kullanılarak  $\alpha$ -gliksimler olan  $[Pt(dietil-glioksH)_2(amin)_2]$  gibi ve Schiff bazları olan  $[Pt(3-heptanone)_2(en)]$ ,  $[Pt(3-heptanone)_2(1,2-pn)]$ ,  $[Pt(3-heptanone)_2(1,3-pn)]$  gibi yeni platin kompleksleri sentezlemişlerdir. Ürünlerin karakterizasyonlarını IR, NMR, MS, UV-VIS, TG-DTG-DTA ve XRD ile belirlemişlerdir.



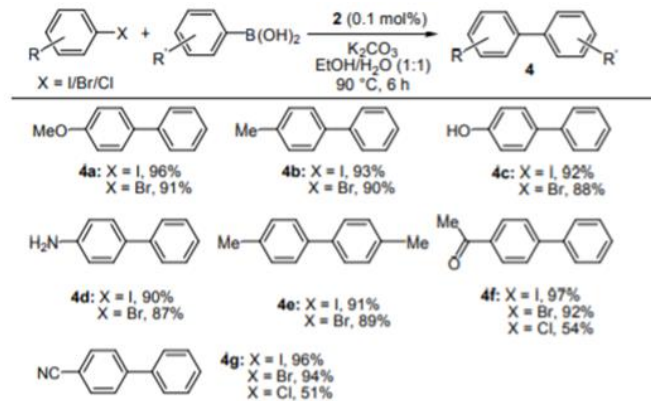
Şekil 2.11. Sentezlenen yeni platin komplekslerin tepkimesi

**Findik M. ve ark. (2020),** Etanol içerisinde 4-aminodifenileter ve *anti*-klorogliksim'den yola çıkarak *anti*-4-fenoksifenilaminogliksim sentezlemişlerdir. Daha sonra *anti*-4-fenoksifenilaminogliksim komplekslerini Ni(II) ve Cu(II) ile 1:2 metal: ligand oranıyla tekrar sentezlemişlerdir. Elde edilen komplekslerin karakterizasyonlarını elementel analiz, FT-IR, Raman, UV-vis, termogravimetrik analiz (TGA),  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, heteronükleer çoklu bağ korelasyonu (HMBC) ile karakterize etmişlerdir.



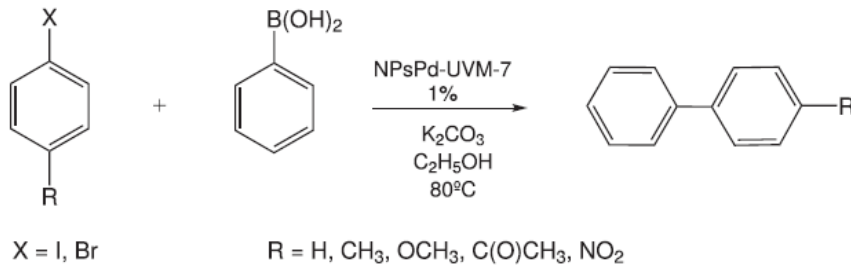
Şekil 2.12. *anti*-4-fenoksifenilaminoglioksım ligandı ile Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin tepkimeleri

**Sarkal ve arkadaşları (2015)**, 3-merkaptopropil grupları ile SBA-15 kullanılarak yüzey silanollerinin ve (3-merkaptopropil) trimetoksi silanın yoğunlaştırılmasıyla katalizörleri hazırlamışlardır. Merkaptopropile SBA-15'in (CH<sub>3</sub>CN) 2PdCl<sub>2</sub> ile muamelesinde, heterojen bir Pd-katalizörü oluşturmuşlardır. Tutturulmuş Pd-katalizörü, aril halojenürlerin Sonogashira ve Suzuki-Miyaura çapraz bağlanma reaksiyonları için verimli bir heterojen katalizör görevi gördüğünü bulmuşlardır. Ayrıca, SBA-15 destekli Pd-katalizörü reaksiyon karışımından basit filtrasyonla geri kazanmışlar ve katalitik aktivitesinde önemli bir kayıp olmadan beş kez yeniden kullanıldığını bulmuşlardır.



Şekil 2.13. *anti*-4-fenoksifenilaminoglioksım ligandı ile Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin tepkimeleri

**Albiñana ve arkadaşları (2018)**, Silika destekli yeni bir Pd (0) katalizörünü, yüksek aktivitesi ve küçük boyutu ile karakterize edilen organometalik  $[\text{Pd}_2\{\text{I}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}_2\}_2(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  öncüsünden sentezlemişlerdir. Katalizörleri 4 farklı fenil halojenürlerin fenilboronik asit ile Suzuki-Miyaura (SM) reaksiyonunda test etmişlerdir. Katalitik aktivite çalışması, etkinliğin çoğunun, mezogözenekli silika üzerinde tuturulmuş paladyumun kısmi çözünürleştirilmesinden kaynaklanan Pd türleri tarafından gerçekleştirildiğini bulmuşlardır. Schmidt'in çeşitli rekabetçi SM reaksiyonlarında diferansiyel seçicilik (SADS) analizi, birkaç yeniden kullanım döngüsü boyunca alınan katalizör yüzeyinin STEM ve HRTEM görüntüleri ile birlikte katalitik aktivite çalışma sonuçlarını doğrulamışlardır. Bu çalışmada, heterojen ve homojen katalizörleri ayırt etmek amacıyla farklı klasik yaklaşımlardan yararlanılmıştır.



Şekil 2.14. Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonu



### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmamızda kullanılan kimyasallar, kimyasalların saflığı ve temin edilen firmaları aşağıda verilmektedir. Bu kimyasallar;

- ❖ **Kloral Hidrat ( $C_2H_3Cl_3O_2$ );** Merck Millipore firmasından yüksek saflıkta temin edilen bu kimyasal ligand için çıkış maddesi olan *amfi*-monoklorogliksim sentezinde kullanılmıştır.
- ❖ **Paladyum(II) Klorür ( $PdCl_2$ );** Abcr GmbH firmasından %99.9 metal temelli ve %60 Pd içerikli olarak temin edilmiştir ve bu kimyasal öncül sentezinde kullanılmıştır.
- ❖ **Sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ );** Merck Millipore firmasından analitik saflıkta temin edilerek çözücülerin kurutulması amacıyla kullanılmıştır.
- ❖ **Hidroksilamin Hidroklorür ( $NH_2OH.HCl$ );** Merck Millipore firmasından analitik saflıkta temin edilen bu kimyasal ligand için çıkış maddesi olan *amfi*-monoklorogliksim sentezinde kullanılmıştır.
- ❖ **Sodyum hidroksit ( $NaOH$ );** Merck firmasından temin edilen bu kimyasal ligand için çıkış maddesi sentezinde ortamı bazikleştirmek amacıyla kullanılmıştır.
- ❖ **Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ );** %95-98'lik saflıkta Sigma-Aldrich firmasından temin edilen bu kimyasal saflaştırma işlemi uygulanmadan sentez için kullanılmıştır.
- ❖ **Sodyum Sülfat ( $Na_2SO_4$ );** Merck Millipore firmasından analitik saflıkta temin edilen bu kimyasal *amfi*-monokloro gliksim sentezinde kurutucu ajan olarak kullanılmıştır.

- ❖ **Dietil Eter ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O);** Merck Millipore firmasından temin edilerek *amfi-monokloroglioksim* sentezinde ekstraksiyon işleminde kullanılmıştır.
- ❖ **Hidroklorik Asit (HCl);** %36,5-38'lik saflıkta Sigma-Aldrich firmasından alınarak saflaştırma işlemleri uygulanmadan Pd kompleks sentezi için kullanılmıştır.
- ❖ **4-(aminobenzo trifluoride);** %98'lik saflıkta aber GmbH firmasından temin edilerek ligand sentezi için kullanılmıştır.
- ❖ **Sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>);** Kimetsan firmasından %99,5-100 saflıkta temin edilmiş ve sentez işlemlerinde kullanılmıştır.
- ❖ **Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH);** Merck Millipore firmasından analiz için mutlak saflıkta temin edilerek ligand sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.
- ❖ **Sodyum asetat (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>);** Merck Millipore firmasından analitik saflıkta temin edilip metal kompleks sentezinde pH ayarlaması için kullanılmıştır.
- ❖ **Çok duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT);** Nanografi firmasından temin edilerek depozisyon işleminde destek malzemesi olarak kullanılmıştır.
- ❖ **Karbon Nano Duvar (CNW);** Nanografi firmasından temin edilen bu kimyasal depozisyon aşamasında destek malzemesi olarak kullanılmıştır.
- ❖ **Dikloro metan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>);** Merck firmasından analiz için mutlak saflıkta temin edilip organik çözücü olarak kullanılmıştır.
- ❖ **Hekzan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>);** Merck firmasından analitik saflıkta temin edilerek organik çözücü olarak kullanılmıştır.
- ❖ **Fenilboronik Asit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(OH)<sub>2</sub>);** Sigma-Aldrich firmasından %97 saflıkta temin edilip Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonunda kullanılmıştır.
- ❖ **4-bromo anisol (BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>),** Sigma-Aldrich firmasından %99 saflıkta temin edilip Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda bromlama reaktifi olarak kullanılmıştır.

- ❖ **Potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ )**; Sigma-Aldrich firmasından analitik saflıkta temin edilip Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme reaksiyonunda kullanılmıştır.
- ❖ **Tetrahidrofuran (THF) ( $C_4H_8O$ )**; Merck Millipore firmasından analitik saflıkta temin edilen bu kimyasal depozisyon ürünlerinde ortam kalan ligand atıklarını temizlemek amacıyla kullanılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlerin ve depozisyonların gerçekleştirilmesinde aşağıdaki malzemeler, karakterizasyonlarının yapılmasında ise aşağıdaki cihazlar çalışmamız süresince kullanılmıştır.

- ❖ **Isı kontrollü Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı** (IKA C-MAG HS-7),
- ❖ **Mikropipet** (ISOLAB tek kanallı ayarlanabilir otomatik pipet 100 - 1000  $\mu$ l),
- ❖ **Evaporatör** (IKA RV10 Digital V-C Rotary),
- ❖ **Santrifüj cihazı** (Hettich, EBA),
- ❖ **Elektronik teraziler** (Radwag),
- ❖ **Vakum desikatörü** (ISOLAB),
- ❖ **Kryostat Cihazı** (Bueno Biotech BDCW serisi (-40 ~ 100 °C)),
- ❖ **Erime Noktası Tayin cihazı** (Gallenkamp),
- ❖ **FT-IR Spektroskopisi** (Thermo FT-IR spectrophotometer; Smart ITR diamond attenuated total reflection (ATR); 4000-400 $cm^{-1}$  ),
- ❖ **Gaz Kromatografisi-GC** (Agilent Technologies, 6850 Network GC System),
- ❖  **$^1H$  NMR** (Jeol Marka 500 MHz ECZ500R),
- ❖  **$^{19}F$  NMR** (Jeol Marka 500 MHz ECZ500R),
- ❖ **X-Işınları Difraksiyonu-XRD** (Rigaku Miniflex  $CuK_{\alpha}$ ,  $\lambda=0.154nm$ ),
- ❖ **Kütle Spektrometresi** (Bruker microflex LT MALDI-TOF MS),

- ❖ **Elementel Analiz** (Thermo Scientific Flash 2000, CHNS elementel analyses)
- ❖ **Etüv** (Binder ED 115),
- ❖ **Manyetik karıştırıcı ısıtıcı** (Velp, ARE),
- ❖ **Şırınga tipi yüksek basınç pompası** (Teledyne ISCO 9001, 260D),
- ❖ **Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu-HRTEM** (Geçirimli Elektron Mikroskobu, Jeol 2100F HRTEM),
- ❖ **İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi- ICP-OES** (Perkin Elmer 2100 DV),
- ❖ **Cam Malzemeler** (Beher, iki ve tek boyunlu balon, geri soğutucu, huni, pastör pipeti, mezür, termometre, damlatma hunisi), saat camı, cam spatül),
- ❖ **Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı-BET (Brunauer-Emmett-Teller)** (Quantachrome Corporation, Autosorb-6),
- ❖ **Taramalı Elektron Mikroskopu-SEM (FEI Quanta 650 Field Emission SEM).**,
- ❖ **Fiziksel Özellikler Ölçüm Sistemi-PPMS** (Quantum Design PPMS DynaCool-9),
- ❖ **Kütle Spektrometresi- MALDI-MS** (Microflex 250 Da- 66000 Da (Dalga boyu) 337 nm).

### 3.2. Metod

Bu çalışmada süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında H<sub>2</sub> gazı indirgeme yöntemi kullanılarak yeni destek malzemesi olan karbon nanoduvvar (CNW) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile Pd/PdH<sub>x</sub> nano katalizörlerinin hazırlanması gerçekleştirilmiştir. PdH<sub>x</sub>/CNW ve PdH<sub>x</sub>/MWCNT katalizörleri hazırlanması için kullanılmak üzere öncül olarak bis(4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen öncülün destek malzemeleri ile (CNW ve MWCNT) süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında depozisyonu yapılarak oluşturulan PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin kristal ve morfolojik analizleri SEM, XRD, BET ve HRTEM gibi cihazlar ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin elektrik ve manyetik özelliğine PPMS cihazı, metal içerikleri ise ICP-OES cihazı ile analiz edilmiştir. Ayrıca elde edilen PdH<sub>x</sub>/CNW ve PdH<sub>x</sub>/MWCNT nanokatalizörlerinin katalitik aktiviteleri Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesi üzerinde incelenmiştir.

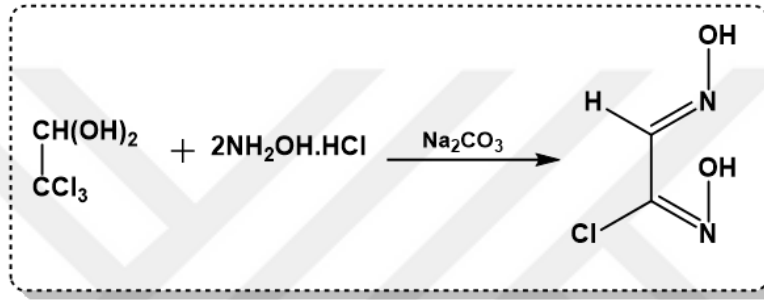
Bu çalışma deneysel olarak 6 ana başlıkta toplanabilir:

1. Öncül sentezinde gerekli olan ligand maddesi için çıkış maddelerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonlarının yapılması
2. 4-trifloro vic-dioksim ligand sentezi ve karakterizasyonu
3. Sentezlenen ligandın Pd(II) kompleksinin (Öncül) hazırlanması ve karakterizasyonu
4. Hazırlanan kompleksin CNW ve MW-CNT üzerinde depozisyonu
5. Elde edilen nanokatalizörlerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesi ile katalitik aktivitelerinin belirlenmesi

#### 3.2.1. Amfi-monokloroglioksim sentezi (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl)

Amfi-monokloroglioksim Ponzio ve Baldracco'nun (1930) geliştirdiği yöntem uyarınca sentezlenmiştir. Buna göre 0.3 mol (49.65 g) kloral hidrat, 0.5 mol (47.7 g) sodyum karbonat ve 0.9 mol (68.45 g) hidroksilamin hidroklorür içeren bir çözeltiye eklenerek bir gece soğukta ve karanlıkta bırakıldı. Derişik

çözeltide tabakalar halinde kristaller oluştu. Kriyostat yardımıyla soğutulan çözeltiye 54 g NaOH' in 100 mL sudaki çözeltisi damla damla çözelti sıcaklığı -5 °C'ı aşmayacak şekilde ilave edildi. Daha sonra çözeltiye 32 mL, % 98'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildi ve süzülüp kurutulduktan sonra eterle klor *amfi*-monoklorogliksim alınıp, eter fazı uçuruldu ve her iki madde birleştirilerek suda kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli kristaller vakumda kurutuldu. Verim % 48 olup e.n. 152.0 °C dir.



Şekil 3.1. *Amfi*-monoklorogliksim sentezi



Şekil 3.2. *Amfi*-monoklorogliksim kristalleri

**Renk:** Beyaz iğnemsî kristaller

**MA:** 122,50 g.mol<sup>-1</sup>

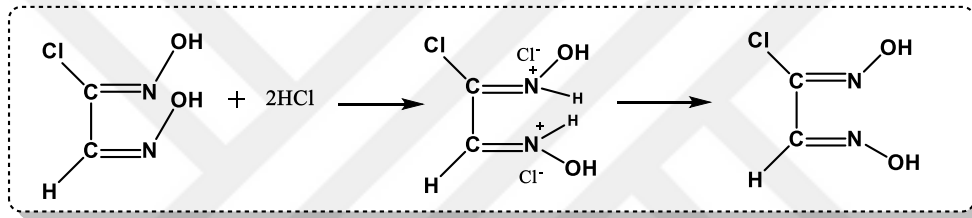
**Elementel Analiz (hesaplanan):** C, 19.61; H, 2.47; N,22.87

**Elementel Analiz (sonuç):** C,18.41; H,2.71; N, 22,40

**IR (mmax/cm<sup>-1</sup>):** 3280-3192 cm<sup>-1</sup> (O-H), 3024 (C=CH), 1685-1618 cm<sup>-1</sup> (C=N), 987 cm<sup>-1</sup> (N-O), 797 cm<sup>-1</sup> (C-Cl).

### 3.2.2. *Anti*-monoklorogliksim sentezi (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl)

*Amfi*-monoklorogliksim kristallerinden 10 gramı havanda toz haline getirilerek üzerine 10 mL derişik HCl (% 35.5) çözeltisi eklendi. Çözelti tamamen kuruyana kadar havanda mekanik olarak karıştırma yapıldı. Elde edilen sarı renkli ürün desikatörde kurutuldu (Ponzio ve Baldracco, 1930). Erime noktası: 162.0 °C'dir.



Şekil 3.3. *Amfi*-monoklorogliksim'in *anti* forma dönüştürülmesi

**Renk:** Krem rengi Toz

**MA:** 122,5 g.mol<sup>-1</sup>

**Elementel analiz (hesaplanan):** C, 19.61; H, 2.47; N,22.87;

**Elementel Analiz (bulunan):** C, 18.01; H, 2.66; N,21.78

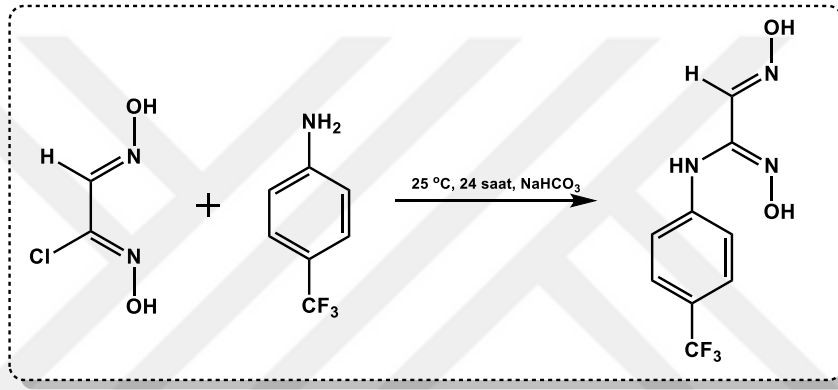
**IR (mmax/cm<sup>-1</sup>):** 3385 cm<sup>-1</sup> (O-H), 1647 cm<sup>-1</sup> (C=N), 977 cm<sup>-1</sup> (N-O), 747 cm<sup>-1</sup> (C-Cl)

**<sup>1</sup>H NMR:** (400 MHz, DMSO) δ 12.57 - 12.07 (<sup>2</sup>H, -OH) 2.51(<sup>1</sup>H-CH)

### 3.2.3. 4-trifloro *vic*-dioksim ligand sentezi (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>):

4-trifloro *vic*-dioksim ligandı Güzel ve ark. (2019) makalesi uyarınca sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Buna göre 4-(trifloro metil) anilin (0,57 g, 1.115 mmol) bileşiği 7,5 mL saf etanolde çözülerek üzerine NaHCO<sub>3</sub> (0,4578 g, 5,45 mmol) katısı ilave edildi. Bu karışım 1 saat boyunca oda sıcaklığında

kariştırılarak bu süre sonunda üzerine *anti*-monokloro glioksimin (0,1365 g, 1.115 mmol) etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. 24 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik kariştırıcı ile kariştırılarak sarı renkli bir çözelti elde edildi. Bu süre sonunda katı süzülerek ayrıldı ve süzüntü buzdolabında bekletilerek kristallendirildi. Açık sarı renkli kristaller oluştu. Süzüntü dekante edilerek ayrıldı ve kristaller vakum desikatöründe kurutuldu. Verim % 92,04 olup E.n. 127-129 °C'dir.



Şekil 3.4. 4-trifloro vic-dioksim ligand sentezi



Şekil 3.5. 4-trifloro vic-dioksim ligandının kristalleri



**Renk:** Beyaz toz

**MA:** 247,18 g.mol<sup>-1</sup>

**Elementel analiz (hesaplanan):** C, 43.73; H, 3.26; N,17.00

**Elementel Analiz:** C, 42.89; H, 3.50; N,15.20

**IR (mmax/cm<sup>-1</sup>):** 3405 cm<sup>-1</sup> (N-H), 3317 cm<sup>-1</sup> (–OH), 1656-1611 cm<sup>-1</sup> (C=N),

1524 cm<sup>-1</sup> (C=C, ar), 1173-1112 cm<sup>-1</sup> (C-F) ve 980-959 cm<sup>-1</sup> (N-O)

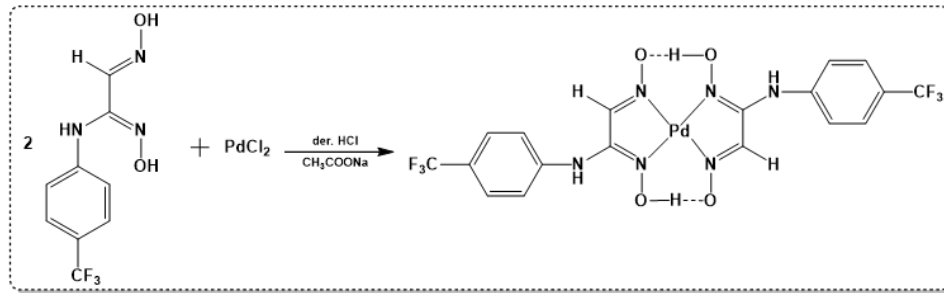
**<sup>1</sup>H NMR:** (400 MHz, DMSO) δ 11.55, 8.69 – 8.33, 7.76 – 7.25, 2.55 – 2.46.

**<sup>19</sup>F NMR:** (377 MHz, DMSO) δ -59.41 – -59.72, -59.72 – -60.16.

### 3.2.4. Bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleksi (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pd)

#### Sentezi

Süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojen yardımıyla Pd'un MWCNT ve CNW yüzeyine deposisyonu amacıyla kullanılacak olan öncülün sentezi Yüksel ve ark. (2008) ve Gürol ve ark. (1992) yöntemleri uyarınca gerçekleştirilmiştir. Buna göre PdCl<sub>2</sub> (0,028 g, 0,159 mmol) sıcak derişik HCl (0,047 ml, 0,477 mmol) ile çözüldü ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutularak üzerine saf su ilave edildi. CH<sub>3</sub>COONa eklenerek ortam için uygun pH ayarlaması yapıldı. Ardından sentezlenmiş olan 4TFVD ligandı (0,2 g, 0,334 mmol) eklenilip geri soğutucu altında 4 saat boyunca karıştırıldı. Süre sonunda süzülerek saf su ile yıkaması yapıldı ve vakum desikatöründe kurutuldu. Sarı renkli toz halinde madde elde edildi. Verim: % 99 olup e.n. 218,5 - 221,4 °C'dir.



Şekil 3.6. Bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleks sentezi



Şekil 3.7. Bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleksi

**Renk:** Sarı Toz

**MA:** 598,76 g.mol<sup>-1</sup>

**Elementel analiz (hesaplanan):** C, 29.23; H, 1.07; N,6.39.

**Elementel Analiz:** C, 30.01; H, 2.39; N,6.24;

**IR (mmax/cm<sup>-1</sup>):** 3196 cm<sup>-1</sup>(-OH), 1613 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1440 cm<sup>-1</sup> (C=C, ar), 1122-1103 cm<sup>-1</sup> (C-F) ve 944 cm<sup>-1</sup> (N-O)

**<sup>1</sup>H NMR:** (400 MHz, DMSO) δ 8.48 (2H, -NH), 7.66–6.76 (8H, Ph), 3.45 (2H, -CH).

**<sup>19</sup>F NMR:** (377 MHz, DMSO) δ -58.95 – -59.68, -59.96, -60.62.

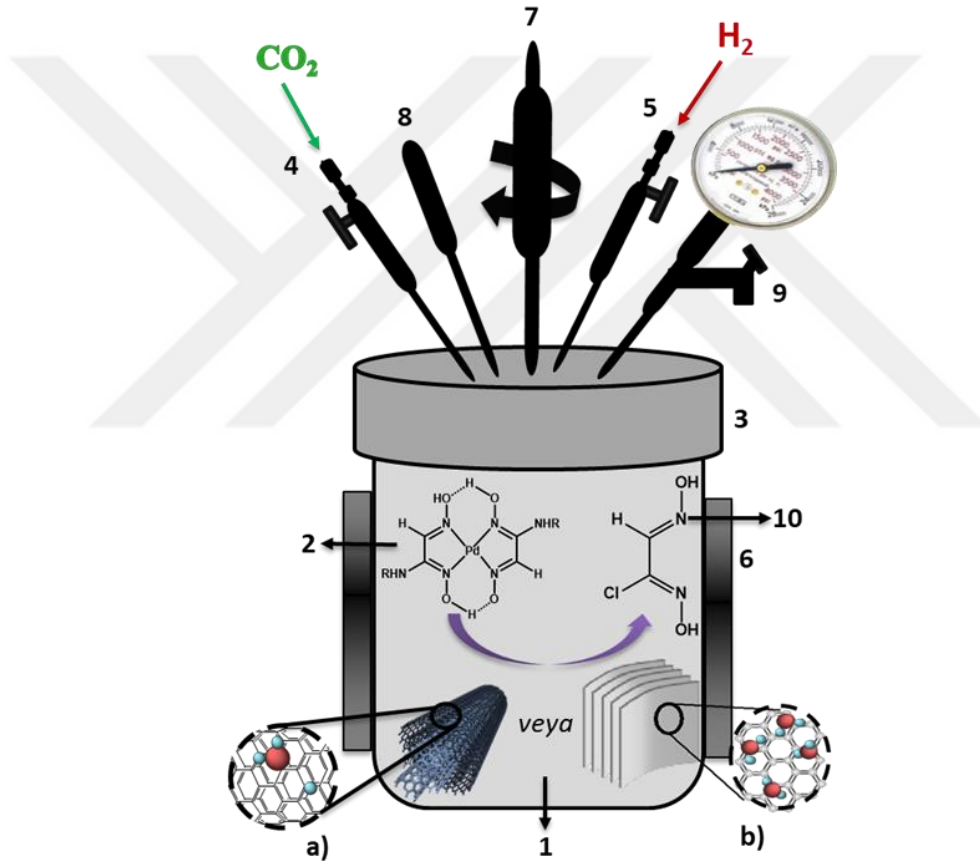
**Kütle:** 598,359

### 3.2.5. Karbon Nanodüvar (CNW) ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) Üzerine Pd/PdH<sub>x</sub> Depozisyonlarının Gerçekleştirilmesi

Süperkritik karbondioksit ortamında metal kompleks yapısında öncül kullanarak ve öncülün H<sub>2</sub> yardımıyla kimyasal indirgenmesi yöntemiyle CNW ve MWCNT destekli Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizör hazırlanması çalışmaları yapılmıştır. Bu

amaçla  $\text{Pd(4TFVD)}_2$  öncülü CNW ve MWCNT üzerine  $\text{Pd/PdH}_x$  nanopartikülleri oluşturmak üzere;

- 4 farklı  $\text{H}_2$  basıncı (100, 150, 200 ve 250 psi),
- 3 farklı toplam basınç (3000, 3500 ve 4000 psi),
- 2 farklı sıcaklık (70 ve 90 °C) koşullarında depozisyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 3.8.  $\text{ScCO}_2$  Depozisyon Düzenneği, (1) a) MWCNT veya b) CNW destek materyali, (2)  $\text{Pd(4TFVD)}_2$  öncülü, (3) Reaktör Kabı, (4)  $\text{CO}_2$  gazı, (5)  $\text{H}_2$  gazı, (6) Ceketli ısıtıcı, (7) Mekanik karıştırıcı, (8) Termometre, (9) Basınç Ölçer ve (10) Öncül Atığı

Destek materyalleri olarak seçilen karbon nano duvar (CNW) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine bis (4-trifloro vic-dioksimato) Pd(II) kompleksinin ( $\text{Pd}(\text{4TFVD})_2$ )  $\text{H}_2$  gazı yardımıyla indirgenmesi ile Pd/PdHx nanopartikül oluşturma işlemi, yukarıda gösterilen yüksek basınç reaktörü düzeneğinde (Şekil 3.5.) gerçekleştirildi. Destek materyali (CNW veya MWCNT) 285,5 mg ve  $\text{Pd}(\text{4TFVD})_2$  öncülü 84,4 mg alınarak oda sıcaklığında katı halde reaktör kabı içerisine yerleştirildi. Reaktör kabı kapatıldıktan sonra  $\text{CO}_2$  gazı ile iki kez vakumlanarak ortamdan oksijen uzaklaştırıldı.  $\text{CO}_2$  ile deşarj edildikten sonra, oda sıcaklığında 2500 psi  $\text{CO}_2$  şırınga tipi pompa (Teledyne ISCO 9001, 26 D) ile reaktör kabına gönderildi. Burada öncülün destek materyaline adsorpsiyonu sağlandı. Basınç düşürülerek tasarlanan miktarda (100,150,200 ve 250 psi)  $\text{H}_2$  gazı öncülü indirgeme amacıyla reaktöre verildi. Ardından sıcaklık kademeli olarak ceketli ısıtıcı yardımıyla 90 °C ve 70 °C'ye çıkarıldı. Sıcaklık sabitlenince 4000, 3500 ve 3000 psi  $\text{CO}_2$  gazı reaktöre verilerek istenilen koşullarda bulunan malzemeler 5 saat boyunca karıştırılıp indirgeme işlemi gerçekleştirildi. Deney sonunda reaktör boşaltılarak elde edilen ürünler safsızlıklar kalmayana kadar etanol ve THF ile yıkandı. Elde edilen numunelerin depozisyon koşulları aşağıdaki Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Pd/CNW katalizörlerine ait depozisyon koşulları

| Destek Materyali        | Sıcaklık (°C) | Toplam Basınç (psi) ( $P_{(toplaml)}$ ) | İndirgeme Basıncı (psi) ( $P_{(H2)}$ ) | Numune Kodu              |
|-------------------------|---------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| CNW (Karbon Nano Duvar) | 70 °C         | 3000                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-1  |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-2  |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-3  |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-4  |
|                         |               | 3500                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-5  |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-6  |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-7  |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-8  |
|                         |               | 4000                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-9  |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-10 |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-11 |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-12 |
|                         | 90 °C         | 3000                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-13 |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-14 |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-15 |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-16 |
|                         |               | 3500                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-17 |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-18 |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-19 |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-20 |
|                         |               | 4000                                    | 100                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-21 |
|                         |               |                                         | 150                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-22 |
|                         |               |                                         | 200                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-23 |
|                         |               |                                         | 250                                    | PdH <sub>x</sub> -CNW-24 |

Çizelge 3.2. Pd/MWCNT katalizörlerine ait depozisyon koşulları

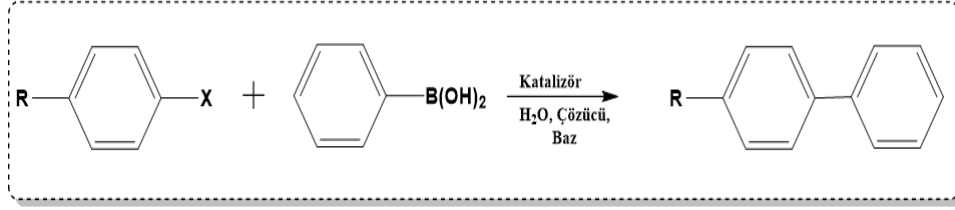
| Destek Materyali                   | Sıcaklık (°C) | Toplam Basınç (psi) ( $P_{(toplam)}$ ) | İndirgeme Basıncı (psi) ( $P_{(H_2)}$ ) | Numune Kodu              |
|------------------------------------|---------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| MWCNT (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp) | 70 °C         | 3000                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-1  |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-2  |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-3  |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-4  |
|                                    |               | 3500                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-5  |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-6  |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-7  |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-8  |
|                                    |               | 4000                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-9  |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-10 |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-11 |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-12 |
|                                    | 90 °C         | 3000                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-13 |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-14 |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-15 |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-16 |
|                                    |               | 3500                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-17 |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-18 |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-19 |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-20 |
|                                    |               | 4000                                   | 100                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-21 |
|                                    |               |                                        | 150                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-22 |
|                                    |               |                                        | 200                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-23 |
|                                    |               |                                        | 250                                     | PdH <sub>x</sub> -CNT-24 |

**3.2.6. TPD/TPR Ölçümleri**

Elde edilen katalizörlerin hidrojen depolama kapasitelerini belirlemek amacıyla sıcaklığa bağlı indirgeme ve desorpsiyon testleri yapılmıştır. Buna göre yaklaşık 20 mg 5°C/dk hız ile sıcaklık artırılırken dakikada 25 ml olacak şekilde %10 H<sub>2</sub>-Argon gaz karışımı içeren gaz altında 900 °C'ye kadar ısıtılarak sıcaklığa bağlı indirgenme (TPR) performansları ölçülecek, ardından tekrar oda sıcaklığına getirildikten sonra ise He gazı altında yine benzer ısıtma hızında 900°C'ye kadar ısıtılan malzemenin sıcaklığa bağlı desorpsiyon (TPD) performansları incelenmiştir. Bu amaçla tez çalışması kapsamında elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT katalizörlerinde PdH<sub>x</sub> varlığının da tespit edilebildiği görülmüştür.

**3.2.7. Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW Nanopartiküllerinin Suzuki-Miyaura C-C Eşleşme Reaksiyonunda Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi**

Süperkritik karbondioksit ortamında, öncülün destek malzemesi üzerine H<sub>2</sub> gazı ile indirgemesi yapılarak elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi amacıyla optimum deney şartları belirlenilmiştir. Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme tepkimesi için en çok tercih edilen reaktanlardan olan fenil boronik asit ile bromobenzen ve fenil boronik asit ile 4-bromoanisol arasındaki tepkime üzerine PdH<sub>x</sub>/CNW ve PdH<sub>x</sub>/MWCNT nanopartikülleri eklenildi. Eklenen katalizörlerinin katalitik etkinliği substrat/katalizör oranı 1/200 olacak şekilde farklı bazlar (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve farklı çözücüler (metanol ve etanol) kullanılarak 24 saate varan sürelerde gerçekleştirilmiştir. Deneyler ilk olarak 90 °C'de gerçekleştirilip, katalitik aktivitesi yüksek olanların 60 °C ve 30 °C'lerde de denemeleri yapıldı. Belirli sürelerde örnekler alınarak GC cihazı ile deney takibi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Suzuki-Miyaura C-C çapraz eşleşme reaksiyonunun genel gösterimi

Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda katalitik aktivitenin belirlenmesi için gerçekleştirilen deney aşamaları;

- 1 mmol aril halojenür, 1,2 mmol fenil boronik asit, 1,2 mmol baz ve 0,005 mmol katalizör bir tüp içerisine alındı. Üzerine 2 ml saf su ve 2 ml etanol veya metanol eklenildi.
- Her katalizör için ayrı hazırlanan tüpler, manyetik karıştırıcı üzerine alınarak balık yardımı ile karıştırıldı.
- Reaksiyon ortamından tepkimeyi etkilemeyecek şekilde belirlenen sürelerde (10, 20, 30 ile 45. dakikalarda ve 1, 1.5, 2, 3, 5, 8 ve 24. saatlerde) küçük örnekler alındı.
- Alınan örnekler dikoloro metan (DCM) çözücüsü ile ekstrakte edildi. Diklorometan fazı alınarak hazırlanmış olan kolonlardan (pamuk-silika-sodyum sülfat) geçirilerek kurutulup filtre edildi.
- Hazırlanan örnekler GC cihazına verilmiş olup burada bifenil türevi ürün dönüşümü alınmıştır. (Ürün dönüşümü yüzde dönüşümü şeklinde hesaplanarak verilmiştir.)
- Gaz kromatografisi (GC) cihazında Alev İyonizasyon Dedektörü (FID) HP-5 %5 fenil metil siloksan kolonu kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı 50 °C'den 300 °C'ye dakikada 45 °C artışı ile ayarlanmıştır.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmaları kapsamında, florlu *anti*-vic-dioksim ve Shiff bazı türevi paladyum kompleksi sentezlenerek süperkritik karbondioksit çözücü ortamında karbon nanotüp ve nano duvar üzerinde nanoboyutta Pd/PdHx depozisyon işleminde kullanılmış katalitik süreçlerde kullanılabilir nanokatalizörler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Depozisyon çalışmalarında paladyum hidrür oluşumunu arttırmak amacıyla farklı hidrojen basınçları, sıcaklık ve karbondioksit basınçlarında denemeler yapılarak bu parametrelerin depozisyonu ve depozisyonda paladyum hidrür oluşumuna etkisi incelenmiştir. Elde edilen nano boyuttaki Pd katalizörlerin ve bu katalizörler için sentezlenen öncülün, yapılarının aydınlatılması için FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR, TEM, SEM-EDX, BET, XRD, metal içeriklerinin belirlenmesi için ICP-OES, elektrik ve manyetik özelliklerinin bakılması için PPMS kullanılmış ve katalitik aktivitelerinin belirlenmesi için ise Suzuki-Miyaura tepkimesi üzerinde incelenmiştir.

##### 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonları

Hedeflenen depozisyon çalışmalarında kullanılmak üzere ligand için gerekli çıkış maddesinin, ligandın ve Pd(II) öncülünün sentezleri gerçekleştirilmiş ve bu bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>19</sup>F NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi gibi yöntemler ile gerçekleştirilmiştir. Öncül sentezinin ilk aşamasında çıkış maddesi olarak kullanılan *anti*-monoklorglioksim sentezi literatürler doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen *anti*-monoklorglioksim ile 4 triflorometil anilinin tepkimesiyle ligand ve bu ligandın (*anti*-[(4-triflorometil) anilin] vic-dioksim) paladyum klorür ile tepkimesiyle öncül olarak isimlendirdiğimiz oksim türevi metal kompleksi (Bis[*anti*-((4-triflorometil)anilin) vic-dioksimato] Pd(II)) sentezlenmiştir. Yapılan sentezlerin her aşamasında uygulanan karakterizasyon yöntemleri ve sonuçları incelendiğinde;

**4.1.1. *Amfi-monoklorglioksim* (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl) Karakterizasyon Verileri**

*Amfi-monoklorglioksim* bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3282,72 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (O-H) grubu, 3022,29 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (C=CH) grubu, 1681-1618 cm<sup>-1</sup>'de azometin grubuna ( $\nu$ (C=N)) ait titreşim piki, 984,40 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (N-O) grubu ve 796,88 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (C-Cl) grubu gözlenmiştir. Bu titreşim piklerinin görülmesi *Amfi-monoklorglioksim* bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini ve literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

❖ EK 1.1.'de *Amfi-monoklorglioksim* bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir.

**4.1.2. *Anti-monoklorglioksim* (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl) Bileşiği (AMCG)**

*Anti-monoklorglioksim* bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3385,95 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (O-H) grubu, 1647,21 cm<sup>-1</sup>'de azometin grubuna ( $\nu$ (C=N)) ait titreşim piki, 977,90 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (N-O) grubu ve 747,40 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (C-Cl) grubu pikleri gözlenmiştir. Bu gerilme titreşim piklerinin görülmesi ve piklerin nispeten kaymış olması *anti-monoklorglioksim* bileşiğinin başarı ile sentezlendiğini ve literatürdeki değerler ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

❖ EK 1.2.'de *Anti-monoklorglioksim* bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir.

**4.1.3. *Anti*-[(4-triflorometil) anilin] vic-dioksim (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) Ligandı (4TFVD)**

4TFVD bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3410,88 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen -NH gerilmelerine ait tekli pikin, 3276 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (O-H) grubu, 1610 cm<sup>-1</sup>'de azometin grubuna  $\nu$ (C=N) ait titreşim piki, 1530 cm<sup>-1</sup>'de aromatik halkaya ait (C=C) gerilmeleri, 1204-1148 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (C-F) grubuna ait piklerin çok şiddetli bir şekilde ortaya çıkması ve 954 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu$ (N-O) grubu gerilimlerine ait titreşim pikleri görülmesi *anti-monoklorglioksim* bileşiğinde 746 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C-Cl gerilimine ait pikin kaybolması ve florlu anilin bileşiğinin *anti-monoklorglioksim* bileşiğine bağlandığını açık bir şekilde göstermektedir.

4TFVD bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 11.549 ppm 'de yayvan ve ikili omuz şeklinde gözlenen  $-\text{OH}$  pikleri anti konumunda kimyasal çevreleri birbirinden farklı iki  $-\text{OH}$  grubuna ait piklerdir. 8.462 ppm 'de  $-\text{NH}$  'a ait singlet pik; 7.7-6.9 ppm 'de benzen halkalarına ait multipler pikler gözlenmiş ve 2.5 ppm 'de oksim karbonuna bağlı  $=\text{CH}$  hidrojeni gözlenmiştir. Bu veriler incelendiğinde 4TFVD ligandının sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir (Yıldırım, B. Özcan, E, 2007).

$^{19}\text{F}$ -NMR spektrumu yapıdaki F atomları sayısına ve kimyasal çevrelerine bağlı olarak eksi (-) skalada pikler veren bir analiz olup 4TFVD bileşiği için şekil 4.5'de spektrum verilmiştir. F atomunun  $^{19}\text{F}$  NMR referans standartları verilerine göre,  $-\text{CF}_3$ ; -63.72 ppm'de şiddetli pik vermesi gerekir.  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumu incelendiğinde beklenen F piklerine uygun sayıda ve yerde pik gözlenmiştir. -59.6 ppm' de  $\text{CF}_3$ ' ün F atomları atomu tek bir singlet olarak gözlenmiştir. 4TFVD ligandının  $^{19}\text{F}$  NMR verilerine göre -59.8 ppm'de tekli şiddetli pik,  $-\text{CF}_3$  grubuna aittir. Bunun yanı sıra literatür verileri ile karşılaştırıldığında, benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003). Bu veriler incelendiğinde 4TFVD ligandının sentezlendiği belirlenmiştir.

❖ EK 1.3.'de *anti*-[(4-triflorometil) anilin] vic-dioksim ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2$ ) ligandına ait FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR spektrumları verilmiştir.

#### 4.1.4. Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin) vic-dioksimato] Pd(II) Kompleksi ( $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_4\text{Pd}$ ) ( $\text{Pd}(\text{4TFVD})_2$ )

Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin) vic-dioksimato] Pd(II) kompleksinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3196  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{O-H})$  grubu, 1613  $\text{cm}^{-1}$ 'de azometin grubuna  $\nu(\text{C=N})$  ait titreşim piki, 1440  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik halkaya ait  $(\text{C=C})$  gerilmeleri, 1122-1103  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{C-F})$  grubuna ait piklerin şiddetli bir şekilde gözlenmesi ve 944  $\text{cm}^{-1}$ 'de  $\nu(\text{N-O})$  grubu gerilimlerine ait titreşim pikleri

görülmesi Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin) *vic*-dioksimato] Pd(II) kompleksinin yapısını doğrulamaktadır.

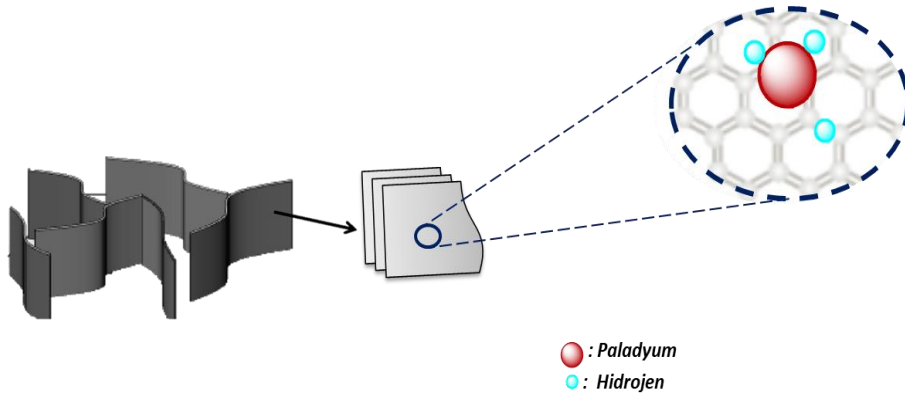
Pd(4TFVD)<sub>2</sub> bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde 8.478 ppm 'de –NH 'a ait singlet pik; 7.5-6.8 ppm 'de benzen halkalarına ait multiplet pikler gözlenmiş ve 3.8 ppm 'de oksim karbonuna bağlı =CH hidrojeni gözlenmiştir. Yapıda 4TFVD <sup>1</sup>H NMR 'ında 10.12 ve 10.612 ppm 'de gözlenen –OH piklerinin kaybolması beklenmektedir. Ancak ligand kirliliğinden dolayı bu pikler hala gözlenmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde Pd(4TFVD)<sub>2</sub> kompleksinin sentezlendiği belirlenmiştir. Bu değerler literatürle uyum içerisindedir (Yıldırım, B., Özcan, E., Kurtoglu, M., 2007; Özkan ve ark,2005).

Depozisyon işleminde öncül olarak kullanılan [Pd(4TFVD)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>19</sup>F NMR spektrumu incelendiğinde; kompleksin yapısında aromatik halkaya bağlı bulunan –CF<sub>3</sub> grubundaki F atomunun <sup>19</sup>F NMR referans standartları verilerine göre, -63.72 ppm'de şiddetli pik vermesi gerekir. [Pd(4TFVD)<sub>2</sub>] kompleksinin <sup>19</sup>F NMR verilerine göre; -60.61 ppm'de çıkan şiddetli pikin yanında -59.68 ve -58.95 ppm' de de pikler gözlenmiştir. Bu pikler ligandtan kalan kirliliklerdir. Literatür verileri ile benzer moleküllerdeki kimyasal kaymalar ve yarılmalarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Patent No: EP 1304316 A1, 2003).

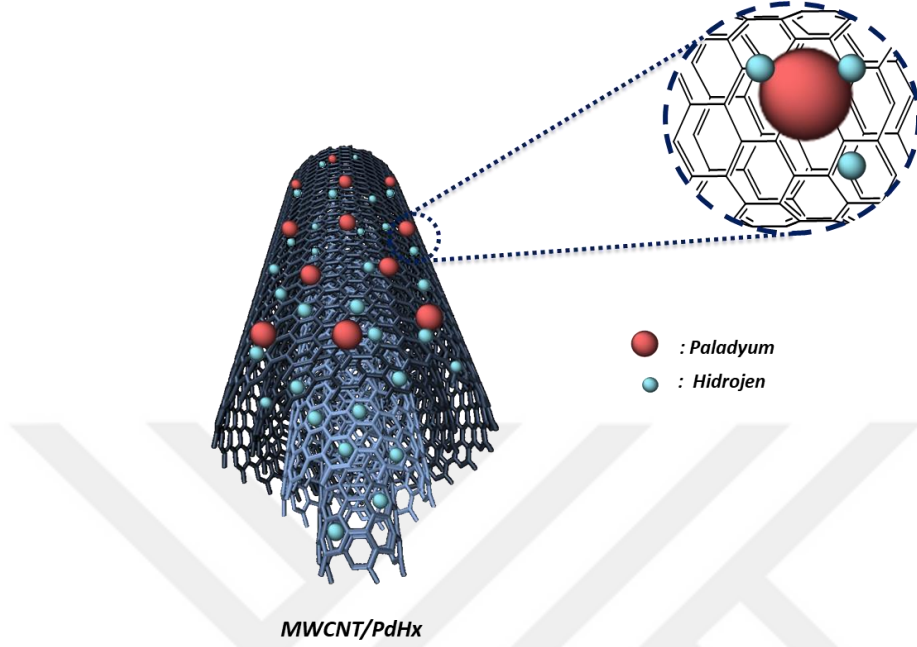
❖ EK 1.4.'de Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin) *vic*-dioksimato] Pd(II) Kompleksi ait FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>19</sup>F NMR spektrumları verilmiştir.

#### 4.2. Karbon Nanoduvvar (CNW) ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) ile Pd/PdH<sub>x</sub> Nanopartiküllerinin Karakterizasyonları

Süperkritik CO<sub>2</sub> depozisyonu yönteminde ilk kez destek malzemesi olarak kullanılacak olan karbon nanoduvvar (CNW) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine Pd metalinin öncülü kullanılarak H<sub>2</sub> gazı ile indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Depozisyon işlemleri Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü ile belirtilen depozisyon koşullarında 2 farklı sıcaklık (70 ve 90 °C), 3 farklı toplam basınç (3000, 3500 ve 4000 psi) ve 4 farklı H<sub>2</sub> gazı basıncında (100, 150, 200 ve 250 psi) kullanılmıştır. Karbon nano duvar (CNW) destek malzemesiyle gerçekleştirilmesi hedeflenen 72 depozisyon çalışmasının 72'si de gerçekleştirilmiş olup karakterizasyonları da tamamlanmıştır. Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü kullanılarak elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün karakterizasyonları incelendiğinde her ürünün kristal oluşumunun kendine özgü olduğu ve aralarında karakteristik benzerlikler ile farklılıkların olduğu görülmektedir. Aynı destek malzemesi üzerine öncül kullanılarak gerçekleştirilen farklı depozisyon koşullarındaki Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörleri incelendiğinde ise farklı yönelimlere ve farklı Pd/PdH<sub>x</sub> oranlarına sahip olduğu görülmektedir.



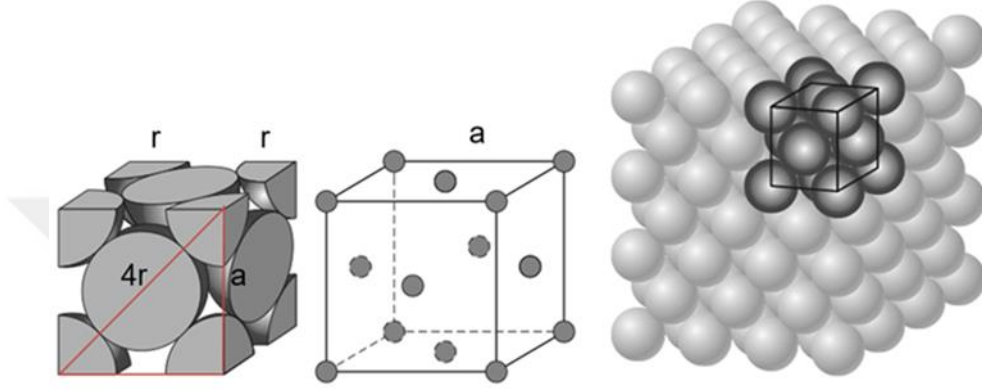
Şekil 4.1. Depozisyon sonucu CNW destek malzemesi üzerine Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin tutturulmuş şematik görünümü



Şekil 4.2. Depozisyon sonucu MWCNT destek malzemesi üzerine Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin tutturulmuş şematik görünümü

Metalik Pd yapısal olarak incelendiğinde iki şekilde hidrojen tutabilmektedir. İlk durumda hidrojen moleküler olarak Pd kümelerinin dış yüzeyinden fiziksel olarak tutunurken (surface proses) ikinci durumda kimyasal olarak Pd-Pd atomları arasına yerleşmektedir (bulk proses). Hidrojen iyonları çapı 50 pm iken Pd atomu çapı 338 pm çapa sahiptir. Neredeyse 7 kat büyüklüğe sahip olan Pd atomları hidrojen afinitesi sayesinde bünyesine hidrojen iyonları alabilmektedir. Surface proste Pd atomlarının büyük çapları sayesinde meydana gelen boşluklara 900 katı kadar hidrojen alabilmekte iken bulk proste paladyum başına en fazla 2 hidrojen tutabilmektedir. Yapılan hesaplamalara göre yüzey merkezli kübik (fcc) sistemdeki kristal Pd nanopartiküllerinde 1 kristal içindeki boşluk hacimce %74'e tekabül etmektedir. Birim Pd hücresi başına 652 hidrojen tutmaktadır. 652 hidrojen atomu birim hücre içerisinde hem bulk process hem de surface process ile tutunmaktadır. Ayrıca Pd-Pd arasına hidrojen atomları girmesi,

hidrojen molekülleri arasındaki ve Pd-H atomları arasındaki etkileşimlerden dolayı teorik hesaplamalar deneysel sonuçlar ile uyuşmayabilir. Ancak 248 atom kadar hidrojenin de nanopartikül yüzeyinden surface process şeklinde tutunmaktadır. İlgili hesaplama aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Paladyuma ait geometrik yapısı

- **Birim hücredeki Pd atom sayısı:**

Köşede:  $8 \cdot (1/8) = 1$

Yüzeyde:  $6 \cdot (1/2) = 3$

Toplam: 4 atom bir birim hücrede bulunur.

- **a'nın r cinsinden değeri:**

$$(4r)^2 = a^2 + a^2$$

$$a = 2x = 2\sqrt{2}r$$

- **Birim hücrenin hacmi:**

$$V_{\text{küp}}: a^3 = (2\sqrt{2}r)^3 = 16\sqrt{2}r^3$$

$$V_{\text{Pd atom}}: 4 \cdot (4/3)\pi r^3 = 16,76 r^3$$

$$\% \text{ Doluluk: } V_{\text{küp}}/V_{\text{Pd atom}} = \frac{16,76r^3}{16\sqrt{2}r^3} \cdot 100 = \% 74$$

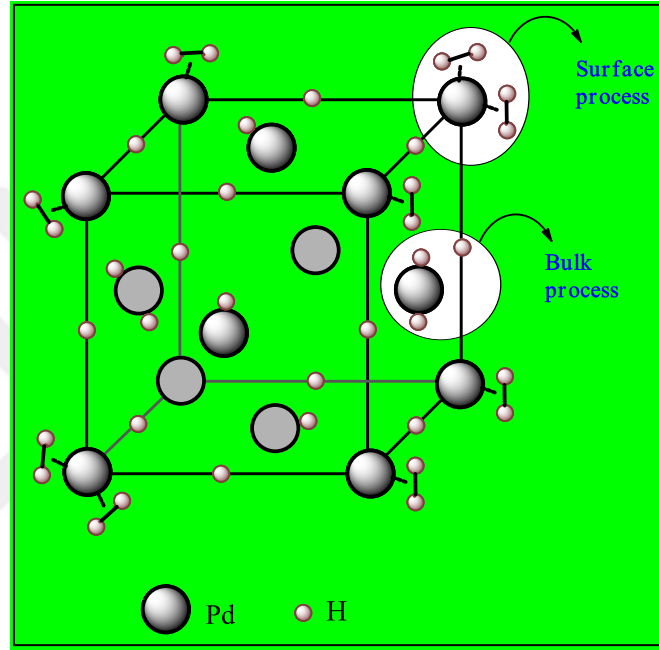
$$V_{\text{küp}}: 16\sqrt{2}(0,169 \text{ nm})^3 = 0,1092 \text{ nm}^3$$

$$V_{\text{boş}}: 0,26 \cdot 0,1092 \text{ nm}^3 = 0,0284 \text{ nm}^3$$

$$V_{\text{hidrojen molekülü}}: (4/3) \pi (0,0275 \text{ nm})^3 = 8,71 \cdot 10^{-5}$$

- **Hidrojen atom sayısı:**

$$\text{Atom sayısı: } (V_{\text{boş}}/V_{\text{hidrojen molekülü}}) \cdot 2 = 652$$

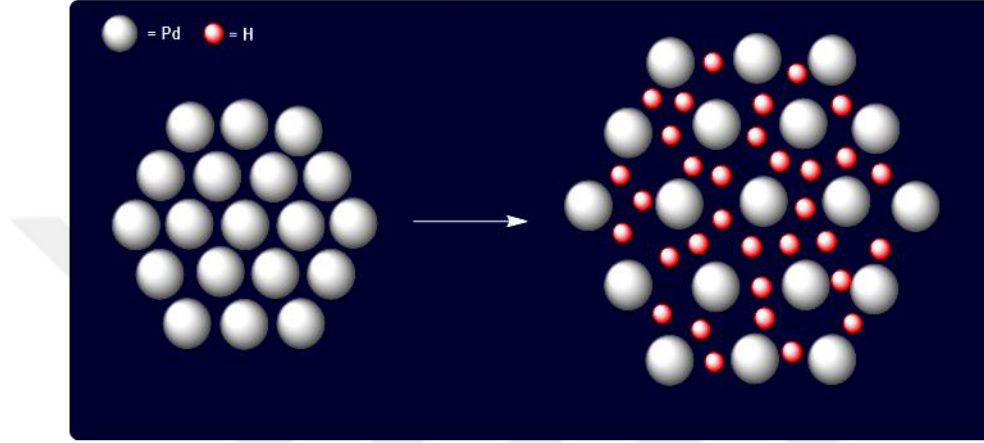


Şekil 4.4. Paladyum Hidrüre ( $\text{PdH}_x$ ) ait geometrik şekil

Pd nanopartikülleri teorik olarak yapılan hesaplamalarda bünyesine mol Pd başına 2 mol hidrojen alabilmekte ancak yapılan deneysel ölçümlerde metalik paladyumun mol başına 1 mol hidrojen alabildiği belirlenmiştir. Ancak bünyesinde tutabildiği hidrojen 0-1 aralığında değişmekte olup genel olarak 2 şekilde Pd kristallerine dahil olduğu görülmektedir. Bunlar  $\alpha\text{-H}_x$  ve  $\beta\text{-H}_x$  şeklinde isimlendirilen 2 kristalik oluşumun temel olarak farklılığı hidrojen atomlarının Pd atomları arasında tercih ettikleri boşluklardır.  $\alpha\text{-PdH}_x$  konumunda ile  $\beta\text{-PdH}_x$  konumundaki hidrojen atomlarının Pd-Pd arasına yerleşimi birbirinden farklıdır.  $\alpha\text{-PdH}_x$  konumunda yerleşmesi durumunda Pd-Pd atomları arası mesafe çok fazla



değişmediğinden  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> ile Pd partiküllerinin karakterizasyonunda benzer sonuçlar elde edilmekte ve bu da ikisinin ayrımını zorlaştırmaktadır (Selinsek M. et al. 2019).



Şekil 4.5. Pd atomları arasına H atomlarının yerleşimi (Jong Yoo S. et. al., 2008)

#### 4.2.1. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin ICP-OES Verilerinin Belirlenmesi

Farklı basınçlarda ve farklı sıcaklıklardaki depozisyon işlemlerinin sonucunda elde edilen nanokatalizörlerin paladyum (Pd) miktarlarını belirlemek amacıyla ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Analizleri tamamlanmış olan sonuçlar aşağıda Çizelgeler halinde verilmektedir. Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün Çizelge 4.1.'de ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün Çizelge 4.2.'de destek malzemeleri ile gerçekleştirilen depozisyonlarının ICP-OES sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanopartiküllerinin Pd içerikleri (%) ve Depozisyon verimi (%)

| KATALİZÖR                | Toplam Basınç-<br>H <sub>2</sub> Basıncı-<br>Sıcaklık | Teorik Pd<br>Miktarı<br>(%) | DeneySEL<br>Pd Miktarı<br>(%) | Verim % |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------|
| PdH <sub>x</sub> -CNT-1  | 3000-100-70 °C                                        | 4,9948                      | 3,0292                        | 60,64   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-2  | 3000-150-70 °C                                        | 5,1059                      | 4,3075                        | 84,36   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-3  | 3000-200-70 °C                                        | 4,9790                      | 2,9080                        | 58,40   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-4  | 3000-250-70 °C                                        | 4,9953                      | 3,8582                        | 77,23   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-5  | 3500-100-70 °C                                        | 5,0048                      | 3,0233                        | 60,41   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-6  | 3500-150-70 °C                                        | 4,9757                      | 3,2932                        | 65,80   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-7  | 3500-200-70 °C                                        | 4,9870                      | 1,5633                        | 31,34   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-8  | 3500-250-70 °C                                        | 5,0088                      | 3,8864                        | 77,60   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-9  | 4000-100-70 °C                                        | 5,0144                      | 4,2028                        | 83,81   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-10 | 4000-150-70 °C                                        | 4,9350                      | 2,0490                        | 79,64   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-11 | 4000-200-70 °C                                        | 4,9718                      | 2,1632                        | 45,51   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-12 | 4000-250-70 °C                                        | 5,0088                      | 4,1330                        | 82,51   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-13 | 3000-100-90 °C                                        | 4,9801                      | 4,3069                        | 86,48   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-14 | 3000-150-90 °C                                        | 4,9807                      | 4,6544                        | 93,44   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-15 | 3000-200-90 °C                                        | 4,9936                      | 3,8854                        | 77,81   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-16 | 3000-250-90 °C                                        | 4,9936                      | 4,5152                        | 90,41   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-17 | 3500-100-90 °C                                        | 4,9751                      | 3,9971                        | 80,34   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-18 | 3500-150-90 °C                                        | 4,9870                      | 4,4480                        | 89,19   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-19 | 3500-200-90 °C                                        | 5,0071                      | 4,0810                        | 81,50   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-20 | 3500-250-90 °C                                        | 5,0071                      | 2,7405                        | 54,74   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-21 | 4000-100-90 °C                                        | 5,0055                      | 2,9078                        | 58,10   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-22 | 4000-150-90 °C                                        | 4,9896                      | 3,7968                        | 76,10   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-23 | 4000-200-90 °C                                        | 5,0111                      | 4,6708                        | 93,20   |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-24 | 4000-250-90 °C                                        | 5,0121                      | 4,1087                        | 81,97   |

Çizelge 4.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanopartiküllerinin Pd içerikleri (%) ve Depozisyon verimi (%)

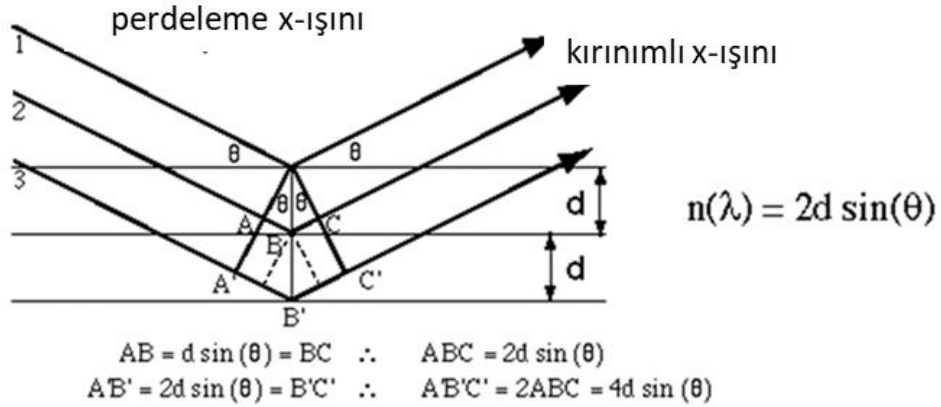
| KATALİZÖR                | Toplam Basınç-<br>H <sub>2</sub> Basıncı-<br>Sıcaklık | Teorik<br>Pd<br>Miktarı<br>(%) | DeneySEL<br>Pd<br>Miktarı<br>(%) | Verim<br>% |
|--------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------|
| PdH <sub>x</sub> -CNW-1  | 3000-100-70 °C                                        | 5,0082                         | 3,7485                           | 74,85      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-2  | 3000-150-70 °C                                        | 5,0105                         | 4,6028                           | 91,86      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-3  | 3000-200-70 °C                                        | 4,9930                         | 4,8465                           | 97,10      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-4  | 3000-250-70 °C                                        | 4,9919                         | 4,0495                           | 81,12      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-5  | 3500-100-70 °C                                        | 4,9936                         | 3,8710                           | 77,51      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-6  | 3500-150-70 °C                                        | 5,0272                         | 4,1718                           | 82,98      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-7  | 3500-200-70 °C                                        | 4,9744                         | 4,4056                           | 88,56      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-8  | 3500-250-70 °C                                        | 4,9969                         | 3,6810                           | 73,68      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-9  | 4000-100-70 °C                                        | 4,9830                         | 4,9384                           | 99,10      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-10 | 4000-150-70 °C                                        | 5,0088                         | 4,0563                           | 80,98      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-11 | 4000-200-70 °C                                        | 4,9903                         | 4,1223                           | 82,60      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-12 | 4000-250-70 °C                                        | 5,0009                         | 4,7057                           | 94,10      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-13 | 3000-100-90 °C                                        | 4,9953                         | 4,2594                           | 85,27      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-14 | 3000-150-90 °C                                        | 5,0032                         | 4,3707                           | 87,35      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-15 | 3000-200-90 °C                                        | 5,0078                         | 4,5990                           | 91,83      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-16 | 3000-250-90 °C                                        | 4,9886                         | 4,1695                           | 83,58      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-17 | 3500-100-90 °C                                        | 5,0015                         | 4,1695                           | 83,58      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18 | 3500-150-90 °C                                        | 4,9896                         | 4,1905                           | 83,79      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-19 | 3500-200-90 °C                                        | 4,9969                         | 4,0060                           | 80,28      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-20 | 3500-250-90 °C                                        | 4,9913                         | 4,5231                           | 73,22      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-21 | 4000-100-90 °C                                        | 5,005                          | 3,4752                           | 69,62      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-22 | 4000-150-90 °C                                        | 5,0211                         | 4,6704                           | 93,31      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-23 | 4000-200-90 °C                                        | 4,9913                         | 4,0298                           | 80,25      |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-24 | 4000-250-90 °C                                        | 5,0121                         | 3,6580                           | 73,29      |

ICP-OES sonuçları incelendiğinde; Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü kullanılarak gerçekleştirilen MWCNT destek malzemeli depozisyon ürünlerinin Pd miktarları tayin edildiğinde en yüksek depozisyon veriminin % 93,44 oranında en düşük verimin ise % 31,34 oranında gerçekleştirildiği görülmektedir. Bir diğer destek malzemesi olan karbon nanoduvur (CNW) ile gerçekleştirilen depozisyon ürünlerinin Pd miktarları tayin edildiğinde ise en yüksek verimin % 99,10 oranında en düşük veriminde % 69,62 oranında gerçekleştirildiği görülmektedir. Elde edilen

Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörüne göre Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizöründe Pd metalinin yüklenmesi daha iyi verimle gerçekleştiği de görülmektedir.

#### 4.2.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW Ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin XRD Desenlerinin Değerlendirilmesi

XRD ölçümleri “Rigaku Miniflex CuK $\alpha$ ,  $\lambda=0.154$  nm” model cihaz ile yapılmıştır. Literatürlerde çoğunlukla Pd metallerine ait piklerin  $2\theta$  açısının 20-80 aralığında olduğu gözlenmiştir. Fakat elde edilen nanokatalizörlerin C’a ait pikinin de görülmesinin beklendiğinden cihaz ölçümü  $2\theta$  açısı 10 ile 90 aralığında alınmıştır. JCPDS (Joint Committee On Powder Diffraction Standards) veri tabanındaki XRD verileri kullanılarak CNW ve MWCNT üzerine tutunan Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin XRD görüntüleri yorumlanmıştır. (Pd kart no: 00-046-1043).



Şekil 4.6. Bragg yasasına göre X-ışını kırınımı

Karbon temelli çok duvarlı karbon nanotüp ve karbon nanoduvanın destek olarak kullanıldığı çeşitli hidrojen basınçları (100, 150, 200 ve 250 psi) çeşitli toplam basınç (3000, 3500 ve 4000 psi) ve iki farklı sıcaklıkta (70 °C ve 90 °C) yapılan depozisyon işlemlerinde elde edilen ürünlerin XRD spektrumları incelenmiştir. Elde edilen nanopartiküllerin çeşitli oluşumlar ihtiva ettiği

görülmektedir. Pd/PdH<sub>x</sub> komplekslerinin XRD desenlerine ait pikler Çizelge 4.3’de ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Öncelikle hedef ürün olan PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin beklenen pikleri: (111); 2θ= 38.77°, (200); 2θ= 45.07°, (220); 2θ= 65.63°, (311); 2θ=78.92° ve (222); 2θ=83.18° JCPDS kart numarası; 00-900-8697) şeklindedir. Bununla birlikte ortamda oluşumu yüksek ihtimal olan Pd nanopartiküllerinin JCPDS kart numarası 00-001-1201 (kübik) (Hanawalt, J., et al. (1938)) sistem için beklenen pikler: (111); 2θ= 40.41°, (200); 2θ= 46.79°, (220); 2θ= 68.42° ve (311); 2θ=82.35°, (222); 2θ=86.90°. Elde edilen XRD verilerinden yola çıkarak depozisyon sırasında sıcaklık ve basınç parametrelerinin değiştirilmesi nedeniyle elde edilen ürünlerin kristal örgülerinde de farklılık olduğu söylenebilmektedir.

- ❖ EK 2.’de Pd ve PdH<sub>x</sub>’e ait JCPDS kart görüntüleri ile Tüm nanokatalizörlerin desenleri verilmiştir.

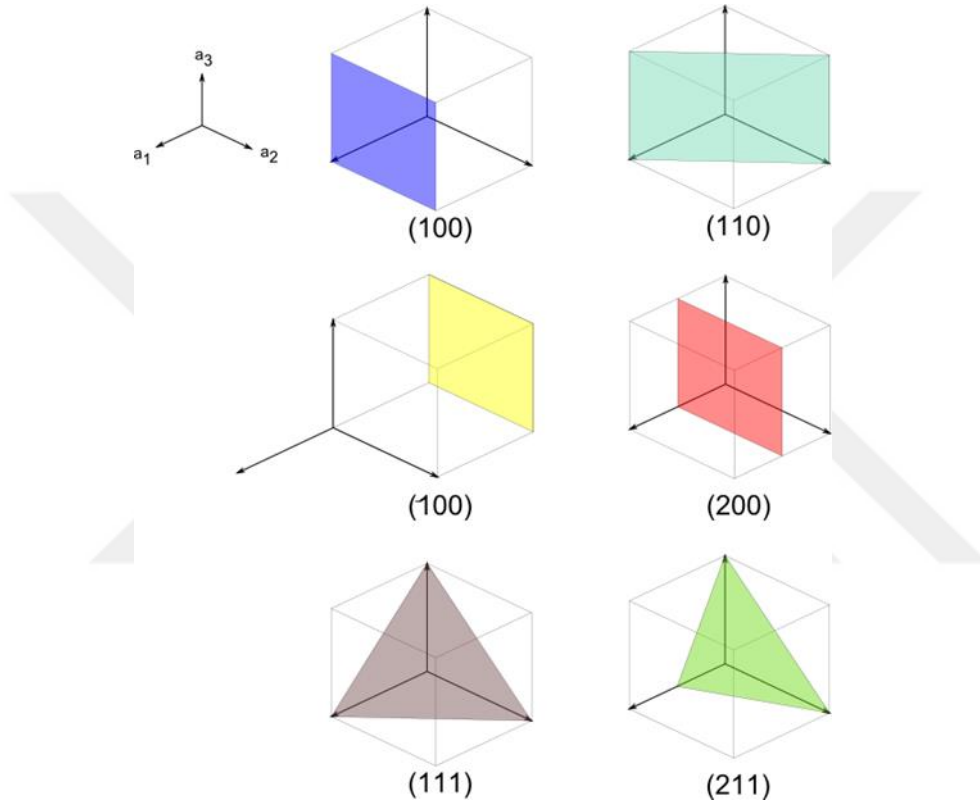
Çizelge 4.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW Nanokatalizörlerine ait depozisyon sonucu XRD verileri

| Katalizör                | Boyut<br>(nm) | Pd    |       |       |       | PdH <sub>x</sub> |       |       |       |
|--------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|
|                          |               | (111) | (200) | (220) | (311) | (111)            | (200) | (220) | (311) |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-1  | 2,2           | 40,28 | 46,40 | 68,34 | 82,44 | -                | 43,50 | 66,56 | 78,80 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-2  | 2,1           | 40,36 | 47,10 | 68,28 | 82,14 | -                | 43,50 | -     | 78,92 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-3  | 3,9           | 40,22 | 46,76 | 68,22 | 82,08 | -                | 43,76 | -     | 78,66 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-4  | 2,6           | 40,40 | 46,74 | 68,40 | 82,16 | -                | 43,84 | -     | 79,10 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-5  | 3,5           | 40,20 | 46,66 | 68,04 | 81,98 | -                | 42,98 | -     | 78,26 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-6  | 1,9           | 40,20 | 46,88 | 68,42 | 83,3  | -                | 44,18 | 66,70 | 78,64 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-7  | 2,8           | 40,14 | 46,62 | 68,26 | 82,50 | 39,86            | 43,11 | -     | 78,34 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-8  | 2,0           | 40,46 | 46,94 | 68,06 | 82,7  | -                | 43,48 | -     | 78,80 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-9  | 3,3           | 40,16 | 46,82 | 68,20 | 82,48 | -                | 43,56 | -     | 78,78 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-10 | 4,2           | 40,12 | 46,59 | 68,20 | 82,28 | -                | 42,77 | -     | 78,38 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-11 | 2,7           | 40,60 | 46,96 | 68,48 | 82,48 | -                | 43,3  | -     | 78,5  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-12 | 2,9           | 40,28 | 46,63 | 68,01 | 82,14 | -                | 43,74 | -     | 79,20 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-13 | 3,4           | 40,02 | 45,86 | 67,82 | 81,94 | -                | 43,38 | -     | 78,50 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-14 | 3,2           | 40,11 | 46,52 | 68,38 | 81,98 | -                | 43,20 | -     | 78,30 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-15 | 2,6           | 40,32 | 46,62 | 68,22 | 82,24 | 39,70            | 43,00 | -     | 78,36 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-16 | 3,4           | 40,30 | 46,80 | 68,42 | 82,44 | -                | 43,70 | -     | 78,20 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-17 | 1,9           | 40,40 | 46,86 | 68,26 | 82,30 | -                | 45,02 | -     | 78,86 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18 | 2,4           | 40,24 | 46,62 | 68,06 | 82,18 | -                | 44,86 | -     | 78,84 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-19 | 5,0           | 40,12 | 46,62 | 68,28 | 82,30 | -                | 43,42 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-20 | 8,8           | 40,62 | 46,86 | 68,68 | 82,5  | -                | 43,6  | -     | 79,28 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-21 | 2,6           | 40,21 | 46,67 | 68,56 | 82,24 | -                | 43,11 | -     | 78,46 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-22 | 3,3           | 40,15 | 46,69 | 68,21 | 82,46 | -                | 42,87 | -     | 78,7  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-23 | 3,7           | 40,26 | 46,86 | 68,28 | 82,20 | -                | 43,26 | -     | 79,34 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-24 | 3,1           | 40,92 | 47,1  | 68,4  | 82,36 | -                | 44,22 | -     | 78,02 |

Çizelge 4.3. Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörlerine ait depozisyon sonucu XRD verileri

| Katalizör                 | Boyut<br>(nm) | Pd    |       |       |       | PdH <sub>x</sub> |       |       |       |
|---------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|
|                           |               | (111) | (200) | (220) | (311) | (111)            | (200) | (220) | (311) |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-1   | 4,3           | 40,00 | 45,84 | 67,64 | 82,58 | -                | 43,70 | -     | 80,62 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-2   | 3,1           | 40,16 | 46,90 | 68,56 | 82,40 | -                | 43,52 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-3   | 3,1           | 40,38 | 46,98 | 68,24 | 82,14 | -                | 43,06 | -     | 78,46 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-4   | 3,6           | 40,20 | 45,74 | 68,26 | -     | 39,58            | 43,36 | 66,76 | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-5   | 3,8           | 39,78 | 46,14 | 67,36 | 80,84 | -                | 43,50 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-6M  | 2,7           | 40,66 | 45,18 | 68,1  | 82,16 | -                | 43,48 | 67,18 | 79,08 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-7M  | 4,7           | 40,42 | 46,7  | 67,98 | 82,46 | -                | 43,02 | -     | 77,66 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-8   | 3,2           | 40,18 | 45,82 | 68,16 | -     | 39,38            | 42,62 | 66,3  | 79,52 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-9   | 2,3           | 40,32 | 46,52 | 67,31 | -     | 39,75            | 43,21 | 66,36 | 78,48 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-10M | 2,3           | 40,52 | 46,96 | 68,44 | 82,24 | -                | 43,5  | -     | 78,3  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-11M | 3,1           | 40,30 | 46,46 | 67,26 | -     | 39,86            | 43,22 | 66,54 | 79,82 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-12  | 4,8           | 40,46 | 46,38 | 68,06 | 82,6  | -                | 43,26 | 66,32 | 79,58 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-13  | 6,1           | 40,08 | 47,10 | 68,02 | 81,74 | -                | 43,44 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-14  | 2,5           | 40,64 | 47,04 | 68,80 | 82,64 | -                | 44,20 | -     | 79,02 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-15  | 2,3           | 40,44 | 46,7  | 68,04 | 82,0  | -                | 43,04 | 68,04 | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-16M | 1,9           | 40,44 | 47,08 | 68,48 | 82,46 | 39,96            | 43,90 | 66,68 | 80,16 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-17  | 3,2           | 40,22 | 46,64 | 68,28 | 82,46 | -                | 43,32 | -     | 79,24 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-18  | 3,8           | 40,38 | 46,94 | 68,4  | 82,62 | -                | 43,70 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-19  | 3,5           | 40,46 | 46,86 | 67,92 | 81,66 | -                | 43,12 | -     | 78,2  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-20M | 2,0           | 39,72 | 45,94 | 67,04 | 80,7  | -                | 43,68 | -     | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-21  | 3,2           | 40,38 | 46,90 | 68,48 | 82,30 | -                | 43,00 | -     | 80,18 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-22  | 1,8           | 39,78 | 45,70 | 67,76 | 80,34 | -                | 43,78 | 66,5  | -     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-23  | 6,6           | 40,42 | 46,7  | 68,14 | 82,16 | -                | 43,68 | -     | 79,62 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-24  | 2,5           | 40,64 | 46,66 | 68,34 | 82,02 | -                | 43,3  | -     | -     |

Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin XRD analiz raporları incelendiğinde genel olarak Pd nanopartiküllerine ait Pd (111), Pd (200), Pd (311) ve PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerine ait PdH<sub>x</sub> (111), PdH<sub>x</sub> (200) pikleri gözlenmektedir. Bu piklere ait kristal yapı yüzeyleri şekil 4.7.'de verilmiştir.

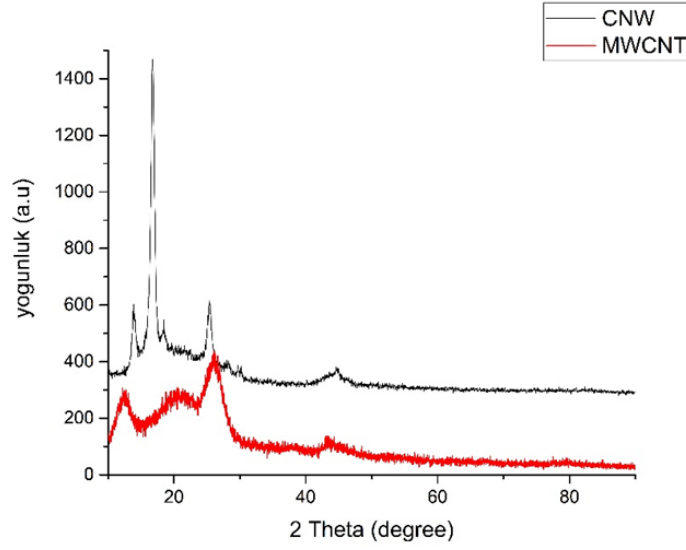


Şekil 4.7. Kristal yapı yüzeyleri (miller indisleri)

Piklerin tepe noktaları karşılaştırıldığında PdH<sub>x</sub>'e ait 2 farklı oluşum olan  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> ve  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin her ikisi de ayrı ayrı belirlenmektedir. İki paladyum (Pd) atomu arasına giren hidrojenlerin  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinde Pd-Pd arasındaki mesafeyi çok fazla artırmaması nedeniyle XRD desenlerinde Pd ile çakışık şekilde veya çok yakın gözlenmektedir (Adams 2011). Nitekim elde edilen nanokatalizörlerin XRD spektrumları incelendiğinde PdH<sub>x</sub>-CNW-7, PdH<sub>x</sub>-CNW-

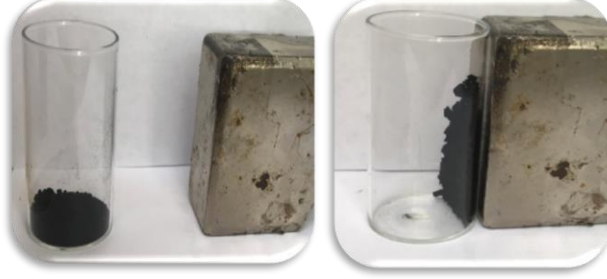


15, PdH<sub>x</sub>-CNT-16, PdH<sub>x</sub>-CNT-8, PdH<sub>x</sub>-CNT-4 ve PdH<sub>x</sub>-CNT-11 nanokatalizörlerinde olduğu gibi PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerine ait pikler Pd ile aynı bölgede çıktığı görülmüştür. Depozisyonu yapılmamış destek malzemelerinin XRD desenleri de Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. Depozisyonu yapılmamış destek malzemelerinin XRD desenleri

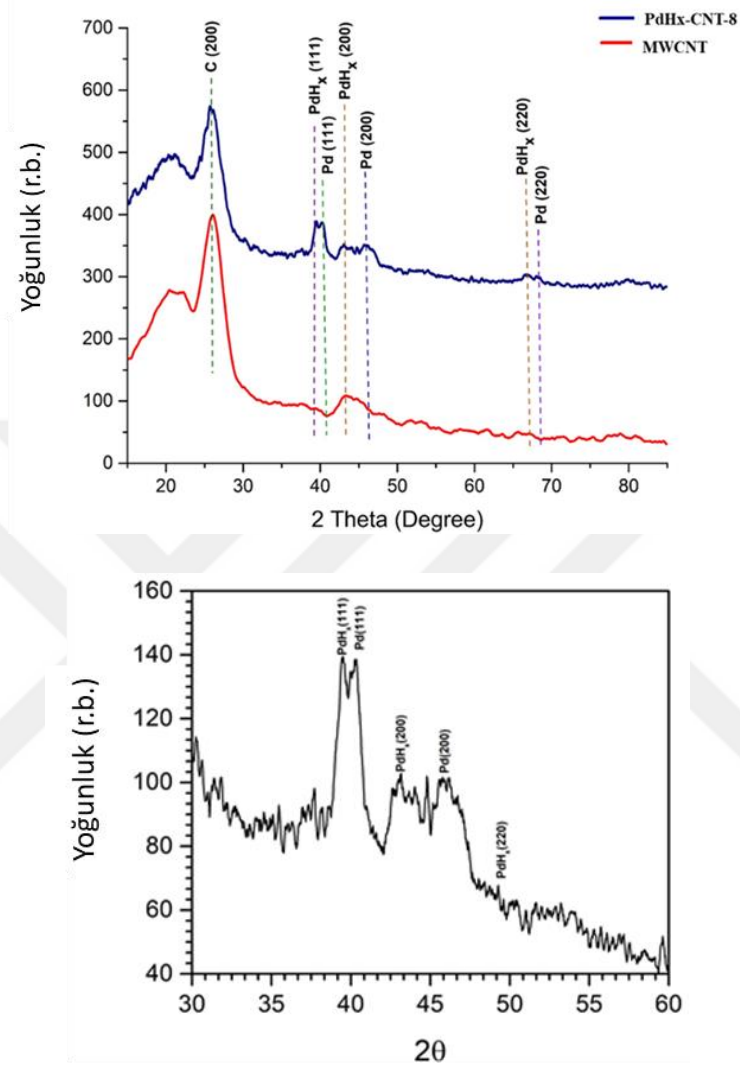
$\alpha$ -PdH<sub>x</sub>’ler Pd nanopartiküllerine yakın tepe noktalarında pik verdiği ancak oluşan hidrür miktarına bağlı olarak Pd piklerinde kaymalara neden olduğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan nanokatalizörlerin büyük bir kısmında  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> oluşumunun baskın olduğu görülmekle birlikte XRD verilerinden yola çıkarak oransal hesaplamalarının oldukça güç olduğu söylenebilir. Bununla birlikte PdH<sub>x</sub> oluşumu ile Pd nanopartiküllerinin manyetik özellik kazandığı ve kuvvetli manyetik alanda mıknatıs tarafından çekilmesinden yola çıkarak sentez sonrasında malzeme manyetik olarak ayrıştırılmış ve mıknatıs tarafından çekilen ve çekilmeyen partiküller ayrı ayrı analiz edilmiştir. Mıknatıs tarafından çekilen örnekler M ile kodlanmıştır (Şekil 4.9.).



Şekil 4.9. Mıknatıs tarafından çekilen ve çekilmeyen nanokatalizör

Mıknatıs tarafından çekilen ve çekilmeyen partiküller kendi aralarından karşılaştırıldığında kristal özelliklerinde de farklılıklar olduğu görülmektedir. Mıknatıs tarafından çekilen malzemelerde  $\beta$ -PdH<sub>x</sub>'e ait (200) yönelimlerinin meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca Pd (111) yönelimlerindeki sola kaymalar  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> varlığını işaret etmektedir. En önemli sonuç ise tanecik boyutlarındaki artışlardır.

Aynı malzemeden mıknatıs ile ayrılmayla elde edilen partiküllerin tanecik boyutlarındaki bu artışın temel nedeni ise Pd-Pd arasına giren hidrojen atomlarının Pd-Pd arasındaki mesafeyi artırarak taneciklerin büyümesine neden olmasıdır. Bu da hidrür oluşumunu desteklemektedir.



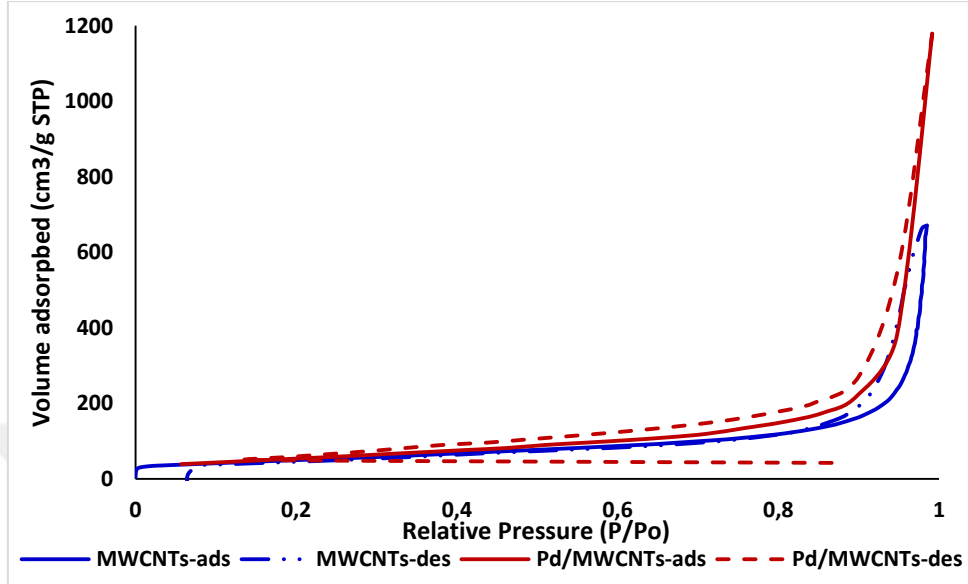
Şekil 4.10. PdH<sub>x</sub>-CNT-8 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerine XRD Deseni

PdH<sub>x</sub>-CNT-8 nanopartikülünün XRD spektrumu incelendiğinde genel olarak üç tip pik elde edilmiştir. Bunlardan ilki destek malzemesi olan karbon temelli CNT'den kaynaklı  $2\theta=22-32$  aralığındaki C (002) yönelimini gösteren yayvan pik ile yine  $2\theta=44$  civarı C (101) pikini ifade etmektedir. Diğer pikler ise Pd ve  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub>'un her ikisine ait olan  $2\theta=40$ ; Pd (111) ve  $2\theta=38$   $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> (111),

$2\theta=46$ ; Pd (200) ve  $2\theta=45$   $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> (200),  $2\theta=68$ ; Pd (311) ve  $2\theta=65$ ;  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> (311) pikleridir. Son olarak  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> ve Pd nanopartiküllerine çok yakın ancak yarılmış pikler şeklinde gözlenen  $2\theta=39$ ;  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> (111),  $2\theta=45$ ;  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> (200),  $2\theta=67$ ;  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> (311) pikleridir. (Kosynkin 2009; Che 2015).

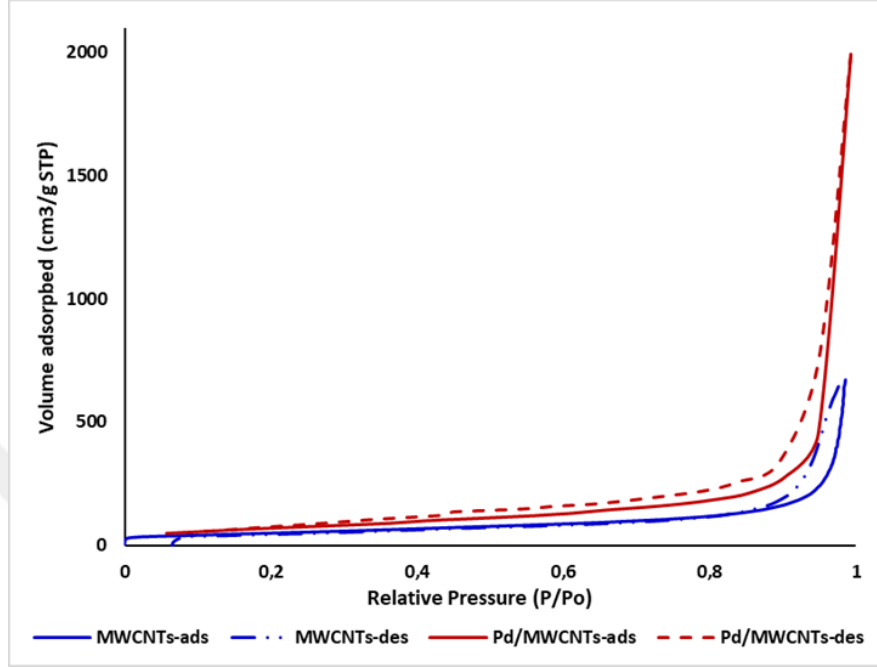
#### 4.2.3. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin BET Yüzey Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Tez çalışması kapsamında Brunauer–Emmett–Teller (BET) eşitliği elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörlerinin gözenek hacimleri ile gözenek boyutlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. CNW ve MWCNT destek malzemelerinin izotermi ve bu destek malzemeleri kullanılarak elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin izotermi incelenmiştir. Gözenek boyutlarındaki homojenliğin ve tekdüzeliğin bir göstergesi olarak azot gazının (N<sub>2</sub>) desorpsiyon ve adsorpsiyon izotermi ve P/Po'nun 0.6-0.8 aralığında olmasını gösterebiliriz. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörlerinin gecikme halkası incelendiğinde BET analizi sonucunda yüzey alanlarında genel olarak Pd/PdH<sub>x</sub> depozisyonu ile birlikte azda olsa bir artış olduğu görülmektedir. Pd/PdH<sub>x</sub> depozisyonu ile birlikte por çapı ve por hacminde artış olması destek yüzeyinde bulunan porların 2,78 nm'den küçük nanotaneçikler tarafından doldurulduğunu bu nedenle por hacminde artış olduğu söylenebilir. Bu sebeple Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin destek malzemelerinin (CNW ve MWCNT) gözeneklerinin aralarında bulunduğu ve depozisyonu yapılmamış destek malzemeleri ile desteğe tutturulmuş Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörleri kıyaslandığında, elde edilen nanokatalizörlerin destek malzemelerinin yapılarını bozmadan tutunduğu söylenebilir. PdH<sub>x</sub>-CNW-14 ve PdH<sub>x</sub>-CNT-08 kodlu numunelerin BET izotermi detaylı olarak Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11. PdH<sub>x</sub>-CNW-14 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi

CNW destekli Pd nanopartiküllerinin BET analizleri 77,4 K sıcaklıkta analiz edilmiştir. Öncesinde 300 °C’de 2 saat boyunca şartlanmaya bırakılmıştır. Hem destek malzemesi olan CNW hem de nanokatalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. CNW için standart BET yüzey alanı 254,5 m<sup>2</sup>/g, por çapı 2,78 nm ve toplam por hacmi ise 0,608 cm<sup>3</sup>/g iken Pd/CNW için bu değerler sırasıyla standart BET yüzey alanı 204,3 m<sup>2</sup>/g, por çapı 3,92 nm ve toplam por hacmi ise 0,598 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüştür. Standart BET yüzey alanının desteğe çok yakın çıkması ancak çok az da olsa artış göstermesi Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin destek yüzeyinde homojen dağıldığını göstermektedir. Bununla birlikte por çapında artış fakat por hacminde azalış olduğu gözlenmektedir. Bu sebeple Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin CNW destek malzemesi gözeneklerinde biriktiği söylenebilir.



Şekil 4.12. PdH<sub>x</sub>-CNT-08 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi

PdH<sub>x</sub>-CNT-08 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörünün BET isotermini incelendiğinde; destek malzemesi olan CNT hem de nanokatalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. CNT için standart BET yüzey alanı 295,8 m<sup>2</sup>/g, por çapı 3,08 nm ve toplam por hacmi ise 0,711 cm<sup>3</sup>/g iken Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT için bu değerler sırasıyla standart BET yüzey alanı 256,3 m<sup>2</sup>/g, por çapı 3,13 nm ve toplam por hacmi ise 0,725 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüştür. Standart BET yüzey alanının desteğe çok yakın çıkması ancak çok az da olsa artış göstermesi Pd nanopartiküllerinin destek yüzeyinde homojen dağıldığını göstermektedir. Bununla birlikte por çapı ve por hacminde artış olması destek yüzeyinde bulunan porların 2,78 nm'den küçük nanotanecekler tarafından doldurulduğunu bu nedenle por hacminde artış olduğu söylenebilir.

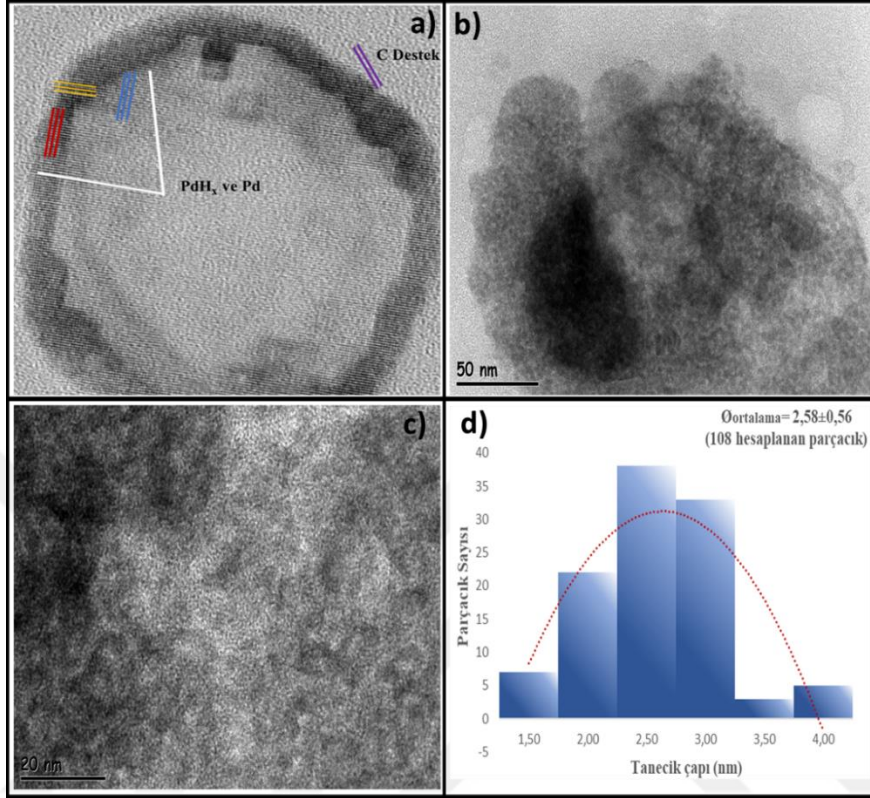
Genel olarak BET yüzey alanı analizleri incelendiğinde, elde edilen nanokatalizörlerin hepsinin yüzey alanlarının beklenildiği gibi geniş olduğu görülmüştür. Ayrıca BET analiz sonuçlarından yola çıkarak Pd/PdH<sub>x</sub>

nankatalizörlerinin destek malzemeleri yüzeyine homojen dağıldığı ve bu nanokatalizörlerin yüzey alanı özelliklerinin benzer olduğu söylenebilir. Nano boyuttaki katalizörlerin yüzey alanları direkt olarak katalitik aktivite ile ilişkili olduğundan, nano boyuttaki heterojen katalizörler için yüzey alanları önem arz etmektedir.

❖ EK 3.'da diğer Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlere ait BET isotermleri verilmiştir.

#### **4.2.4. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin HR-TEM Verilerinin Değerlendirilmesi**

Süperkritik CO<sub>2</sub> ortamında depozisyon yöntemi kullanılarak hazırlanan CNW ve MWCNT destekli Pd/PdH<sub>x</sub> katalizörlerin TEM görüntüleri Jeol 2100F 200kV marka yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) cihazı ile alınmıştır. Elde edilen TEM görüntüleri literatürde bulunan benzer çalışmaların TEM görüntüleri ile karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Yapılan HR-TEM analiz sonucunda malzemenin kristal örgüsü, tanecik boyutu, taneciklerin dağılımı ve metal-destek ilişkisi hakkında bilgiler elde edilmiştir. PdH<sub>x</sub>-CNT-10, PdH<sub>x</sub>-CNW-22, PdH<sub>x</sub>-CNW-10 ve PdH<sub>x</sub>-CNW-24 kodlu nanokatalizörlerin HR-TEM görüntüleri detaylı olarak incelendiğinde;

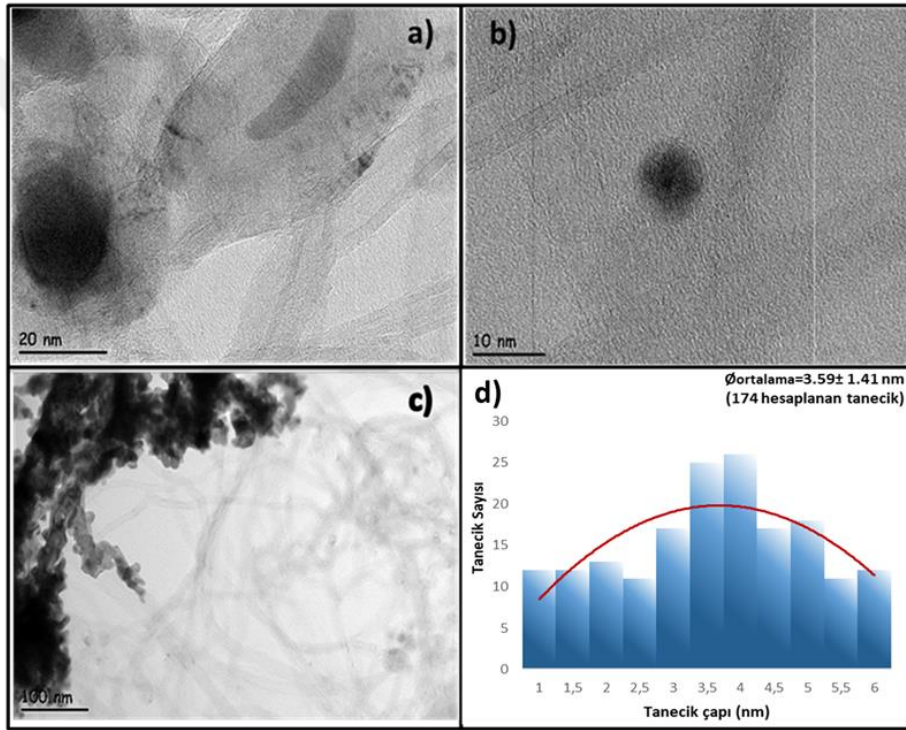


Şekil 4.13. PdH<sub>x</sub>-CNT-10 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 10 nm, b) 20 nm, c) 50 nm ve d) tanecik boyut analiz grafiği

Süperkritik karbondioksit (ScCO<sub>2</sub>) ortamında Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü kullanılarak destek malzemesi olan çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) üzerine Pd metalinin H<sub>2</sub> gazı ile indirgenmesi sonucu elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri Şekil 4.12.'de verilmiştir. HR-TEM görüntüleri incelendiğinde; gri olarak görünen kısımlar MWCNT destek malzemesini gösterirken küresel siyah noktalar şeklinde görülen kısımlar Pd nanopartiküllerini göstermektedir. Pd nanopartiküllerinin boyut analizi yapıldığında ortalama tanecik boyutu 114 tane partikülün tek tek hesaplanması ve ortalaması alınması ile 2.53±0.64 nm olarak bulunmuştur. Bununla birlikte diğer



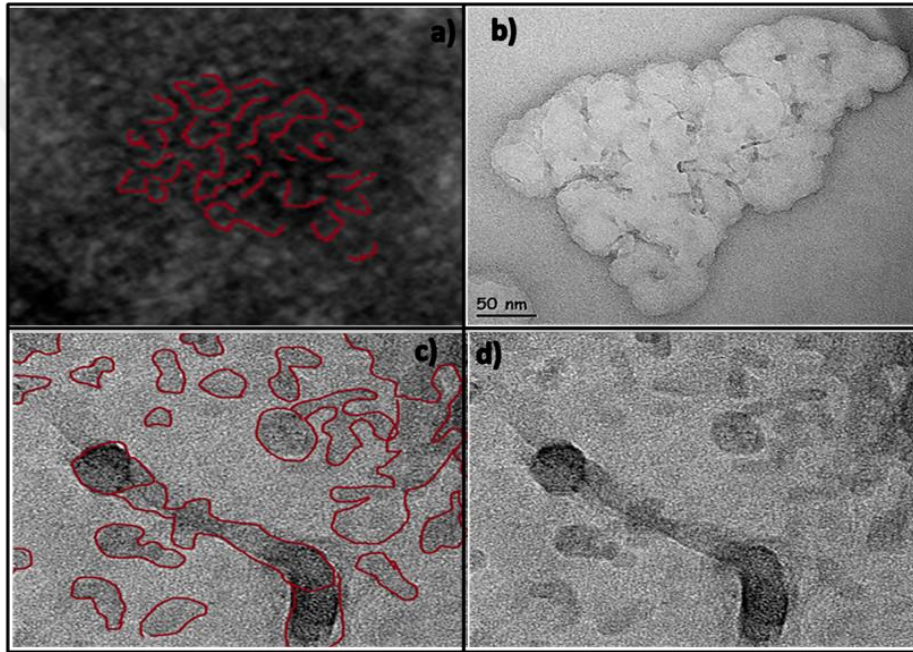
görüntüler incelendiğinde Pd partiküllerinin topaklanma olmaksızın MWCNT yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmektedir. HR-TEM görüntüsü morfolojisi incelendiğinde 41 nm tanecik boyutuna sahip olan bir kristal için şeritler arası mesafelerin 0.24-0.30 nm aralığında olduğu görülmektedir. Pd (111) geometrisinde Pd-Pd arasındaki mesafe 0.23-0.27 nm aralığında olup görüntüdeki taneciğin geometrisinin Pd (111) olduğu bunun da XRD sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir E. Garrido, (2015).



Şekil 4.14. PdH<sub>x</sub>-CNW-22 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 20 nm, b) 10 nm, c) 100 nm ve d) tanecik boyut analiz grafiği

PdH<sub>x</sub>-CNW-22 kodlu nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri incelendiğinde; 100 nm’lik yakınlaştırmada Pd metalinin karbon nanoduvar (CNW) destek malzemesi yüzeyine tutunduğunu görülmektedir. Elde edilen bu görüntü yakınlaştırıldığı zaman Pd nanopartiküllerinden birkaçının kümelenmesi

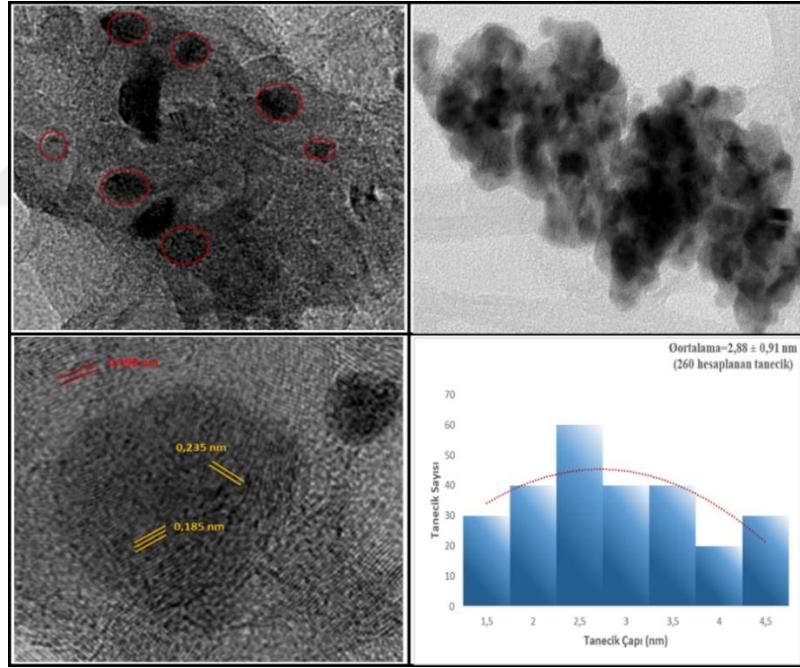
nedeniyle tek partikül olarak görülmektedir. Paladyum nanopartiküllerine tanecik boyut analizi yapıldığında ortalama tanecik boyutu 174 tane partikülün tek tek hesaplanması ve ortalaması alınması ile  $3,59 \pm 1,41$  nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.13.'te verilen farklı yakınlaştırmalardaki görüntülerden yola çıkarak Pd nanopartiküllerinin CNW yüzeyinde homojen dağılım gösterdiği ve hesaplanan tanecik boyutunun XRD sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. PdH<sub>x</sub>-CNW-10M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri a) 100 nm, b) 50 nm ve c) 20 nm

CNW destek materyali üzerine gerçekleştirilen depozisyon çalışması sonucu elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörüne ait HR-TEM görüntüleri (Şekil 4.14.) incelendiğinde sünger görümlü bir oluşum meydana geldiği görülmektedir. Bu oluşumun temel kaynağı karbon nanoduvanın sentezlenmesi sırasında bir alüminyum plaka yüzeyine tutturulması ve sonrasında bu yüzeyden ayrılarak toz halde nanokatalizör destek malzemesi olarak kullanılmasıdır. Sentez

sonrasında yüzeyden kazınarak alınan bu destek malzemesinin yapısal olarak hala nanodüvar yapısını korumasına karşın bu duvarların iç içe geçmiş görünüşleri HR-TEM görüntülerinde görülebilmektedir. Bununla birlikte iç içe geçmiş şekilde bulunan bu destek malzemesine tutturulmuş olan Pd ve PdH<sub>x</sub> nanopartikülleri iç yüzeylerde kalmış olması ve bu bölgelere HR-TEM operatörünün odaklanamamış olması nedeniyle görüntülerde nanopartiküller net olarak seçilememektedir. Görüntülerde daha açık/gri renkli olan kısımlar destek duvarların tepe noktalarını gösterirken daha koyu/siyah renkli olan kısımlar duvarların arasındaki oyukları ve derinlikleri ifade etmektedir. Bu doğrultuda kırmızı çizgiler ile şekillendirmeler yapıldığında duvarlar daha net görülebilmektedir (Kurita 2005).



Şekil 4.16. PdH<sub>x</sub>-CNW-24 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün HR-TEM görüntüleri

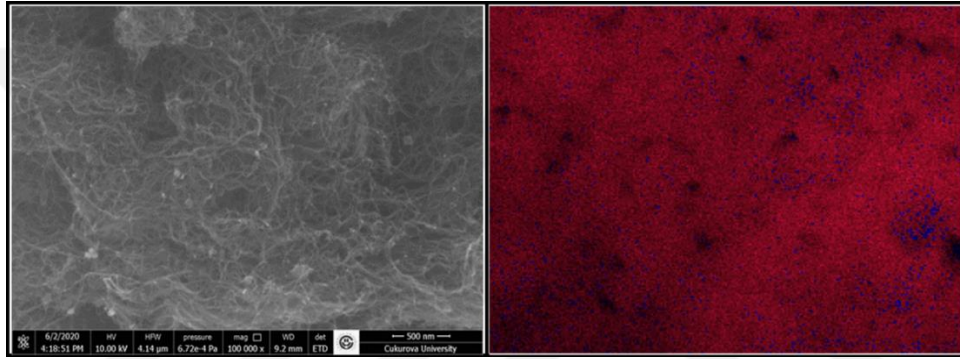
Karbon nanoduvur destek malzemesi yüzeyinde 250 psi H<sub>2</sub> basıncında ve toplam basıncın 4000 psi olduğu 90 °C sıcaklıkta yapılan depozisyon işleminde elde edilen nanokatalizörlerin HR-TEM analizi incelenmiştir. Nanokatalizörlerin karbon nanoduvur yüzeyinde homojen şekilde dağıldığı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte yoğun miktarda partikül oluşumu gözlenirken topaklanmaların neredeyse hiç olmadığı dikkat çekmektedir. 20 nm skaladaki görüntü incelediğinde karbon nanoduvur yüzeyinde oluşan Pd nanopartiküllerin varlığı açıkça görülmektedir. Bu görüntü ayrıntılı olarak incelendiğinde topaklanmanın olmadığı karbon nanoduvurun örgüdeki paralel şekildeki düzlemler arası mesafe 0.398 nm olarak hesaplanmış bu da literatür verileri ile karşılaştırıldığında karbon nanoduvurun örgü mesafesi ile uyumlu olduğu görülmektedir (Li vd. 2016). Destek üzerinde oluşan partiküllerin kristal örgüleri incelendiğinde 0.235 nm'lik örgü mesafesinin denk geldiği Pd(111) ile 0.185 nm'lik mesafenin denk geldiği Pd(200) yönelimi açıkça görülmektedir (Garrido vd. 2015). Bu bulgular ve daha önce XRD'den elde edilen verilerin incelendiğinde temel pik olan (111) yöneliminin HR-TEM görüntülerinde de baskın olduğu görülmektedir.

❖ EK 4.'de Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlere ait diğer TEM görüntüleri verilmiştir.

#### 4.2.5. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin SEM Verilerinin Değerlendirilmesi

Süperkritik karbondioksit depozisyonu sonucu elde edilen nanokatalizörlerinin taramalı elektron mikroskobu-x ışını analizi (SEM-EDS) ile elementel haritalama analizleri yapılmıştır. SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu- Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi) analizleri, FEI Markanın Quanta 650 Field Emission modeli ile SE (İkincil Elektron Görüntü) dedektörü kullanılarak yapılmıştır. SEM- EDX'de yapılan haritalama görüntüleri ile Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin MWCNT ve CNW yüzeyinde tutunmaları ve homojen dağılım olup olmadığı incelenmiştir. Analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde;

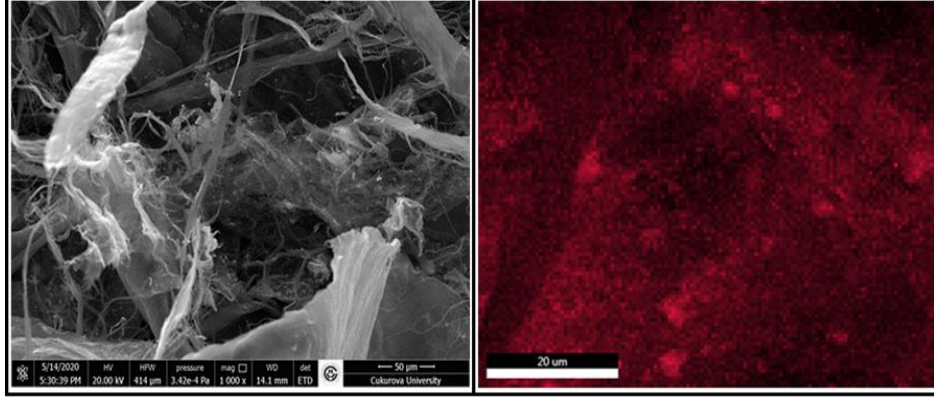
paladyum (Pd) miktarlarının çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanoduv (CNW) destek malzemeleri yüzeyine beklenildiği gibi homojen dağılım sergilediği görülmektedir. Aynı zamanda öncül olarak depozisyon işlemlerinde kullanılan florlu Pd komplekslerinin atıklarının kalmadığı da görülmektedir. PdH<sub>x</sub>-MWCNT-16M, PdH<sub>x</sub>-CNW-10, PdH<sub>x</sub>-MWCNT-18, PdH<sub>x</sub>-CNW-2, PdH<sub>x</sub>-CNW-14 ve PdH<sub>x</sub>-CNT-6 kodlu SEM-EDX görüntüleri Şekil 4.16 Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilerek detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 4.17. PdH<sub>x</sub>-MWCNT-16M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün SEM Görüntüleri

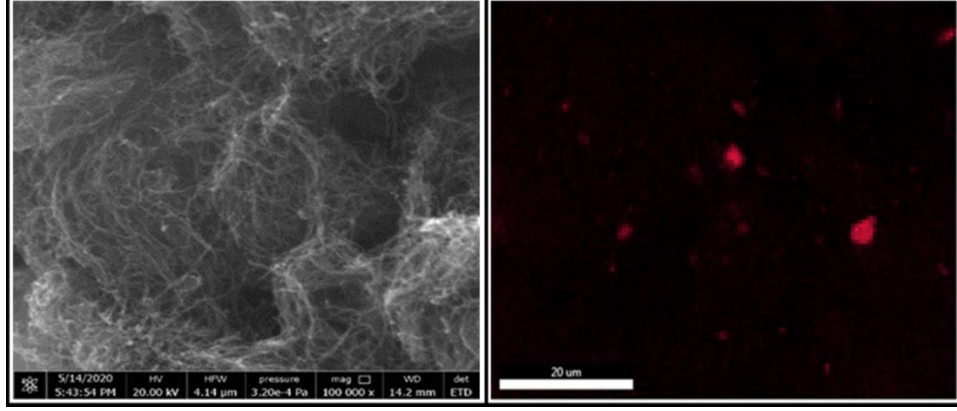
Süperkritik CO<sub>2</sub> çözücü ortamında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destek malzemesi yüzeyine 90 °C sıcaklıkta, 250 psi H<sub>2</sub> basıncında ve toplam basıncın 3000 psi olduğu depozisyon işleminde elde edilen nanokatalizör için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Analizi yapılan nanokatalizörlerin SEM-EDS görüntüleri incelendiğinde; MWCNT yüzeyinde kırmızı noktalar şeklinde görünen paladyum nanopartiküllerinin homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Elde etmiş olduğumuz nanokatalizörlerinin SEM-EDS görüntülerinde operatörden kaynaklı yeterli büyütmelemlerin yapılmaması ve tanecik boyutlarının 2,5 nm gibi küçük boyutlarda olması sebebiyle %Pd miktarı yanıltıcı olmaktadır. %Pd miktarları nanokatalizörlerimiz için ICP-OES cihazı ile daha net olarak belirlenmiştir.





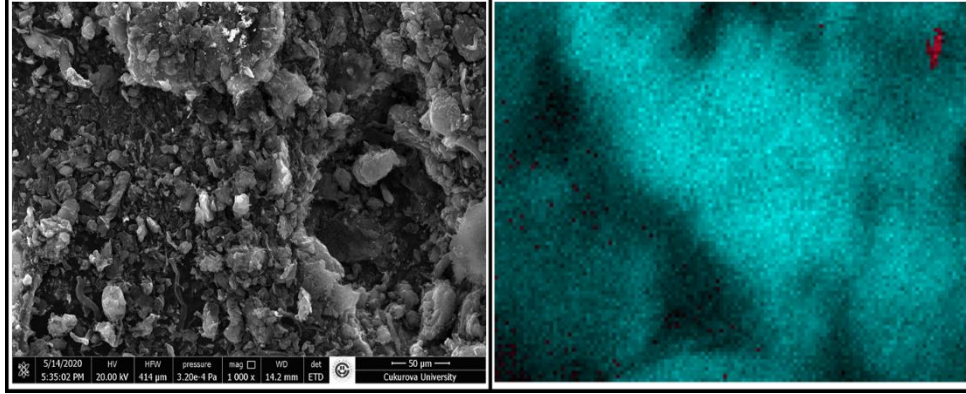
Şekil 4.18. PdH<sub>x</sub>-CNW-10M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün SEM Görüntüleri

Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü kullanılarak gerçekleştirilen 70 °C sıcaklıkta 4000 psi toplam basınçta ve 150 psi hidrojen basıncında gerçekleştirilen PdH<sub>x</sub>-CNW-10 kodlu depozisyon ürününün SE-SEM görüntüleri incelendiğinde; karbon nano duvarın (CNW) kıvrımlı yapısı görülmektedir. Paladyum nanopartiküllerinin kırmızı noktalar şeklinde karbon nanoduvvar yüzeyinde homojen bir dağılım sergilediği görülmekte olup aynı zamanda bölgesel olarak Pd miktarlarının yoğunluğu da dikkat çekmektedir. Paladyum miktarının bölgesel olarak yoğunluğu nanokatalizörlerden görüntü alınırken görüntü açısının karbon nano duvarın duvar kısmına denk gelmiş olmasından kaynaklanmaktadır. SEM-EDS elementel haritalama analizi yapıldığında ise SEM ile aynı olup topaklanmanın olmadığı da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.19. PdH<sub>x</sub>-CNT-18 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT nanokatalizörünün SEM görüntüleri

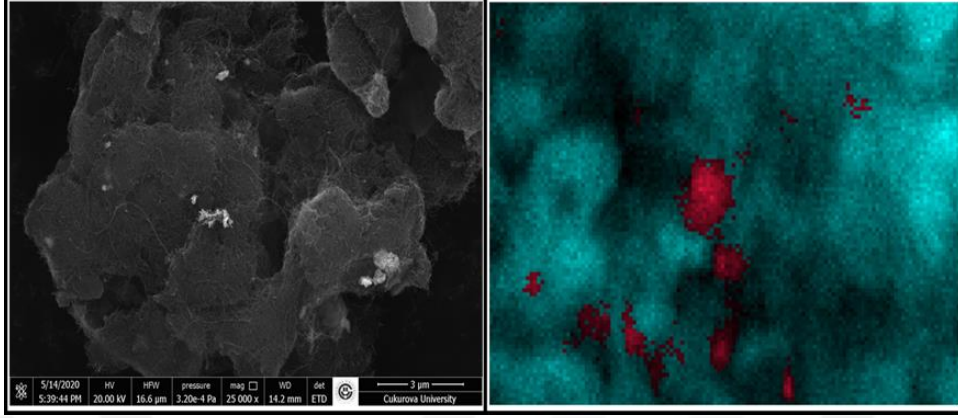
Çok duvarlı karbon nanotüp destek materyali üzerine Pd(4TFVD)<sub>2</sub> öncülü kullanılarak gerçekleştirilen toplam basıncın 3500 psi olduğu 90 °C sıcaklıkta ve 150 hidrojen basıncında PdH<sub>x</sub>-CNT-18 kodlu depozisyon ürününün SE-SEM görüntüleri incelendiğinde çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) yapısı açıkça görülmektedir. Paladyum nanopartiküllerinin kırmızı noktalar şeklinde çok duvarlı karbon nanotüp yüzeyinde homojen bir dağılım sergilediği ancak paladyum miktarlarının birkaç bölgede yoğun olduğu da görülmektedir. Operatörün nanokatalizör üzerinde paladyum miktarının yoğun olduğu bölgelere odaklanmaması sebebiyle yoğunluk olan bölgelerde aslında topaklanma olmadığı sadece birbirine yakın nanopartiküllerin olduğu görülememektedir. Birbirine yakın oluşan tanecik kümeleri olduğu, bunların da topaklanma şeklinde nitelendirilmeyeceği söylenebilir. SEM-EDX elementel haritalama analizi yapıldığında ise SEM ile aynı olup topaklanmanın olmadığı görülmektedir ve bölgesel elementel analizde %5 Pd içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.20. PdH<sub>x</sub>-CNW-2 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün SEM görüntüleri

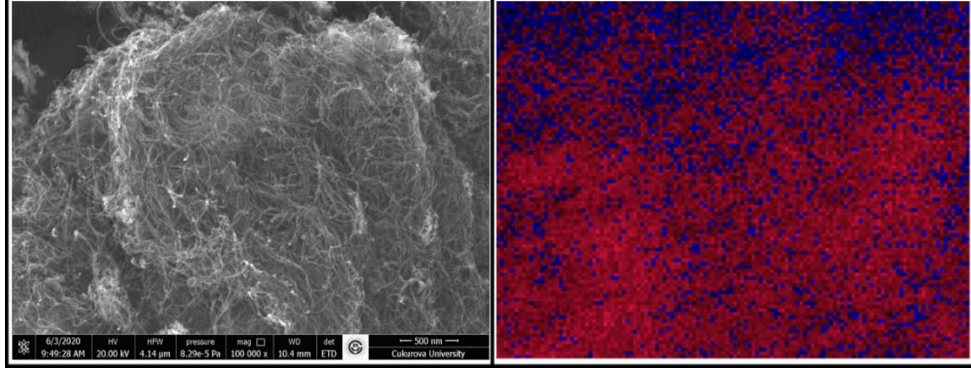
PdH<sub>x</sub>-CNW-2 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün 70 °C sıcaklıkta 3000 psi toplam basınçta ve 150 psi hidrojen basıncında gerçekleştirilen ürünün SE-SEM görüntüleri incelendiğinde; karbon nano duvarın (CNW) yapısı görülmektedir. Paladyum nanopartiküllerinin kırmızı noktalar şeklinde karbon nanodüvar yüzeyinde tutunduğu görülmekte olup aynı zamanda karbon nanodüvarın yüzeyinde Pd miktarlarının az oluşuda dikkat çekmektedir. ICP-OES sonuçlarında Pd miktarı %4,60 bulunurken SEM-EDS elementel haritalama analizinde ise %2 olarak bulunmuştur. Bu Pd nanopartiküllerinin azlığı karbon nanodüvarın yüzeyinde bulunan Pd nanopartiküllerinin nano boyutta olması ve görüntüleme açısının yetersizliği sebebiyle net olarak görülememektedir.





Şekil 4.21. PdH<sub>x</sub>-CNW-14 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörünün SEM görüntüleri

PdH<sub>x</sub>-CNW-14 kodlu 90 °C sıcaklıkta 3000 psi toplam basınçta ve 150 psi hidrojen basıncında gerçekleştirilen depozisyon ürününün SE-SEM görüntüleri incelendiğinde; karbon nanoduvanın (CNW) yapısı net olarak görülmektedir. CNW destek malzemesi yüzeyinde paladyum nanopartikülleri kırmızı noktalar şeklinde belirtilmiştir. SEM-EDS elementel haritalama analizi yapıldığında ise CNW destek malzemesi yüzeyinde paladyum nanopartiküllerin yoğunluğu dikkat çekmektedir. Nanokatalizörlerin SEM görüntüleri incelenirken paladyum miktarlarının birkaç bölgede yoğun olduğu da görülmektedir. Nanokatalizör üzerinde Paladyum miktarının yoğun olduğu bölgelere doğru odaklanmaların yapılamaması sebebiyle yoğunluk olan bölgelerde aslında topaklanma olmadığı sadece birbirine yakın nanopartiküllerin olduğu görülememektedir.



Şekil 4.22. PdH<sub>x</sub>-CNT-6 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörünün SEM görüntüleri

PdH<sub>x</sub>-CNT-6 kodlu 70 °C sıcaklıkta 3500 psi toplam basınçta ve 150 psi hidrojen basıncında gerçekleştirilen depozisyon ürününün SE-SEM görüntüleri incelendiğinde; karbon nanotüpün (MWCNT) yapısı net olarak görülmektedir. Kırmızı noktalar şeklinde belirtilen paladyum nanopartiküllerinin SEM-EDS elementel haritalama analizi yapıldığında ise (ikinci görselde) MWCNT destek malzemesi yüzeyinde yoğunluğu dikkat çekmektedir. Nanokatalizörlerin SEM görüntüleri incelenirken görüntü açısının yetersizliği ve paladyum metallerinin nanoboyutta olması sebebiyle net olarak görülememekteydi. Bu nedenle destek malzemesine daha yakınlashılmasıyla paladyum metalinin varlığı net olarak görülmekte ve destek malzemesi yüzeyinde ise topaklanmanın olmadığı da açıkça görülmektedir.

#### 4.2.6. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin TPD/TPR Analizleriyle Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi

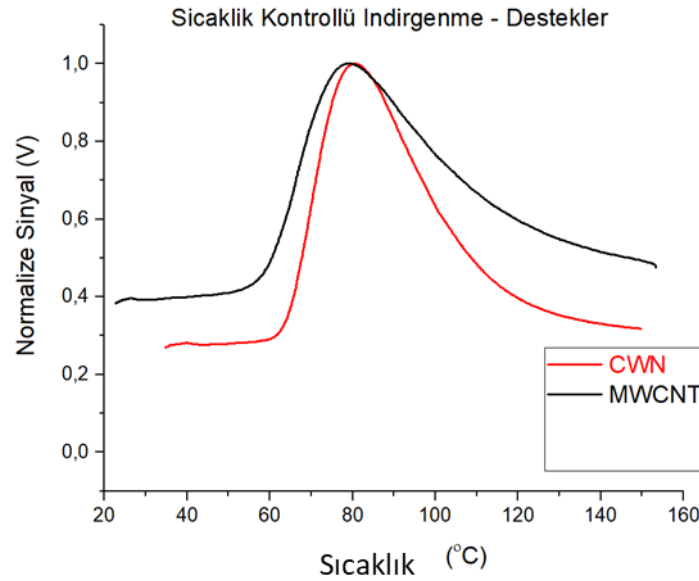
Depozisyon işlemlerinde karbon temelli destek materyallerinin kullanılması, depozisyon işlemi yapılırken ya da sonrasında destek materyalinin yüzeyinde fiziksel olarak tutunmuş kirlilikler oluşturabilir ve bu da depozisyon ürününün TPD/TPR ölçümünü etkilemektedir. Bu kirlilikler destek materyallerinin yüzeyinden düşük bir sıcaklıkta, inert bir gaz akışı ile süpürülerek giderilmektedir.

Bu amaçla depozisyon ürünlerinin TPD/TPR ölçümlerinde ilk olarak numunenin yüzey temizliği gerçekleştirilmektedir. Numune temizliği için önce 25 cc/dakika hızda akan argon gazı altında 80°C'ye kadar ısıtılır ve ardından yine argon gazı akışı altında oda sıcaklığına geri soğuması beklenir. Bu süre kapalı sistem olduğu için yaklaşık 6-7 saat civarında gerçekleşmektedir. Sıcaklık kontrollü indirgenme (TPR) testleri 25 cc/dakika hızla %10 H<sub>2</sub>-%90 Ar gaz karışımı ile sıcaklığın dakikada 5 °C hızla arttığı bir program ile gerçekleştirilmektedir. Bu ölçüm sonucunda ısıtma esnasında malzemenin H<sub>2</sub> gazının tutulumunu hangi sıcaklıklarda gerçekleştirdiği görülebilmektedir. Ek olarak, mevcut sistemde düşük sıcaklıklarda (40-60 °C) yüzeyi temizlenmiş ve hidrojen gazı ile muamele edilen bir malzemedan gaz çıkışı gözlenirse bunun malzemenin kendi yüzeyine zayıf bağlarla tutunmuş olan β-PdH merkezine ait olduğu literatürlerde verilmiştir (Chen, 1983; Aznarez, 2015).

Çizelge 4.4. TPR Testleri yapılan Numuneler

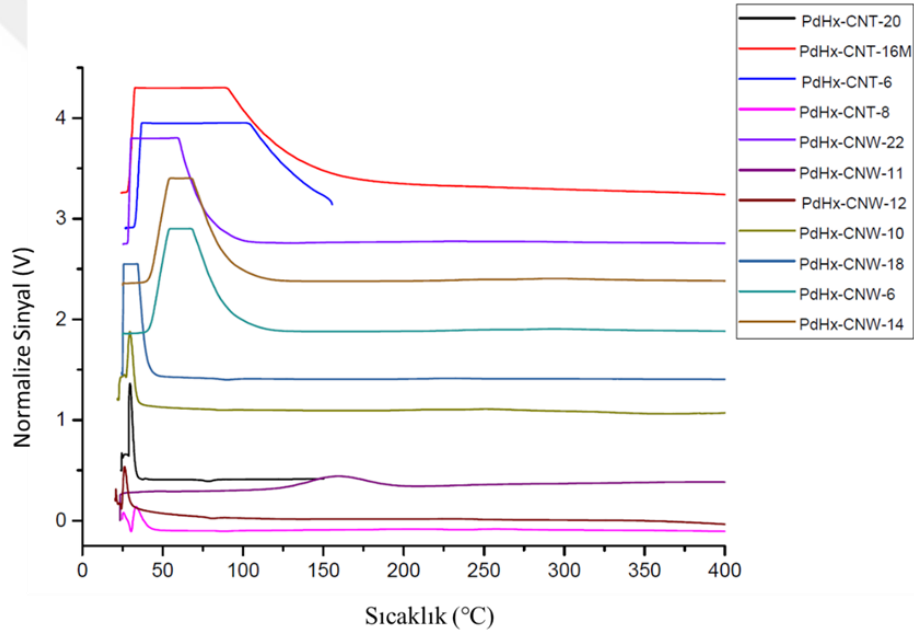
| Katalizör                | Toplam Basınç (psi) | Sıcaklık (°C) | İndirgeme Basıncı (H <sub>2</sub> psi) |
|--------------------------|---------------------|---------------|----------------------------------------|
| PdH <sub>x</sub> -CNT-6  | 3500                | 70            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-8  | 3500                | 70            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-16 | 3000                | 90            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-20 | 3500                | 90            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-24 | 4000                | 90            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-6  | 3500                | 70            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-10 | 4000                | 70            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-11 | 4000                | 70            | 200                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-12 | 4000                | 70            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-14 | 3000                | 90            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18 | 3500                | 90            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-20 | 3500                | 90            | 250                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-22 | 4000                | 90            | 150                                    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-24 | 4000                | 90            | 250                                    |

Malzemelere manyetik özellik ve üstün katalitik özellikler katması beklenen PdH<sub>x</sub> merkezlerinin bu yöntem ile tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeplerle, karakterizasyon sonuçlarına göre seçilen malzemelerin öncelikle 150 °C'ye kadar indirgenmeleri sağlanmış, gaz adsorpsiyon özellikleri ve gaz çıkışı gözlenen malzemeler ile daha detaylı (yüksek sıcaklıklarda) indirgenme ve desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. İlk aşamada elde edilen sonuçlar; tutulan gaz miktarından ziyade tutulum veya gaz çıkışı sıcaklıkları, malzemenin en yüksek sinyal değerine göre normalize edilmiş sinyal şiddetleriyle numunelerin birbirleriyle kıyaslamaları şeklinde olmuştur. Ölçüm yapılan numunelerin listesi ve depozisyon parametreleri Çizelge.4.5.'de verilmiştir. Şekil 4.24'de elde edilen TPR sonuçları verilmiştir. Mevcut sonuçlardan elde edilen bulgular aşağıdadır.



Şekil 4.23. Muamele edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanoduvvar (CNW) desteklerde sıcaklık kontrollü indirgeme (TPR) testi

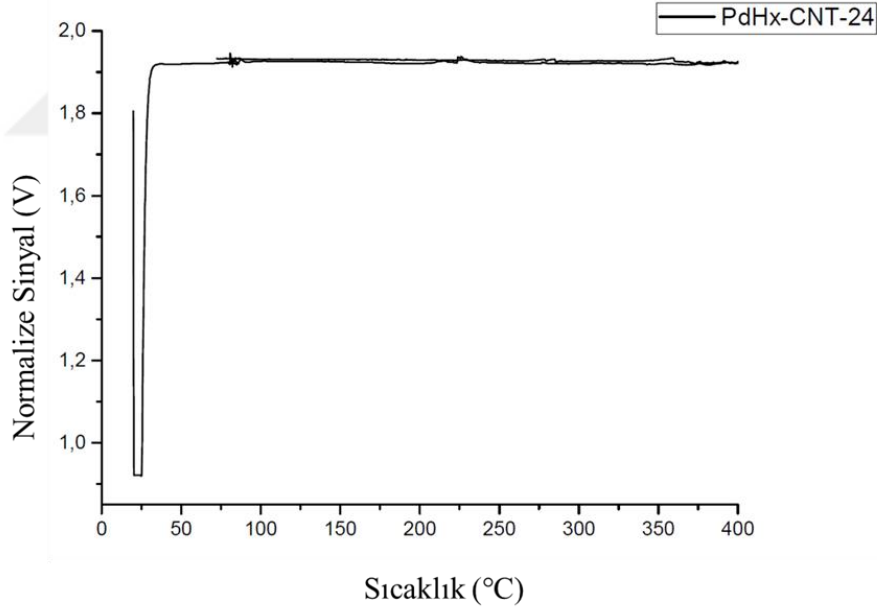
Herhangi bir şekilde depozisyon yapılmamış ve hiçbir muameleden geçmemiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanoduvar (CNW) destek malzemelerinde gerçekleştirilen sıcaklık kontrollü indirgenme (TPR) testleri Şekil 4.23.'de görülebilir. Buna göre hidrojen tutulumunun CNW'lerde 60°C'de, MWCNT'deyse 50°C civarında başladığı görülmektedir. Normalize edilmiş sinyal şiddetlerine göre destekler birbirleriyle karşılaştırıldıklarında CNW desteklerin gaz tutulum sinyallerinin daha şiddetli olduğu görülürken MWCNT'lerdeki daha yayvan pik gözlenmektedir. Buna göre geniş pike sahip MWCNT'lerde CNW'lere göre sıcaklık artışı bazında hidrojen tutulumunun daha fazla olduğu söylenebilir.



Şekil 4.24. Farklı koşullarda hazırlanmış MWCNT ve CNW destekli Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerin sıcaklık programlı indirgeme (TPR) testi sonuçları

Şekil 4.24.'de düşük sıcaklıklarda hidrojen tutulumu gösteren bazı malzemeler verilmiştir. Desteklere göre bazı numunelerde incelenen gaz adsorplama sıcaklık aralıkları incelendiğinde CNW destekle elde edilmiş numunelerin hidrojen tutulum sıcaklık aralığının MWCNT'lere göre daha dar

olduğu görülmektedir. Özellikle 90°C’de 3500 pside hazırlanmış PdH<sub>x</sub>-CNT-20 kodlu numunenin sadece yaklaşık 30 °C’de gaz tutulumu yaptığı görülmektedir. Bu numuneye göre (3500 psi) daha düşük basınçta (3000 psi) hazırlanmış PdH<sub>x</sub>-CNT-16M kodlu numunenin ise gaz adsorplama sıcaklığının 30°C’de başlayıp 100°C’ye kadar sürdüğü görülmektedir. Ayrıca PdH<sub>x</sub>-CNT-20 kodlu numuneye göre farklı sıcaklıkta (70 °C’de) hazırlanan PdH<sub>x</sub>-CNT-8 kodlu numunenin gaz tutulumunun 30 °C’de başlayıp yaklaşık 45 °C’ye kadar sürdüğü gözlenmektedir. Bu sebeple hazırlanan numunelerde depozisyon sıcaklığından daha fazla depozisyon basıncının hidrojen tutulumu açısından etkili olduğu söylenebilir. CNW desteklerde desteğin gaz adsorplama sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta gaz adsorpsiyonunun çıkması depozisyon ürünlerinin desteklerin gaz adsorplama kapasitelerini olumlu yönde arttırdığını göstermiştir.



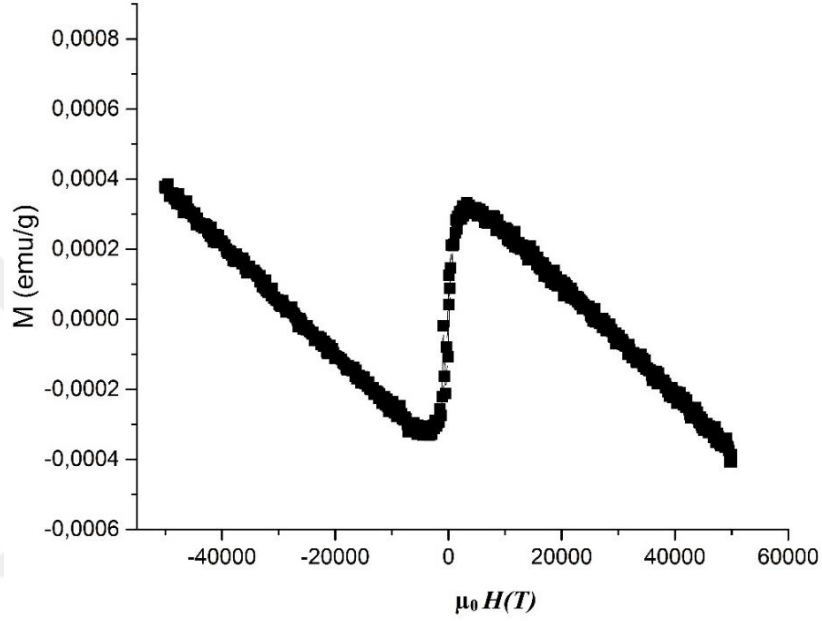
Şekil 4.25. PdH<sub>x</sub>-CNT-24 kodlu numunenin sıcaklık programlı indirgeme (TPR) testi sonuçları

Bununla birlikte CNT destekle en yüksek basınç (4000 psi) ve sıcaklık (90°C) koşullarında hazırlanan numunenin (PdH<sub>x</sub>-CNT-24) 25 °C civarında gaz desorpsiyonu yaptığı görülmektedir (Şekil 4.25.). Zaten PdH<sub>x</sub> merkezlerinden kaynaklı kuvvetli manyetik özellik gösteren bu numunenin, bu sıcaklıkta indirgeme koşullarında (hidrojen basıncı altında) verdiği ters pikin PdH<sub>x</sub>'e bağlı hidrojen gazı çıkışı olduğu düşünülmektedir. Ancak, mevcut pik şiddeti incelendiğinde bu desorpsiyon pikinin çok küçük bir aralığa tekabil ettiği dolayısıyla diğer numunelerde PdH<sub>x</sub> merkezleri olsa bile, bu sıcaklıkta güçlü gaz adsorpsiyonun gözleneceği numunelerde mevcut gaz çıkışının tespitin zorlaşacağı görülmektedir.

#### **4.2.7. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin PPMS Analizlerinin Değerlendirilmesi**

Fiziksel özellikler ölçüm sistemi (Physical Property Measurement System, ppms) süperkritik karbon dioksit ortamında hidrojen yardımıyla indirgemeyle elde edilen nanopartiküllerin manyetik davranışlarını anlayabilmek amacıyla kullanılmıştır. PPMS ölçümü 300 K sıcaklıkta  $\pm 5$  T manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümün temel amacı elde edilen nanopartiküllerde hidrür varlığını desteklemektir. Çünkü Pd (0) nanopartikülleri manyetik özellik göstermezken PdH<sub>x</sub> nanopartikülleri manyetik özelliğe sahiptir. PdH<sub>x</sub>'in bu spesifik özelliği sayesinde tanımlanması kolaylaşır. PdH<sub>x</sub> çok az bilinen bir malzeme olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlanması konusunda zorluklara yol açmaktadır. PdH<sub>x</sub>'e özgü olan paramanyetik olma özelliğinin temel nedeni olarak da PdH<sub>x</sub> oluşumu sırasında kristal örgüde köşe noktalara yerleşen Pd atomlarının aralarına yerleşen hidrojen atomlarının üzerindeki yüklerin tamamlanamamış olması ve en ideal durumda bile Pd atomu başına düşen hidrojen sayısının 1'e tekabül etmesidir. Bu sayede kristal sistemde çok fazla sayıda eşleşmemiş elektron bulunması malzemenin tamamının paramanyetik olmasına

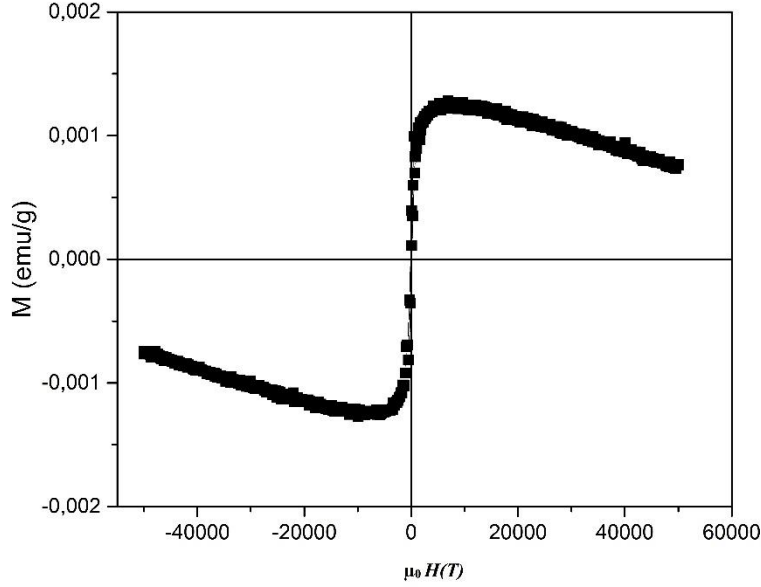
neden olmaktadır. Tez çalışması kapsamında hazırlanması planlanan nanokatalizörlerin analizleri aşağıda Şekil 4.25. ve Şekil 4.26.'da verilmektedir.



Şekil 4.26. PdH<sub>x</sub>-MWCNT-16M kodlu nanokatalizörün PPMS grafiği

Hazırladığımız PdH<sub>x</sub>-MWCNT-16M kodlu örneğin ppms ölçümü incelendiğinde ise manyetik doygunluğu (saturation magnetization) (Ms); 0,00361 emu/g, zorlayıcı kuvveti (coercive forces) (H<sub>c</sub> değeri 1641,58 G olarak bulunmuştur. Hazırlanan malzemenin M-H histerisisi (sabit sıcaklıkta manyetik alan değişimindeki davranışları) incelendiğinde malzemelerin süperiletken özellik gösterdiği ve diyamanyetik davranış gösterdiği görülmektedir. Lenz yasasına göre manyetik alan uygulanan bir malzeme manyetik alanın tersi yönde davranış sergiliyorsa süperiletken özellik kazandığı anlamına gelmektedir. Tez çalışmasında belirlenen PdH<sub>x</sub> oluşumu ile birlikte Pd nanopartikülleri süperiletkenlik kazanmaktadır. M-H ölçümü de bu veriyi desteklemektedir.



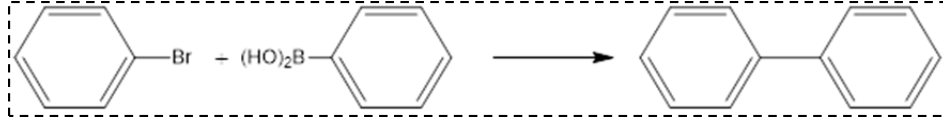


Şekil 4.27. PdH<sub>x</sub>-CNW-10 kodlu nanokatalizörün PPMS grafiği

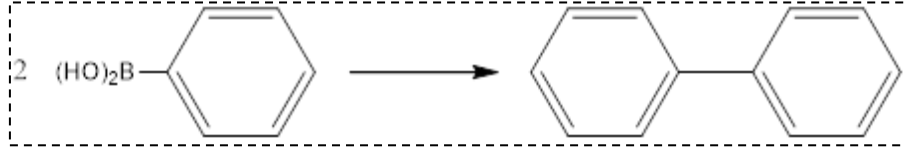
Elde edilen PdH<sub>x</sub>-CNW-10 kodlu örneğin ppms ölçümü incelendiğinde ise manyetik doygunluğu (saturation magnetization) (Ms); 0,00126 emu/g, zorlayıcı kuvveti (coercive forces) (H<sub>c</sub> değeri 11467,16 G ve kalıcı mıknatıslanma (remnant Magnetization) (MR) değeri 0,00665 emu/g olarak bulunmuştur. Histeresis eğrisi incelendiğinde malzemenin soft paramanyetik özelliğe sahip olduğu ve bu yönüyle de Pd'dan ziyade PdH<sub>x</sub> içerdiğinin göstermektedir.

#### 4.3. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-MWCNT Nanokatalizörlerinin Suzuki-Miyaura Çapraz Eşleşme Tepkimeleri Üzerinde Katalitik Etkinlik

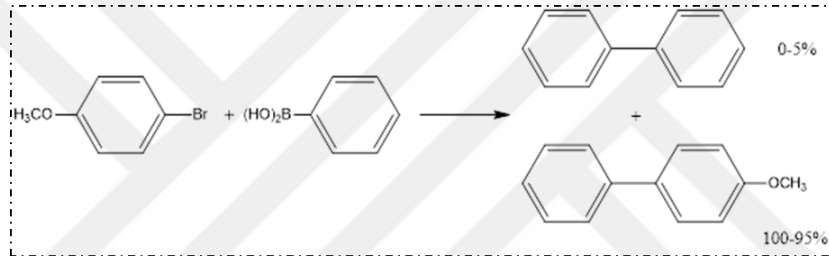
Tez çalışması kapsamında hazırlanması planlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-MW-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW katalizörlerinin eldesi ve karakterizasyonlarının ardından katalitik özelliklerinin incelenmesi amacıyla paladyum metalinin en etkin katalitik reaksiyonlarından biri olan Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme tepkimesi seçilmiştir.



Şekil 4.28. Bromobenzen ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme tepkimesi



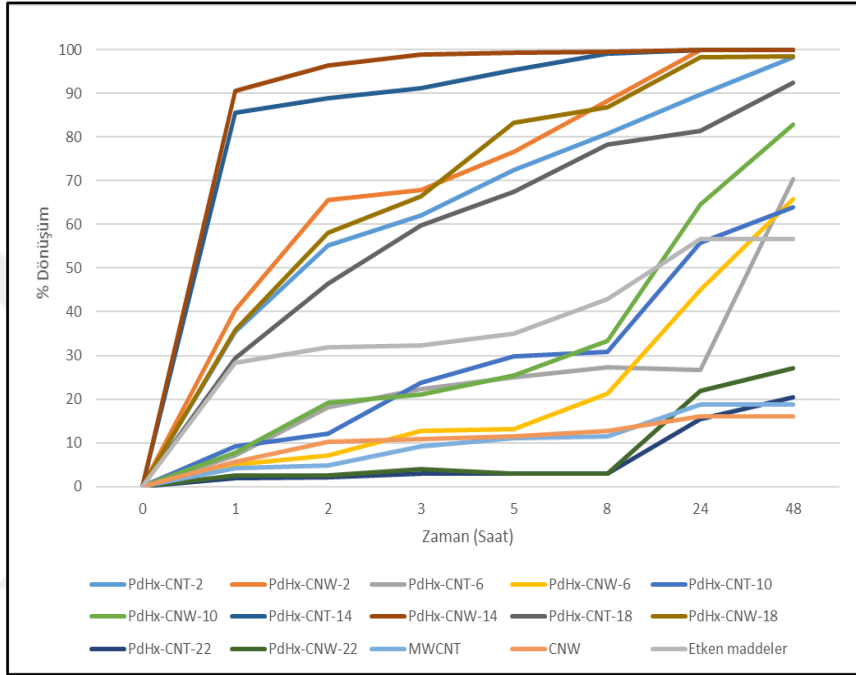
Şekil 4.29. Fenilboronik asidin homocoupling tepkimesi



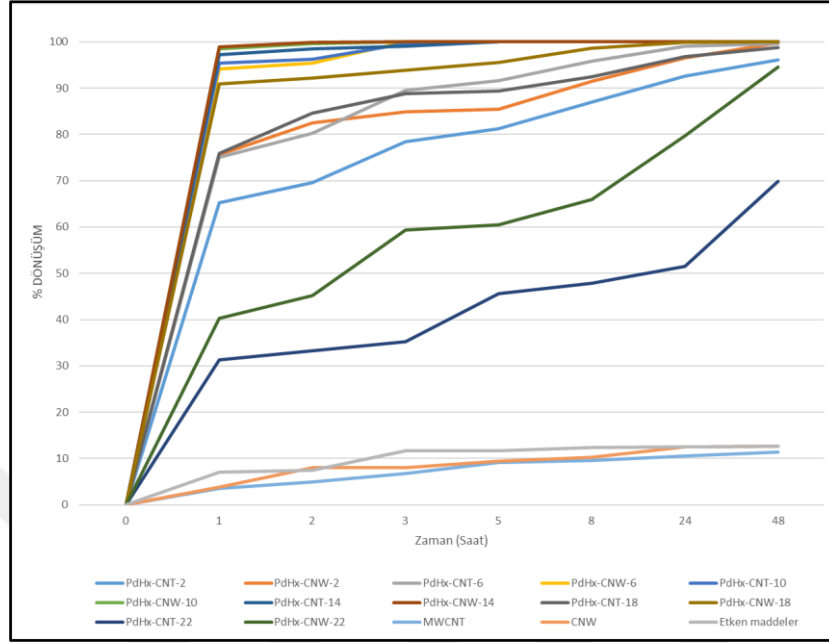
Şekil 4.30. 4-bromo anisol ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme tepkimesi

Elde edilen katalizörlerin katalitik aktifliğinin belirlenmesi için Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme reaksiyonunda kullanılmak üzere farklı giriş maddeleri tercih edilmiştir. Bu amaçla model bileşikler olarak bromobenzen ile fenilboronik asit ve 4-bromo anisol ile fenilboronik asit tepkimeleri seçilmiştir. Suzuki eşleşme reaksiyonunda substrat/katalizör oranının 200 (%0,05) 30,60 ve 90 °C sıcaklıklarda çözücü olarak su-etanol ile su-metanol, baz olarak  $K_2CO_3$  tercih edilmiştir. Katalizörlerin bu koşullarda oldukça yüksek verime sahip olduğu Çizelge 4.6'da görülmektedir. Literatür ile yapılan karşılaştırmada elde edilen verimlerin hedef ürününün benzer olarak nitelendirilebileceği karbon temelli Pd nanokatalizörlerine oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Ancak karşılaştırma amacıyla literatürde  $PdH_x$  nanaopartiküllerinin Suzuki-Miyaura çapraz eşleşme

tepkimelerine ilişkin bir bilgiye ulaşamadığı için Pd nanopartikülleri karşılaştırma aracı olarak seçilmiştir.



Şekil 4.31. Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit ve etanol çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen 60 °C'deki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Şekil 4.32. Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit ve etanol çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen 90 °C’deki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

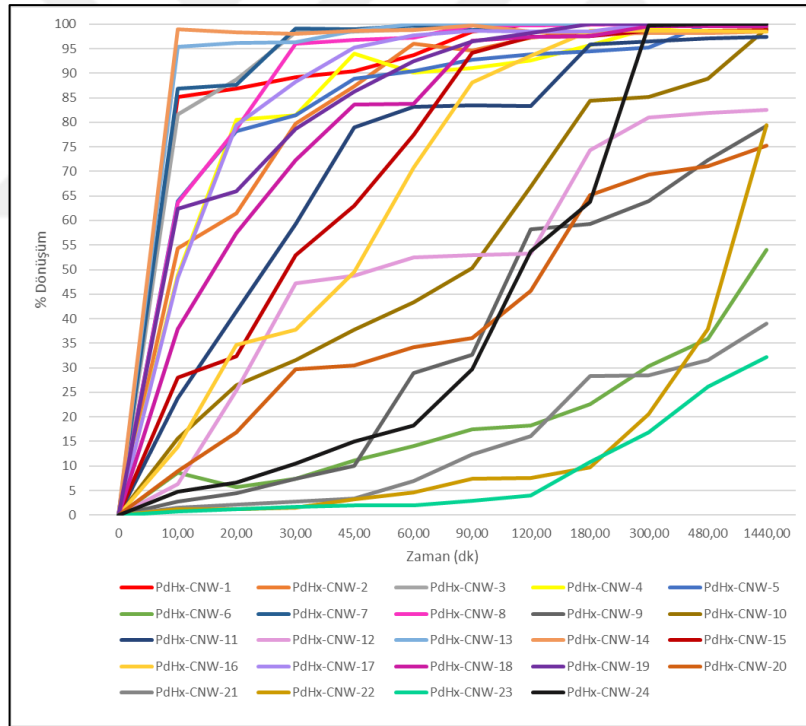
Çizelge 4.5. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin bromobenzen ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

| <chem>c1ccccc1B(O)O.O</chem> + <chem>c1ccccc1Br</chem> $\xrightarrow[\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{Etanol}]{\text{Pd/MWCNT or Pd/CNW}}$ <chem>c1ccccc1-c2ccccc2</chem> |                                |        |        |       |           |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|-------|-----------|---------|
| Deney no                                                                                                                                                                                  | Baz                            | Çözücü | T (°C) | t (h) | Verim (%) | TON     |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-6                                                                                                                                                                   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90     | 3     | 89,490    | 178,98  |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 60     | 3     | 22,259    | 44,518  |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 30     | 3     | 6,783     | 13,567  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-6                                                                                                                                                                   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90     | 3     | 100       | 200,00  |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 60     | 3     | 67,787    | 135,574 |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 30     | 3     | 25,008    | 50,016  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-2                                                                                                                                                                   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90     | 3     | 78,475    | 156,95  |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 60     | 3     | 11,421    | 22,842  |
|                                                                                                                                                                                           |                                |        | 30     | 3     | 4,357     | 8,714   |

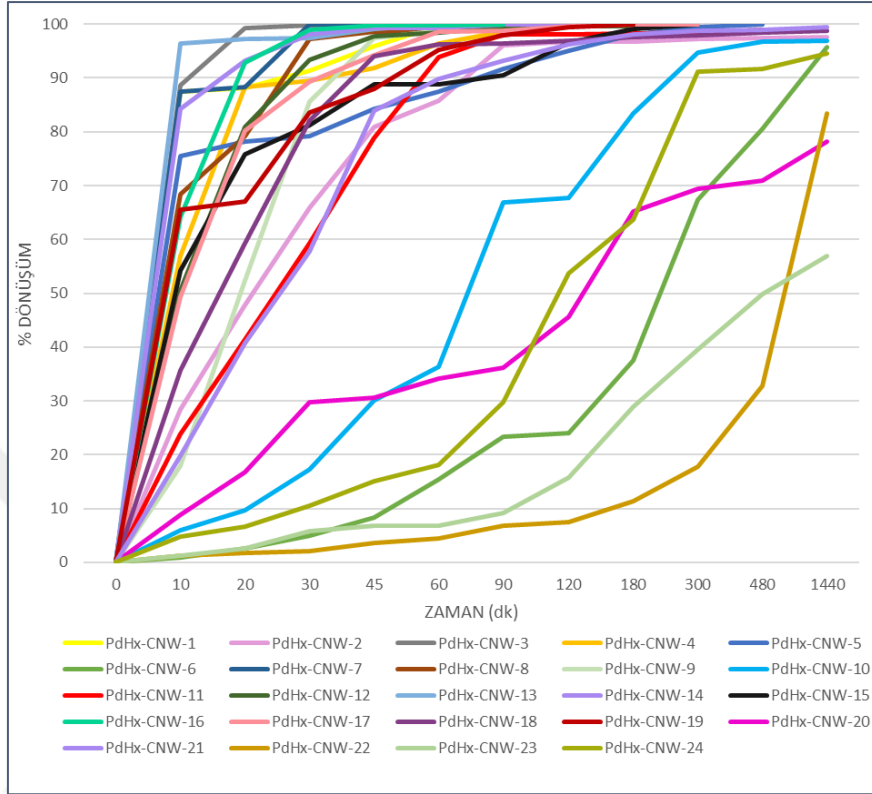
Çizelge 4.5. devamı

|                             |                                |        |    |   |        |         |
|-----------------------------|--------------------------------|--------|----|---|--------|---------|
| PdH <sub>x</sub> -CNW-2     | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 84,885 | 169,77  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 21,066 | 42,132  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 5,996  | 11,992  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-14    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 99,101 | 198,202 |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 89,245 | 178,49  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 23,154 | 46,308  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-14    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 100    | 200,00  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 98,944 | 197,888 |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 26,578 | 53,156  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-10    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 99,669 | 199,338 |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 66,383 | 132,766 |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 4,194  | 8,388   |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-10    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 100    | 200,00  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 13,918 | 27,836  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 10,830 | 21,660  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-22    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 35,214 | 70,428  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 11,231 | 22,462  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 5,213  | 10,426  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-22    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 59,380 | 118,76  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 12,669 | 25,338  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 6,003  | 12,006  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-18    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 88,762 | 177,524 |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 25,879 | 51,758  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 5,963  | 11,926  |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18    | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 93,860 | 187,72  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 30,797 | 61,594  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 6,783  | 13,566  |
| <b>MWCNT<br/>(öncülsüz)</b> | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 6,754  | 13,48   |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 7,690  | 15,38   |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 5,822  | 11,640  |
| <b>CNW<br/>(öncülsüz)</b>   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 8,012  | 16,024  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 10,292 | 40,584  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 5,504  | 11,008  |
| <b>Etken<br/>maddeler</b>   | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Etanol | 90 | 3 | 11,681 | 23,362  |
|                             |                                |        | 60 | 3 | 8,366  | 16,732  |
|                             |                                |        | 30 | 3 | 7,791  | 15,582  |

Literatür taramasında model olarak seçilen bromobenzen ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme reaksiyonunun da çözücü olarak etanol kullanılarak, reaksiyonun 30, 60 ile 90 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura eşleşme reaksiyonunda CNW destekli malzemelerin CNT malzemelerine kıyasla daha yüksek verimle gerçekleştiği görülmektedir. Kullanılan bromobenzen ile fenilboronik asidin katalizörsüz reaksiyonunda GC analiz sonuçlarında dönüşüm görülmektedir. Fenilboronik asidin kendi içinde de reaksiyon (homocoupling reaksiyonu) göstererek yan ürün oluşturduğu ve bromobenzen ile fenilboronik asidin çapraz eşleşme tepkimesiyle oluşan ana ürünün, yan ürünle aynı olduğu belirlenmiştir. Yan ürünün yaklaşık %1-3 aralığına tekabül etmesi nedeniyle yüzde verim de görülmektedir.



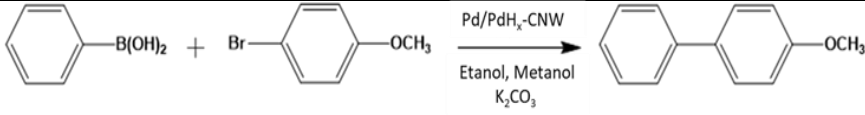
Şekil 4.33. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve etanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Şekil 4.34. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve metanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Bir diğer model eşleşme tepkimesi olarak seçilen 4-bromoanisol ile fenil boronik asidin reaksiyonunda çözücü olarak etanol ve metanol kullanılmış olup, reaksiyon 60 ve 90 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşacak olan ana ürün 4-fenil anisol (4-metoksi-bifenil) bileşiği olduğundan fenilboronik asidin homocoupling tepkimesiyle oluşan yan ürün ile ayırt edilebileceğinden katalizörün dönüşümü hesaplanabilmektedir.

Çizelge 4.6. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

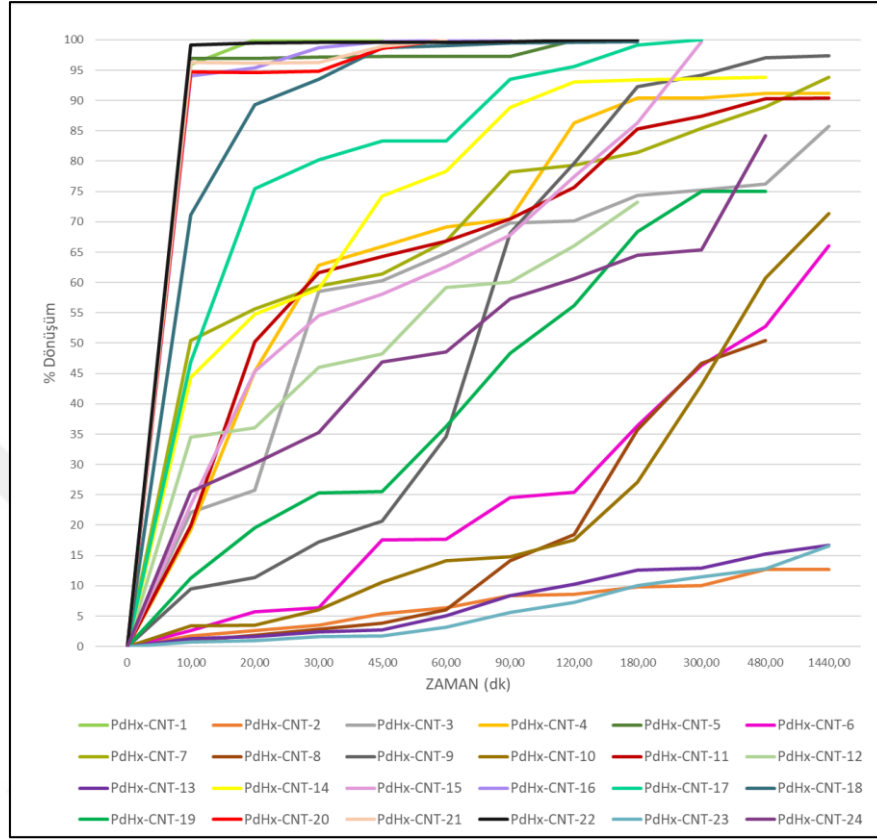
|  |                                |        |         |           |           |        |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|--------|
| Deney No                                                                           | Baz                            | T (°C) | Çözücü  | Zaman (t) | Verim (%) | TON    |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-1                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 10 dk     | 85,10     | 170,20 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 10 dk     | 87,45     | 174,90 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-2                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 5 s       | 99,51     | 199,02 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 5 s       | 94,69     | 189,38 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-3                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 30 dk     | 98,33     | 196,66 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 30 dk     | 99,73     | 199,46 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-4                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 30 dk     | 81,50     | 163,00 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 30dk      | 89,45     | 178,90 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-5                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 1 s       | 90,45     | 180,90 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 1 s       | 87,42     | 174,84 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-6                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 54,05     | 108,1  |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 95,76     | 191,52 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-7                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 30 dk     | 99,11     | 198,22 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 30 dk     | 99,87     | 199,74 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-8                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 30 dk     | 96,07     | 192,14 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 30 dk     | 97,51     | 195,02 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-9                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 3 s       | 58,19     | 116,38 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 3 s       | 99,96     | 199,92 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-10                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 3 s       | 84,36     | 168,72 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 3 s       | 83,43     | 166,86 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-11                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 1 s       | 93,80     | 187,60 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 1 s       | 93,88     | 187,76 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-12                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 30 dk     | 52,55     | 105,10 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 30 dk     | 93,38     | 186,76 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-13                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 10 dk     | 95,33     | 190,66 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 10 dk     | 96,41     | 192,82 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-14                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 10 dk     | 99,89     | 199,78 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 10 dk     | 93,19     | 186,38 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-15                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 1,5s      | 94,20     | 188,40 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 1,5 s     | 96,55     | 193,10 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-16                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 2 s       | 93,53     | 187,06 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 2 s       | 99,91     | 199,82 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-17                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 3 s       | 98,70     | 197,40 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 3 s       | 99,98     | 199,96 |



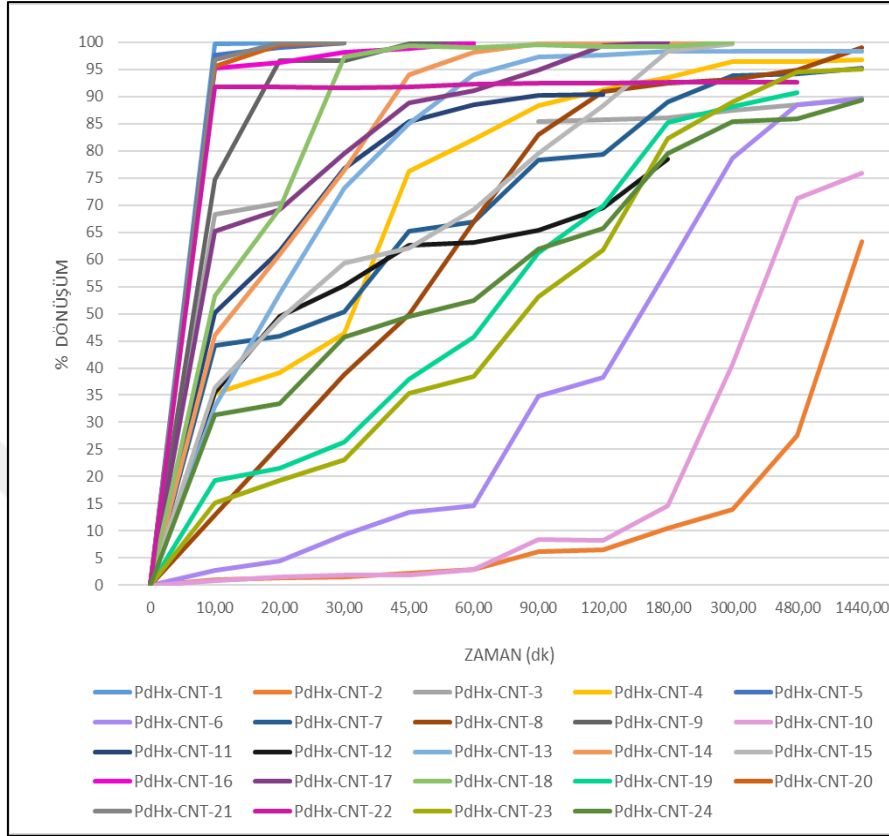
Çizelge 4.6. devamı

|                           |                                |    |         |       |       |        |
|---------------------------|--------------------------------|----|---------|-------|-------|--------|
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 1 s   | 83,59 | 167,18 |
|                           |                                |    | Metanol | 1 s   | 96,85 | 193,70 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-18M | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 2 s   | 97,67 | 195,34 |
|                           |                                |    | Metanol | 2 s   | 98,42 | 196,84 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-19  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 1 s   | 92,42 | 184,84 |
|                           |                                |    | Metanol | 1 s   | 95,26 | 190,52 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-20  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 24 s  | 75,26 | 150,52 |
|                           |                                |    | Metanol | 24 s  | 78,10 | 156,20 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-21  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 1,5 s | 12,33 | 24,66  |
|                           |                                |    | Metanol | 1,5 s | 96,20 | 192,40 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-22  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 24s   | 79,42 | 158,84 |
|                           |                                |    | Metanol | 24 s  | 83,33 | 166,66 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-23  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 24 s  | 32,12 | 64,24  |
|                           |                                |    | Metanol | 24 s  | 56,98 | 113,96 |
| PdH <sub>x</sub> -CNW-24  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 5 s   | 99,70 | 199,40 |
|                           |                                |    | Metanol | 5 s   | 91,70 | 183,40 |

Suzuki-Miyaura reaksiyonunda hazırlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerin % dönüşüm ve bu dönüşümlerin süreleri Şekil 4.30, Şekil 4.31'de ve Çizelge 4.7.'de verilmiştir. Bu katalizörler değerlendirildiğinde nanopartikül boyutları büyük olan katalizörlerin % dönüşümlerinin düşük olduğu ve XRD sonuçlarında PdH<sub>x</sub> bulunduran numunelerinde katalitik dönüşümlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. PdH<sub>x</sub>-CNW-3, PdH<sub>x</sub>-CNW-4, PdH<sub>x</sub>-CNW-5, PdH<sub>x</sub>-CNW-7, PdH<sub>x</sub>-CNW-8, PdH<sub>x</sub>-CNW-17, PdH<sub>x</sub>-CNW-13 ve XRD sonuçlarında PdH<sub>x</sub> (111) varlığının görüldüğü PdH<sub>x</sub>-CNW-14 nanokatalizörleri diğer katalizörlere oranla daha kısa sürede yüksek verimle gerçekleşmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde bu katalizörlerin sırasıyla 3,9 nm, 2,6 nm, 3,5 nm, 2,8 nm, 2,0 nm, 1,9 nm, 3,4 nm ve 3,2 nm tanecik boyutlarına sahip olduğu belirlenmiş ve buradan yola çıkarak yüksek verime sahip nanokatalizörlerin tanecik boyutlarının küçük olduğuda görülmüştür.



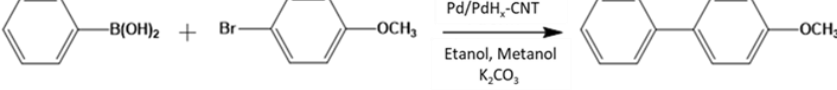
Şekil 4.35. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve etanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi



Şekil 4.36. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit ve metanol kullanılarak 90 °C’de gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Şekil 4.32. ve Şekil 4.33.’de Suzuki-Miyaura reaksiyonunda hazırlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerin 90 °C’de ve etanol ile metanol çözücülerinde % dönüşüm ve bu dönüşümlerin süreleri verilmiştir. Bu sonuçlar incelenecek olursa; Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerinin metanol çözüsü kullanılarak gerçekleştirilen numunelerin etanol çözüsüne oranla daha yüksek verimle gerçekleştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Elde edilen Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerinin 4-bromoanisol ile fenilboronik asit kullanılarak gerçekleştirilen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

|  |                                |        |         |           |           |        |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|--------|
| Deney No                                                                           | Baz                            | T (°C) | Çözücü  | Zaman (t) | Verim (%) | TON    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-1                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 10 dk     | 95,90     | 191,80 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 10 dk     | 99,65     | 192,80 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-2                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 12,72     | 25,44  |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 63,22     | 126,44 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-3                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 85,80     | 171,60 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 89,70     | 179,40 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-4                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 91,23     | 182,46 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 91,87     | 183,74 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-5M                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 10 dk     | 96,99     | 193,98 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 10 dk     | 97,69     | 195,38 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-6                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 66,00     | 132,00 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 89,60     | 179,20 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-7                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 93,83     | 187,66 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 95,20     | 190,4  |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-8                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 8 s       | 50,47     | 100,94 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 8 s       | 94,79     | 189,58 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-9                                                            | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 20 dk     | 11,413    | 22,826 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 20 dk     | 96,59     | 193,18 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-10                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 71,42     | 142,84 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 75,84     | 151,68 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-11                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 90,37     | 180,74 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 91,24     | 182,48 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-12                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 3 s       | 78,47     | 156,94 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 3 s       | 79,41     | 158,82 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-13                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 24 s      | 16,66     | 33,32  |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 24 s      | 98,33     | 196,66 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-14                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 1,5 s     | 95,41     | 190,82 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 1,5 s     | 99,63     | 199,36 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-15                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 5 s       | 99,70     | 199,50 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 5 s       | 99,71     | 199,42 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-16                                                           | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90     | Etanol  | 20 dk     | 95,40     | 190,48 |
|                                                                                    |                                |        | Metanol | 20 dk     | 97,10     | 194,20 |

Çizelge 4.7. devamı

|                           |                                |    |         |       |        |        |
|---------------------------|--------------------------------|----|---------|-------|--------|--------|
| PdH <sub>x</sub> -CNT-16M | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 20 dk | 98,10  | 196,20 |
|                           |                                |    | Metanol | 20 dk | 98,42  | 196,84 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-17  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 3 s   | 99,10  | 198,20 |
|                           |                                |    | Metanol | 3 s   | 100    | 200    |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-18  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 30 dk | 93,46  | 186,92 |
|                           |                                |    | Metanol | 30 dk | 97,24  | 194,48 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-19  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 8 s   | 75,00  | 150,00 |
|                           |                                |    | Metanol | 8 s   | 78,63  | 157,26 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-20  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 10 dk | 94,67  | 189,34 |
|                           |                                |    | Metanol | 10 dk | 95,65  | 191,30 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-21  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 10 dk | 96,32  | 192,64 |
|                           |                                |    | Metanol | 10 dk | 97,12  | 194,24 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-22  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 10 dk | 99,14  | 198,28 |
|                           |                                |    | Metanol | 10 dk | 91,79  | 183,58 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-23  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 24s   | 16,519 | 33,03  |
|                           |                                |    | Metanol | 24 s  | 95,071 | 190,14 |
| PdH <sub>x</sub> -CNT-24  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 90 | Etanol  | 8 s   | 84,26  | 168,52 |
|                           |                                |    | Metanol | 8 s   | 85,90  | 171,80 |

PdH<sub>x</sub>-CNT-5, PdH<sub>x</sub>-CNT-9, PdH<sub>x</sub>-CNT-16M, PdH<sub>x</sub>-CNT-18, PdH<sub>x</sub>-CNT-20, PdH<sub>x</sub>-CNT-21 ve PdH<sub>x</sub>-CNT-22 kodlu nanokatalizörlerin diğer Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerine kıyasla daha kısa sürede yüksek verimle gerçekleştiği görülmüştür.

Suzuki-Miyaura tepkimelerinin sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde Pd/PdH<sub>x</sub> katalizörlerinde etanol çözüsü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların methanol ile gerçekleştirilen reaksiyonlardan daha yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir. Ayrıca Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörleri ile Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin katalitik dönüşüm süreleri karşılaştırıldığında en kısa sürede yüksek dönüşüme sahip olan nanokatalizörlerin CNW destek malzemesine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak CNW destek malzemesinin tepecikli ve çukurcuklu yapısından kaynaklı kısa sürede aktiflik sağladığı düşünülmektedir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Gerçekleştirilen tez çalışması kapsamında süperkritik CO<sub>2</sub> depozisyon yönteminde daha önce hiç çalışılmamış olan karbon nanoduvvar (CNW) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destek malzemesi kullanılarak PdH<sub>x</sub>'e sahip nano boyutta katalizör hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında Pd(II)'nin 4-trifloro-vic-dioksim kompleksinin öncül olarak kullanılması ile MW-CNT ve CNW destek malzemesi üzerine kimyasal indirgeme (H<sub>2</sub>) yardımıyla PdH<sub>x</sub> nanopartikülleri depozite edilmiştir. Oluşan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin ve bu katalizörleri hazırlama da sentezlenen ligand ile Pd komplekslerinin karakterizasyonları yapılarak Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonunda katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Elde edilen verilere ilişkin sonuçlar özetlendiğinde;

- Ligand için çıkış maddesinin sentezinde *amfi* formdan *anti* forma dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Bu dönüşümün gerçekleştirilmesinin nedeni ise *anti* vic-dioksim türevi ligandlar ile elde edilen komplekslerin iç tuz yapısına sahip ve kare düzlem geometride olduğu bilinmektedir. Bu da *amfi* izomer ile elde edilen komplekslere oranla daha kararlı yapıda oldukları bilinmektedir.
- Sentezlenen *Anti*-[(4-triflorometil) anilin] vic-dioksim ligandı ve Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin) vic-dioksimato]Pd(II) komplekslerinin FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>19</sup>F NMR ile yapıları incelendiğinde hedeflenen bileşiklerin elde edilmiş olduğu sonucuna varılmıştır.
- 70 °C ile 90 °C'de 3000, 3500 ile 4000 psi toplam basınçlarda ve 100, 150, 200 ile 250 H<sub>2</sub> basınçlarında gerçekleştirilen depozisyon çalışmalarında MWCNT ve daha önce SCFD yönteminde çalışılmamış olan CNW destek malzemesi kullanılarak %5 Pd yüklemesi yapılması hedeflenmiştir. Bu

hedef doğrultusunda CNW destek malzemesinin MWCNT destek malzemesine oranla %Pd yüklemesinin daha yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.

- $\text{ScCO}_2$  depozisyonunda destek malzemesi yüzeyine beklendiği gibi %5 oranına yakın Pd yüklemeleri gerçekleştirildiği için Pd yüklemesinde toplam depozisyon basınçları, sıcaklıklar ve  $\text{H}_2$  basınçları arasında bir ilişki kurulamamıştır.
- Elde edilen MWCNT destekli nanokatalizörler ile literatürdeki bilgiler karşılaştırıldığında, kullanılan benzer yöntemlerden daha çok Pd yüklenmesinin gerçekleştirildiği ve daha küçük tanecik boyutlarına ulaşıldığı belirlenmiştir.
- Depozisyon çalışmalarında bu güne kadar metalik nanopartikül oluşumunda destek materyali olarak hiç kullanılmamış olan grafen bazlı nanoduvarların bu alanda destek materyali olarak kullanılabilirliği incelenmiş olup MWCNT'e kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.
- Gerçekleştirilen tez çalışması dışında süperkritik akışkan yönteminde CNW destek malzemesi kullanımı  $\text{PdH}_x$  oluşumuna ilişkin hiçbir çalışma olmadığı da görülmektedir. Buda tez çalışmasının özgünlüğünü belirtmektedir.
- Teknikte paladyum hidrür oluşturmak için paladyumun çok yüksek basınçlarda (12000 bar) hidrojen ile işleme tabi tutulduğu bilinmektedir. Bu işlem için uygun çalışma ortamının hazırlanması ve malzemeleri yüksek maliyet gerektirmektedir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan katı destekli  $\text{PdH}_x$  nanopartikülleri düşük maliyetle, yüksek verimle ve basit bir yöntemle gerçekleştirilmektedir.
- $\text{Pd/PdH}_x\text{-CNT}$  ve  $\text{Pd/PdH}_x\text{-CNW}$  nanokatalizörlerinde  $\text{PdH}_x$ 'e ait (111) piklerinin yüksek  $\text{H}_2$  (200 psi ve 250 psi ) basıncında gerçekleştirilen depozisyon ürünlerinde oluşumu görülmektedir.



- Hazırlanan Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlere göre gözlenmesi beklenen PdH<sub>x</sub>'e ait (111); 2 $\theta$ = 38.77°, (200); 2 $\theta$ = 45.07°, (220); 2 $\theta$ = 65.63°, (311); 2 $\theta$ =78.92° ve (222); 2 $\theta$ =83.18° ve ortamda oluşumu yüksek ihtimal olan Pd nanopartiküllerine ait (111); 2 $\theta$ = 40.41°, (200); 2 $\theta$ = 46.79°, (220); 2 $\theta$ = 68.42° ve (311); 2 $\theta$ =82.35°, (222); 2 $\theta$ =86.90° pikler gözlenmiştir. Depozisyon sırasında kullanılan farklı basınçlar ve sıcaklıklar nedeniyle oluşan ürünlerinde genelinde bu pikler gözlenmesine rağmen kristal örgülerinde farklılıklar gözlenmiştir.
- Elde edilen nanokatalizörlerin XRD spektrumlarında PdH<sub>x</sub> yapısının iki oluşum gösterdiği  $\alpha$ -PdH<sub>x</sub> ve  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> yapılarının varlığı belirlenmiştir.
- Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin HR-TEM analizlerinde Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin destek malzemeleri yüzeyine homojen dağılım sergilediği görülmüştür. Pd/PdH<sub>x</sub> partikülleri destek malzemelerinin gözenekleri arasına yerleştiği veya yüzeye tutunduğu görülmektedir.
- Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin SEM analizlerinde görüntüleri Pd/PdH<sub>x</sub> nanopartiküllerinin destek malzemeleri yüzeyine homojen şekilde dağılım gösterdiği topaklanma olmadığı görülmektedir.
- Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerinin BET analizlerinde kullanılan CNW ve MWCNT destek malzemelerinin yapısını koruduğunu ve genel olarak yüzey alanlarındaki artış belirlenmiştir. Ayrıca bazı örneklerin yüzey alanlarındaki azalmanın Pd/PdH<sub>x</sub> partiküllerinin nano boyutta olması ve destek malzemesi yüzeyinde homojen dağılım sergilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- Tez kapsamında hazırlanan paladyum hidrür içeren katalizörlerin katalitik etkinlikleri Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerinde denenerek hidrür oluşumunun katalitik aktivite üzerine etkisi belirlenmiştir. Paladyum metali ile hazırlanmış olan heterojen katalizörlerin yüksek hidrojen basınçlarında

paladyum hidrür oluşumu katalizörün etkinliğini arttırdığı bilinmektedir. Karbon nanodubarların dış yüzeylerinin tepecikler ve çukurcuklar içermesi nedeniyle paladyumun yüzey alanını arttırarak malzemenin katalitik etkinliğini yükselttiği de görülmektedir. Ayrıca tez amaçlarından biri olan; hazırlanmış heterojen katalizörlerin homojen katalizörler kadar aktif özellik göstermesi belirlenen amaca ulaşılmış olduğunu göstermektedir.

- Hazırlanan nanokatalizörlerden büyük tanecik boyutlara sahip olanlarının katalitik aktivitelerinde azalma olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre katalitik aktiviteyi etkileyen faktörlerden biri de elde edilen nanokatalizörlerin tanecik boyutları olduğu sonucuna varılmıştır.

## 5.2. Öneriler

Tez çalışmasındaki sonuçlardaki bilgilerden yola çıkarak daha sonraki çalışmalara öneriler sıralandığında;

- Bu çalışmada kullanılan vic-dioksim türevi ligandlara ek olarak, vic-dioksim türevi farklı ligandlar ile paladyum kompleksleri veya  $\text{ScCO}_2$ 'de çözünen ligandlar ile Pd komplekslerinin sentezleri gerçekleştirilerek  $\text{PdH}_x$  oluşumu üzerine çalışmalar yapılabilir.
- $\text{ScCO}_2$  depozisyonunda hidrür oluşumunun minimum koşullarını belirlemek amacıyla 100, 150, 200 ve 250 psi  $\text{H}_2$  basınçlarında çalışılmıştır. Belirlenen bu depozisyon şartları düşük veya yüksek basınçlarda değiştirilerek  $\text{PdH}_x$  oluşumu üzerine etkisi incelenebilir.
- Pd/ $\text{PdH}_x$ -CNT ve Pd/ $\text{PdH}_x$ -CNW nanokatalizörlerinin TPD/TPR sonuçlarına bakıldığında karbon nanodubarların gofretimsi yapısının hidrojen depolamada kapasitesini artırması beklenmektedir. Fakat yeterli sayıda deney olmaması bu bilgiyi doğrulayamamaktadır. Bu nedenle CNW destek malzemesinin hidrojen depolama özelliği üzerine çalışmalar yapılabilir.

- Tez kapsamında hazırlanan nanokatalizörlerin katalitik aktivitelerini belirlemek amacıyla Suzuki-Miyaura C-C eşleşme reaksiyonları çalışılmıştır. Bu reaksiyon dışında Heck, stillei negishi, animasyon, sonogashira gibi Pd'un aktif olduğu diğer C-C eşleşme reaksiyonlarından biri kullanılarak aktivitesi belirlenebilir.
- Tez çalışması kapsamında PdH<sub>x</sub> oluşumunda destek malzemesi olarak CNW ve MWCNT kullanılmıştır. Aynı öncül ile farklı destek malzemeleri üzerinde PdH<sub>x</sub> oluşumunu belirlemek, yüzey özellikleri ve kristal özellikleri üzerine çalışmalar yapılabilir.
- ScCO<sub>2</sub> depozisyon yönteminde Destek malzemesi yüzeyine %5 Pd depozite edilecek şekilde hazırlanmış ve ortamda bulunan Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörlerinin özellikleri incelenmiştir. Kullanılan destek malzemeleri yüzeyinde % Pd miktarları artırılarak veya azaltılarak PdH<sub>x</sub> oluşumuna ilişkin çalışmalar yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- Adams, B. D., ve Chen, A., (2011). The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today*, 14(6), 282–289.
- Akhmetiev M.A., Popov S.V., Krhovsky J., Goncharova I.A., Zaporozhets N.I. ve ark., (1995). Palaeontology and stratigraphy of the Eocene – Miocene sections of the western Pre-Caucasia. Excursion guidebook: Moscow, Russian Committee for International Geological Correlation Programme.
- Aznarez, A., Gil, S., Korili, S., (2015). *RSC Adv.*, 8229-8230.
- Baranowski, B., Debowska, L., (2007). Letter Remarks on superconductivity in PdH, *Journal of Alloys and Compounds*, 437, L4–L5.
- Baranowski, B.,(1978). Metal Hydrogen Systems at High Hydrogen Pressures. *Hydrogen in Metal*. Alefeld, 157-200.
- Barim, S.B., Bayrakçeken, A., Bozbağ, S. E., Zhang, L., Kızılel, R., Aindow, M., Erkey, C., (2017). Control of average particle size of carbon aerogel supported platinum nanoparticles by supercritical deposition, *Microporous Mesoporous Materials*, 245, 94-103.
- Barim, Ş. B., Bayrakçeken, A., Bozbağ, S. E., Zhang, L., Kızılel, R., Aindow, M., & Erkey, C., (2017). Control of average particle size of carbon aerogel supported platinum nanoparticles by supercritical deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 245, 94–103.
- Biniak, S., Diduszko, R., Gac, W., Pakuła, M., & Świątkowski, A., (2010). Reduction and oxidation of a Pd/activated carbon catalyst: evaluation of effects. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 101(2), 331–342.
- Bozbağ, S. E.,&Erkey, C. (2015). Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 298–312.

- Bozbag, S.E., Yasar, N.S., Zhang, L.C., Aindow, M., Erkey, C., (2011). Adsorption of  $\text{Pt}(\text{cod})\text{me}_2$  onto organic aerogels from supercritical solutions for the synthesis of supported platinum nanoparticles, *Journal of Supercritical Fluids*, 56, 105–113.
- Bulut, A., Yurderi, M., Alal, O., Kivrak, H., Kaya, M., & Zahmakiran, M., (2018). Synthesis, characterization, and enhanced formic acid electrooxidation activity of carbon supported  $\text{MnO}_x$  promoted Pd nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, 29(6), 1409–1416.
- C. Erkey, (2000). Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review, *Journal of Supercritical Fluids* 17, 259–287.
- C. Erkey, (2009). Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 3, 517–522
- Cansell, F., & Aymonier, C. (2009). Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 508–516.
- Caputo, R, Alav, A. (2003). Where do the H atoms reside in  $\text{PdH}_x$  systems, *Molecular Physics*, 101, 1781-1787.
- Casimiro, T., Montilla, F., Garcia, S., Avilés, T., Raeissi S., Shariati A., C.J. Peters, Nunes da Ponte M., (2004). A. Aguiar-Ricardo, Phase behaviour of the catalyst dicarbonyl (5-cyclopentadienyl)-cobalt in carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids* 31,1–8.
- Chen, G.; Chou, W. T.; Yeh, C. T. (1983). The sorption of hydrogen on palladium in a flow system. *Appl. Catal., A: Gen.*, 8, 389–397
- Chuang, A. T. H., Robertson, J., Boskovic, B. O., & Koziol, K. K. K. (2007). Three-dimensional carbon nanowall structures. *Applied Physics Letters*, 90(12), 123107.
- Colacot, T. J., (2011). The 2010 Nobel Prize in Chemistry: Palladium-Catalysed Cross-Coupling. *Platinum Metals Review*, 55(2), 84–90.

- Cornils, B. ve Hermann, W. , (2003). Concept in homogenous catlysis, The Industrial View, Journal of Catalysis, 216, 23-31.
- Cser, L., Török, G., Krexner, G., Prem, M., & Sharkov, I., (2004). Neutron holographic study of palladium hydride. Applied Physics Letters, 85(7), 1149–1151.
- Çetinkaya, B., Gürbüz, N., Seçkin, T., ve Özdemir, I., (2002). Synthesis and immobilization of N-heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 184(1-2), 31–38.
- D.G. Batryshev, Y. Yerlanuly, T.S. Ramazanov, M.K. Dosbolayev, M.T. Gabdullin, (2018). Mater. Today. Proc., 5 (11), 33764-122769
- Deng, M., Freyer, H., Mankovsky, S., Ebert, H., Voitländer, J. (2010). Magnetic susceptibility and Knight shift of PdHx, Solid State Communications, 150, 1262-1267.
- Fan, J., ve Gao, Y., (2006). Nanoparticle-supported catalysts and catalytic reactions – a mini-review. Journal of Experimental Nanoscience, 1(4), 457–475.
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal’ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Bøggild, P., ... Pugno, N. (2015). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. Nanoscale, 7(11), 4598–4810.
- Gadge, S. T., & Bhanage, B. M., (2014). Recent developments in palladium catalysed carbonylation reactions. RSC Advances, 4(20), 10367
- Garrido, E., Aymonier, C., Roiban, L., Ersen, O., Labrugère, C., Gaillard, P., Lamirand-Majimel, M., (2015). Noble metals supported on carbon nanotubes using supercritical fluids for the preparation of composite materials: a look at the interface, J. Supercrit. Fluids 101,110–116.
- Gürel, Z. (2001). Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Hagen, J., (1999). Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim

- Hagen, J., (2006). Industrial Catalysis A Practical Approach, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 3-527-31144-0, Weinheim, 507.
- Hiramatsu, M., Kondo, H., & Hori, M., (2015). Nanoplatfrom Based on Vertical Nanographene. Graphene - New Trends and Developments.
- Horinouchi, S., Yamanoi, Y., Yonezawa, T., Mouri, T., Nishihara, H., (2006). Hydrogen Storage Properties of Isocyanide-Stabilized Palladium Nanoparticles, Langmuir, 22, 1880-1884.
- Jess, A., Kern, C., Schrögel, K., Jung, A. ve Schütz, W., (2006), Herstellung von KohlenstoffNanotubes und -fasern durch Gasphasenabscheidung, Chemie Ingenieur Technik 78(1-2), 94-100.
- Jong Yoo S. ve ark., (2008). Promotional Effect of Palladium on the Hydrogen Oxidation Reaction at a PtPd Alloy Electrode.
- Kazantsev, E.A., ve Remez, V.P., (1997). Sorption Materials on Carries in Water Treating Procedures, Khim. Technol.,17, 50.
- Kishore, S., Nelson, J. A., Adair, J. H., & Eklund, P. C., (2005). Hydrogen storage in spherical and platelet palladium nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, 389(1-2), 234–242.
- Klingeler, R., Kramberger, C., Müller, C., Pichler, T., Leonhardt, A. and Büchner, B., (2007), Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren: Materialforschung in der Nanowelt, Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden 56(1-2), 105-110.
- Knies, D. L., Violante, V., Grabowski, K. S., Hu, J. Z., Dominguez D. D., He, J. H., Qadri, S. B., ve Hubler, G. K., (2012). In-situ synchrotron energy-dispersive x-ray diffraction study of thin Pd foils with Pd:D and Pd:H concentrations up to 1:1, J. APPLIED PHYSICS, 112, 083510
- Kobayashi, H., Yamauchi, M., Kitagawa, H., Kubota, Y., Kato, K., Takata, M. (2008). Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles“, Journal of American Chemical Society, 130,1818- 1819.



- Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. 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(7240), 872-U875.
- Kurita, S., Yoshimura, A., Kawamoto, H., Uchida, T., Kojima, K., Tachibana, M., ... Nakai, H. (2005). Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 97(10), 104320.
- Küçükyıldırım, B. O., Akdoğan, Eker, A. (2012). Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları,” TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi, 53,630,34-44.
- Li, W. et al. (2016) “Graphene-Nanowall-Decorated Carbon Felt with Excellent Electrochemical Activity Toward  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}^{2+}$  Couple for All Vanadium Redox Flow Battery.” *Advanced Science* 3: 3, 1500276.
- Liu, D., Tomasko, D.L., (2007) Carbon dioxide sorption and dilation of poly(lactide-coglycolide), *Journal of Supercritical Fluids* 39, 416–425.
- Long, D. P., Blackburn, J. M., Watkins, J. J., (2000). Chemical Fluid Deposition: A Hybrid Technique for Low-Temperature Metallization, *Advanced Materials*, 12, 913-915.
- M. Skerget, Z. Knez, M. Knez-Hrncic, (2011). Solubility of solids in sub- and supercritical fluids: a review, *J. of Chemical & Engineering Data* 56,694–719.
- M. Tomatsu, M. Hiramatsu, J.S. Foord, H. Kondo, K. Ishikawa, M. Sekine, K. Takeda, M. HoriJpn., (2017). *J. Appl. Phys.*, 56,06HF03.
- Miglichian V. 1957. Open-Chain Saturated Compounds, *Organic Synthesis*, New York, Reinhold Pub. Corp., 703-707.
- Murr, L. E., Soto, K. F., Esquivel, E. V., Bang, J. J., Guerrero, P. A., Lopez, D. A. and Ramirez, D. A., (2004), Carbon Nanotubes and Other Fullerene-Related Nanocrystals in the Environment: A TEM Study, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society* 56(6), 28-31.

- O. Aschenbrenner, S. Kemper, N. Dahmen, K. Schaber, E. Dinjus, 2007. Solubility of [beta]-diketonates, cyclopentadienyls, and cyclooctadiene complexes with various metals in supercritical carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids* 41,179–186.
- Panzio, G. ve Baldrocco, F., 1930. Ricerche Sulle Diossime, *Gazzetto Chimica Italiana*, 60, 415-429.
- Phan, T. H., Schaak, R. E. 2009. Polyol synthesis of palladium hydride: bulk powders vs. nanocrystals, *Chemical Communications*, 0, 3026–3028.
- Rafique, I., Kausar, A., Anwar, Z., & Muhammad, B., 2015. Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(3), 312–333.
- Romang, A. H., & Watkins, J. J. (2010). Supercritical Fluids for the Fabrication of Semiconductor Devices: Emerging or Missed Opportunities? *Chemical Reviews*, 110(1), 459–478.
- Russo, P., Xiao, M., & Zhou, N. Y. (2017). Carbon nanowalls: A new material for resistive switching memory devices. *Carbon*, 120, 54–62.
- S. Ghosh, K. Ganesan, S.R. Polaki, Tom Mathews, Sandip Dhara, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, 2015. *Appl. Surf. Sci.*, 349, 576-581.
- S.G. Kazarian, M.F. Vincent, F.V. Bright, C.L. Liotta, C.A. Eckert, (1996). Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers, *Journal of the American Chemical Society* 118,1729–1736.
- Sarkar, S. M., Rahman, M. L., & Yusoff, M. M., (2015). Highly active thiol-functionalized SBA-15 supported palladium catalyst for Sonogashira and Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. *RSC Advances*, 5(2), 1295–1300.
- Selinsek M. ve ark., (2018). Revealing the Structure and Mechanism of Palladium during Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide in Continuous Flow Using Operando Spectroscopy.

- Shin, S.C.; Yoshimura, A.; Matsuo, T.; Mori, M.; Tanimura, M.; Ishihara, A.; Ota, K.; Tachibana, M., 2011. Carbon nanowalls as platinum support for fuel cells. *J. Appl. Phys.*, 110, 104308.
- Singh RB, Garg BS, Singh RP. Oximes as Spectrophotometric Reagents- A Reviewr Tetrahedron, 261 425-444, 1979.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 1999. *Organik Kimya. Literatür Yayıncılık*, İstanbul, 310-311.
- Speight, J. G., 2020. Hydrocracking. *The Refinery of the Future*, 303–342
- Takeuchi, W., Kondo, H., Obayashi, T., Hiramatsu, M., Hori, M., 2011. Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation. *Appl. Phys. Lett.* 98, 123107.
- Tanaka, K., (1999). Catalyst working by self-activation. *Applied Catalysis A: General*, 188(1-2), 37-52.
- Tang, L., Nguyen, V. H., & Shim, J.-J. (2015). Supercritical CO<sub>2</sub> mediated synthesis and catalytic activity of graphene/Pd nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, 71, 53–60..
- Uysal Ş. and Koç Z. E., (2016). "Synthesis and characterization of dopamine substitute tripodal trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M=Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) capped s-triazine complexes: Investigation of their thermal and magnetic properties," *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE* , vol.1109, pp.119-126,
- Vesel A., Zaplotnik R., Primc G. and Mozeti M., (2019). Synthesis of Vertically Oriented Graphene Sheets or Carbon Nanowalls—Review and Challenges *Materials*, 12, 2968.
- Wang, L., Zhuo, L., Zhao, F. (2016). Carbon dioxide-expanded ethanol-assisted synthesis of carbon-based metal composites and their catalytic and electrochemical performance in lithium-ion batteries”, *Chinese Journal of Catalysis*, 37, 218–226.

- Wang, Y., Sun, S. N., Chou, M.Y. 1996. "Total-energy study of hydrogen ordering in PdH<sub>x</sub> .0<x<1.", Physical Review B, Condensed Matter, 53, 1-4
- Wulff, H., Quaas, M., Deutsch, H., Ahrens, H., Fröhlich, M., & Helm, C. A. (2015). Formation of palladium hydrides in low temperature Ar/H<sub>2</sub>-plasma. Thin Solid Films, 596, 185–189.
- Yılmaz, F., Mutlu, A., Ünver, H., Kurtça, M., & Kani, İ. (2010). Hydrogenation of olefins catalyzed by Pd(II) complexes containing a perfluoroalkylated S,O-chelating ligand in supercritical CO<sub>2</sub> and organic solvents. The Journal of Supercritical Fluids, 54(2), 202–209.
- Zaporozhets, O. A.; Gawer, O. M.; Sukhan, V. V. Immobilization of analytical reagents on support surfaces. Russian Chem. Rev.1997, 66, 637–646.
- Zhang, Y., Erkey, C., 2006. Preparation Of Supported Metallic Nanoparticles Using Supercritical Fluids: A Review", J. of Supercritical Fluids, 38, 252–267.
- Zishan Husain Khan, 2018. Nanomaterials and their applications, Springer Nature Singapore Pte Ltd, 429.

## ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Necatibey İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Adana Erkek Lisesi'nde tamamladı. Lisans Eğitimine 2013 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde başladı ve 2017 yılında mezun oldu. Lisans eğitimindeki stajını Kıvanç Tekstil'de yaptı ve aynı zamanda Seyhan Tıp Merkezinde Laboratuvar bölümünde gönüllü laborant olarak bir yıl boyunca çalıştı. 2017 yılında Çukurova Üniversitesi'nde Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Kimya Bölümü Anorganik Kimya dalında yüksek lisansa başladı. Yüksek lisans çalışmaları sırasında 118B737 nolu 'Yüreğir Bilim Şenliği: Havacılık Ve Uzak, Bilim ve Toplum' adlı Tübitak projesinde Atölye Lideri olarak ve 118Z289 nolu 'Süperkritik Depozisyon Yöntemi ile Katı Destekli Paladyum Hidrür Nano Tanecik Hazırlanması; Katalitik, Manyetik, Elektronik ve Hidrojen Depolama Özelliklerinin İncelenmesi' adlı 1001 Tübitak projesinde bursiyer olarak görev aldı. Yüksek lisans eğitimi boyunca çeşitli ulusal ve uluslararası kongrelere katılım göstererek bir kongrede 'Poster birinciliği' ödülüne layık görüldü.

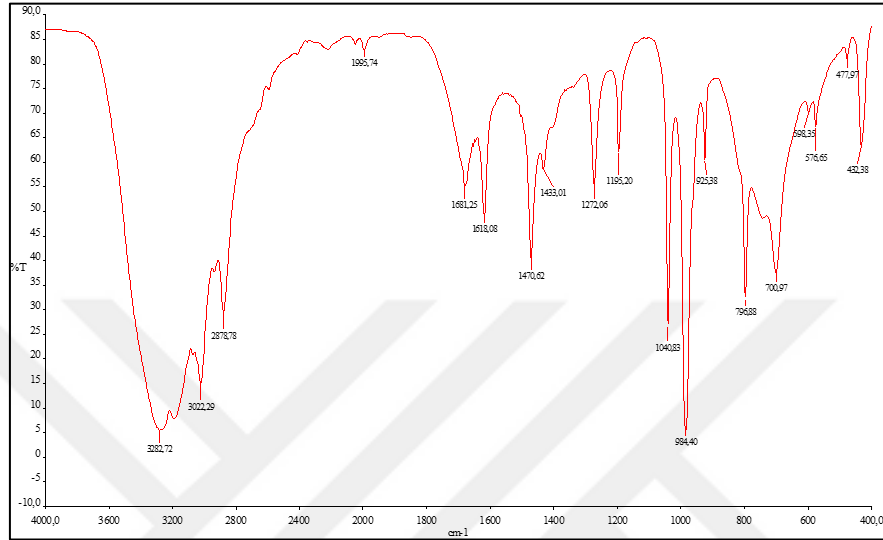


# **EKLER**



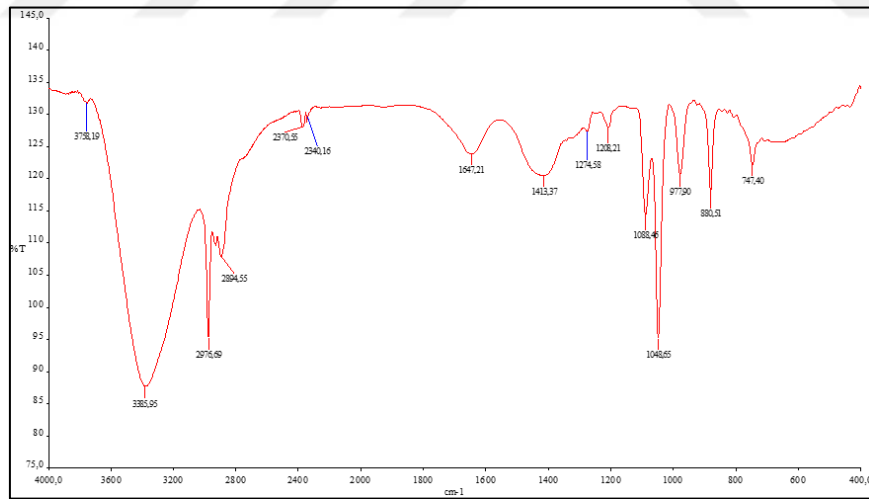
## EK 1. SENTEZLER

### Ek 1.1. *Amfi-monoklorglioksime* ait Spektrumlar



Şekil 1. FT-IR spektrumu

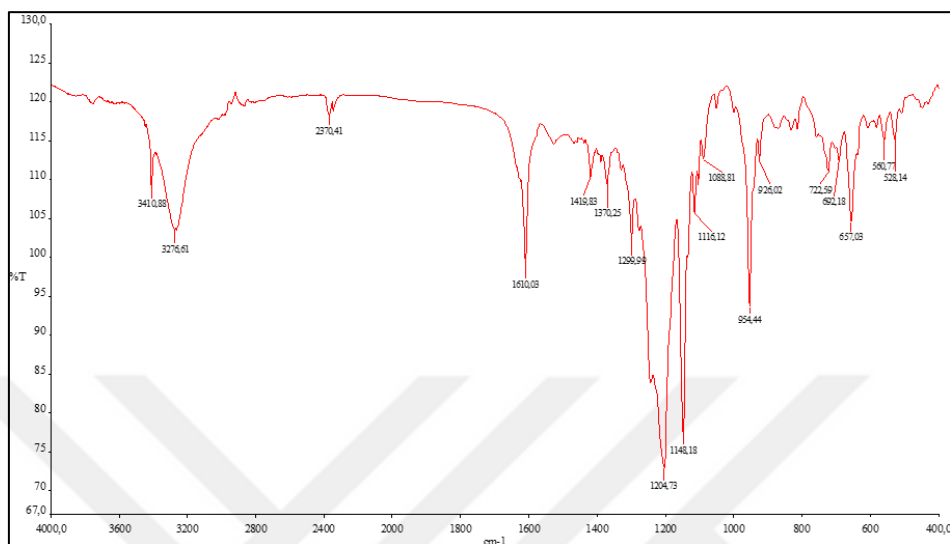
### Ek 1.2. *Anti-monoklorglioksime* ait spektrumlar



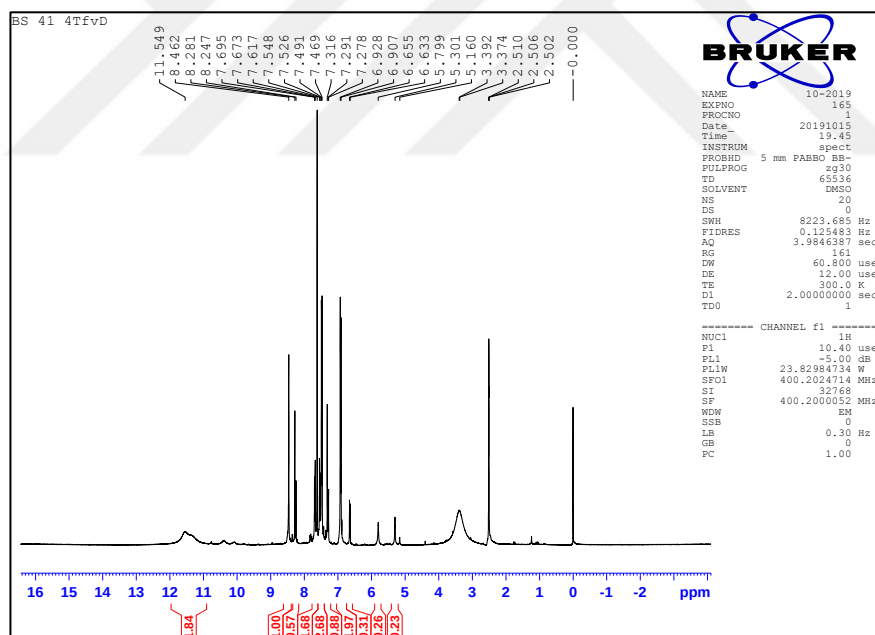
Şekil 2. FT-IR spektrumu



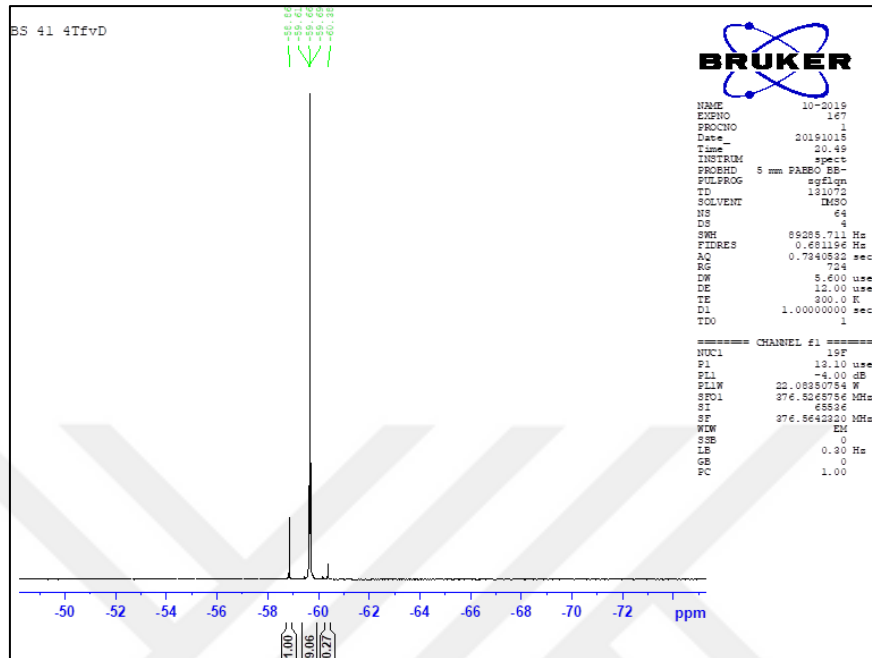
### Ek 1.3. *Anti*-[(4-triflorometil)anilin] vic-dioksime ait spektrumlar



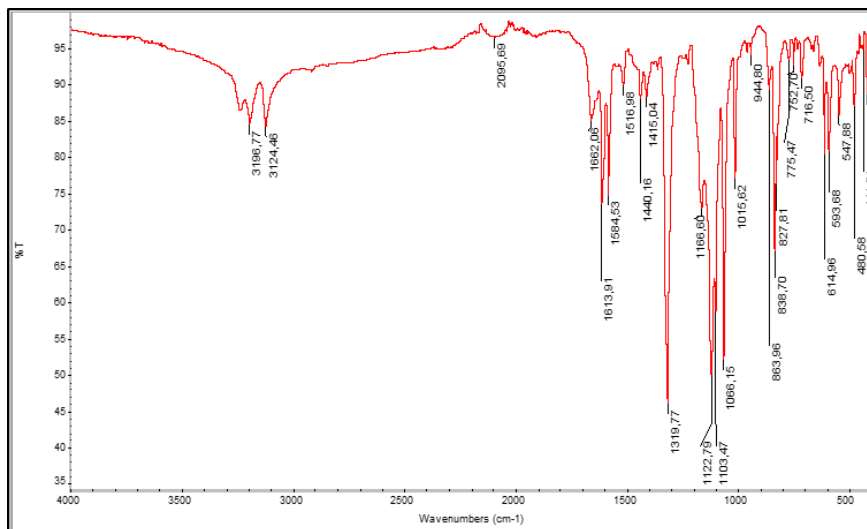
Şekil 3. FT-IR spektrumu

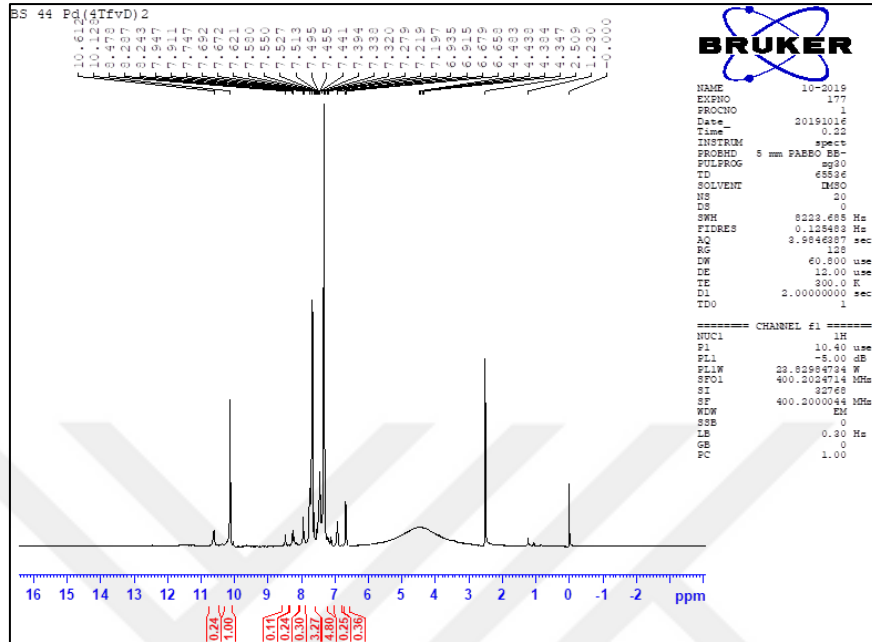


Şekil 4.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

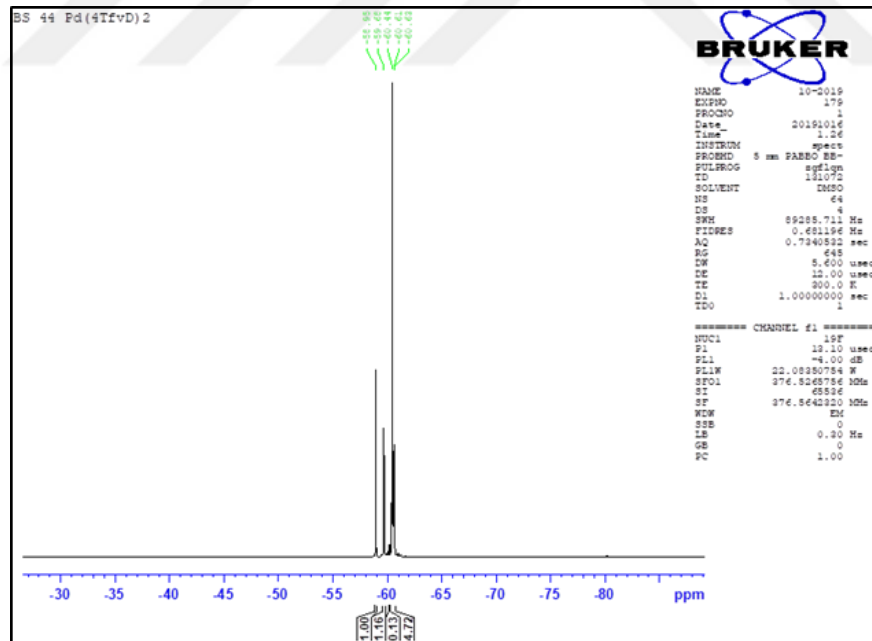


**Ek 1.4. Bis[*anti*-((4-triflorometil) anilin)vic-dioksimato]Pd(II) Kompleksine ait spektrumlar**

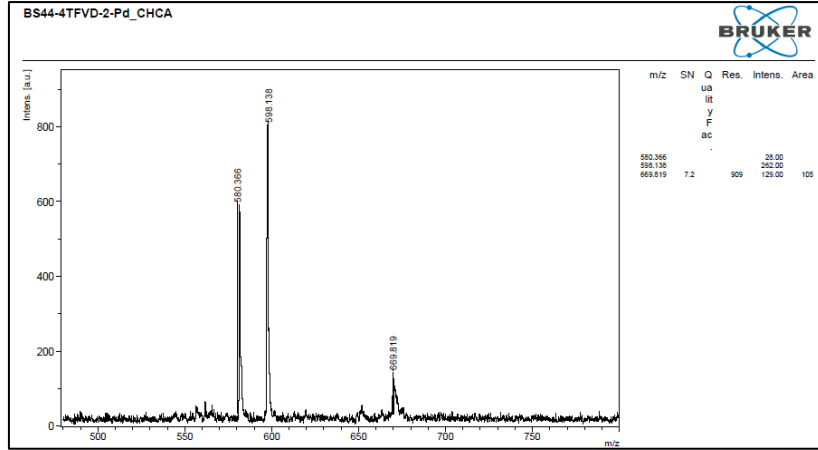




Şekil 7.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



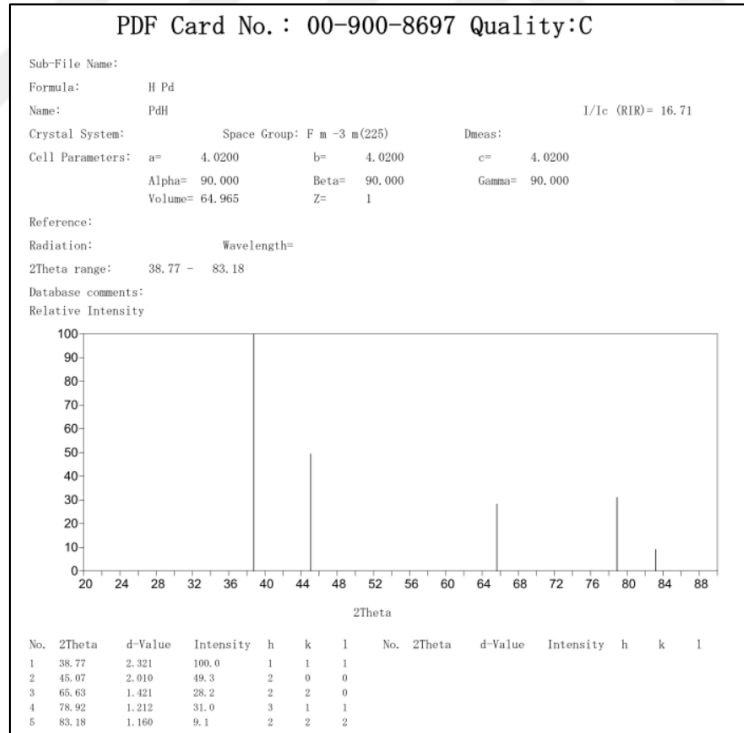
Şekil 8.  $^{19}\text{F}$ -NMR spektrumu



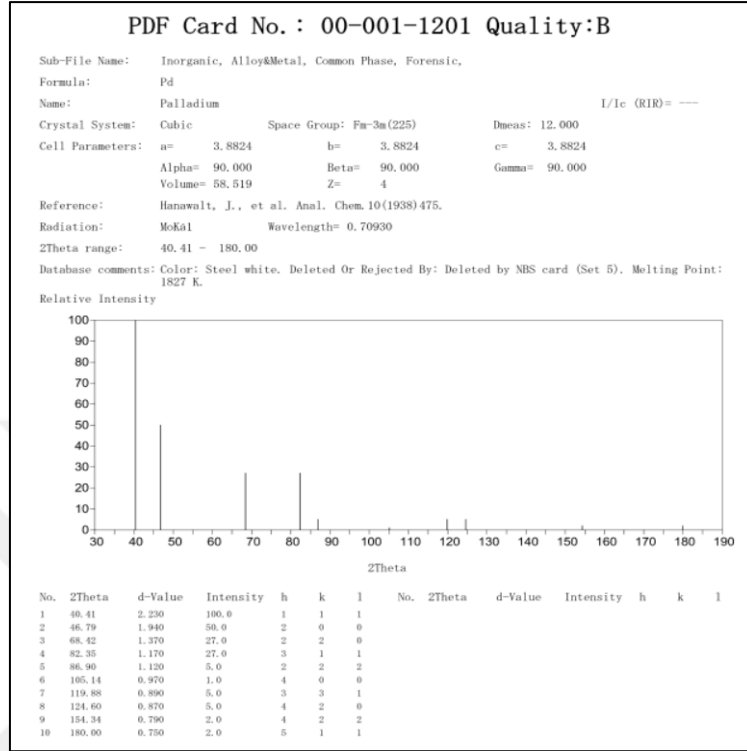
Şekil 9. Kütle spektrumu

## Ek 2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerine ait XRD Desenleri

### Ek 2.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerine ait XRD desenleri

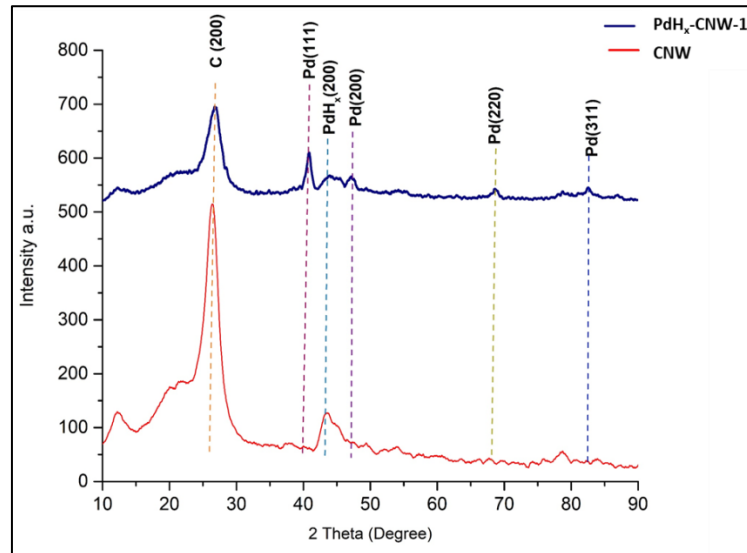


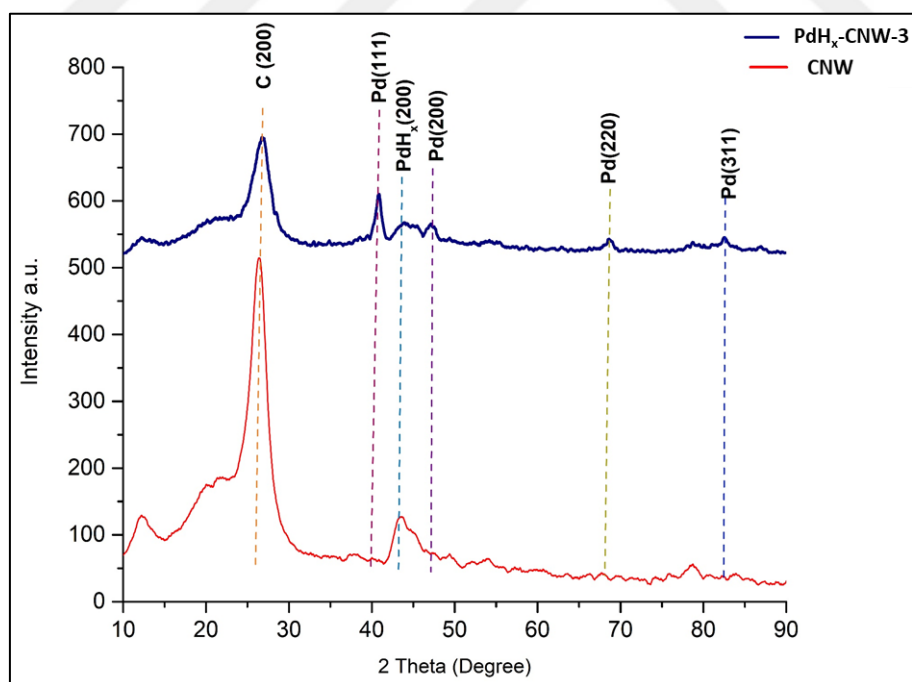
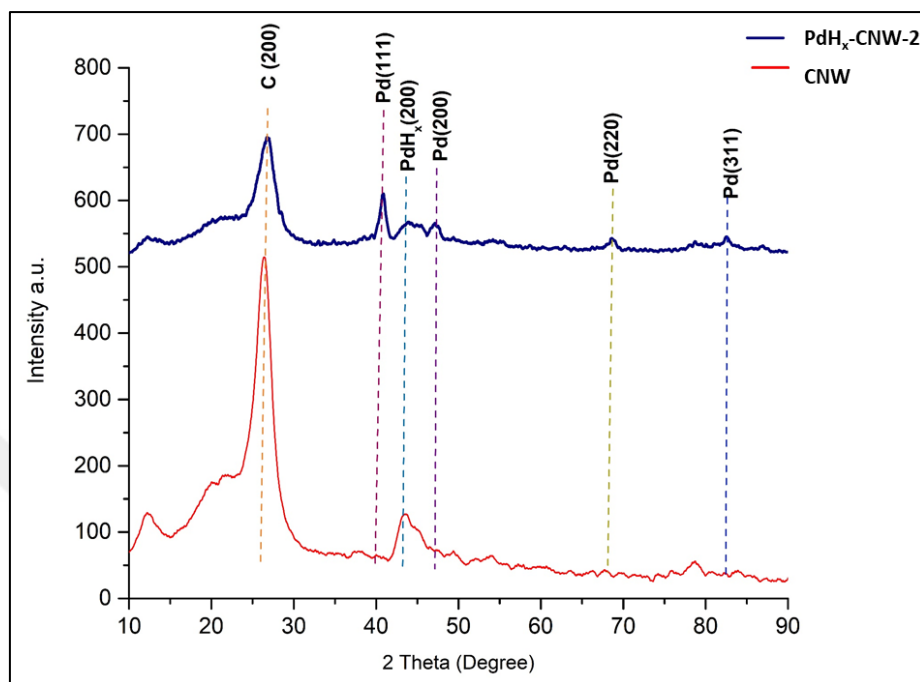
Şekil 10. PdH<sub>x</sub>'a ait JCPDS kartı

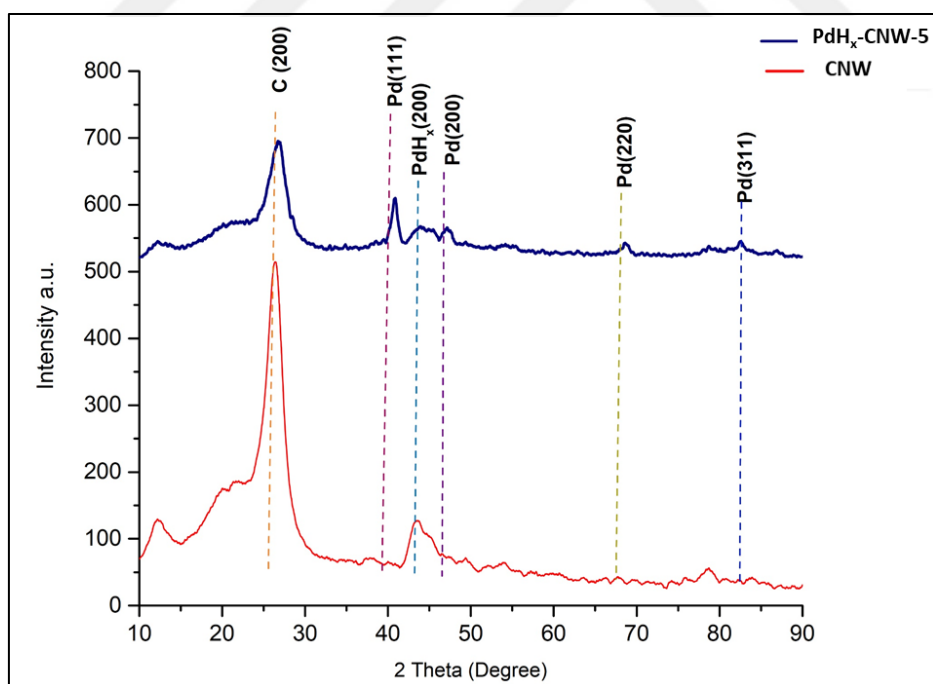
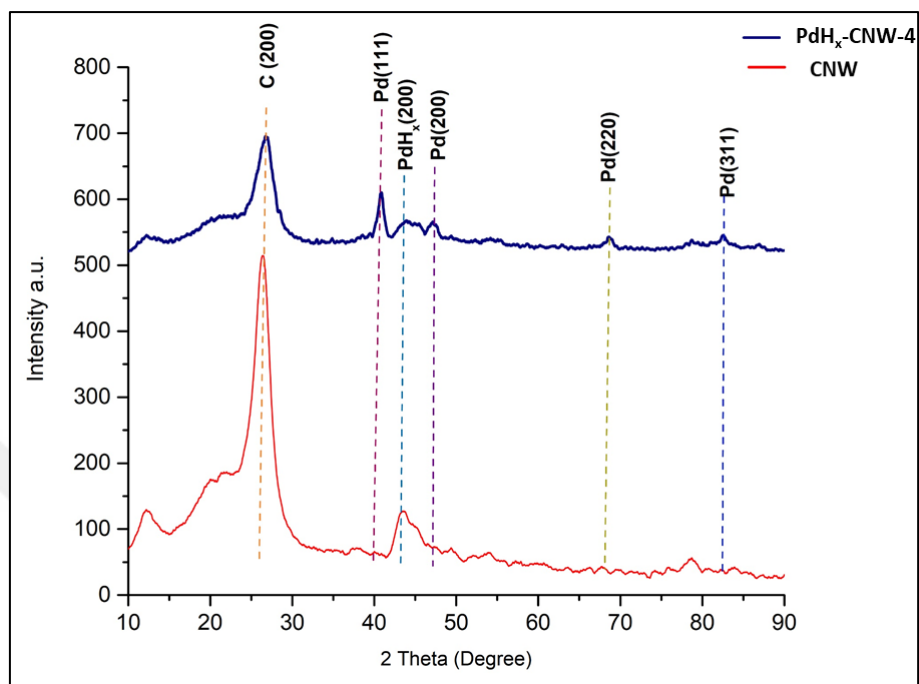


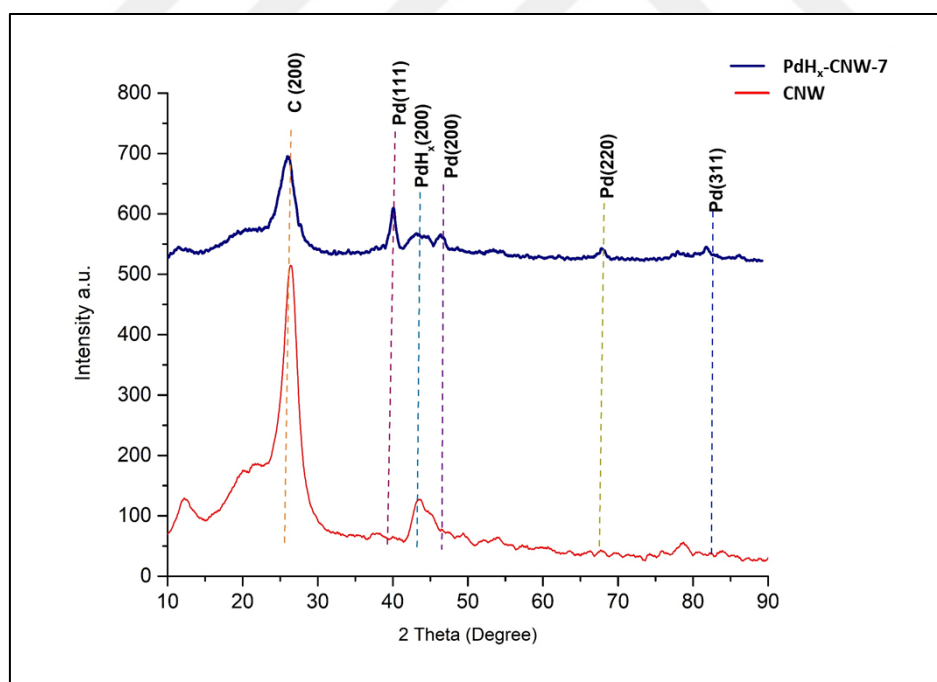
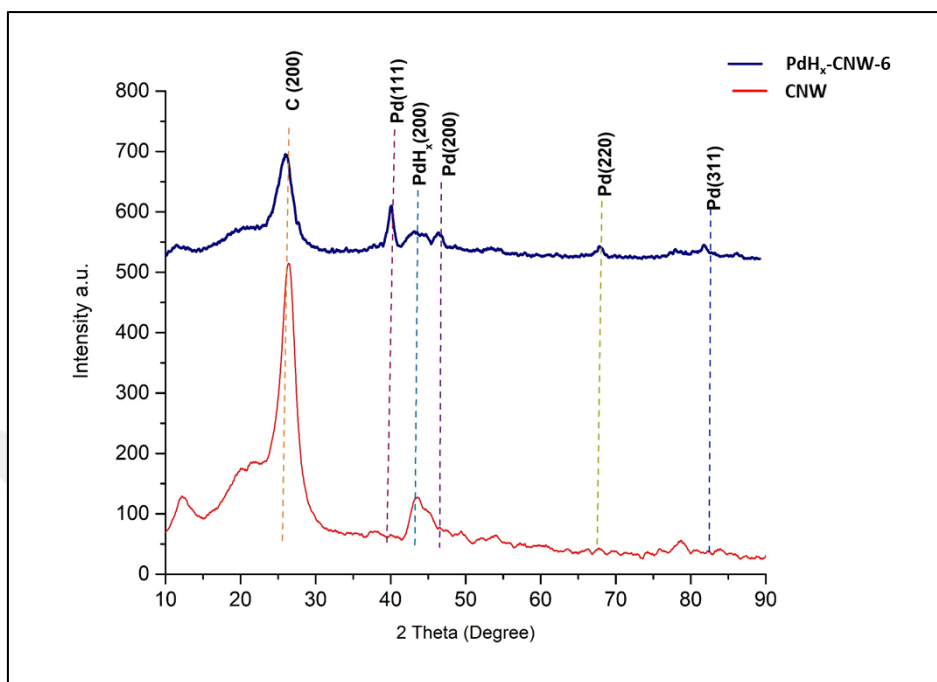
Şekil 11. Pd'a ait JCPDS kartı

## Ek 2.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW nanokatalizörlerine ait XRD desenleri

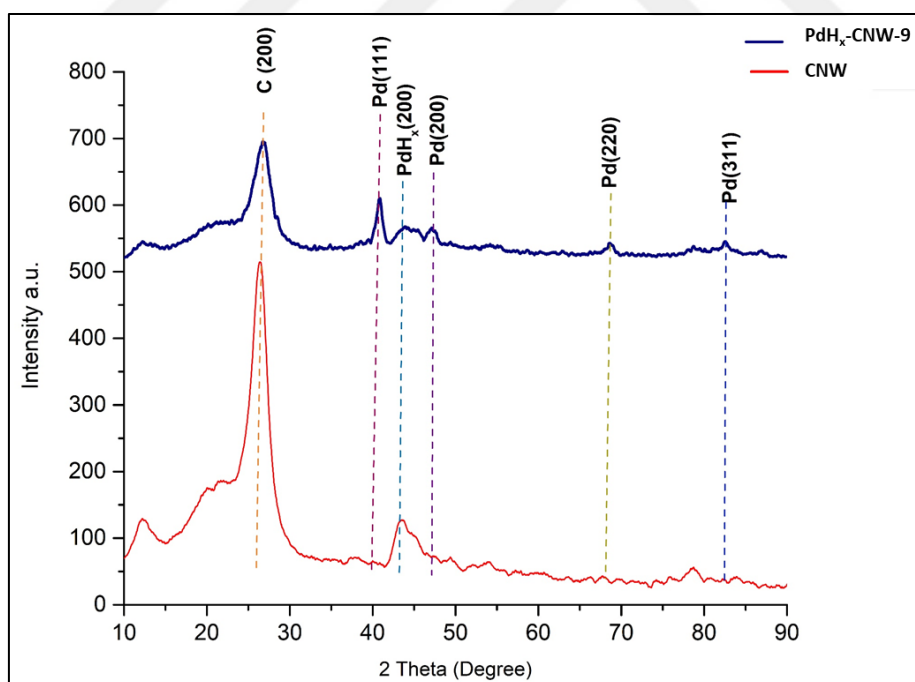
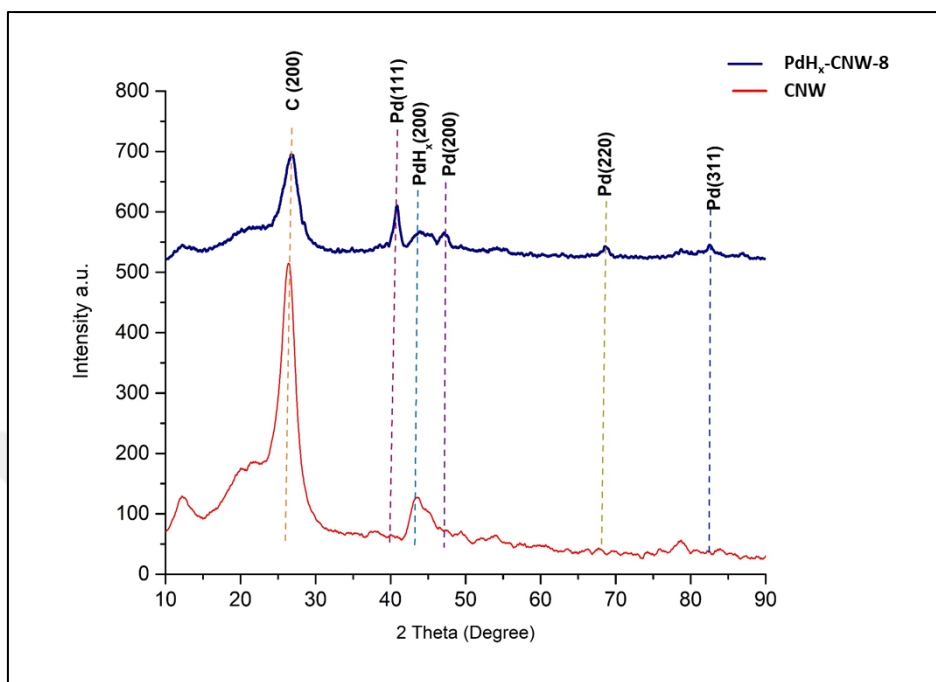


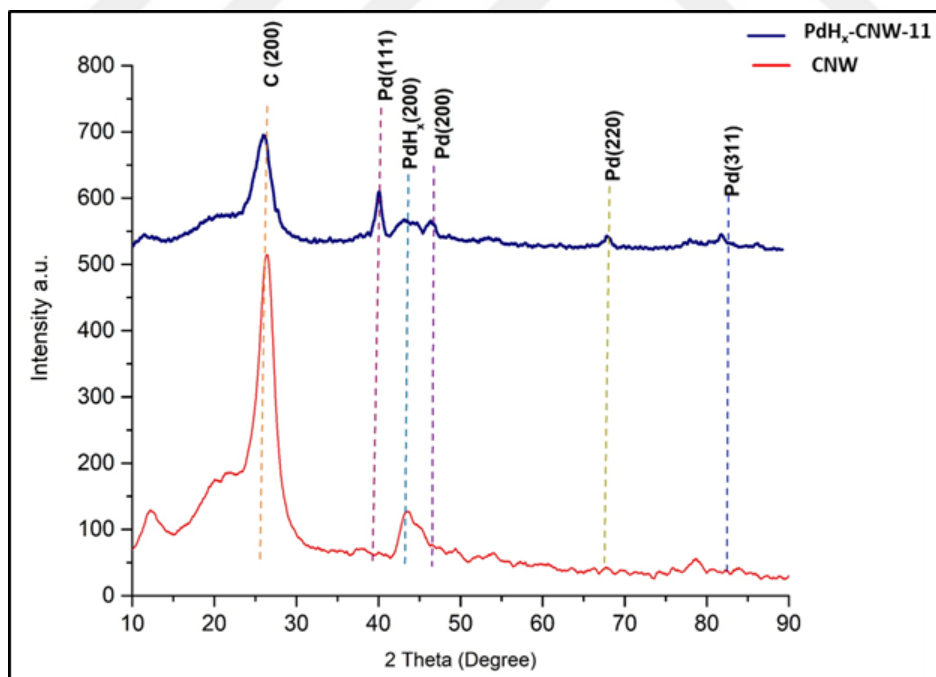
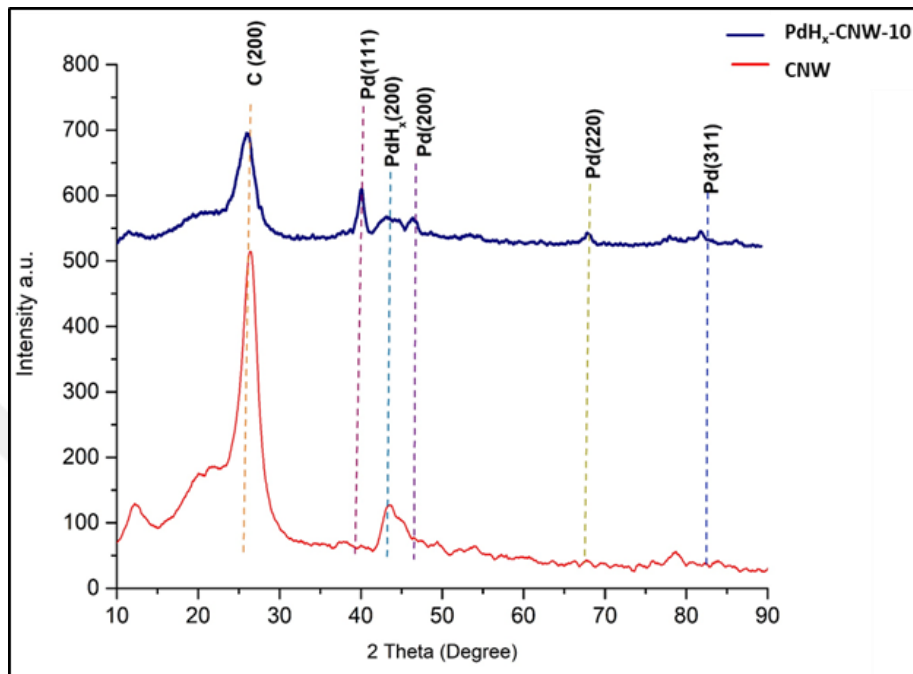


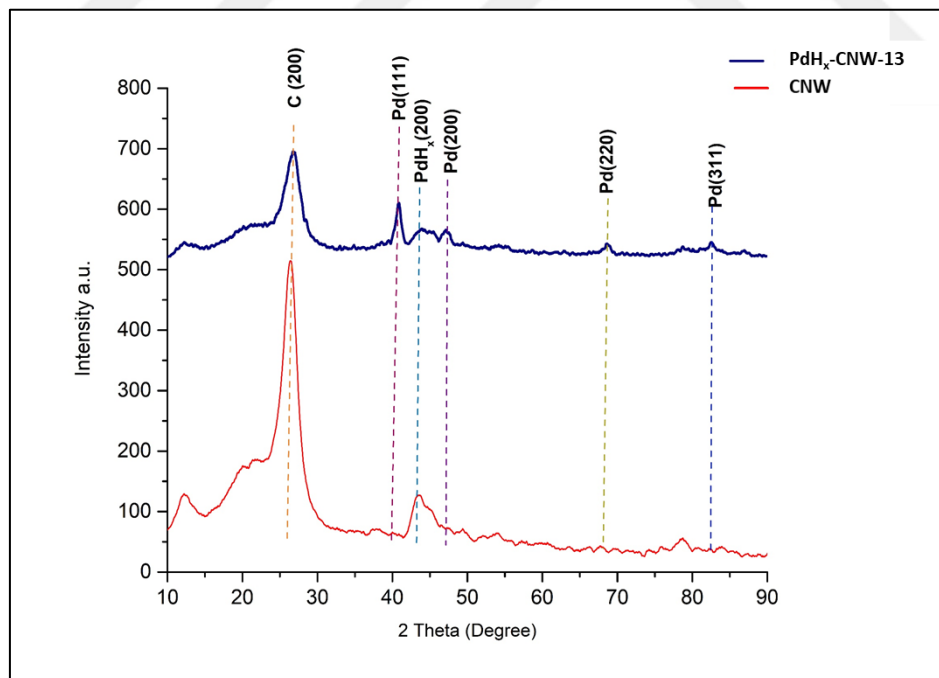
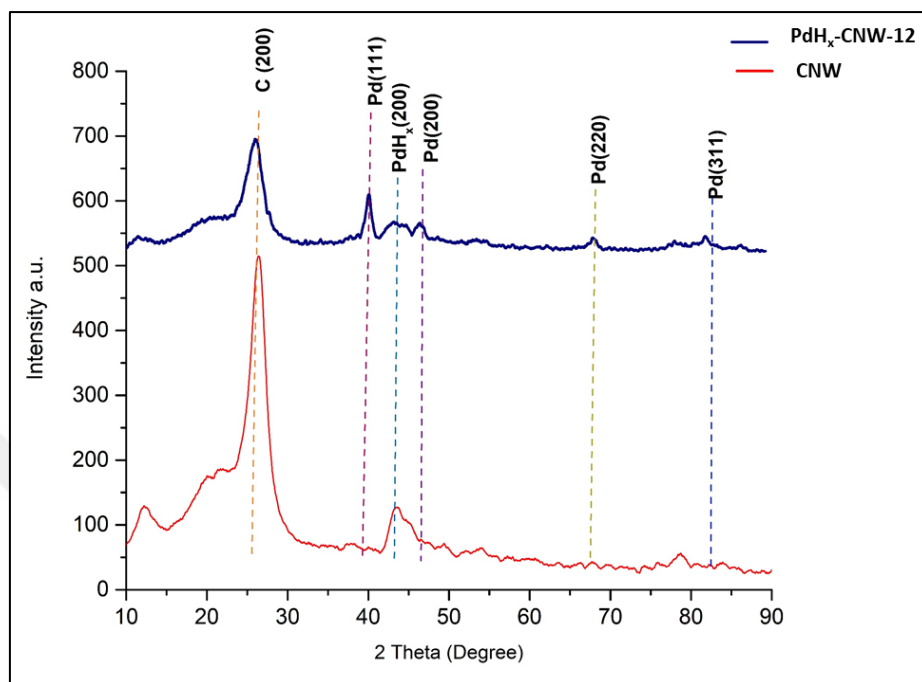


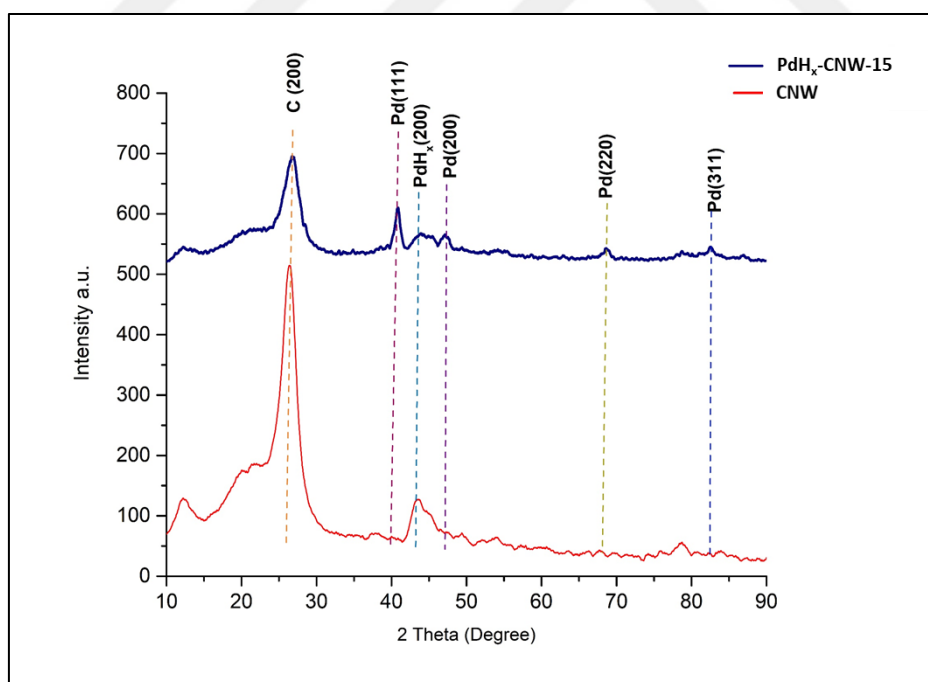
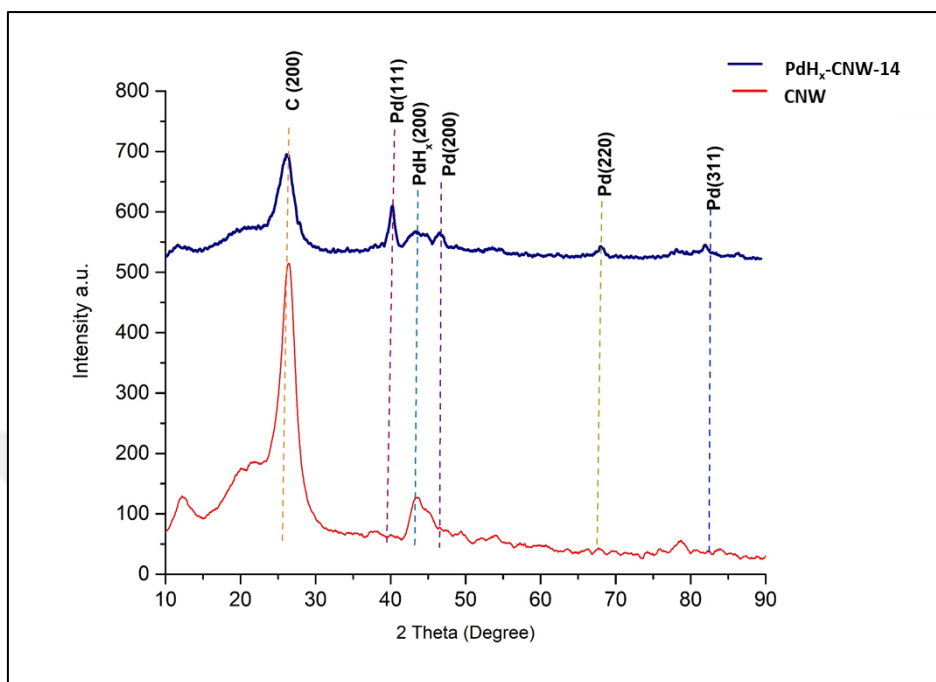


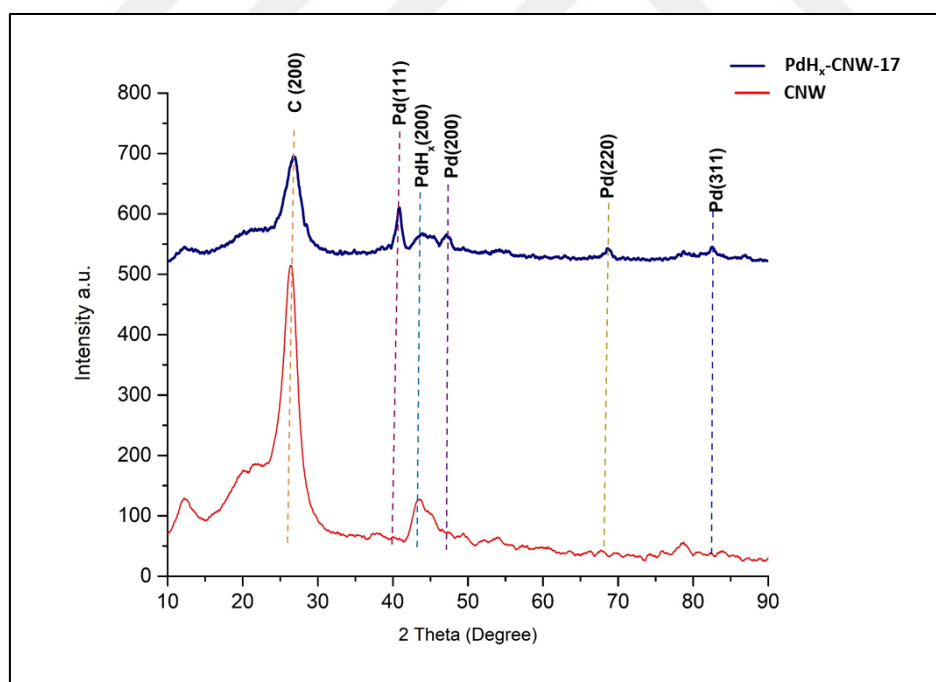
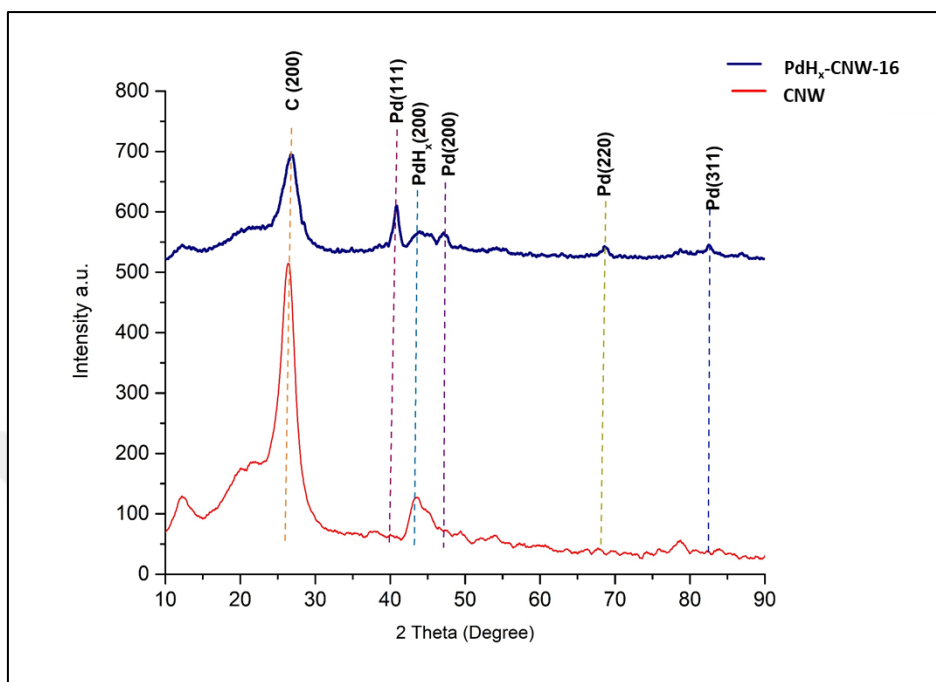


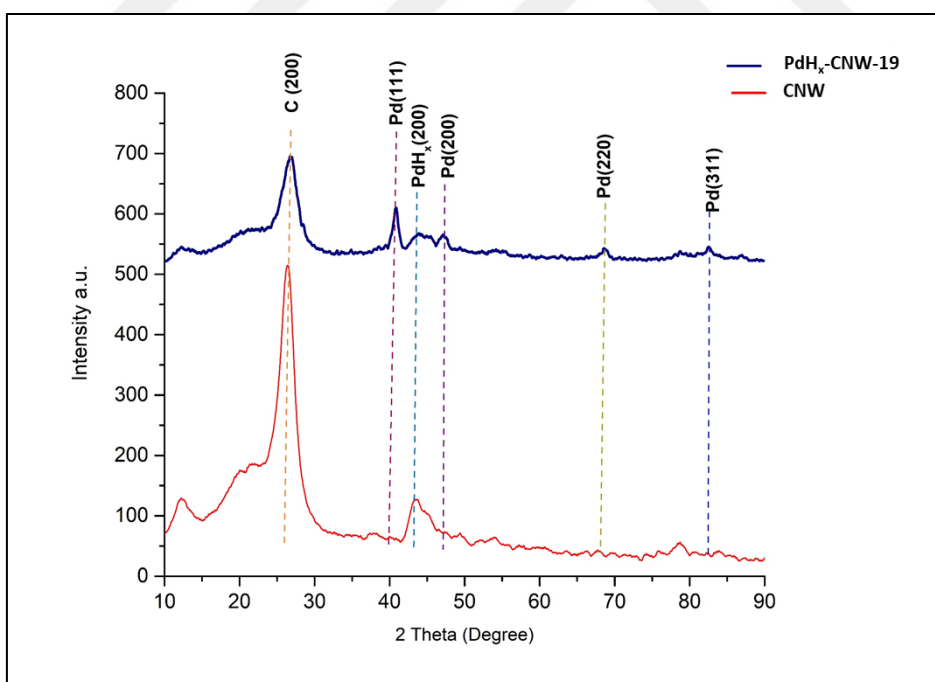
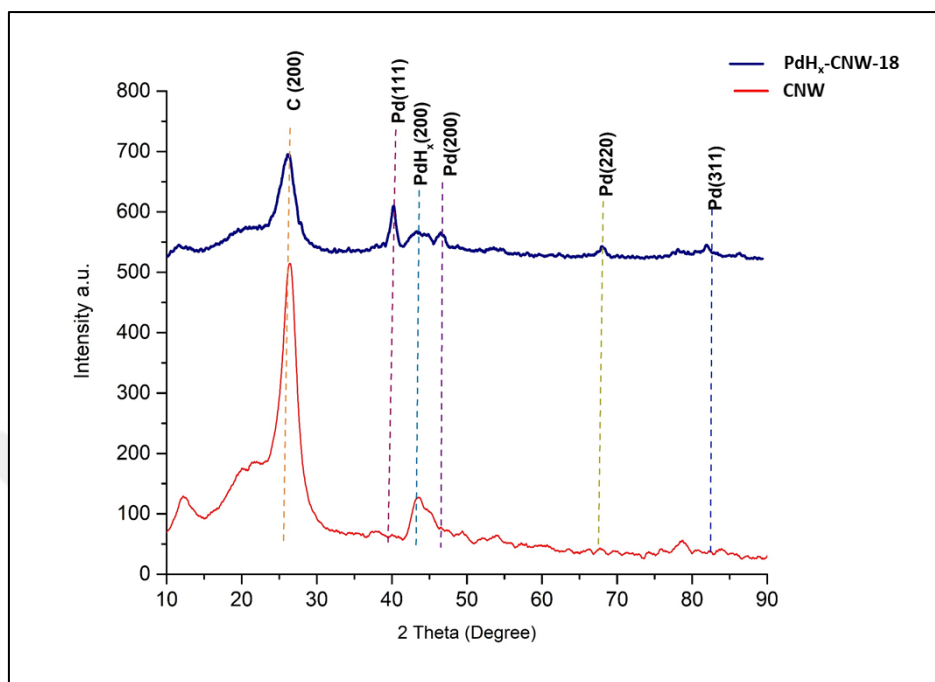


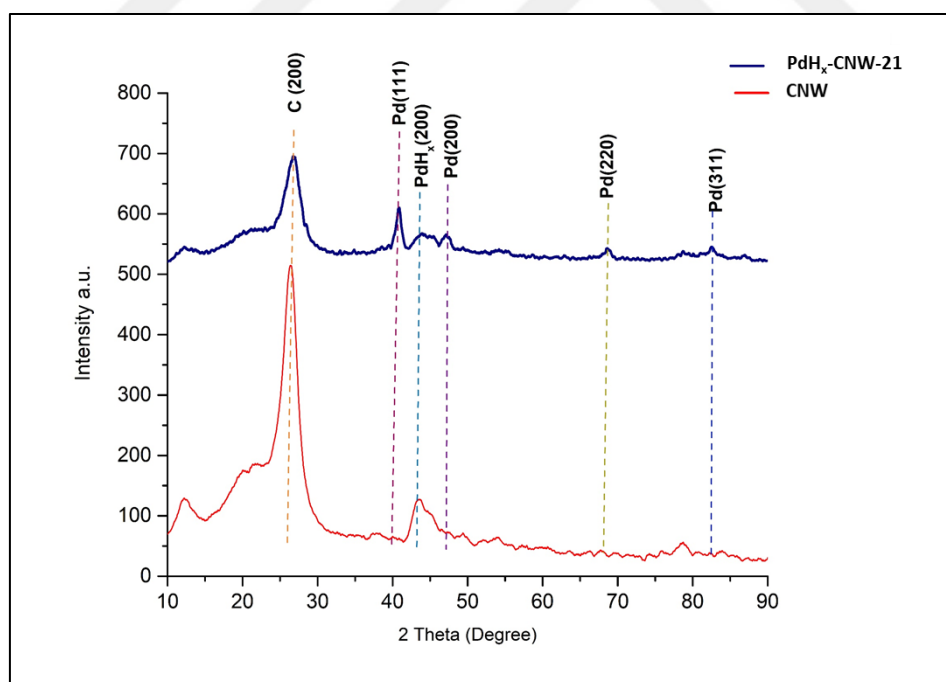
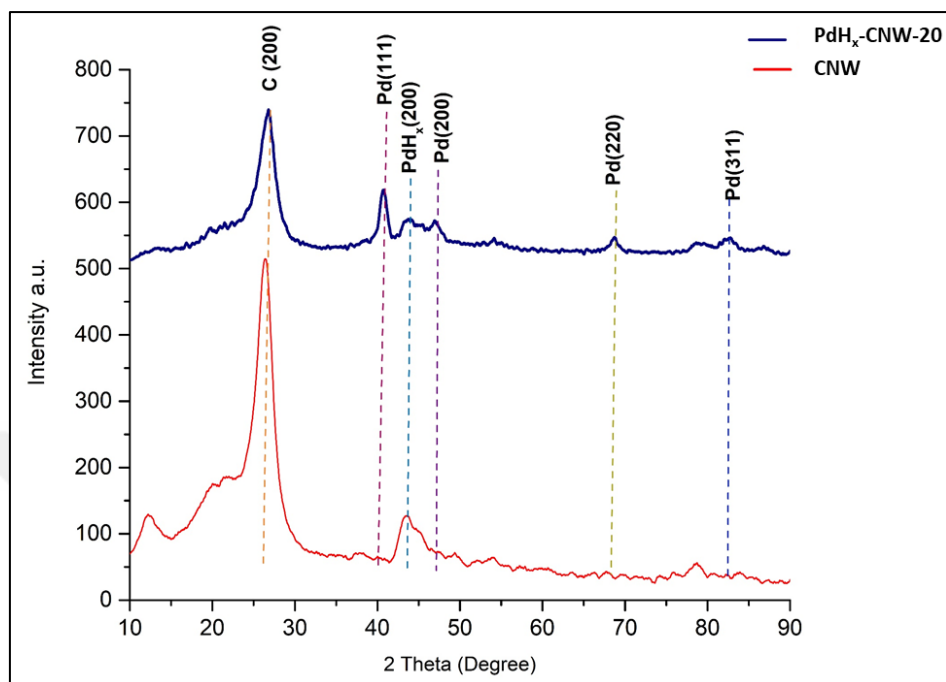


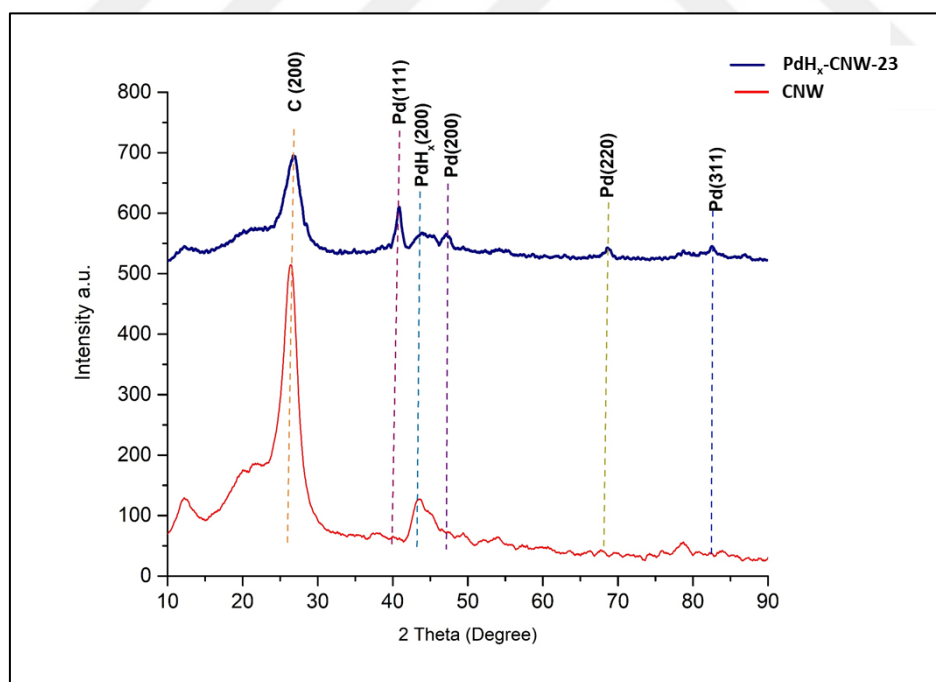
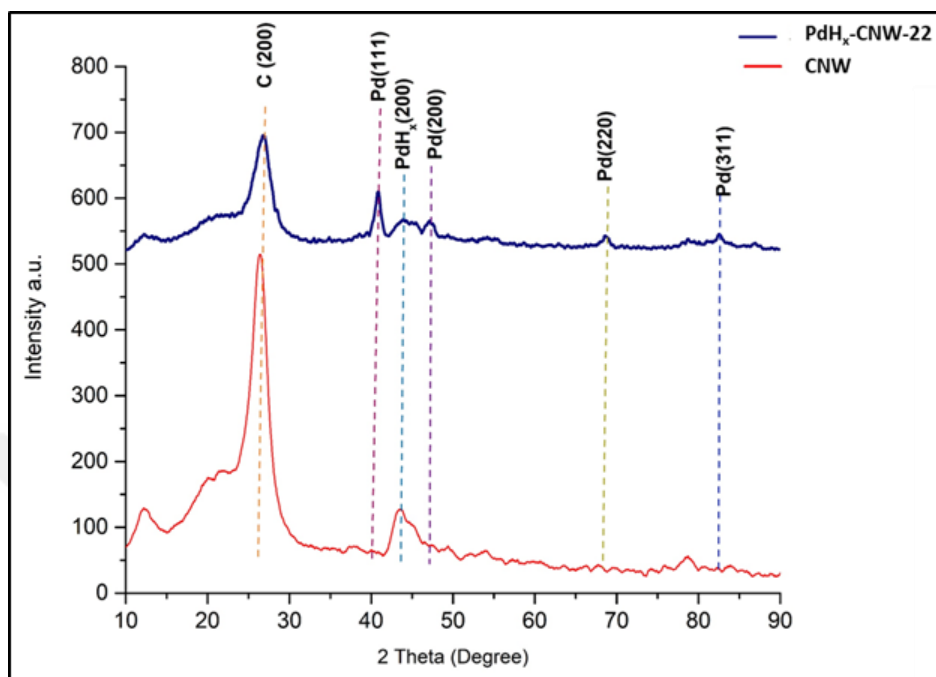




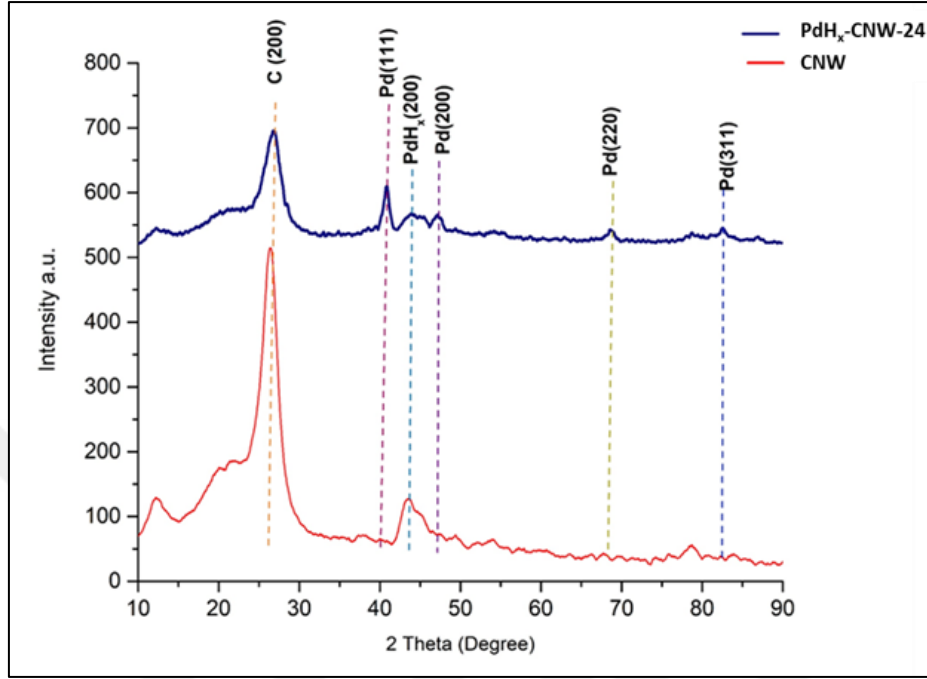




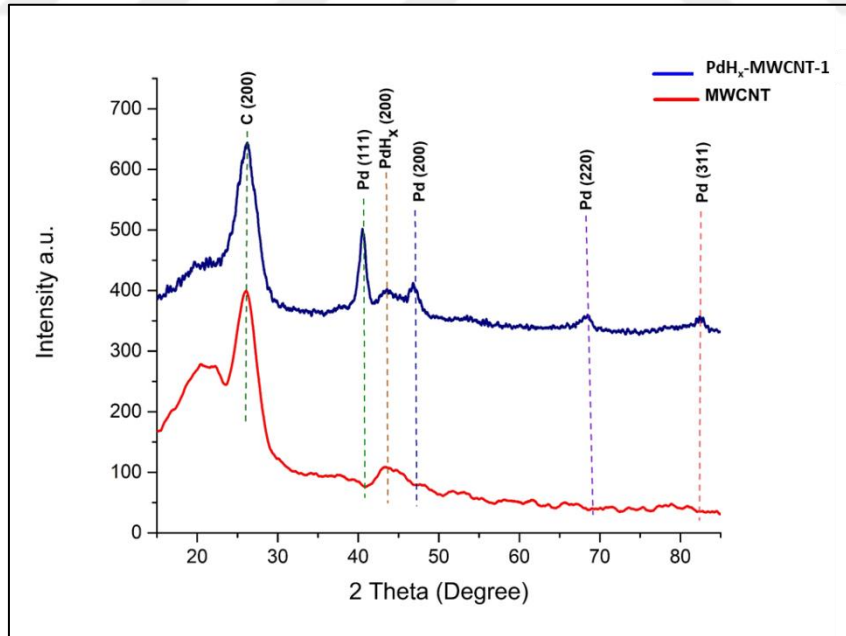


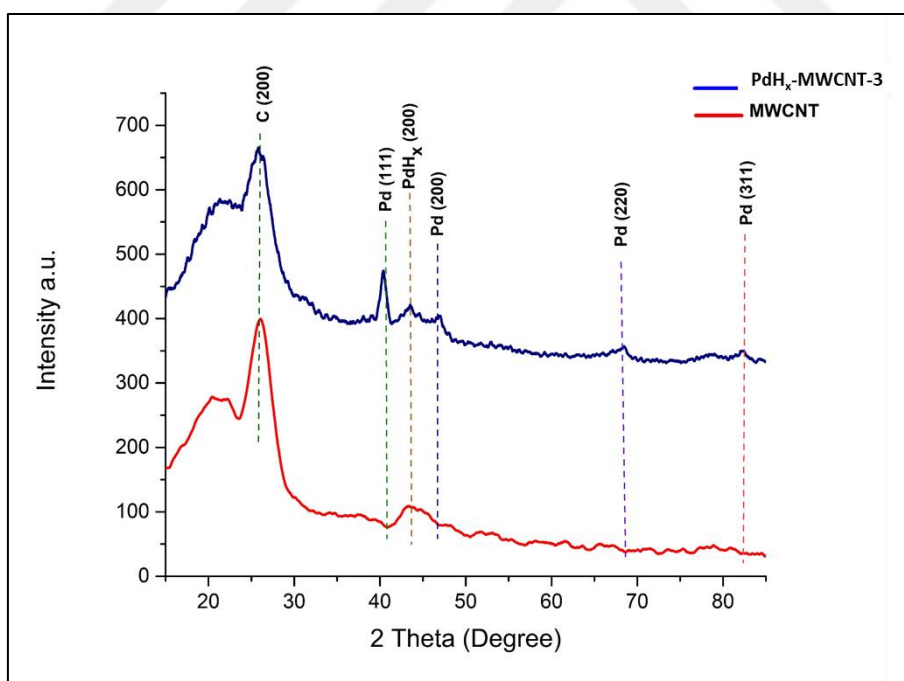
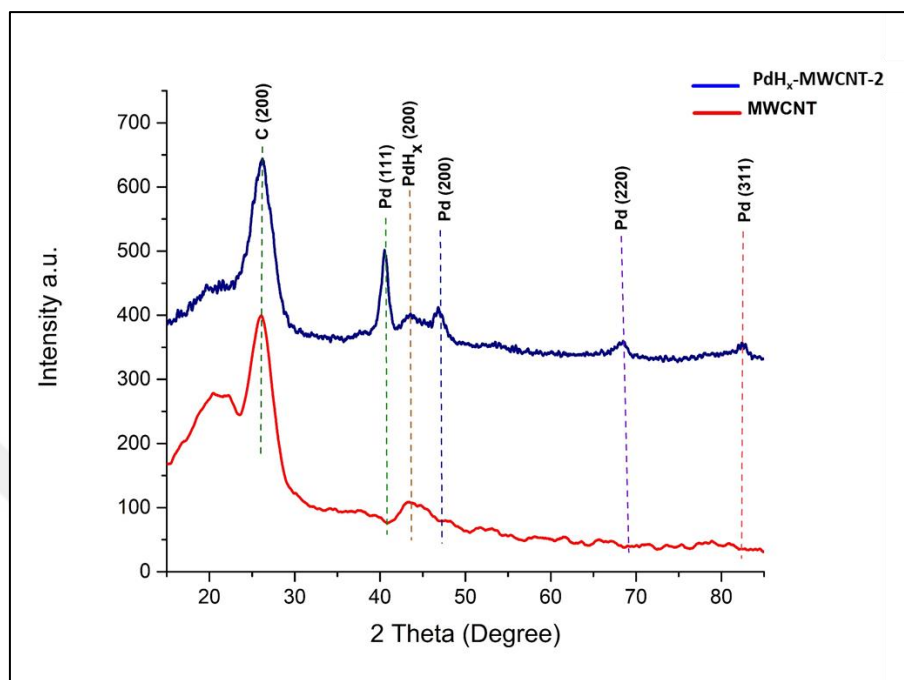


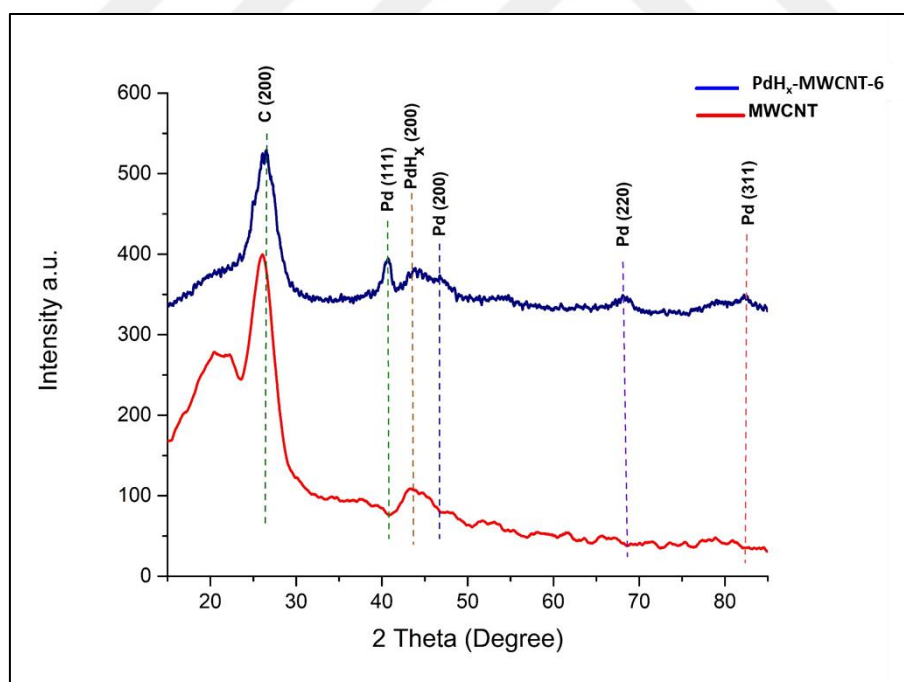
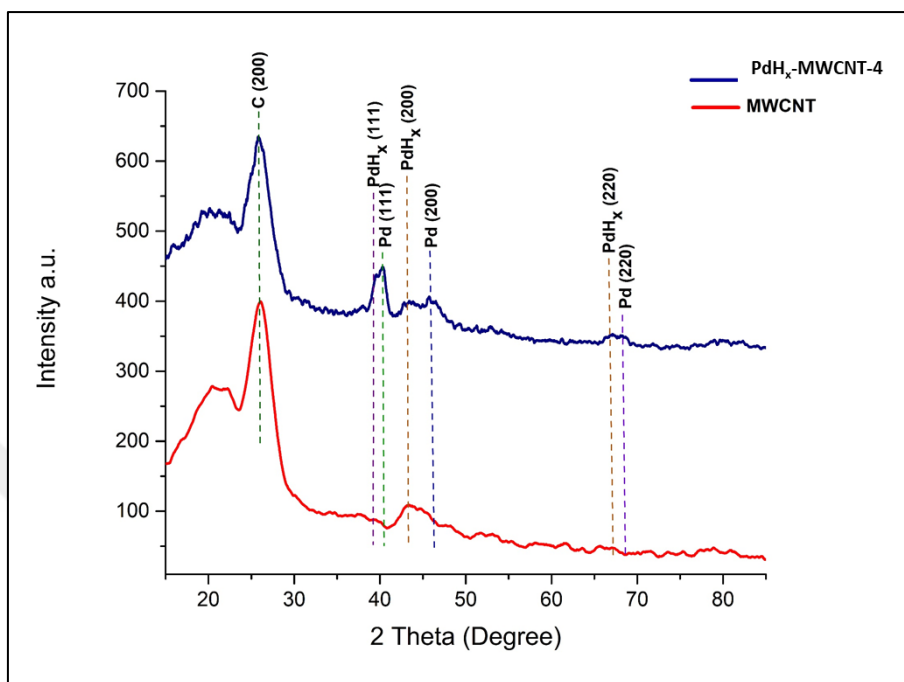


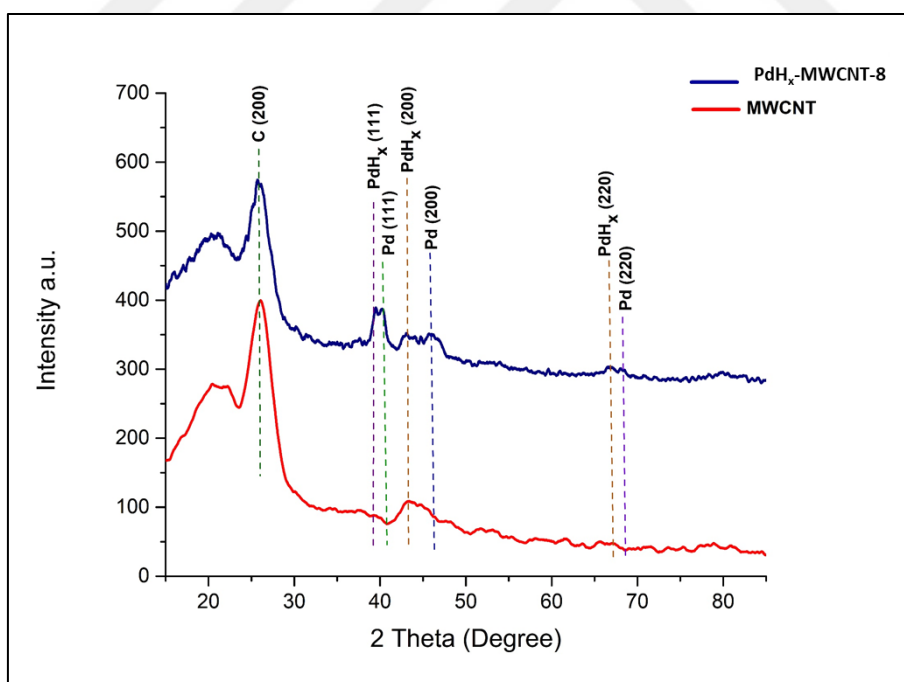
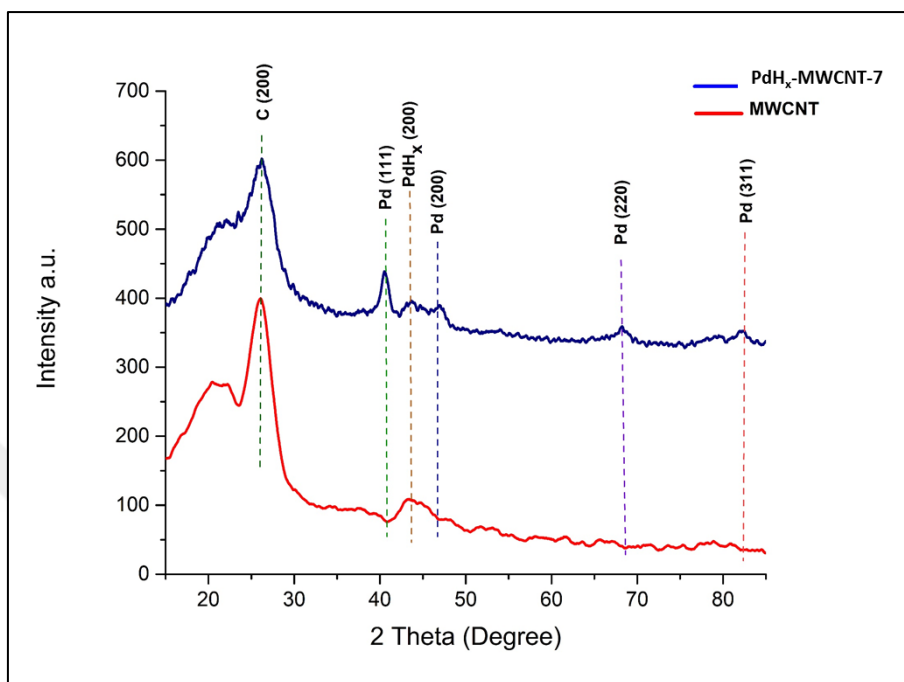


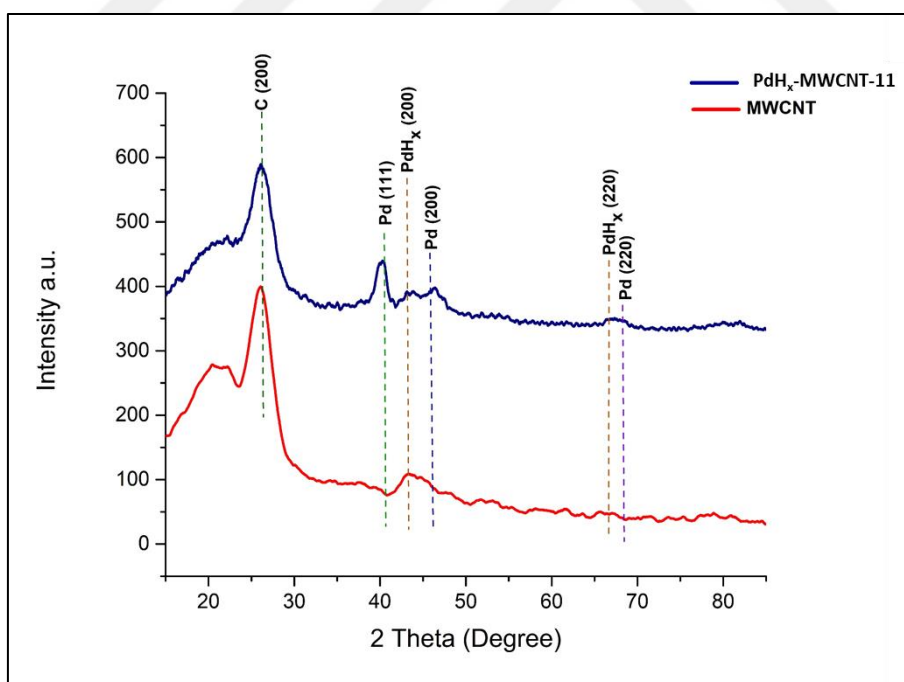
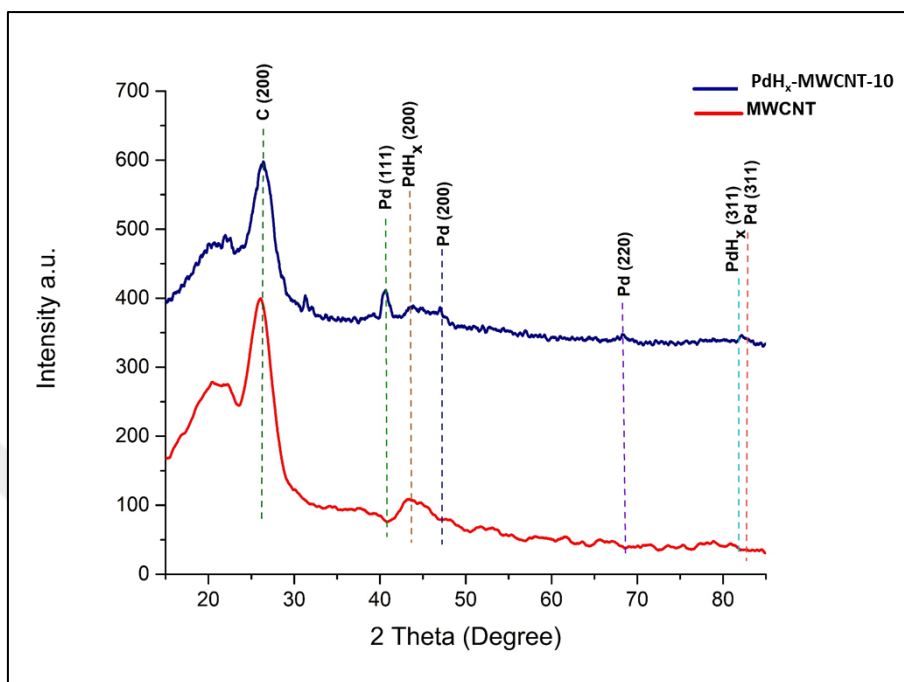
**Ek 2.2. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerinin XRD desenleri**

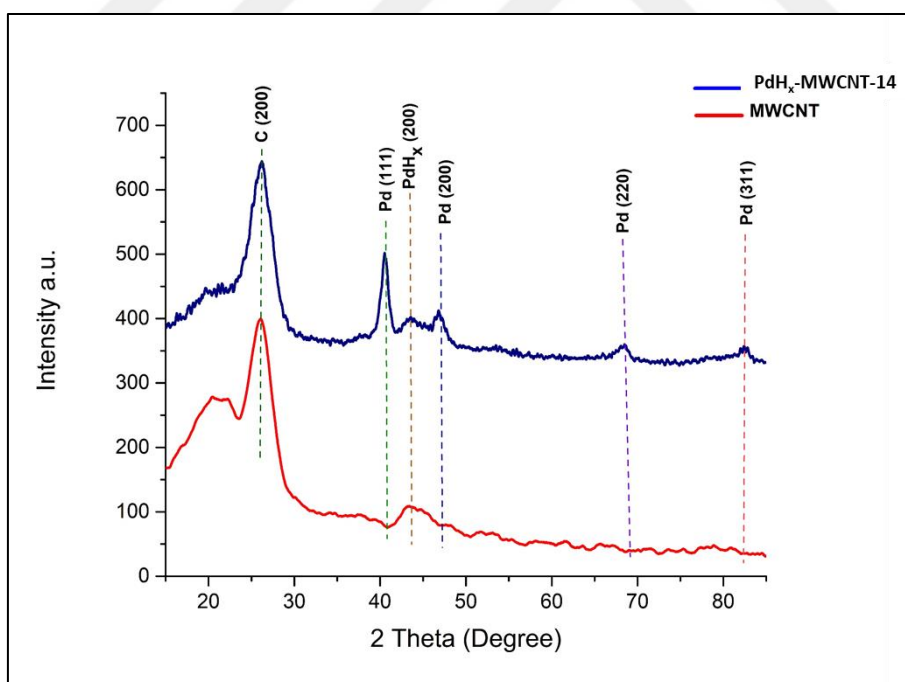
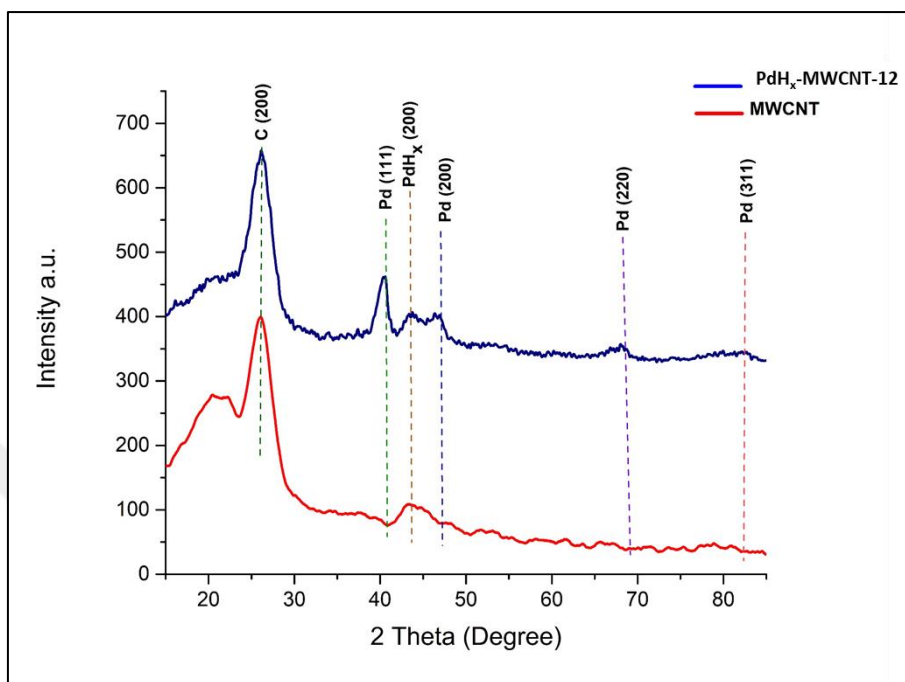


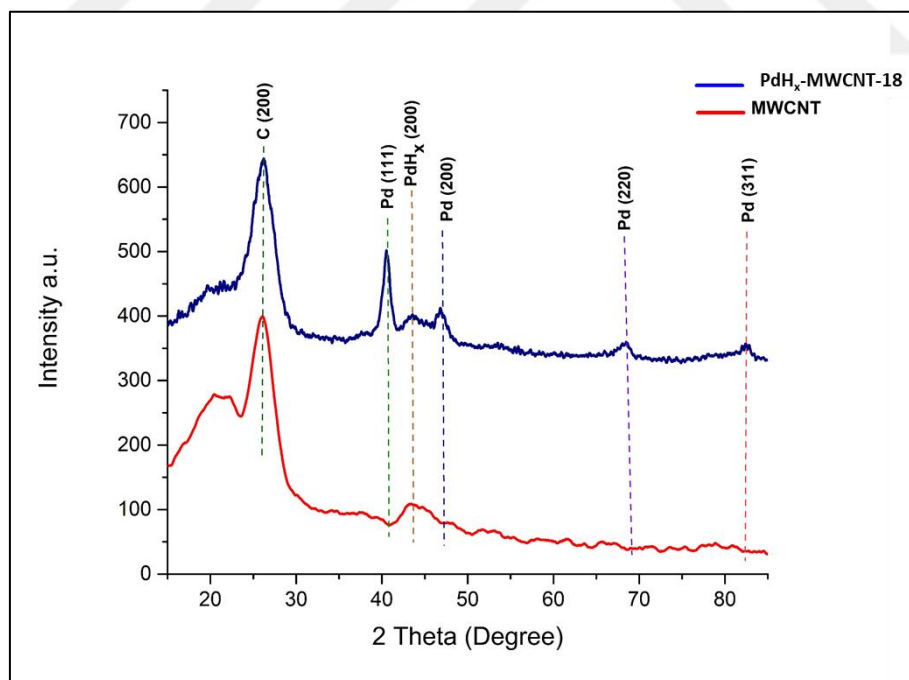
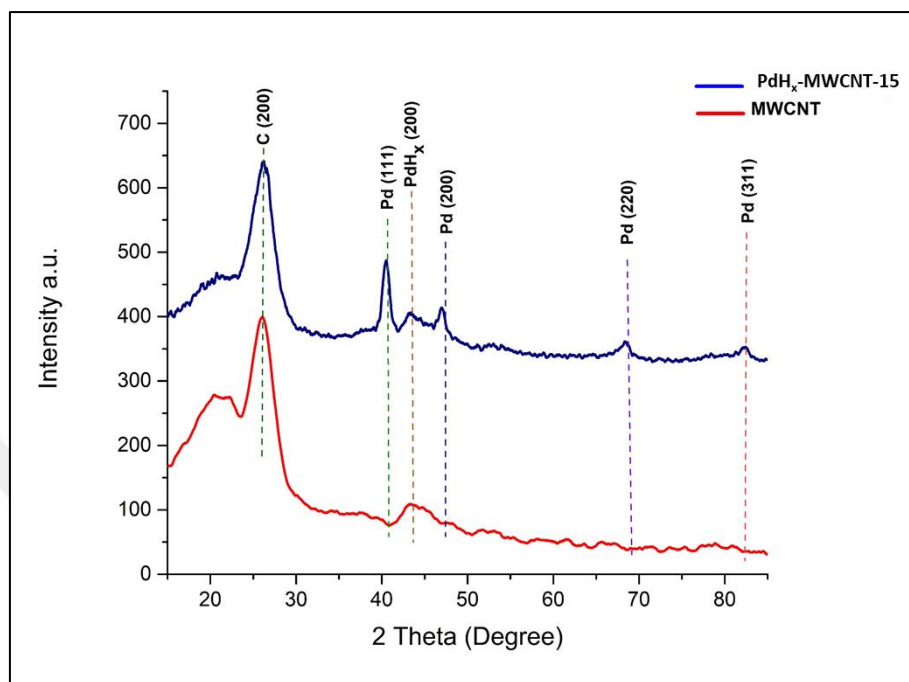


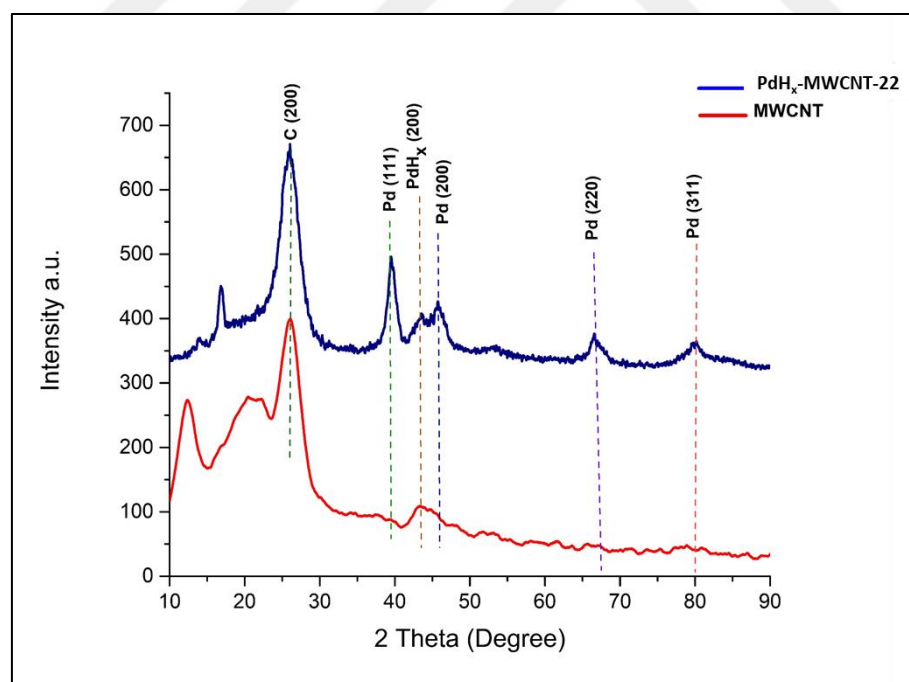
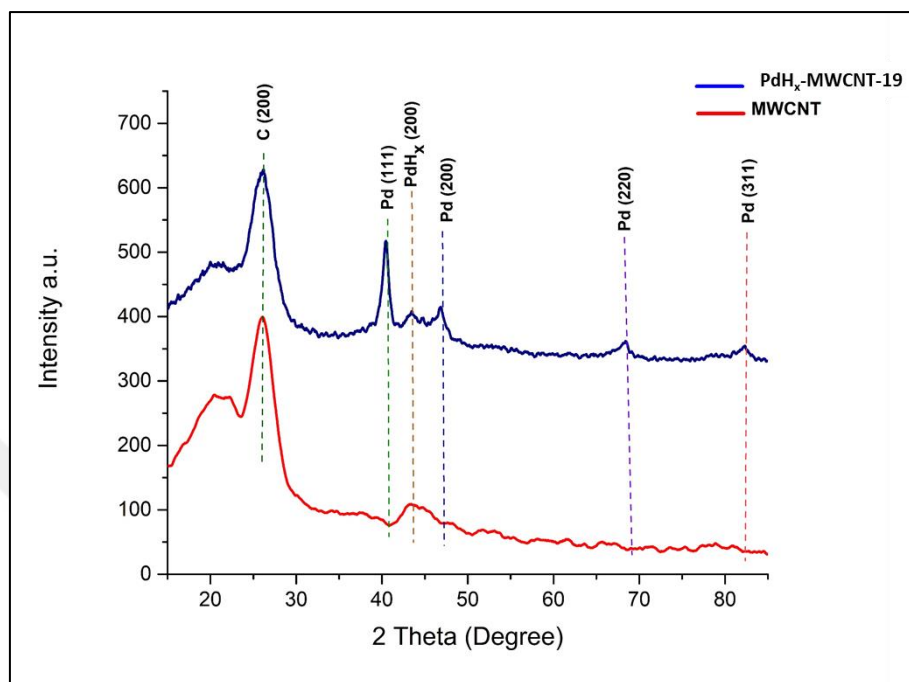




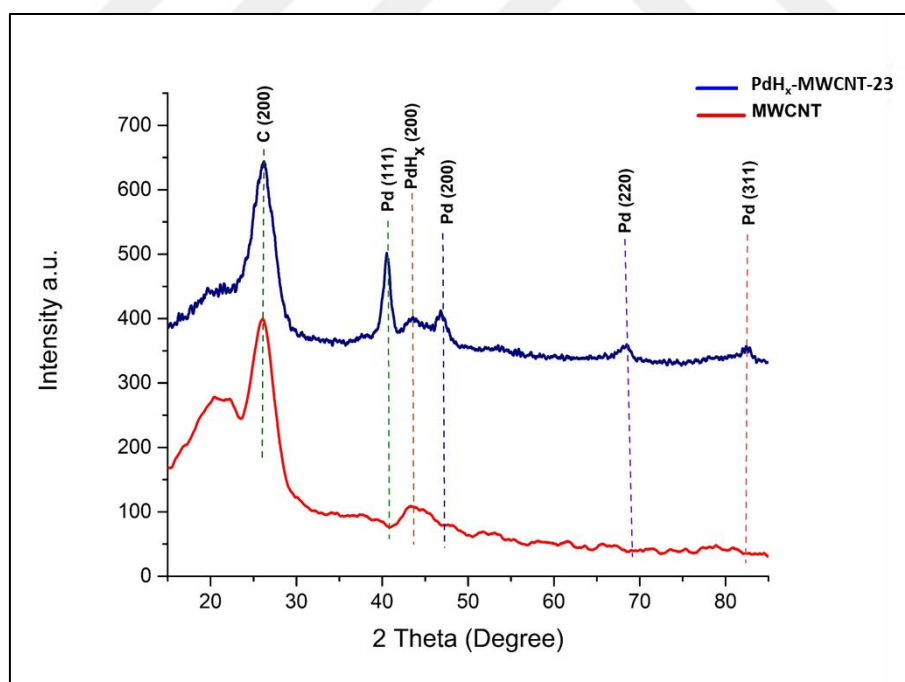
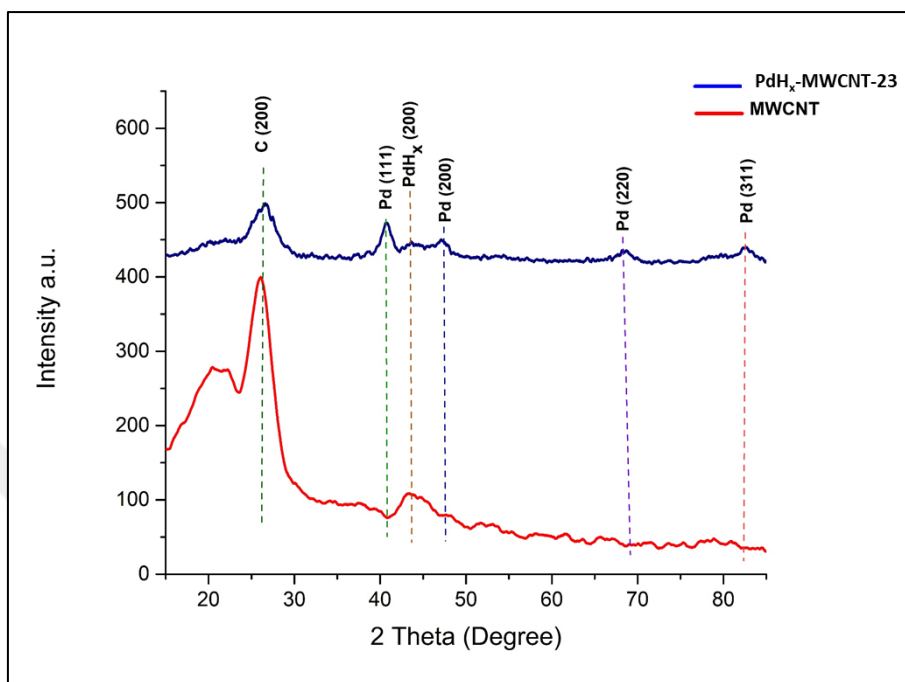




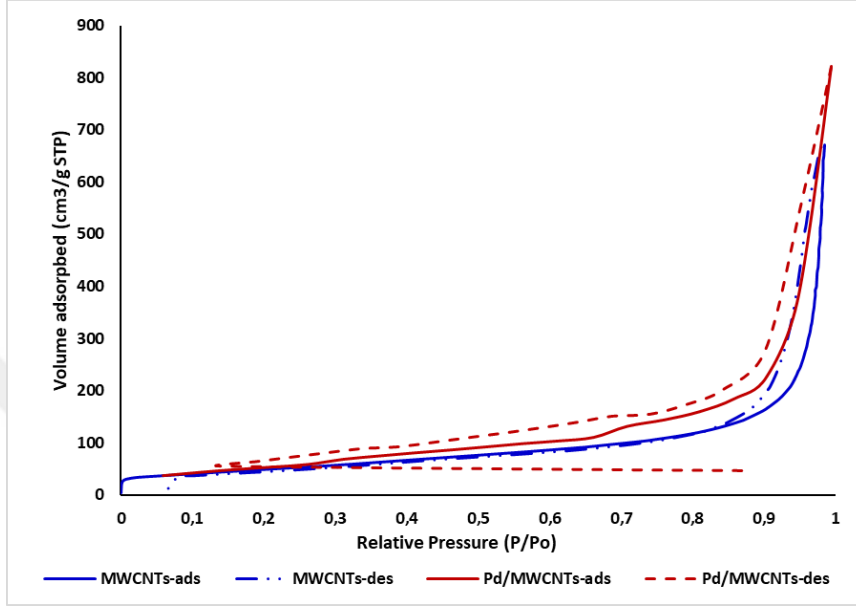




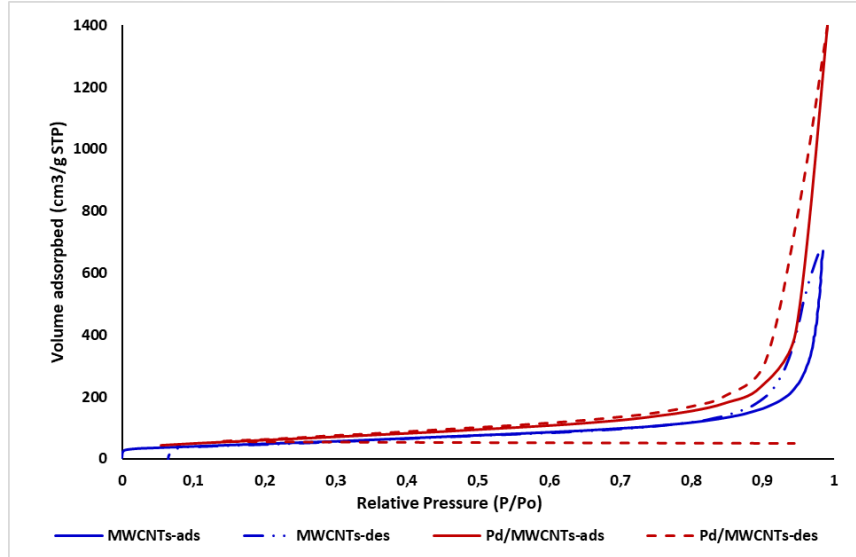




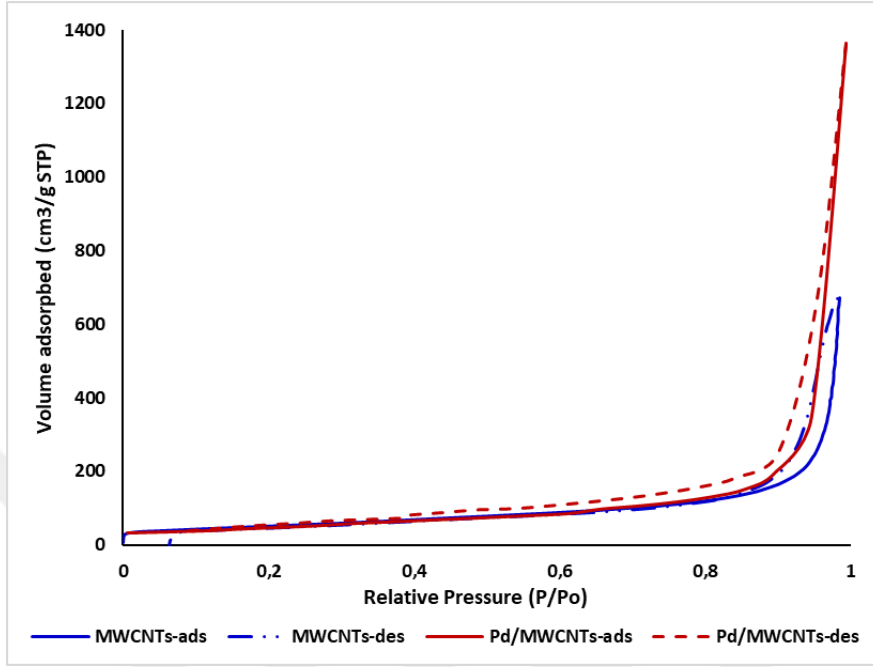
**Ek 3. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerine ait BET İzotermi**



**Şekil 12.** PdH<sub>x</sub>-CNW-2 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi

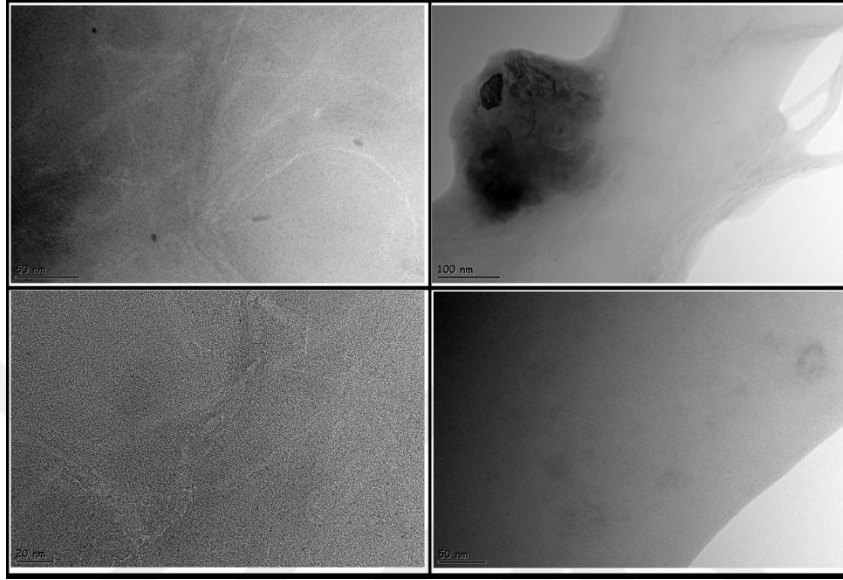


**Şekil 13.** PdH<sub>x</sub>-CNT-6 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi

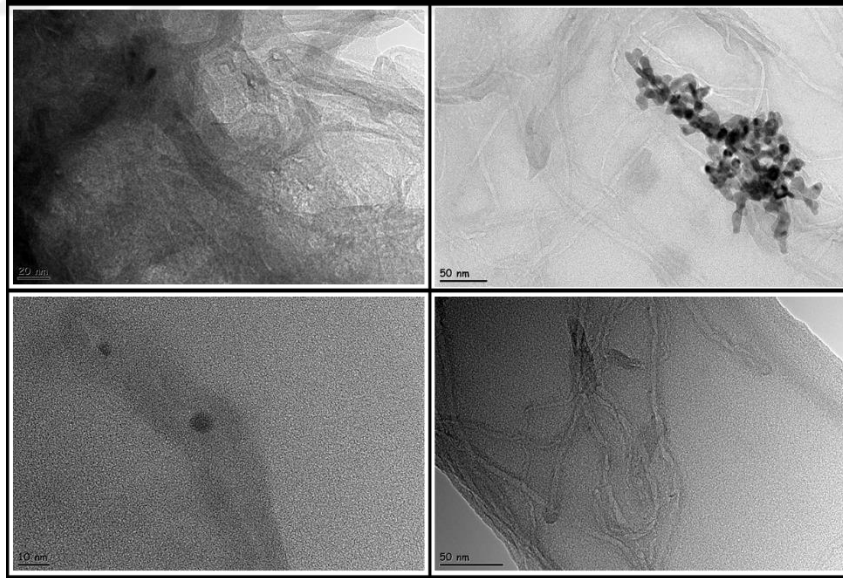


Şekil 14. PdH<sub>x</sub>-CNT-10 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait BET izotermi

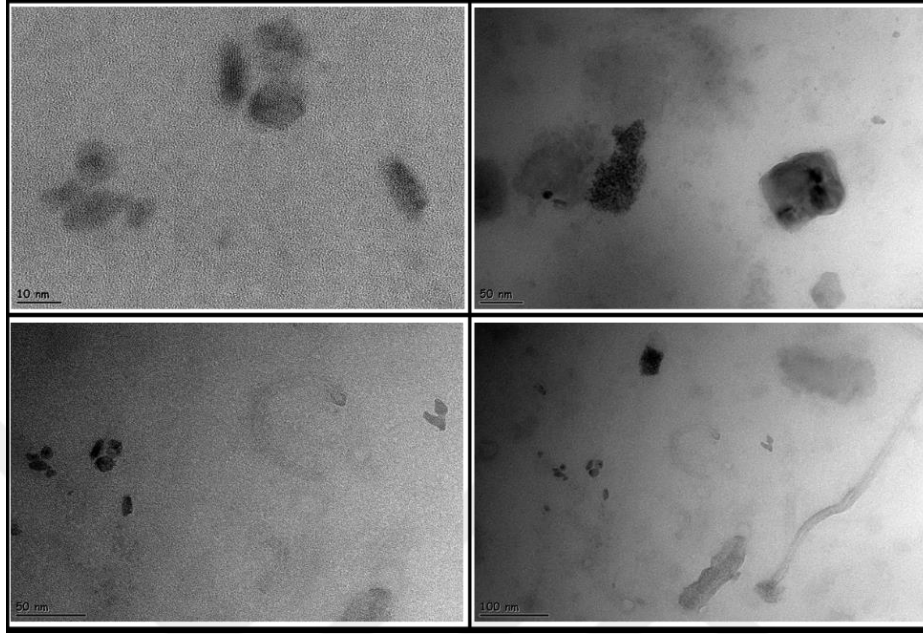
**Ek 4. Pd/PdH<sub>x</sub>-CNW ve Pd/PdH<sub>x</sub>-CNT nanokatalizörlerine ait TEM görüntüleri**



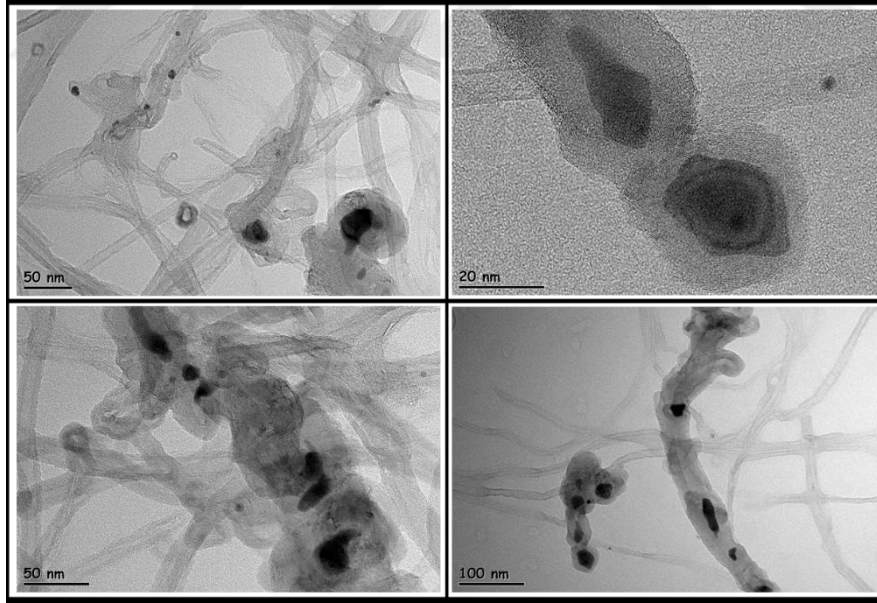
**Şekil 15. PdH<sub>x</sub>-CNT-16M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri**



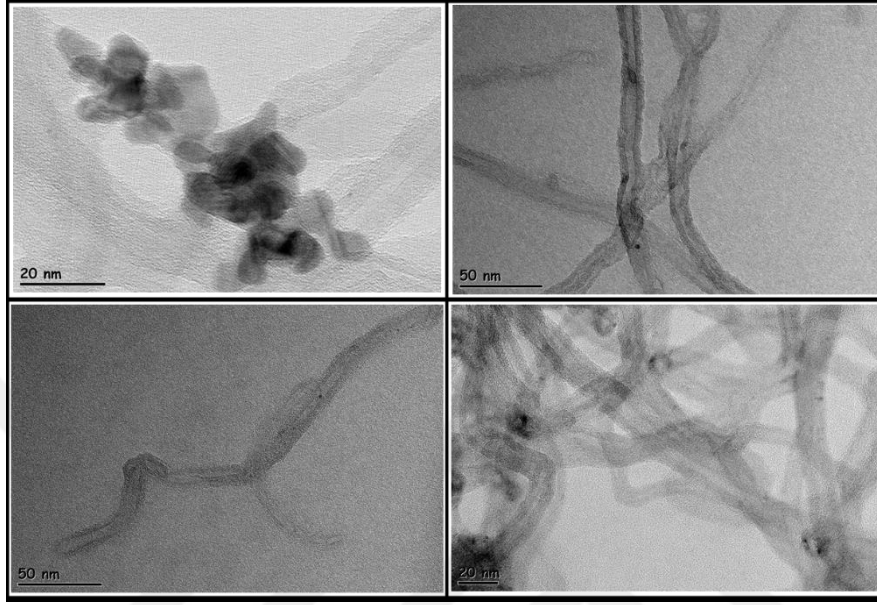
**Şekil 16. PdH<sub>x</sub>-CNT-20M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri**



**Şekil 17.** PdH<sub>x</sub>-CNT-5M kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri



**Şekil 18.** PdH<sub>x</sub>-CNW-24 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri



**Şekil 19.** PdH<sub>x</sub>-CNT-6 kodlu Pd/PdH<sub>x</sub> nanokatalizörüne ait TEM görüntüleri