

**AMONYAK BORAN'IN DEHİDROJENLENMESİ İÇİN  
OLDUKÇA AKTİF VE EKONOMİK BİR KATALİZÖR  
OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE  
DESTEKLENMİŞ Cu<sub>3</sub>Pd ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ**

**Kübra GÜNGÖRMEZ**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Bilim Dalı  
Doç. Dr. Önder METİN  
2015  
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AMONYAK BORAN'IN DEHİDROJENLENMESİ İÇİN OLDUKÇA  
AKTİF VE EKONOMİK BİR KATALİZÖR OLARAK  
İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE DESTEKLENMİŞ  $Cu_3Pd$   
ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ

Kübra GÜNGÖRMEZ

KİMYA ANABİLİM DALI  
Anorganik Kimya Bilim Dalı

ERZURUM  
2015

Her hakkı saklıdır



T.C.  
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**AMONYAK BORAN'IN DEHİDROJENLENMESİ İÇİN OLDUKÇA AKTİF VE EKONOMİK BİR KATALİZÖR OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE DESTEKLENMİŞ Cu<sub>3</sub>Pd ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ**

Doç. Dr. Önder METİN danışmanlığında, Kübra GÜNGÖRMEZ tarafından hazırlanan bu çalışma 23/01/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Anorganik Kimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Önder METİN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 29/01/2015 tarih ve 04/119 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU  
Enstitü Müdürü

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### AMONYAK BORAN'IN DEHİDROJENLENMESİ İÇİN OLDUKÇA AKTİF VE EKONOMİK BİR KATALİZÖR OLARAK İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİTE DESTEKLENMİŞ $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİ

Kübra GÜNGÖRMEZ

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Anorganik Kimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Önder METİN

Bu tez çalışmasında, tek düze parçacık boyutlu CuPd alaşım nanopartiküllerinin (NP) kompozisyon kontrollü sentezi, yapısal tanımlanmaları ve indirgenmiş grafen oksite (İGO) desteklendikten sonra amonyak boranın (AB) hidrolitik dehidrojenlenmesinde katalitik etkinliği incelendi. Tek düze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'leri, paladyum(II) asetilasetonat ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) ve bakır(II) asetilasetonat ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ) başlangıç metal tuzlarının oleyilamin (OAm) ve 1-oktadesen (ODE) içerisinde morfolin-boran (MB) ile  $80^\circ\text{C}$ 'de eş-zamanlı indirgenmesi yoluyla sentezlendi. CuPd alaşım NP'leri için oluşturulan reçete kompozisyon kontrolüne izin vermektedir. CuPd alaşım NP'leri  $2,7\text{nm}$   $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$ ,  $2,9\text{nm}$   $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  ve  $3,0\text{nm}$   $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  olarak üç farklı kompozisyon da sentezlendi ve İGO'ya desteklenen bu kompozisyonlardan AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için en yüksek katalitik etkinliği  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  alaşım NP'leri gösterdi. Daha sonra test edilen farklı destek malzemeleri arasında  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerin AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu için en yüksek katalitik etkinliği İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  alaşım NP'leri gösterdi. Ayrıca İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  katalizörü Ar- $\text{H}_2$  (%5 $\text{H}_2$ ) gazı atmosferinde  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tavlama işlemi yapılarak, oda sıcaklığında AB'nin hidrolizinde çevrim sayısı (TOF)  $13,1\text{dk}^{-1}$ 'den  $29,9\text{dk}^{-1}$ 'a artırıldı. İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerinin sağladığı bu TOF değeri literatürde mevcut monometalik İGO-Cu (TOF= $3,61\text{dk}^{-1}$ ) ve İGO-Pd'dan (TOF= $26,6\text{dk}^{-1}$ ) daha yüksektir.  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerin AB ile hidrolizindeki kinetiği, katalizör miktarı, substrat miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak çalışılarak tepkimenin hız yasası ve aktivasyon enerjisi belirlendi.

**2015, 58 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** CuPd; alaşım nanopartikül; indirgenmiş grafen oksit; kompozisyon kontrol heterojen katalizör; dehidrojenlenme; amonyak boran.

## ABSTRACT

Master Thesis

### **Cu<sub>3</sub>Pd ALLOY NANOPARTICLES SUPPORTED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AS ACTIVE AND ECONOMICAL CATALYSTS FOR THE HYDROLYTIC DEHYDROGENATION OF AMMONIA BORANE**

Kübra GÜNGÖRMEZ

Ataturk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry  
Inorganic Chemistry Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Önder METİN

In this thesis study, the composition-controlled synthesis and catalysis of CuPd alloy nanoparticles (NPs) supported on reduced graphene oxide (RGO) in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane (AB) were studied. Nearly monodisperse CuPd alloy NPs were synthesized by using a surfactant-assisted organic solution phase protocol comprising the co-reduction of copper(II) acetylacetonate and palladium(II) acetylacetonate precursors by morpholine-borane complex (MB) in oleylamine and 1-octadecene at 80°C. The presented recipe allowed us to make a composition control over the CuPd alloy NPs. Three different compositions of CuPd alloy NPs (2.7nm Cu<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>, 2.9nm Cu<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>, and 3.0nm Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub>) could be prepared among which the Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NPs showed the best catalytic performance in hydrogen generation from the hydrolysis of AB. Among the various support materials tested for as-prepared Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alloy NPs, the RGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> catalysts showed the highest performance in the hydrolysis of AB. Moreover, the activity of the RGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> catalysts were dramatically enhanced by annealing them at 400°C for 1h under Ar-H<sub>2</sub> (5% H<sub>2</sub>) gas flow and an unprecedented TOF value of 29.9min<sup>-1</sup> was obtained in the hydrolysis of AB at room temperature. The reported TOF value here is much higher than the ones for RGO-Cu (TOF=3.61min<sup>-1</sup>) and RGO-Pd catalysts (TOF=26.6min<sup>-1</sup>). The detailed kinetics of RGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> catalyzed AB hydrolysis was also studied depending on catalyst concentration, substrate concentration and temperature.

**2015, 58 Pages**

**Keywords:** CuPd; alloy nanoparticles; reduced graphene oxide; composition control; heterogeneous catalysis; dehydrogenation; ammonia borane.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde, Türkiye Bilimler Akademisi Üstün Başarılı Genç Bilim İnsanı Programı (TÜBA-GEBİP) kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Bu tezin gerçekleştirilmesinde bilgi birikimlerinden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum, tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörüden ve sabrından dolayı değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e teşekkür ederim.

Anorganik kimya araştırma grubu arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Melike SEVİM, Sümeyra DİYARBAKIR, Hasan CAN, N. Sedanur ÇİFTÇİ, Gülşah ÇELİKDAĞ ve Katip KORKMAZ'a tez çalışmalarım süresince yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Beni büyük fedakârlıklar ile bugüne getiren, desteklerini benden hiç esirgemeyen annem Pervin ve babam Cemil GÜNGÖRMEZ başta olmak üzere kardeşlerim Büşra ve Berra'ya, daima yanımda olduklarını hissettiren ablam Pelin GÜNGÖRMEZ KAKŞA ve eniştem Mustafa KAKŞA'ya teşekkür ederim.

Beni yetiştiren Fen Fakültesi Kimya Bölümüne ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

**Kübra GÜNGÖRMEZ**

**Ocak, 2015**

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>4</b>
2.1. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Özellikleri .....	4
2.1.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri .....	4
2.1.1.a. Kömürün gazlaştırılması.....	5
2.1.1.b. Buhar reformasyonu .....	5
2.1.1.c. Kvaerner yöntemi .....	5
2.1.1.d. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu .....	6
2.1.1.e. Suyun elektrolizi.....	6
2.1.1.f. Suyun termal bozulması.....	6
2.1.1.g. Fotovoltaik hücrelerden hidrojen üretimi.....	7
2.1.1.h. Biyokütleden hidrojen üretimi.....	7
2.1.2. Hidrojen Ekonomisi .....	7
2.1.3. Hidrojen Depolama .....	8
2.1.3.a. Fiziksel olarak hidrojen depolama yöntemleri .....	8
2.1.3.b. Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri .....	9
2.1.4. Amonyak Boran'ın Özellikleri.....	11
2.1.4.a. Termoliz.....	12
2.1.4.b. Dehidrojenlenme .....	12
2.1.4.c. Solvoliz.....	12
2.2. Geçiş Metal Nanopartikülleri .....	13
2.2.1. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri .....	14
2.2.1.a. Fiziksel yöntemle geçiş metal nanopartikül sentezi (Top-down metodu).....	14
2.2.1.b. Kimyasal indirgeme yöntemiyle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi (Bottom-up metodu).....	15

2.2.2. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Boyut Kontrolü.....	17
2.2.3. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması .....	17
2.2.3.a. Sterik kararlılaştırma .....	17
2.2.3.b. Elektrostatik kararlılaştırma .....	18
2.2.3.c. Elektrostatik denge .....	18
2.2.4. Monometalik ve Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri .....	19
2.2.5. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Tanımlanması .....	21
2.3. Katalizör .....	22
2.3.1. Homojen katalizörler .....	24
2.3.2. Heterojen katalizörler .....	24
2.4. Grafen .....	26
2.4.1. Grafenin kullanım alanları.....	28
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
3.1. Kimyasallar .....	29
3.2. Cihazlar .....	29
3.3. CuPd Alaşım NP'lerinin Kompozisyon Kontrollü Sentezi.....	30
3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi .....	31
3.5. CuPd Alaşım NP'lerinin İGO'ya Desteklenmesi.....	34
3.6. İGO-CuPd Katalizörünün AB'nin Hidrolizinde Kullanımı .....	35
3.7. Tavlanmış İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> Katalizörlüğünde AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Salıverme Kinetiği.....	36
3.8. Tavlanmış İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> Katalizörünün AB'nin Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği ve Katalitik Ömrü.....	37
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>
4.1. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması.....	38
4.2. İGO-CuPd Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları .....	45
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>51</b>
KAYNAKLAR .....	53
EKLER.....	58
EK 1.....	58
ÖZGEÇMİŞ .....	59



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Ar-H <sub>2</sub>	Argon-Hidrojen
C <sub>60</sub>	Fulleren
CO	Karbonmonoksit
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
CoPd	Kobalt Paladyum
Cu	Bakır
Cu(acac) <sub>2</sub>	Bakır(II) asetilasetonat
CuRu	Bakır Rutenyum
E <sub>a</sub>	Aktivasyon Enerjisi
K	Kelvin
K <sub>gözlener</sub>	Gözlener Hız Sabiti
nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum Oksit
NiPd	Nikel Paladyum
Pd	Paladyum
Pd(acac) <sub>2</sub>	Paladyum(II) asetilasetonat
PtRu	Platin Rutenyum

### Kısaltmalar

AB	Amonyak Boran
AC	Aktif karbon
<sup>11</sup> B-NMR	Bor Nükleer Manyetik Rezonans
DMF	N,N Dimetilformamid
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
İGO	İndirgenmiş grafen oksit
İGO-CuPd	İndirgenmiş grafen oksite destekli bakır paladyum nanopartikülleri
MB	Morfolin boran
nm	Nanometre

NP	Nanopartikül
OAm	Oleyilamin
ODE	Oktadesen
PVP	Poli (N-vinil-2-pirolidon)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopy)
TOF	Turnover Frequency (Çevrim Frekansı)
TON	Turnover Number (Çevrim sayısı)
TTON	Total Turnover Number (Toplam Çevrim sayısı)
XRD	X-ray Diffraction (X ışınları kırınımı spektroskopisi)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu için kullanılan proses .....	6
Şekil 2.2. Fotovoltaik elektroliz ile sudan hirojen üretimi sistemi .....	7
Şekil 2.3. Hidrojenin gaz fazında depolanmasıyla yaşanacak zorluğu gösteren bir karikatür.....	9
Şekil 2.4. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin kütlece ve hacimce içerdikleri hidrojen miktarına göre karşılaştırılması .....	11
Şekil 2.5. Amonyak boran kompleksinin molekül yapısı .....	11
Şekil 2.6. Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi .....	13
Şekil 2.7. Geçiş metal NP sentez yöntemleri.....	14
Şekil 2.8. Kimyasal indirgenme metodu şematik gösterim .....	15
Şekil 2.9. Reaksiyon sıcaklık artışı veya reaksiyon zamanı ayarlanarak, sistematik olarak kontrol edilen Ostwald büyümesiyle Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NP'lerinin sentezi.....	16
Şekil 2.10. Kararlılaştırıcılar varlığında metal tuzlarının indirgenmesi ile NP oluşumu .....	17
Şekil 2.11. a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlılaştırılmasının şematik gösterimi .....	18
Şekil 2.12. Metal NP'lerin elektrostatik kararlılaştırılması .....	19
Şekil 2.13. A) PtRu alaşım ve B) Ru@Pt çekirdek-kabuk NP'ler.....	20
Şekil 2.14. Metal NP karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotlar.....	21
Şekil 2.15. Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması .	22
Şekil 2.16. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi .....	24
Şekil 2.17. Grafen yapısı.....	26
Şekil 2.18. İndirgenmiş grafen oksit sentezi.....	27
Şekil 3.1. CuPd NP'lerinin sentezini gerçekleştirdiğimiz cam reaktif sistemi .....	30
Şekil 3.2. Grafitin ön oksidasyon akış şeması .....	31
Şekil 3.3. Grafit oksit sentezi akış şeması .....	32
Şekil 3.4. İndirgenmiş grafen oksit sentezi akış diyagramı .....	33

<b>Şekil 3.5.</b> İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörlerinin 400°C’de Ar-H <sub>2</sub> (%5H <sub>2</sub> ) gaz karışımı akışında tavlama sisteminin gerçekleştirildiği fırın sistemi .....	35
<b>Şekil 3.6.</b> Katalitik AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacmini ölçmeyi sağlayan sistem .....	36
<b>Şekil 4.1.</b> Hekzan içerisindeki Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> alaşım NP’lerine ait farklı büyütme ölçeklerinde alınmış TEM görüntüleri .....	38
<b>Şekil 4.2.</b> Kolloidal (A) Cu <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> (B) Cu <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> NP’lerine ait TEM görüntüleri .....	39
<b>Şekil 4.3.</b> İGO’ya desteklenmiş (A) Cu <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> (B) Cu <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> ve (C) Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> NP’lerin TEM görüntüleri .....	40
<b>Şekil 4.4.</b> Kolloidal (a) Pd NP (b) Cu <sub>30</sub> Pd <sub>70</sub> NP (c) Cu <sub>48</sub> Pd <sub>52</sub> NP (d) Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> NP’lerine ait XRD desenleri.....	41
<b>Şekil 4.5.</b> Farklı kompozisyonlarda hazırlanan İGO-CuPd alaşım NP’lerinin AB ile hidrolizinde, zamana karşı çıkan H <sub>2</sub> (g)’nin mol miktarı ve içteki grafik ise başlangıç TOF değerlerine karşı CuPd alaşım NP’lerin %Cu içeriğini gösterir .....	42
<b>Şekil 4.6.</b> İGO, AC ve nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gibi materyallere desteklenmiş Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> alaşım NP’lerinin AB’nin hidrolizi üzerine etkisi .....	43
<b>Şekil 4.7.</b> İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> NP kompozitlerinin ve bu kompozitlerin Ar-H <sub>2</sub> gaz karışımı altında 400°C sıcaklıkta 1 saat tavlama sonucu elde edilen yapının AB’nin hidrolizi üzerine etkisi .....	44
<b>Şekil 4.8.</b> Tavlama işleminden sonra İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörünün TEM görüntüsü .....	45
<b>Şekil 4.9.</b> Farklı İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörleri derişimlerinde 100mM AB’nin 25±0,5°C’de gerçekleştirilen hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği. İç şekil ln[H <sub>2</sub> ]’a karşı ln[Cu <sub>3</sub> Pd] grafiğini göstermektedir .....	46
<b>Şekil 4.10.</b> Oda sıcaklığında İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörlüğünde farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen hidroliz tepkimleri sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zaman karşı grafiği. İç şekil ln [H <sub>2</sub> ]’a karşı ln[AB] grafiğini göstermektedir .....	47
<b>Şekil 4.11.</b> Farklı sıcaklıklarda tavlama sonucu İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörlüğünde 100mM AB’nin hidrolizini sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği .....	48

<b>Şekil 4.12.</b> İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği ....	49
<b>Şekil 4.13.</b> İGO-Cu <sub>75</sub> Pd <sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik ömrü için zamana karşı toplam çevrim sayısı grafiği.....	50

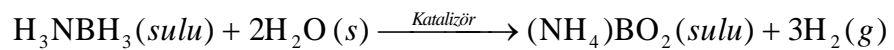
## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 2.1.</b> Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	25
<b>Çizelge 4.2.</b> Literatürde AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri .....	52

## 1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmını fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Fosil yakıtların yoğun bir şekilde kullanılması sonucu, atmosfere salınan başta CO<sub>2</sub> olmak üzere zararlı sera gazları hava kirliliğine ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Hava kirliliğini ve küresel ısınmayı önlemek amacıyla fosil yakıtlara alternatif olarak, rüzgar ve güneş enerjisi başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışılmaktadır. Ancak bu yenilenebilir enerji kaynaklarında en büyük sorun süresiz olmaları ve kurulum maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif olarak, hidrojenin enerji taşıyıcı olarak kullanılması avantajlıdır. Temiz bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen, son zamanlardaki bilimsel ve teknolojik gelişmeler sayesinde günlük uygulamalarda yerini almıştır. Taşınabilir yakıt hücresi teknolojilerinin yanı sıra, çeşitli otomobil şirketleri 2015 yılında satış için hidrojen yakıtlı araçların üretimini açıklamışlardır (Laird 2014). Hidrojen dünya çapında gelecek için enerji sorunlarının çözümü olarak kabul edilmektedir (Stetson 2013).

Hidrojen ekonomisinde son yıllarda meydana gelen önemli gelişmelere rağmen, halen hidrojenin günlük kullanımına yönelik önemli teknolojik ve ekonomik engeller bulunmaktadır (Stetson 2013). Bugüne kadar çok sayıda depolama teknikleri geliştirilmiş olmasına rağmen hidrojenin güvenli depolanması ve kontrollü bir şekilde salınması, süregelen çözülmemiş sorunlar arasında en önemlisidir. Depolama sorununa çözüm olarak hidrojeni katı fazda kimyasal bileşik halinde depolama, en çok incelenen teknolojilerden biridir. AB kompleksi (H<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub>) şimdiye kadar test edilen kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında gravimetrik ve hacimsel olarak en yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Düşük molekül ağırlığı, zehirsiz olması ve çözelti içerisinde kararlı olarak bulunması AB'nin diğer depolama malzemelerine göre avantajlarıdır (Stephens *et al.* 2007). AB uygun katalizör varlığında hidroliz yolu ile oda sıcaklığında tüm hidrojenini kolayca salıverir. Aşağıda AB'nin hidroliz tepkime denklemi gösterilmektedir.



Bugüne kadar çeşitli katalizörler AB'nin hidroliziyle test edilmiştir. AB hidrolizinde en yüksek hidrojen gazı salınımını soy metaller (Pt, Ru, Rh, Pd) ya da bu metallerin bimetalik formundaki katalizörler göstermiştir. Soy metaller arasında, Pd diğerlerine göre daha ucuz olması ve AB'nin dehidrojenlenmesinde umut vaat eden aktivitesi ile en iyi seçenek olarak kabul edilmektedir.

Diğer taraftan birinci sıra geçiş metalleri (Fe, Co, Ni, Cu) varlığında Pd'nin bimetalik NP'lerinin hazırlanmasıyla daha ekonomik ve daha aktif Pd katalizörlerin sentezi gerçekleştirilir. Literatürde karbon destekli CoPd (Sun *et al.* 2011) ve İGO destekli NiPd alaşım NP'lerinin (Çiftci and Metin 2014) AB'nin hidrolitik dehidrojenlenmesinde yüksek katalitik etkinliğe sahip katalizörler oldukları grubumuz tarafından bildirildi. Ancak AB'nin dehidrojenlenmesi üzerine detaylı bir literatür taraması yapıldığında, Cu esaslı katalizörlerin AB'nin hidrolizinde sınırlı sayıda çalışılmış olduğu ve aktivitelerinin düşük olduğu görülmektedir. Örneğin İGO-Cu katalizörü (Yang *et al.* 2014) AB'nin hidrolizindeki çevrim frekansının (TOF)  $3,61\text{dk}^{-1}$  olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte İGO-CuRu alaşım NP'lerinin (Cao *et al.* 2014) AB ile hidrolizinde TOF değeri  $135\text{dk}^{-1}$  olarak bildirilmiştir. Bu ve buna benzer çalışmalar bize bir soy metal ile ucuz olan Cu'nun bimetalik NP'lerinin hazırlanması ile AB'nin hidrolizi için etkin ve ekonomik katalizörler geliştirilebileceğini göstermektedir.

Biz de bu motivasyon ve daha önce bildirdiğimiz CoPd ve NiPd alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizindeki aktivitelerini göz önüne alarak, bu tez çalışmasında İGO'ya desteklenmiş CuPd alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizinde katalitik etkinliklerini inceledik. Bu tez çalışması, CuPd alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizinde test edilmesi yönünden literatürde ilk örnektir. Tek düze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'leri Cu(acac)<sub>2</sub> ve Pd(acac)<sub>2</sub> başlangıç metal tuzlarının OAM ve ODE içerisinde 80°C'de eş zamanlı indirgenmesi yolu ile sentezlendi. Mevcut reçete ile CuPd NP'lerinin kompozisyon kontrollü sentezi gerçekleştirildi ve CuPd alaşım NP'lerinin üç farklı kompozisyonu (Cu<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub>, Cu<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub>, Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub>) sentezlendi. CuPd alaşım NP'lerinin sentezlenen üç farklı kompozisyonu İGO'ya desteklendi ve AB'nin hidrolizinde katalizör olarak test edildi. Test edilen kompozisyonlar arasında en yüksek katalitik



etkinliği  $13,1\text{dk}^{-1}$  çevrim frekansı ile İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> gösterdi. İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün katalitik etkinliği 400°C’de Ar-H<sub>2</sub>(%5H<sub>2</sub>) gaz atmosferinde 1 saat tavlama yolu ile  $29,9\text{dk}^{-1}$  çevrim frekansına artırıldı. Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP’lerin AB ile hidrolizindeki kinetiği katalizör miktarı, substrat miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak çalışılarak tepkimenin hız yasası ve aktivasyon enerjisi belirlendi.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Enerji Taşıyıcı Olarak Hidrojen ve Özellikleri

Periyodik cetvelin sol üst köşesinde yer alan hidrojenin, çekirdeğinde bir proton ve dış yörüngesinde bir elektron vardır. En hafif element olarak bilinen hidrojenin atomik kütlesi 1,00794g/mol'dür. Standart sıcaklık ve basınç altında hidrojen; renksiz, kokusuz, tatsız, metalik olmayan, yoğunluğu havadan 14,4 kez daha hafif olan bir elementtir.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Temiz enerji taşıyıcı olarak hidrojen kütle bazında yüksek bir spesifik enerjiye sahiptir. (örneğin; hidrojenin 9,5kg enerji içeriği, benzinin 25kg enerjisine eşdeğerdir). Hidrojen doğalgaz, kömür, ağır hidrokarbonların gazlaştırılması, buhar reformasyonu, suyun elektrolizi, termokimyasal ayrışma gibi birçok teknikte elde edilebilir (Momirlan and Veziroğlu 2005).

Bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılması CO<sub>2</sub> emisyonlarını azaltmak için uzun vadeli bir seçenektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen hidrojen, gelecekteki enerji ihtiyacının büyük bölümünü karşılayıp, çevre kirliliğinin önüne geçecektir.

Hidrojen, petrokimya, gıda, mikroelektronik, demir ve polimer sentezinde kimyasal hammadde olarak kullanılan sistemlerde, enerji taşıyıcı olarak avantajlı ve temiz sürdürülebilir enerji sistemlerinde kullanılmaktadır (Midilli *et al.* 2005). Aynı zamanda organik sentezlerde de yaygın olarak kullanılan bir indirgendir.

#### 2.1.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen evrende en bol bulunan elementtir. Fakat doğada saf halde bulunmaz diğer elementlerle bileşikler halinde bulunur.

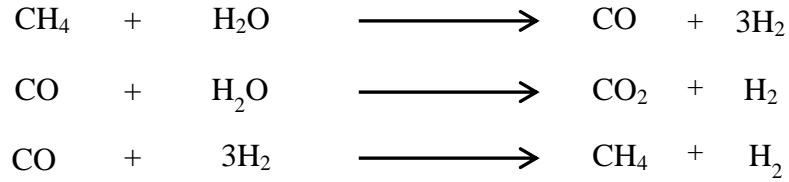
Bu yüzden hidrojenin üretimi için birçok metot bulunmaktadır. Aşağıda hidrojen üretim metodlarının en yaygın olanlarından kısaca bahsedilmektedir.

#### 2.1.1.a. Kömürün gazlaştırılması

Organik maddelerin gazlaştırılmasında, yaklaşık 500°C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar ve katran elde edilir. Yüksek sıcaklık ve basınç uygulandığında karbon su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H<sub>2</sub> üretilir (Besancon *et al.* 2009).

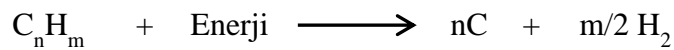
#### 2.1.1.b. Buhar reformasyonu

Hidrojen üretimi için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Reaksiyon yüksek basınç ve sıcaklıkta Ni katalizörü eşliğinde gerçekleşir. Endotermik bir reaksiyon olup ihtiyaç duyulan enerjinin bir kısmı metan gazının yanması ile elde edilir (Kothari *et al.* 2008).



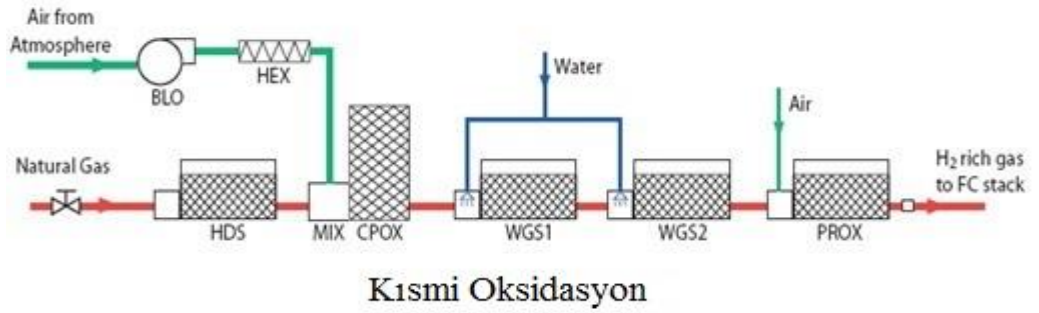
#### 2.1.1.c. Kvaerner yöntemi

Bu teknik, yüksek sıcaklıklarda hidrokarbonlardan elektrik akımı geçirilerek aktif karbon ve hidrojen üretiminin gerçekleştirilmesi esasına dayanır. Süreç sonunda CO<sub>2</sub> oluşmaması diğer yöntemlere göre bir avantaj sağlar. Oluşan mevcut enerjinin yaklaşık olarak %40'ını aktif karbon (AC), %48'ini hidrojen ve %10'nunu su buharı oluşturur.



### 2.1.1.d. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu

Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, katalizöre ihtiyaç olmadan düşük basınç altında gerçekleşir. Kısmi oksidasyon işleminin dezavantajı ise ortama CO<sub>2</sub> ile birlikte aynı zamanda CO gazı açığa çıkarmasıdır. Çıkan CO gazıda elde edilen hidrojenin kullanım alanını kısıtlamaktadır. Ortalama verim %50 civarındadır (Dinçer 2002).



**Şekil 2.1.** Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu için kullanılan proses

### 2.1.1.e. Suyun elektrolizi

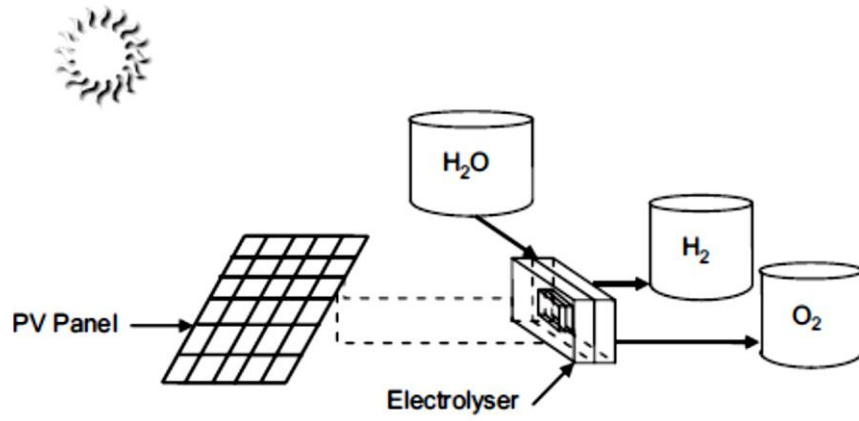
Sudan elektrik akımı geçirerek su moleküllerinin hidrojen ve oksijene ayrılmasını sağlar. Bu teknik hidrojen üretimi için bilinen en kolay yöntemdir. Hidrojen üretiminde atmosfere herhangi bir kirletici gaz açığa çıkarmadığından dolayı diğer yöntemlere göre avantajlı fakat fosil yakıtlara göre yüksek maliyetlidir (Acar and Dinçer 2014). Ancak elektroliz için gereken enerji yine fosil yakıtlardan sağlandığı için gelecekte yaygın kullanımı konusunda şüpheler vardır.

### 2.1.1.f. Suyun termal bozulması

Su buharının hidrojen ve oksijene ayrılması için ısının kullanıldığı bir metottur. Basit bir uygulamadır. Suyun çok yüksek sıcaklığa (3400K) ısıtılması ile dönüşüm gerçekleşir (Dinçer 2002).

### 2.1.1.g. Fotovoltaik hücrelerden hirojen üretimi

En yüksek maliyetli hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Mevcut teknolojiyle fotovoltaik hücrelerden elektroliz yöntemi ile sudan hidrojen üretiminin, fosil yakıtlara göre maliyeti yaklaşık 25 kat daha yüksektir. Çalışmalar fotovoltaik hücrelerin maliyetini zamanla düşüreceğini göstermektedir (Joshi *et al.* 2010).



Şekil 2.2. Fotovoltaik elektroliz ile sudan hirojen üretimi sistemi

### 2.1.1.h. Biyokütleden hidrojen üretimi

Piroliz yöntemi ile biyokütleden (ormandaki ağaç, yaprak, tarım ve katı atıklar gibi) hidrojen elde edilir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi gibi önce gazlaştırma işlemi uygulanır ve hidrojen, karbonmonoksit, metan, karbondioksit, su buharı ve diğer hidrokarbonlar oluşur (Cipriani *et al.* 2014).

### 2.1.2. Hidrojen Ekonomisi

Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıt kullanımı ile atmosfere salınan CO<sub>2</sub> miktarını önlemek için hidrojene dayalı ekonominin geliştirilmesi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilir. Hidrojen enerji sistemi sürdürülebilirlik hedeflerini karşılarken, verimli,

temiz ve güvenli bir şekilde geniş bir uygulama aralığında, yüksek kaliteli enerji hizmeti sunmak için uygun bir seçenek ve avantajlı olarak kabul edilir (Reddy 2006).

Hidrojene dayalı ekonominin gerçekleşmesindeki en büyük zorluk hidrojeni güvenli olarak depolama ve taşımadır (Adams and Chen 2011). Otomotiv uygulamalarında, hidrojen depolama için çalışma kapsamındaki malzemeler; kimyasal hidrürler, metal hidrürler ve karbon malzemelerdir.

2009 yılında ABD Enerji Bakanlığı tarafından, hidrojen depolama malzemelerinin içeriği belirlenmiştir. İdeal hidrojen depolama malzemelerinde olması gereken özellikler; yüksek hidrojen kapasitesine sahip olmalı, hafif, ucuz, kararlı, tersinir kolaylıkla temin edilebilmeli ve uygun termodinamik özelliklere sahip olmalıdır (Niemann *et al.* 2008).

### **2.1.3. Hidrojen Depolama**

Hidrojen, fiziksel olarak yüksek basınçlı gaz halde ve sıvı halde, kimyasal olarak ise metal hidrürler ve kimyasal hidrürler şeklinde depolanır. Hidrojen araçlarda taşınabilir sistemlerde yakıt olarak kullanıldığında deponun boyutu, güvenilirliği ve yol alabileceği mesafe oldukça önemlidir.

#### **2.1.3.a. Fiziksel olarak hidrojen depolama yöntemleri**

- **Sıkıştırılmış gaz**

Hidrojen depolama için en yaygın kullanılan yöntemdir. Yakıt hücreli araçlar da hidrojen tankları sıkıştırılarak depolama yapılır. Bu yöntemde yüksek basınç uygulandığından dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu da hidrojenden alınacak olan verimi düşürür (Hwang and Varma 2014).



**Şekil 2.3.** Hidrojenin gaz fazında depolanmasıyla yaşanacak zorluğu gösteren bir karikatür

- **Sıvı hidrojen**

Hidrojenin hacimsel kapasitesi sıvılaştırılarak artırılabilir. Hidrojen 1 atmosfer basınç altında 20K sıcaklıkta sıvılaşır. Örneğin; teorikte 300K sıcaklıkta sıkıştırılmış gaz halinde 24g/L iken sıvılaştırılarak hidrojen kapasitesini 70g/L'ye artırılabilir (Hwang and Varma 2014).

### 2.1.3.b. Kimyasal olarak hidrojen depolama yöntemleri

- **Metal hidrürler**

Metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde, hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu teknikte, metal hidrürler çok hızlı bir şekilde hidrojeni absorbe ederler ve ısıtıldıkları zaman hidrojeni serbest bırakırlar. Genellikle, emilen hidrojen numunenin toplam ağırlığının yaklaşık olarak %2'sini oluşturmaktadır. Bazı

metal hidrürler yüksek sıcaklıklarda ağırlıkça %7 hidrojen depolayabilmektedir. Ayrıca depolama da metal hidrür sistemi güvenilirdir (Pudukudy *et al.* 2014).

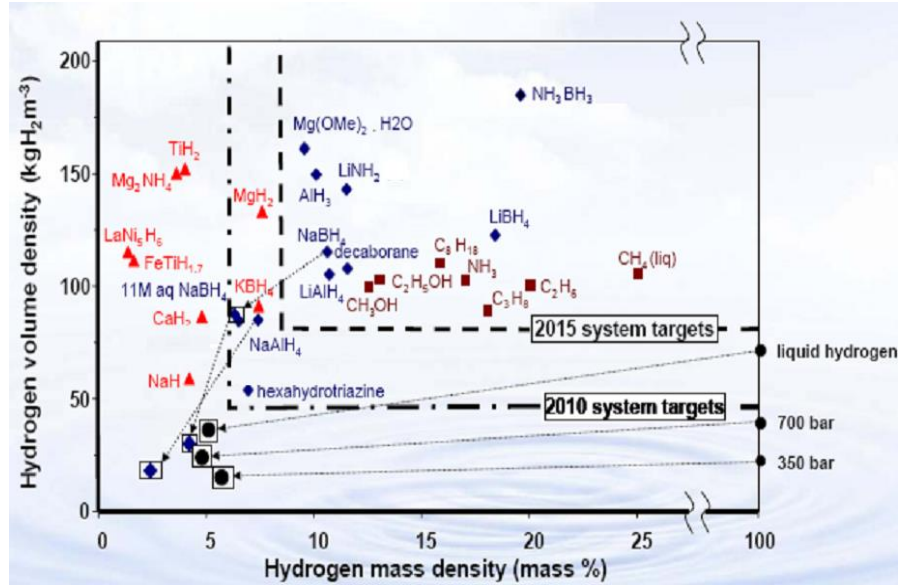
#### ▪ **Kimyasal hidrürler**

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda hidrür olarak, geri dönüşümlü ve katı halde depolanabilmektedir. Bu yöntem fiziksel depolama yöntemlerine göre avantaj sağlamaktadır (Oriňáková and Oriňák 2011). Kimyasal hidrürler metal hidrürlere göre daha hafif ve daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Staubitz *et al.* 2010). Kimyasal hidrojen depolama malzemesinde olması gereken özellikler;

- ✓ Yüksek hidrojen kapasitesine sahip olmalıdır.
- ✓ Kinetiği hızlı olmalıdır.
- ✓ Termodinamik olmalıdır.
- ✓ Ekonomik olmalıdır.
- ✓ Geri dönüşümlü olmalıdır.
- ✓ Düşük molekül ağırlığına sahip olmalıdır (Ma and Zhou 2010).

Şekil 2.4'de kütlece hidrojen miktarlarına, karşı hacimce hidrojen yoğunluğu grafik edildiğinde farklı kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında en yüksek hidrojen kapasitesine sahip olan AB ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) olduğu grafikte görülmektedir.

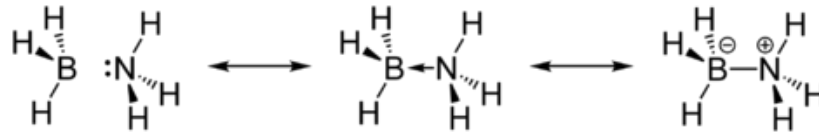




Şekil 2.4. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin kütlece ve hacimce içerdikleri hidrojen miktarına göre karşılaştırılması

#### 2.1.4. Amonyak Boran'ın Özellikleri

AB (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) kütlece %19,6 hidrojen içerir. Suda çözünürlüğü yüksektir ve sulu çözeltilerinde uzun süre kararlıdır. Toksik olmaması ve molekül ağırlığının (30,87g/mol) düşük olması sebebiyle katı hidrojen depolama malzemesi olarak tercih edilir. Oda sıcaklığında uygun katalizör varlığında 1mol AB'den 3mol H<sub>2(g)</sub> açığa çıkar.

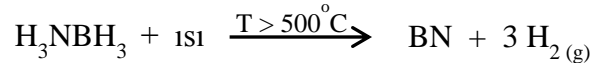


Şekil 2.5. Amonyak boran kompleksinin molekül yapısı

AB'den hidrojen farklı yöntemlerle açığa çıkabilir. Bunlar; termoliz, dehidrojenlenme ve solvoliz (hidroliz ve metanoliz) yöntemleridir (Metin *et al.* 2011).

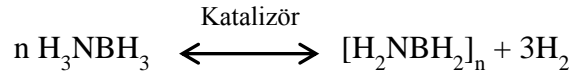
#### 2.1.4.a. Termoliz

Termoliz AB'den hidrojen salınımı için kullanılan yöntemlerdendir. AB'nin yüksek sıcaklıklarda ( $>500^{\circ}\text{C}$ ) parçalanmasıyla bor nitrür ve hidrojen gazı elde edilir. 1mol AB'den 3mol hidrojen gazı açığa çıkar (Basu *et al.* 2011). Ancak 3mol hidrojen gazı salınımı için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır.



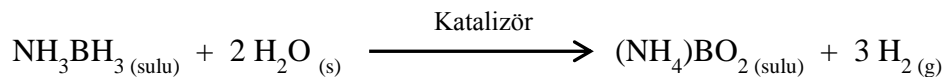
#### 2.1.4.b. Dehidrojenlenme

Dehidrojenlenme, hidrojen içeren substrattan hidrojenin ayrılmasıdır (Stephens *et al.* 2007). AB'nin dehidrojenasyonu, uygun katalizör varlığında organik çözücüler içerisinde gerçekleşir. Aşağıdaki AB'nin dehidrojenasyonunu ifade eden tepkime denklemi gösterilmektedir.



#### 2.1.4.c. Solvoliz

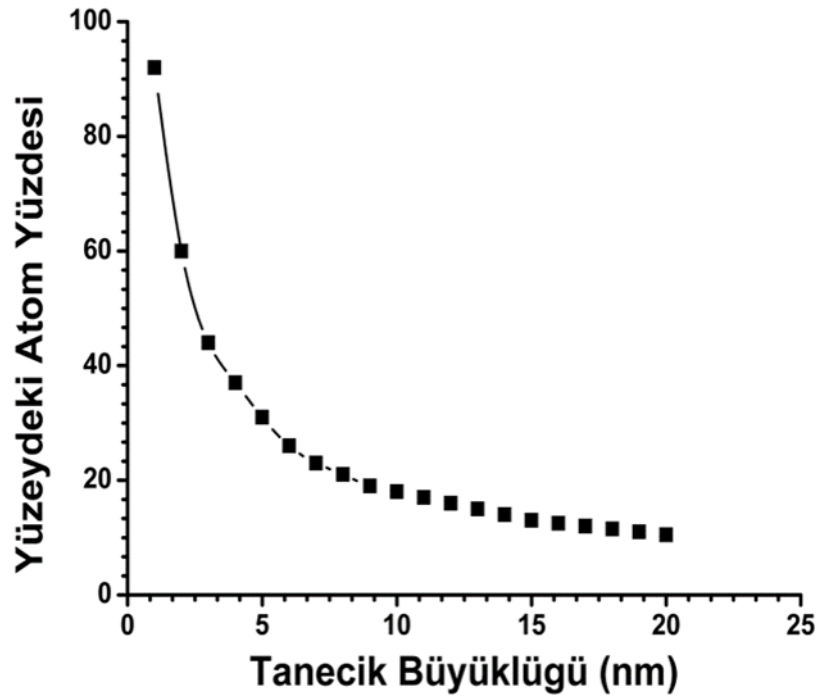
Solvoliz, bir çözünen maddenin çözücü molekülleri tarafından sarmalanması durumuna denir. Eğer çözünen madde su ile tepkimeye girip kimyasal bağı parçalarsa bu işleme de hidroliz denir. AB'nin hidrolizi oda sıcaklığında uygun katalizör varlığında gerçekleşir (Metin *et al.* 2010) ve 1mol AB 3mol hidrojen gazı açığa çıkarır (Basu *et al.* 2011). AB'nin hidrolizi, taşınabilir sistemlerde hidrojen depolama uygulamaları için en uygun yöntemdir (Metin and Özkar 2011).



## 2.2. Geçiş Metal Nanopartikülleri

Nanomateriyaller, külçe metallere göre sıradışı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bu yüzden son yıllarda, nanoboyutlu malzemeler büyük bir ilgi alanı oluşturmaktadır. Nanomateriyaller; yarı iletkenler, katalizörler, fotokatalizörler, manyetik malzemeler ve tıbbi uygulamalarda yerlerini almışlardır (Li *et al.* 2014).

Geçiş metal NP'ler boyutları 1 ile 10nm arasında değişen malzemelerdir. Örneğin; metal NP'ler, külçe metallerin etkinlik göstermediği katalitik tepkimelerde yüksek etkinlik ve seçicilik gösterebilirler (Schmid 1994). Tepkimelerde gösterdikleri yüksek katalitik etkinliğinin sebebi ise parçacık boyutlarının küçülmesi ve bununla birlikte yüzeylerinde bulunan katalitike etkin atom sayısının artmasıdır (Aiken and Finke 1999). Geçiş metal NP'lerin sentez yolları ile heterojen katalizörler için neredeyse imkansız parçacık boyutu ve yüzey bileşiminin kontrolünü temin etmek mümkündür (Zahmakiran and Özkar 2013).

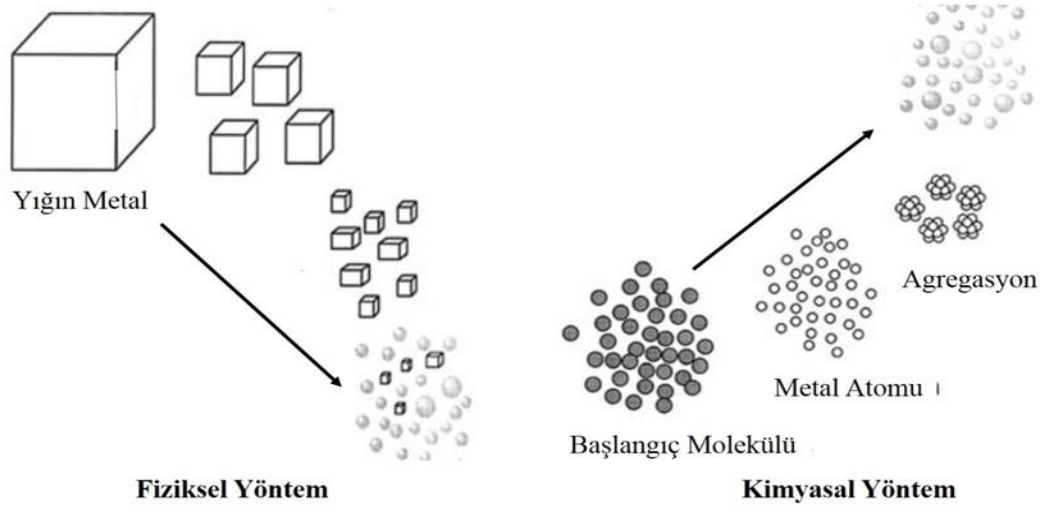


**Şekil 2.6.** Tanecik büyüklüğüne bağlı olarak yüzeydeki atom yüzdesi değişimi (Klabunde *et al.* 1996)

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi tanecik boyutu küçüldükçe yüzeydeki etkin atom yüzdesi artmaktadır. Özellikle 5nm'nin altında boyuta sahip geçiş metal NP'lerinde yüzeydeki katalitikçe etkin atom yüzdesi çok belirgin bir şekilde artış göstermektedir.

### 2.2.1. Geçiş metal nanopartikül sentez yöntemleri

Geçiş metal NP'leri fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenir. Fiziksel yöntemler yukarıdan aşağıya (Top Down) ve kimyasal yöntemler aşağıdan yukarıya (Bottom Up) olarak adlandırılır (Roucoux *et al.* 2002). Şekil 2.7'de bu sentez yöntemlerinin şematik gösterimi sunulmaktadır.



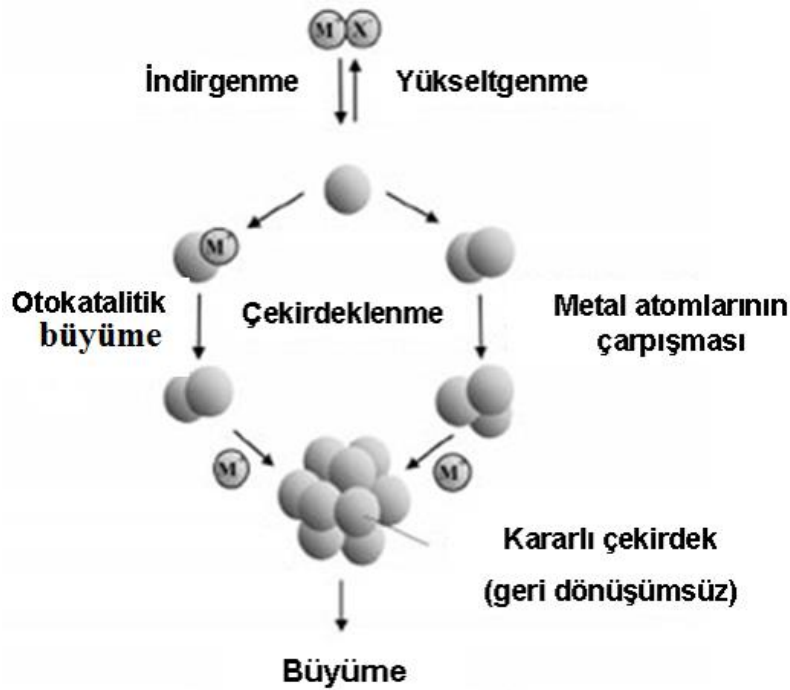
Şekil 2.7. Geçiş metal NP sentez yöntemleri (Roucoux *et al.* 2002)

#### 2.2.1.a. Fiziksel yöntemle geçiş metal nanopartikül sentezi (Top-down metodu)

Top-down yöntemi olarak adlandırılan fiziksel yöntemlerle geçiş metal NP'lerinin sentezi; makro boyuttaki metallerin mekanik olarak öğütülmesi/küçültülmesi yolu ile gerçekleştirilir.

### 2.2.1.b. Kimyasal indirgeme yöntemiyle geçiş metal nanopartiküllerin sentezi (Bottom-up metodu)

Bottom-up yönteminde, geçiş metal NP'lerin sentezinde ise başlangıç metal tuzlarının termolitik, fotolitik, radyolitik veya kimyasal indirgeme yöntemleri ile metal öncü moleküllerinin nanoboyuta dönüştürülmesi beklenir. Kolloidal metal NP'ler, genelde uygun bir çözücü içinde çözülmüş metal tuzlarının kimyasal olarak indirgenmesi ile sentezlenmektedir. Kimyasal yolla metal NP'ler sentezlenirken kullanılacak yöntem, başlangıç metal tuzu, indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı reaktif ve çözücü içerir (indirgeme reaktifi reaksiyonda bazen hem çözücü hem de kararlılaştırıcı rol oynayabilir). Bu dört kimyasal reaktif ve sıcaklık parçacık boyutunu kontrol eden parametrelerdir. Metal tuzlarından metal atomlarına indirgenme hızı ve metal atomlarının büyüme hızının kontrol edilmesi, parçacık boyutunun kontrol edilmesini sağlar (Bönnemann and Nagabhushana 2008).

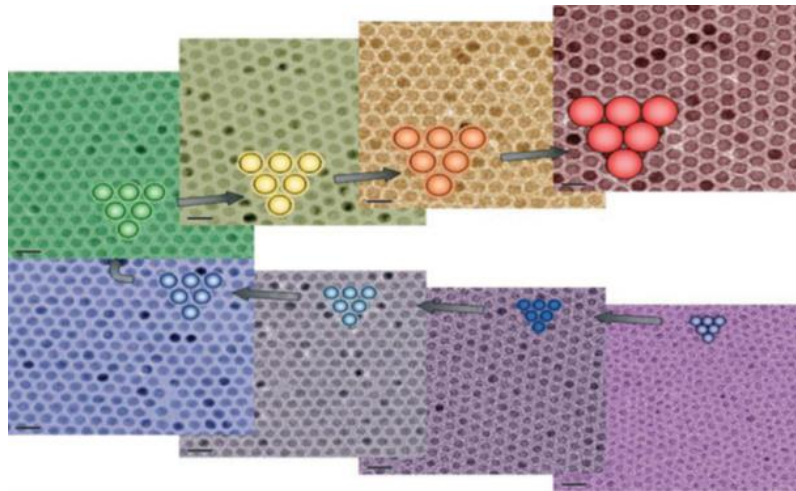


**Şekil 2.8.** Kimyasal indirgeme metodu şematik gösterim (Bönneman and Nagabhushana 2008)

Metal NP'lerinin sentezinde indirgeme ( $\text{Pd}^{+2} \longrightarrow \text{Pd}^0$ ) en önemli aşamadır. Eğer reaksiyon sulu çözelti içinde gerçekleşiyorsa, "in situ" olarak indirgeme yapılır. Sulu çözelti olmayan sistemlerde ise, indirgeyici reaktif genellikle hem indirgeyici hem de çözücü olarak kullanılır. Örneğin; alkol gibi çözücüler geçiş metal NP'lerin sentezinde hem indirgeyici hem de kararlılaştırıcı olarak kullanılır (Schmid 2010).

Parçacık büyümesi, sentez esnasında çözelti içerisine kararlılaştırıcılar eklenerek gerçekleştirilir. Çekirdeklenme aşaması kısa tutulursa parçacıklar tek düze dağılıma sahip olur. Parçacık büyümesinde önemli bir faktör, karşıt metalin yüzeye bağlanma enerjisidir.

Elektrokimyasal yöntemle geçiş metal NP'lerin sentezi ise 1990'lı yıllarda Reetz tarafından geliştirilmiştir. Bu süreç beş aşamada meydana gelir. Bunlar; külçe metalin anotta oksidatif çözünmesi, katotta metal iyonlarının toplanması, katotta sıfır değerlikli metal atomlarının indirgeyici oluşumu, çekirdek ve metal parçacıklarının büyümesi, NP'lerin büyüme sürecini durdurmak ve kararlılaştırılması ile tamamlanır (Pachón and Rothenberg 2008). Eğer oluşum enerjisi molekülün kaybettiği enerjiden yüksekse, küçük parçacıkların kaybı, büyük parçacıkların sayısının artmasına sebep olur. Bu durum "Ostwald büyümesi" olarak adlandırılır (Schmid 2010).



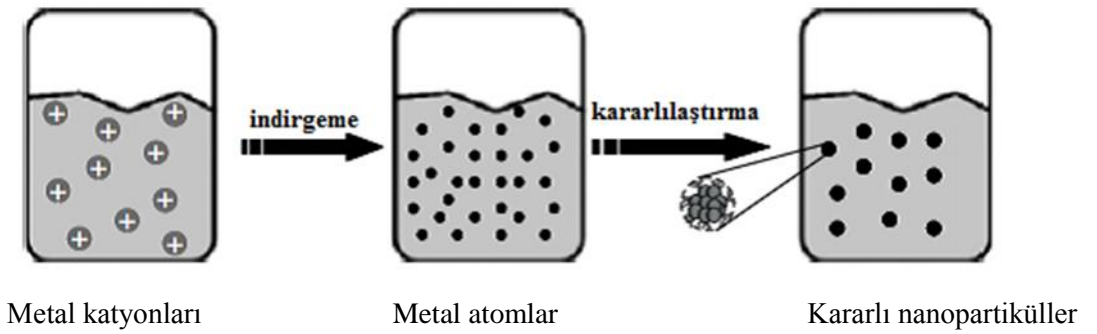
**Şekil 2.9.** Reaksiyon sıcaklık artışı veya reaksiyon zamanı ayarlanarak, sistematik olarak kontrol edilen Ostwald büyümesiyle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP'lerinin sentezi

### 2.2.2. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Boyut Kontrolü

Nanoteknoloji de NP'lerin kullanımının artmasıyla beraber, sadece sentezlenen metal NP'lerinin boyutu değil parçacık dağılımları da önem kazanmıştır. Boyut kontrolünün bu kadar önem kazanmasının sebebi, tek düze dağılımlı nanoparçacıkların homojen dağılım göstermeleri nedeniyle reaksiyonları yüksek verimde gerçekleştirmeleridir (Schmit 2010) ve katalitik etkinliklerinin tek bir aktif yüzey merkezi üzerinde göstermeleridir.

### 2.2.3. Geçiş Metal Nanopartiküllerin Kararlılaştırılması

Geçiş metal NP'leri çözelti içinde termodinamik olarak kararsız olduklarından dolayı bunların kümeleşmesini ve topaklanmasını önlemek amacıyla sterik ve elektrostatik olarak kararlılaştırıcılar kullanılmalıdır (Schmid 1992). Ayrıca külçe metal oluşumunu engellemek amacıyla surfaktant veya uzun zincirli ligant varlığında reaksiyon gerçekleşir (Ferrando *et al.* 2006).

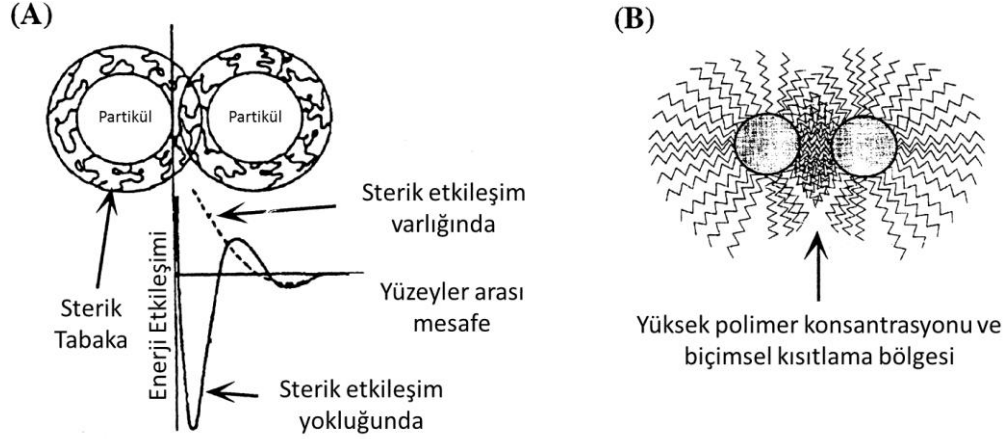


**Şekil 2.10.** Kararlılaştırıcılar varlığında metal tuzlarının indirgenmesi ile NP oluşumu (Pachón and Rothenberg 2008)

#### 2.2.3.a. Sterik kararlılaştırma

Metal NP'lerin yüzeyini sterik olarak büyük hacimli yapılar olan surfaktant veya polimerler adsorplanarak birbirine yaklaşmakta olan NP'lerin bir araya gelmesi

engellenir. Bu durum NP'lerin sterik olarak kararlaştırılmasıdır. Sterik kararlaştırmada en yaygın kullanılan polimer poli (N-vinil-2-pirrolidon) PVP'dir.



Şekil 2.11. a) Metal nanopartikülün polimer zincirlerin absorpsiyonu ile sterik etkileşimi gösterimi b) Metal nanopartiküllerinin sterik olarak kararlaştırılmasının şematik gösterimi (Aiken and Finke 1999)

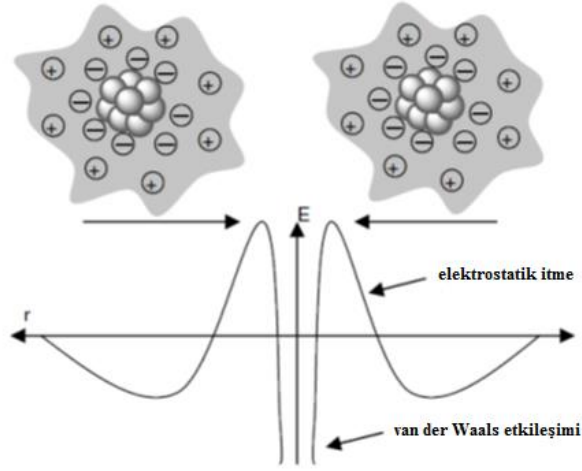
### 2.2.3.b. Elektrostatik kararlaştırma

Elektriksel yüklü anyonlar ve katyonlar tarafından kolloidal metal NP'lerin yüzeyi sarılır ve iki metal arasında elektrostatik itmeler başlar. Bu durum Coulomb yasası ile açıklanır. Aynı yükler birbirlerini iterek NP'lerin bir araya gelip kümeleşmesine izin verilmez (Aiken and Finke 1999).

### 2.2.3.c. Elektrostatik denge

Sterik ve elektrostatik iki etkiyi birleştirmenin üçüncü seçeneği elektrostatik denge olarak bilinir (Pachón and Rothenberg 2008). Parçacıklar arasındaki van der Waals kuvvetleri negatif yüklü kolloidal parçacıklar arasındaki Coulomb kuvvetleriyle dengelenir. Yani itme ve çekme kuvvetlerinin dengede olduğu yerde kararlaştırma gerçekleşir. İtme kuvvetleri fazla olursa NP'ler birbirinden iyice uzaklaşır. Çekme kuvvetleri fazla olursa külçe metal oluşumu gerçekleşir.

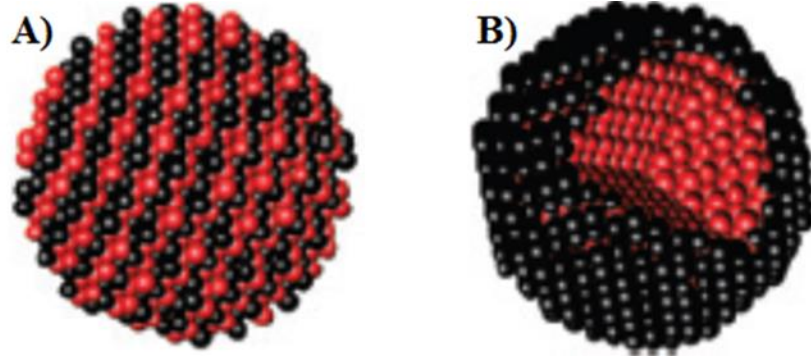




**Şekil 2.12.** Metal NP'lerin elektrostatik kararlılaştırılması (Pachón and Rothenbeg 2008)

#### 2.2.4. Monometalik ve Bimetalik Geçiş Metal Nanopartikülleri

Monometalik geçiş metal NP'ler, metal tuzunun indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı ve çözücü varlığında aynı anda indirgenmesiyle oluşur. Reaksiyonda metal tuzu +2, +3 değerlikli bir geçiş metali olabilir. Monometalik geçiş metal NP'lerinin, ileri özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla bimetalik geçiş metal NP'lerin sentezi yapılması fikri ortaya çıkmıştır. Bimetalik NP'ler, literatürde katalizör alanında geniş bir uygulamaya sahiptirler. Ayrıca pahalı, soy metallerin miktarlarının azaltılması ile monometalıklere göre daha ekonomik katalizör sentezleri gerçekleştirilir (Lanza *et al.* 2014). İkinci bir metalin varlığı ile yüzeyin elektronik özellikleri değiştirerek kimyasal reaktivitesi artırabilir (Xu and Bhattacharyya 2005). Bimetalik geçiş metal NP'ler alaşım ve çekirdek kabuk yapıları olarak iki başlık altında incelenir.



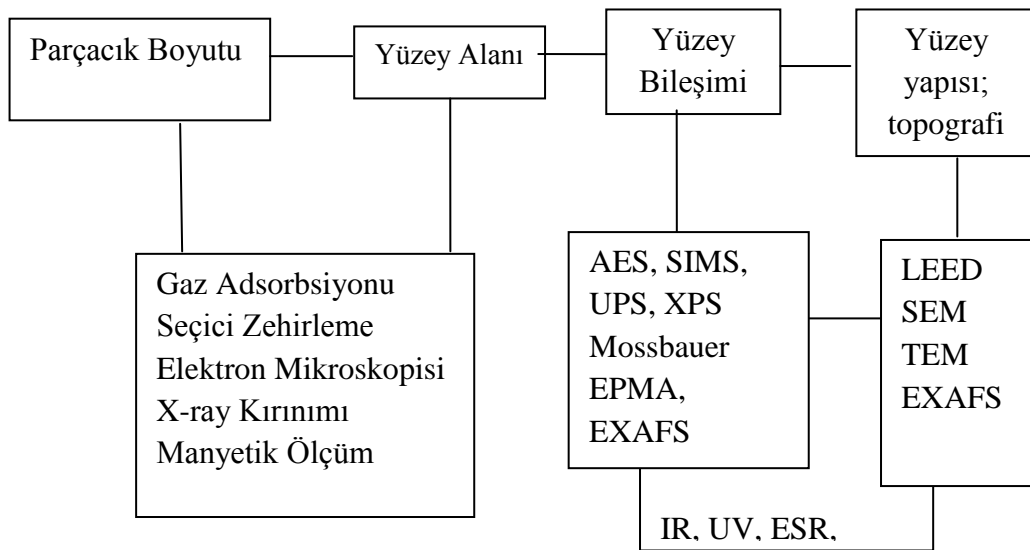
**Şekil 2.13.** A) PtRu alaşım ve B) Ru@Pt çekirdek-kabuk NP'ler (Alayoğlu *et al.* 2008)

Şekil 2.13'de bimetalik PtRu'nun alaşım ve çekirdek-kabuk formları gösterilmektedir. Burada siyah Pt'yi kırmızı ise Ru'yu temsil etmektedir. Alaşım NP'ler, metal tuzlarının indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı ve çözücü varlığında aynı anda indirgenmesiyle oluşur. Çekirdek-kabuk yapıları ise metal tuzlarının yine indirgeyici reaktif, kararlılaştırıcı ve çözücü varlığında fakat farklı zamanlarda indirgenmesiyle oluşur (Toshima *et al.* 2008). Bimetalik NP'ler son zamanlarda benzersiz elektronik, optik, kimyasal ve katalitik özellikleri nedeniyle nanomateryallerin yeni bir sınıfı olarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir (Cao *et al.* 2014).

Bimetalik NP'ler, alaşım veya çekirdek-kabuk nanoyapılarda sadece boyut etkisi değil, aynı zamanda farklı metallerin kombinasyonundan kaynaklanan ve geliştirilmiş katalitik özellikler, bilimsel ve teknik açılarından dolayı büyük ilgi görmektedir (Li *et al.* 2014). Oluşan bimetalik NP'ler birbirlerini sinerjistik etkiyle etkilerler. Yüzeyde gerçekleşen elektronik etkileşimlerle birbirlerinin olumlu özelliklerini tetikleyerek daha seçici ve aktif yapılar oluştururlar (Ferrando *et al.* 2006). Alaşım veya bir çekirdek-kabuk yapısına sahip olan nanoboyutlu bimetalik parçacıkların oluşturulması optik, elektronik, manyetik ve biyolojik cihazlar ve son derece hassas sensörler çalışmasında yoğun ilgi görmüştür (Xu and Bhattacharyya 2005).

### 2.2.5. Geçiş Metal Nanopartiküllerinin Tanımlanması

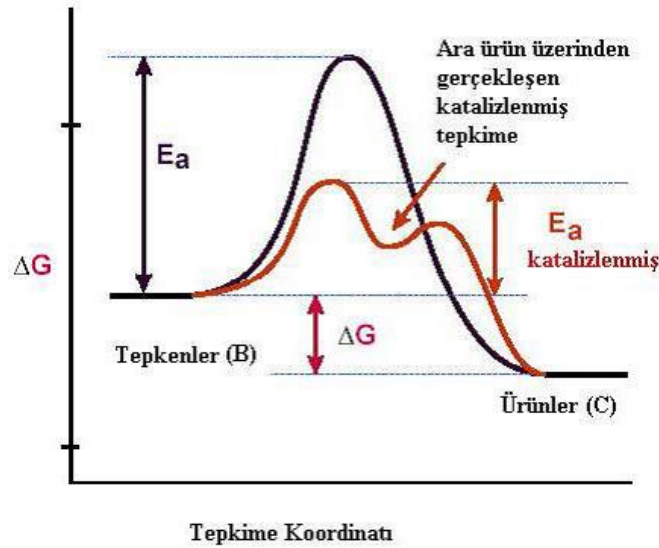
Geçiş metal NP'lerin katalizör olarak kullanılması nedeniyle, reaksiyonları yürütme mekanizmalarını irdeleyebilmek için, boyutları, morfolojileri, kimyasal ve fiziksel yapıları ve hakkında bilgi sahibi olmalıyız. Bu nedenle çeşitli ileri analitik tekniklerden faydalanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar; TEM (Geçirimli elektron mikroskobu), HR-TEM (Yüksek çözünürlüklü TEM), XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) ve XRD (X-ışınları kırınımı) teknikleridir. TEM analizi, geçiş metal NP'lerinin morfolojisi, parçacık boyutu ve dağılımı hakkında bilgi verir. HR-TEM ise tek bir NP'nin yüksek enerji altında atomik boyutta analizinin yapılması imkanını verir. Böylece NP alaşım veya çekirdek-kabuk yapısında olduğu ve kristal örgü boşluğu hesaplanabilir. XRD analizi ise NP'lerin kristal yapıları hakkında bilgi verir ve Debye-Scherrer eşitliğinden faydalanılarak kristal parçacık boyutu hesaplanabilir. Daha da önemlisi monometalik ve bimetalik NP'lerin XRD desenlerinin kıyaslanması yolu ile alaşım veya çekirdek-kabuk yapıları aydınlatılabilir. XPS ise metallerin uyarılmalarıyla iç kabuk elektronlarının bir üst enerji seviyesine geçmesiyle oksidasyon basamağının belirlenerek NP'lerin elementel analizi ve yapıda bulunan metallerin değerliği hakkında bilgi verir.



**Şekil 2.14.** Metal NP karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan metotlar

### 2.3. Katalizör

Katalizör terimi, Berzelius tarafından 1836 yılında Yunancadaki tümüyle anlamına gelen; "kata" ve çözmek anlamına gelen "lyein" sözcüklerinden türetilmiştir (Mortimer 2004). Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi yüksekse normal sıcaklıklarda moleküler çarpışmaların sadece küçük bölümü reaksiyonla sonuçlanır. Katalizör, bir reaksiyonu hızlandıran ancak net kimyasal değişime uğramayan maddedir. Katalizörler, bir tepkimenin katalizlenmemiş halde iken izlediği yavaş hız belirleyici basamağının daha düşük aktivasyon enerjili başka bir yolla ilerlemesini sağlayarak tepkime hızını arttıran maddelerdir (Atkins 1998).



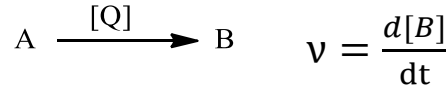
**Şekil 2.15.** Bir reaksiyonun katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleşmesi sonucu potansiyel enerji değişiminin ve aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması

Yüksek seçiciliğe sahip katalizörler, kimya sanayi endüstrisinde enerji tüketimini azaltmaya yardımcı madde olarak kullanılır ve atık bertarafı ürün ayırma gibi prosesleri gerçekleştirmede kullanılırlar. Alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmalarda yüksek seçiciliğe sahip katalizörler çok önemli bir yere sahiptir. Karbonhidrat türevlerinin, sıvı yakıtlara ve değerli kimyasallara seçici çevrimi biyokütle çevriminin anahtar basamağıdır. Son 10 yılda laboratuvarlarda yapılan yüzey bilimi çalışmalarında birçok moleküler seviye faktörünün katalitik seçiciliği etkilediği

bulunmuştur. Bu da nanoteknoloji ve mühendislik alanında yüksek seçicili katalizörlerin tasarlanmasında etkili olmuştur (Li and Somorjai 2010). Seçicilik iyi bir katalizörde bulunması gereken önemli bir özelliktir. Seçiciliği yüksek katalizör, istenilen ürünün yüksek verimde elde edilmesini sağlar.

Katalitik çevrim ise başlangıç aşamasından itibaren kapalı bir dizi çevrim olarak tanımlanır. Bu dizide aktif bölüm sürekli kendini yeniliyerek siklik reaksiyonu tekrar ederek tek bir aktif bölümden büyük çevrim sayılarına ulaşılır (Vannice 2005).

Katalizörün bir tepkimedeki etkinliği çevrim frekansı TOF (Turnover frequency) ile tanımlanır. Katalitik çevrim frekansı olarak ifade edilen TOF değeri, birim zamanda oluşan ürünün katalitik hızının katalizörün mol miktarına bölünmesiyle hesaplanır. A maddesinin B maddesine dönüşümünde hız ifadesi (V) aşağıdaki denklemde belirtildiği gibidir. Burada Q katalizörün mol sayısını ifade eder.

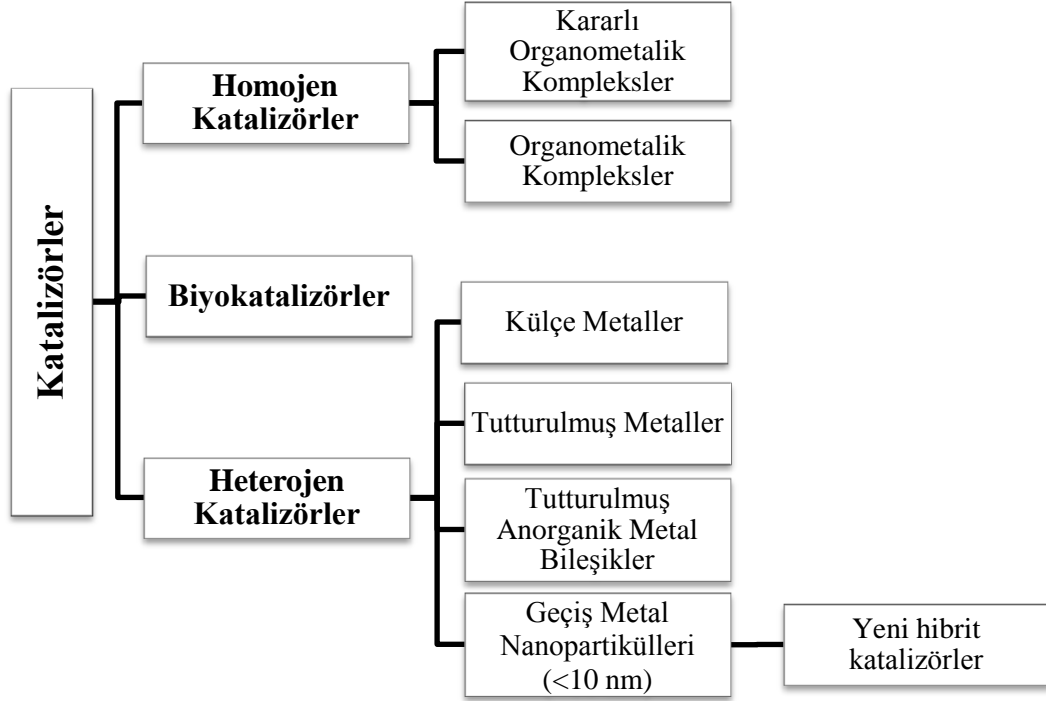


$$TOF = \frac{v}{[Q]} = \frac{\frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{Zaman}}}{\text{Katalizörün mol miktarı}} = \text{Zaman}^{-1}$$

Katalizörün katalitik etkinliğini ifade eden diğer bir kavram ise TON (turnover number) değeridir. Katalizörün reaksiyondaki yaşam ömrü çevrim sayısı olarak tanımlanır. TON değeri, katalizörün mol sayısının ürünün mol sayısına oranı ile bulunur.

$$TON = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol sayısı}}{\text{katalizörün mol sayısı}}$$

Şekil 2.16'da görüldüğü gibi katalizörler 3 temel başlık altında incelenir. Bunlar homojen katalizör, heterojen katalizör ve biyokatalizörlerdir.



Şekil 2.16. Katalizörlerin sınıflandırılmasının şematik gösterimi

### 2.3.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizör bileşenleri ile reaksiyon karışımındaki substrat tek bir fazda bulunurlar genellikle sıvı faz içinde bir araya getirilirler (Piet 2004). Homojen katalizörler, çok hızlı reaksiyona girmekte ve katalizör molekülü başına iyi bir dönüşüm oranı sağlamaktadır. Fakat homojen katalizörler, reaksiyon ortamı içinde karışabilir olduğu için, reaksiyon ortamından geri kazanımı zordur (Hamilton 2003).

### 2.3.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, buldukları çözeltilerde ortamında farklı faz oluşturdukları için çözeltilerden ayrılmaları kolay ve tekrar kullanımları mümkündür (Sheldon and Downing

1999). Heterojen katalizörlerdeki en büyük zorluk, katalizörün yüzey alanını artırmaktır. Katalizörün etkinliği de doğrudan yüzey alanı ile ilgili olduğu gibi, katalizör parçacık boyutunun azaltılması, katalitik aktiviteyi artırmak için umut verici bir yoldur (Özkar 2009).

Geçiş metal NP'ler yüksek yüzey enerjilerine sahip olmalarından dolayı yüzeydeki atomları çok aktif hale getirirler. Bu durum katalizör olarak geçiş metal NP'lerin kullanılmasında avantaj sağlar (Narayanan and Sayed 2005).

Heterojen katalizörlerin reaksiyon karışımından geri kazanımı, tekrar kullanılabilirliği yeşil kimya açısından homojen katalizörlere göre bir avantaj sağlar (Liu and Shi 2012).

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

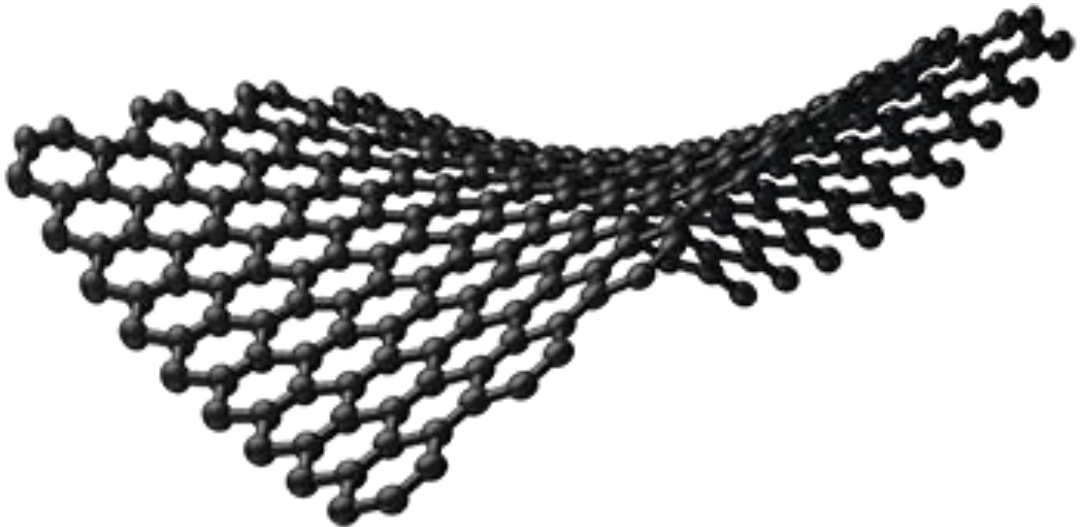
<b>Etkinlik</b>	<b>Homojen Katalizör</b>	<b>Heterojen Katalizör</b>
Aktif merkezler	Metal atomları	Sadece yüzey atomları
Derişim	Düşük	Yüksek
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Faz	Sıvı	Katı, gaz
Seçicilik	Yüksek	Düşük
Aktivite	İlımlı	Yüksek
Sıcaklık	Düşük <250°C	Yüksek (250 – 500°C)

## 2.4. Grafen

Grafen, Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilmiştir ve bu keşifleri nedeni ile 2010 Nobel Fizik ödülüne layık görülmüştür. Grafenin temel yapı taşı karbon atomu oluşturur. Grafen, karbon atomlarının düzlemde altıgen yapıda  $sp^2$  hibritleşmesi yaparak oluşturduğu iki boyutlu malzemedir (Russo *et al.* 2013). Grafenin çok yönlü özelliklere sahip olması nedeniyle her geçen gün bu iki boyutlu malzemeye ilgi ve heyecan artmaktadır (Geim and Novoselov 2007).

Grafenin Özellikleri;

- Tek atom kalınlığındadır
- Geniş yüzey alanına sahiptir.
- Güçlü substrat metal etkileşimi vardır.
- Elektiriği ve ısıyı çok iyi iletir.
- Esnektir.
- Transparandır (Zhu *et al.* 2010).

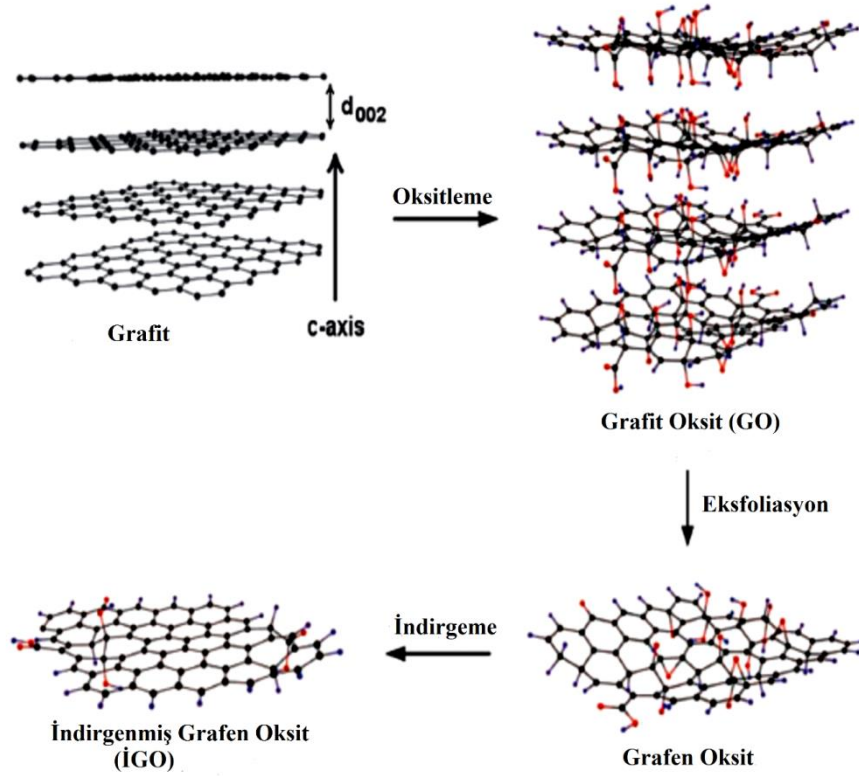


Şekil 2.17. Grafen yapısı



Periyodik cetvelin en ilginç elementlerinden olan karbon farklı formlarda bulunabilir. Bunlar elmas, grafit, fulleren ve nanotüplerdir. Fulleren 60 karbon atomunun, 20 altıgen ve 12 beşgen şeklinde dizilerek küresel bir yapı oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle meydana gelir ve molekül formülü  $C_{60}$ 'dır. Grafit de tek tabakalı iki boyutlu malzeme olan grafenin üst üste gelmesiyle oluşur. Nanotüpler ise grafenin kıvrılıp silindir şekline getirilmesi ile oluşan bir boyutlu (1D) malzemelerdir (Allen *et al.* 2010).

Grafen ilk katman ayırma yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu teknikle yüksek kaliteli grafen sentezlenebilir fakat büyük ölçekli uygulamalar için uygun değildir. Daha yüksek miktarlarda grafen sentezlemek için bir çok alternatif yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; epitaksiyel büyüme, kimyasal buhar biriktirme ve kimyasal ayrıştırma yöntemidir (Li and Shi 2012). En gelişmiş yöntemlerden biri olan kimyasal ayrıştırma metodunu kullanarak yüksek miktarlarda grafen sentezi gerçekleştirilebilir (Machado and Serp 2012).



**Şekil 2.18.** İndirgenmiş grafen oksit sentezi (Bai *et al.* 2011)

### 2.4.1. Grafenin kullanım alanları

Grafen ve grafen türevlerinin üstün fiziksel özellikleri sebebi ile nano ve kuantum cihazların yapımı için ideal malzeme olarak kullanılmaktadır. Uygulama alanları; grafen sensörleri, elektronik devreler, enerji depolama ve biyomedikal gibi geniş bir alana hitap etmektedir (Radic *et al.* 2013).

Grafen benzersiz içyapısı, yüksek kimyasal kararlılık, geniş yüzey alanı ve mükemmel elektron taşıma özellikleriyle katalizörler için ideal destek malzemesi olarak kabul edilir (Cao *et al.* 2014).

Grafen teorik olarak geniş bir yüzey alanına sahiptir ( $2630\text{m}^2/\text{gr}$ ). Bu nedenle geçiş metal NP'lerinin kataliz uygulamalarında destek malzemesi olarak kullanılması avantaj sağlayacaktır. Ayrıca kimyasal indirgeme yöntemi ile doğal grafit tabakalarından gram ölçekte sentezlenebilen grafen katalizör destek malzemesi olarak diğer ticari karbon destek malzemelerine göre daha ekonomiktir (Park *et al.* 2009). Grafenin geçiş metal NP'leri için destek malzemesi olarak kullanılmasının diğer avantajları ise iki boyutlu yapıda olması, sahip olduğu  $\text{sp}^2$  karbon atomları ve yapısal kusurlar nedeniyle katalizör-substrat etkileşimlerini arttırarak, geçiş metal NP'lerinin katalitik etkinlikleri arttırılmasında önemli rolü vardır. Grafenin geçiş metal NP'leri için destek malzemesi olarak kullanılması konusunda son zamanda grubumuz tarafından literatüre kazandırılan çok sayıda çalışma mevcuttur. Örneğin AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonunda tekdüze parçacık boyutlu Pd NP'leri (Kılıç *et al.* 2012) ve NiPd alaşım NP'leri (Çiftci and Metin 2014) için İGO destek malzemesi olarak kullanıldı ve diğer destek malzemelerine göre daha yüksek katalitik etkinlik sağladığı rapor edildi. Ayrıca grafene desteklenen Ni/Pd çekirdek/kabuk NP'leri Suzuki-Miyaura çapraz kenetlenme tepkimelerinde (Metin *et al.* 2012) ve grafene desteklenen NiPd alaşım NP'leri (Göksu *et al.* 2014) ve CoPd alaşım NP'leri (Göksu *et al.* 2014) ise tandem AB'nin dehidrojenlenmesi ve aromatik nitro/nitril bileşiklerinin hidrojenasyonu tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasallar

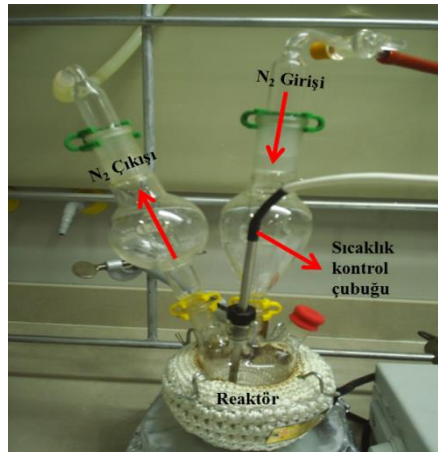
Bakır(II) asetilasetonat ( $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , %99), paladyum(II) asetilasetonat ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$  %99), morfolin-boran kompleksi (MB, %95), oleyilamin (OAm, >%70), 1-oktadesen (ODE, %90), hekzan (%99), etil alkol (%99), aseton (%99), amonyak boran (AB, 90% teknik) potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ , >%99), sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ , >%99), fosfor penta oksit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), potasyum persülfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), grafit, hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , %30), dimetil formamit (DMF, >99%) nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , %95-98) Merck'den temin edildi. Doğal grafit tabakaları (ortalama parçaçık boyutu 325 mesh) Alfa Aesar'dan satın alınarak kullanıldı. Deiyonize su, musluk suyundan cihazla saflaştırıldı (Milli-Q System).

#### 3.2. Cihazlar

CuPd alaşım NP'leri ve İGO-CuPd katalizörlerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, örneklerin hekzan veya etil alkol içerisinde çözündükten sonra bakır ızgaraya birer damla damlatılarak FEI Tecnai G2 Ruh BioTwin (120 kV) TEM cihazı kullanılarak elde edildi. X-ışını kırılma desenleri (XRD), Rigaku Miniflex XRD difraktometresi ile  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile (30kV, 15mA,  $\lambda=1.54051\text{Å}$ ) oda sıcaklığında  $10^\circ$ 'den  $80^\circ$ 'ye  $2\theta$  aralığında kaydedildi. CuPd alaşım kompozisyonları ve İGO-CuPd katalizörünün metal içeriği Leiman serisi induktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) kullanılarak her örnek ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ : 1/3) kral suyu içerisinde çözündükten sonra belirlendi.  $^{11}\text{B}$ -NMR analizleri Bruker Avance DPX 400 MHz spektrometre ile (400.1 MHz için  $^1\text{H}$ -NMR; 100.6 MHz için  $^{13}\text{C}$ -NMR; 128.2 MHz için  $^{11}\text{B}$ -NMR) ölçüldü.

### 3.3. CuPd Alaşım NP'lerinin Kompozisyon Kontrollü Sentezi

CuPd alaşım NP'lerin sentezi, dört boyunlu cam reaktör içerisinde inert atmosfer Őartlarında Şekil 3.1'de görülen cam reaktör sistemi ile gerçekleştirildi. Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'lerinin sentez reçetesinde, dört boyunlu reaktör içerisine öncelikle ılıman indirgeyici olan MB'dan 200mg, kararlılaştırıcı OAm'den 3ml ve zc ODE'den 7ml eklendi. Sıcaklık 80°C'ye ayarlandı. 10ml'lik cam Şişe içerisine 90mg Cu(acac)<sub>2</sub>, 31mg Pd(acac)<sub>2</sub> ve 3ml OAm eklenerek ayrı bir cam Şişe içerisinde manyetik karıştırıcı üzerinde çözünme işlemi gerçekleştirildi. Reaktör sıcaklığı 80°C'ye geldiğinde, cam Şişe içerisinde çözünmüş olan metal tuzları hızlı bir Şekilde reaktör içerisine enjekte edildi. zltideki "+2" değerlikli olan metal iyonları eş-zamanlı olarak "0" değerlikli metal atomlarına indirgendi. İndirgenme esnasında çözültinin rengi koyu kahverengiye dönüştü. Sıcaklık kontrol cihazı 100°C'ye ayarlandı ve oluşan NP'ler 1 saat boyunca 100°C'de karıştırıldı. Bir saatlik bekleme süresi bitince reaktör, ısıtıcı ceket içerisinden çıkarılarak soğumaya alındı ve iki santrifüj tüpüne eşit oranlarda paylaştırıldı. Santrifüj tüpleri üzerine saf aseton ilave edilerek 8500rpm'de 10dk santrifüj yapıldı ve çöken kısım hekzan ile çözüldü. İkinici santrifüj için üzerine etil alkol ilavesi yapılarak tekrar 8500rpm de 10dk santrifüj yapıldı. Çöken kısım hekzan ile çözüldü ve Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'lerin sentezi tamamlandı. Ayrıca başlangıç metal tuzlarının miktarını değeriftirerek Cu:Pd= 0,15:0,35mmol oranı ile Cu<sub>30</sub>Pd<sub>70</sub> ve Cu:Pd= 0,3:0,3mmol oranı ile Cu<sub>48</sub>Pd<sub>52</sub> alaşım NP'leri sentezlendi.

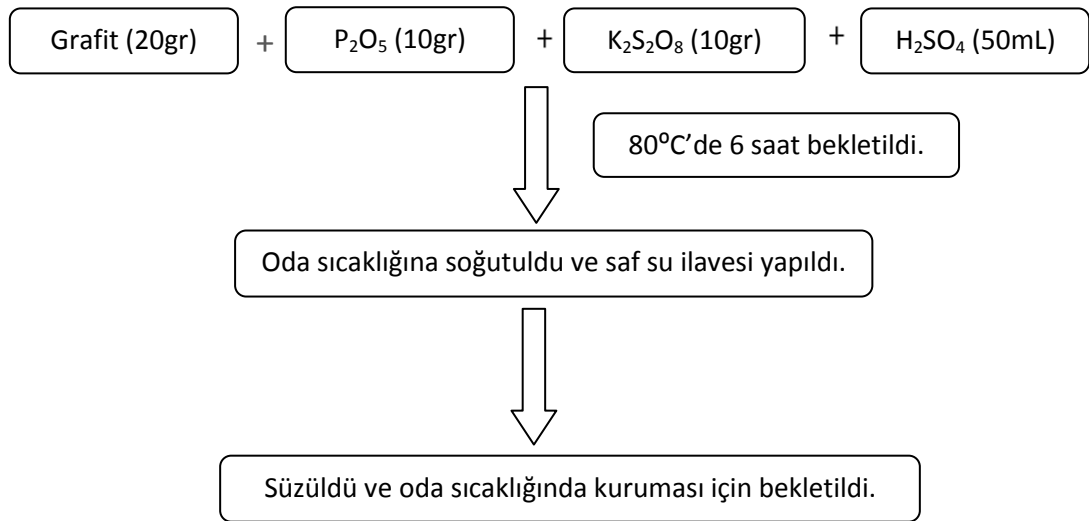


**Şekil 3.1.** CuPd NP'lerinin sentezini gerçekleştirdiğimiz cam reaktif sistemi

### 3.4. İndirgenmiş Grafen Oksit Sentezi

İGO sentezi üç basamaklı bir sentez yöntemi ile gerçekleştirildi. Öncelikle grafitin ön oksidasyonu sağlandı ve modifiye Hummer's yöntemi ile grafit oksit sentezlendi. Sentezlenen grafit oksit de DMF içerisinde reflüks edilerek İGO sentezi tamamlandı.

#### 1. Basamak: Grafitin ön oksidasyonu

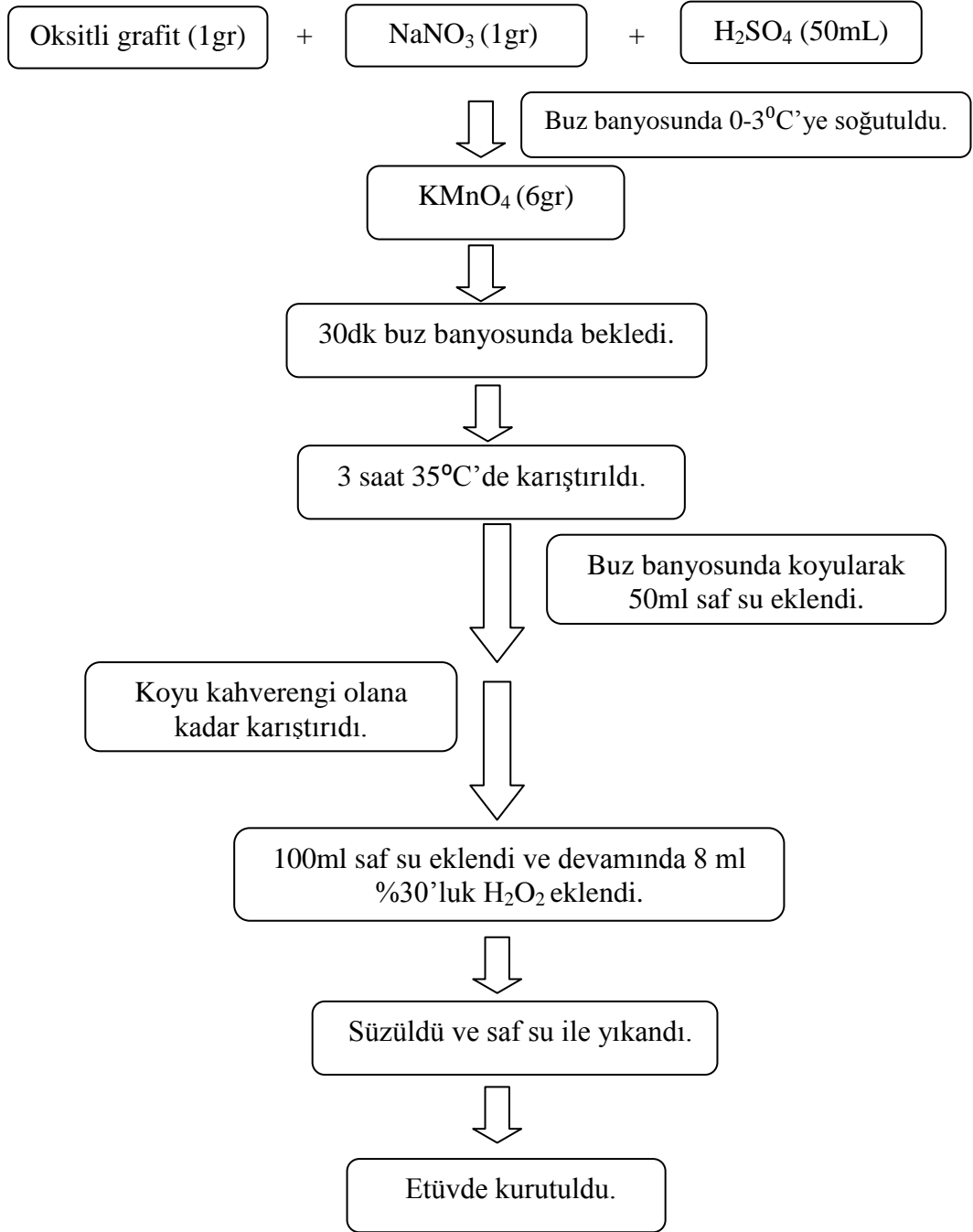


**Şekil 3.2.** Grafitin ön oksidasyon akış şeması

250ml erlen içerisinde 20gr grafit, 10gr  $P_2O_5$ , 10gr  $K_2S_2O_8$  ve 50ml  $H_2SO_4$  konuldu. 6 saat  $80^\circ C$ 'de bekletildi. 6 saat sonunda macun kıvamında ürün elde edildi. Bekleme süresi bittikten sonra oda sıcaklığına soğutularak saf su ilavesi yapıldı. Süzüldükten sonra parlak bir gri renk oluştu. Oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Bu sayede grafitin ön oksidasyonu sağlanmış oldu.

#### 2. Basamak: Grafit oksit sentezi

Birinci basamakta elde edilen ön oksidasyona uğramış grafiti kullanarak modifiye Hummer's metodu ile grafit oksit sentezlendi.



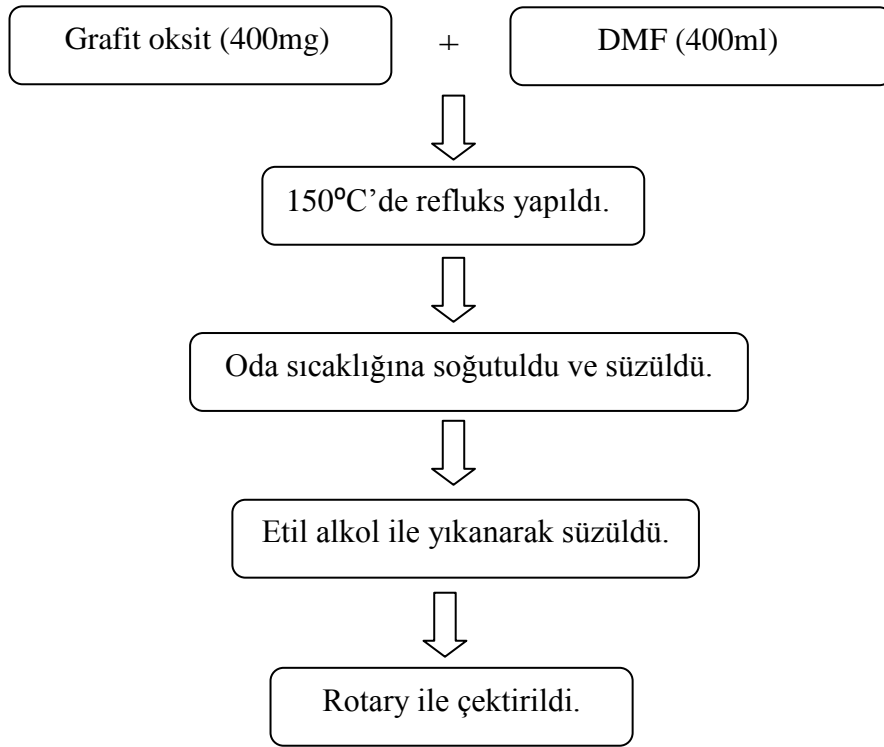
**Şekil 3.3.** Grafit oksit sentezi akış şeması

Manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen 250ml'lik erlen içerisinde 1gr ön oksidasyona uğramış grafit, 1gr NaNO<sub>3</sub>, ve 50ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konularak iyice karıştırıldı. Buz banyosunda 0-3°C'ye soğutuldu ve üzerine yavaşça 6gr KMnO<sub>4</sub> eklendi. Erlen buz banyosu içerisinde 30dk bekletildikten sonra sıcaklık 35°C'ye çıkarıldı ve 3 saat karıştırıldı. Bu

esnada yoğun bir madde elde edildi. Erlen buz banyosuna koyularak 50ml saf su damla damla ilave edildi. Yaklaşık 30dk karıştırılarak koyu kahverengi bir madde elde edildi. Erlen içerisine 100ml saf su konuldu daha sonra 8ml %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> damla damla ilave edildi. Süzme işlemi yapıldı, ardından saf su ile yıkandı. Etüvde 80°C'de kurutuldu. Bu sayede grafit oksit elde edildi.

### 3. Basamak: İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Bu aşamada modifeye Hummer's metodu ile elde edilen grafit oksit kullanarak İGO sentezlendi.



**Şekil 3.4.** İndirgenmiş grafen oksit sentezi akış diyagramı

Cam balon içerisine 400mg grafit oksit ve 400ml DMF konularak sonikatör yardımı ile çözünme işlemi gerçekleştirildi. Cam balon ısıtıcı ceket içerisine yerleştirildi ve 6 saat

boyunca 150°C'de refluks edildi. Daha sonra oda sıcaklığına soğutularak süzme işlemi yapıldı. DMF'yi uzaklaştırmak için etil alkol ile yıkama işlemi yapılarak süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırıldı. Bu sayede İGO elde edildi.

### 3.5. CuPd Alaşım NP'lerinin İGO'ya Desteklenmesi

İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün hazırlanması için ilk olarak, hekzan içerisinde bulunan Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün yoğunluk tayini yapıldı. Örneğin; 50mg hekzan dispersiyonu için 100mg İGO tartıldı. Cam balon içerisine 100mg İGO ve 20ml etil alkol ilave edilerek sonikatörde İGO'nun çözünmesi sağlandı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra hekzan içerisinde koloidal halde bulunan Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'leri ilave edildi ve Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün İGO'ya tutunması için 1 saat sonikatörde bekletildi. Bekleme süresi bitince 7500rpm'de 10dk santrifüj yapıldı. Santrifüjde çöken kısım etil alkol ile çözülerek cam balona aktarıldı ve döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Böylelikle İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'leri hazırlanmış oldu. Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin AC'ye desteklemek için de yukarıda tarif edilen prosedür kullanıldı. Ayrıca, Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin hekzan dispersiyonunun bir gece boyunca karıştırma içeren farklı bir prosedür ile, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde desteklendi.

İGO'ya desteklenen Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin yüzeyini temizlemek amacıyla Şekil 3.5'de görülen tavlama cihazı kullanıldı. Tavlama yüksek sıcaklıklarda ve gaz akışı altında gerçekleştiği için kuvars cam boru kullanıldı. Kuvars cam boru içerisine daha önceden hazırlanmış olduğumuz porselen krozede İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörü yerleştirildi. Tavlama Ar-H<sub>2</sub> (%5H<sub>2</sub>) gaz karışımı altında 1 saat 400°C sıcaklıkta gerçekleştirildi. Tavlanmış-İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'leri oda sıcaklığında 1mmol AB ile hidrolizi yapıldı ve zamana karşı elde edilen hidrojen gazının mol miktarı grafik edildi.





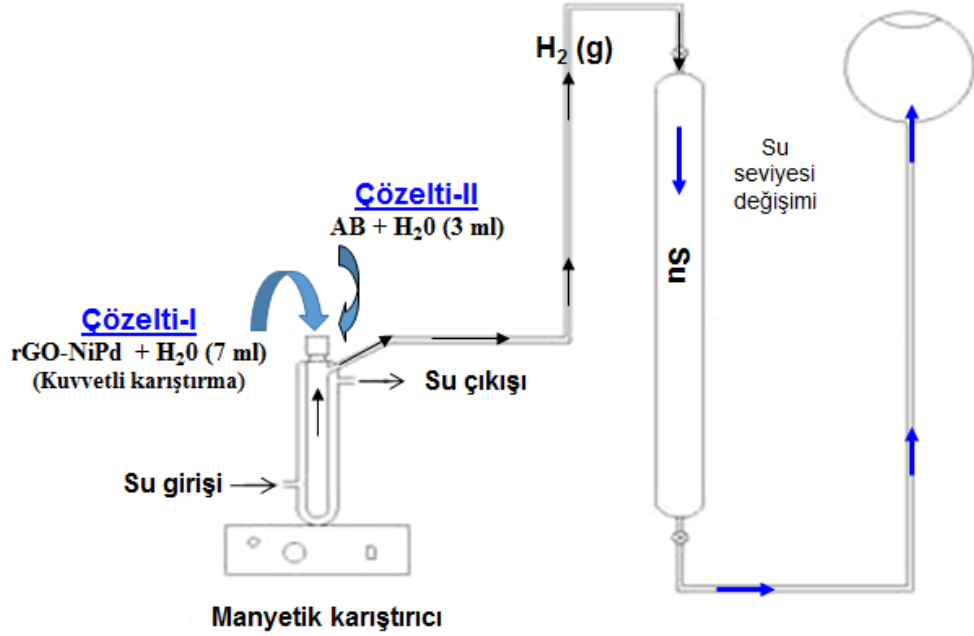
**Şekil 3.5.** İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlerinin 400°C’de Ar-H<sub>2</sub> (%5H<sub>2</sub>) gaz karışımı akışında tavlama sisteminin gerçekleştirildiği fırın sistemi

### 3.6. İGO-CuPd Katalizörünün AB’nin Hidrolizinde Kullanımı

Tavlama işlemi uygulanan İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP’lerin hidrolizindeki aktivitesini ölçmek amacıyla Şekil 3.6’da temsili şeması gösterilen sistem kullanıldı. Reaktörün sıcaklığını ayarlamak için soğutmalı, sirkülatörlü su banyosu cihazının hortumları reaktörün su giriş ve çıkışına takıldı. Gaz çıkışını gözlemlemek için sistemde sabitlenen ters çevrilmiş içerisi su dolu olan gaz büretinden faydalanıldı.

Erlenin içerisine 10mg İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörü ve 7ml destile su konularak sonikatörde 20dk çözünme işlemi gerçekleştirildi. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP’leri reaktör içerisine aktarıldı ve 1000rpm de karıştırıldı. Ayrı bir cam şişe içerisinde 1mmol %90’lık AB tartıldı ve üzerine 3ml destile su konuldu. AB’nin çözünme işlemi hızlıca gerçekleşti. Manyetik karıştırıcı kapatıldı ve su içerisinde çözünmüş olan AB katalizörün olduğu reaktöre hızlı bir şekilde enjekte edildi. Reaktörün kapağı kapatıldı. Manyetik karıştırıcı tekrar açıldı ve kronometre başlatıldı. Gaz çıkışı tamamlanınca sistem kapatıldı. Reaktörün içerisindeki madde çökünce üstünde kalan berrak kısımdan 0,1 ml NMR tüpüne alındı üzerine 0,5ml CDCl<sub>3</sub> ilave edildi ve <sup>11</sup>B-NMR alındı. **EK 1**’de görüldüğü gibi <sup>11</sup>B-NMR spektrumu,

$H_3NBH_3$ 'ün (-23ppm'de dördlü piki) tam dönüşüm sağlayarak 8,9ppm'deki amonyum metaborat pikinin olduğunu göstermektedir.



**Şekil 3.6.** Katalitik AB hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacmini ölçmeyi sağlayan sistem

### 3.7. Tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> Katalizörlüğünde AB'nin Hidrolizinden Hidrojen Salıverme Kinetiği

Tavlanmış-İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün, AB ile hidrolizindeki kinetik çalışmalarında hız kanunu ve aktivasyon enerjisini hesaplamak için katalizör konsantrasyonu, AB konsantrasyonu ve farklı sıcaklık denemeleri yapıldı. Öncelikle 25,0±0,5°C'de 100mM AB miktarları sabit tutularak, 5mg, 7,5mg, 10mg ve 15mg gibi farklı katalizör miktarlarının hidrolizi yapıldı ve zamana karşı elde edilen hidrojen gazının mol miktarı grafik edildi. Daha sonra 25,0±0,5°C'de 10mg tavlanmış-İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'leri ile farklı AB konsantrasyonları çalışıldı ve zamana karşı çıkan hidrojen gazının mol miktarı grafik edildi. Kinetik çalışmaların sonunda ise 10mg tavlanmış-İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> ve

100mM AB ile aktivasyon enerjisini hesaplamak için 293K ile 313K aralığındaki sıcaklık denemeleri yapıldı yine çıkan hidrojen gazının mol miktarı grafik edildi.

### **3.8. Tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> Katalizörünün AB'nin Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği ve Katalitik Ömrü**

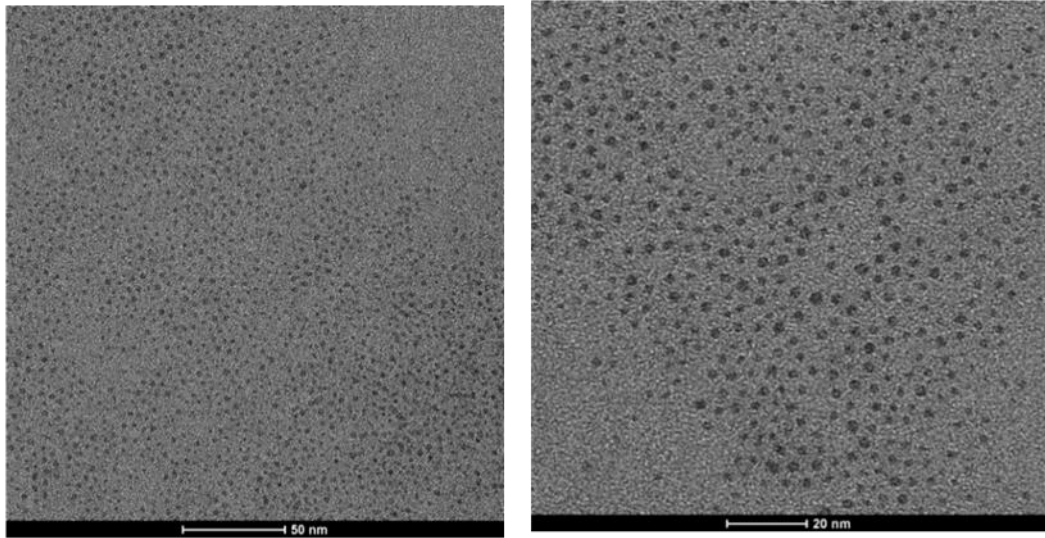
Tavlanmış olan İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün oda sıcaklığında AB ile hidrolizinin kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği test edildi. Küçük erlen içerisine 20mg katalizör ve 7ml destile su eklenerek sonikatörde çözünmesi gerçekleştirildi. Çözünmesi tamamlandıktan sonra reaktöre alındı. Ayrı bir cam şişe içerisinde 1mmol %90'lık AB 3ml destile su ile çözüldü ve reaktöre enjekte edildi. Reaktörün kapağı kapatılarak kronometre başlatıldı. Belirli aralıklarla çıkan hidrojen gazı işaretlenerek zamana karşı çıkan hidrojen gazının mol miktarı grafik edildi. Gaz çıkışı bitince sistem kapatıldı. Reaktörün içerisindeki karışımı santrifüj tüpüne boşaltılarak 9000rpm'de 10dk santrifüj yapıldı. Santrifüj bitince çöken kısım suyla çözümlenerek tekrar reaktöre boşaltıldı. Geri kazanılan katalizörle aynı denemeler üç kez tekrarlandı.

Katalizörün ömrü deneyinde ise oda sıcaklığında 10mg tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörü ile 1mmol AB ile hidroliz yapıldı. 3mmol hidrojen gazı çıktıktan sonra sistem kapatıldı. Reaktör içerisine 1mmol AB katı halde ilave edildi. Tekrar kronometre başlatıldı. Aynı denemeler 15 kez tekrarlandı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

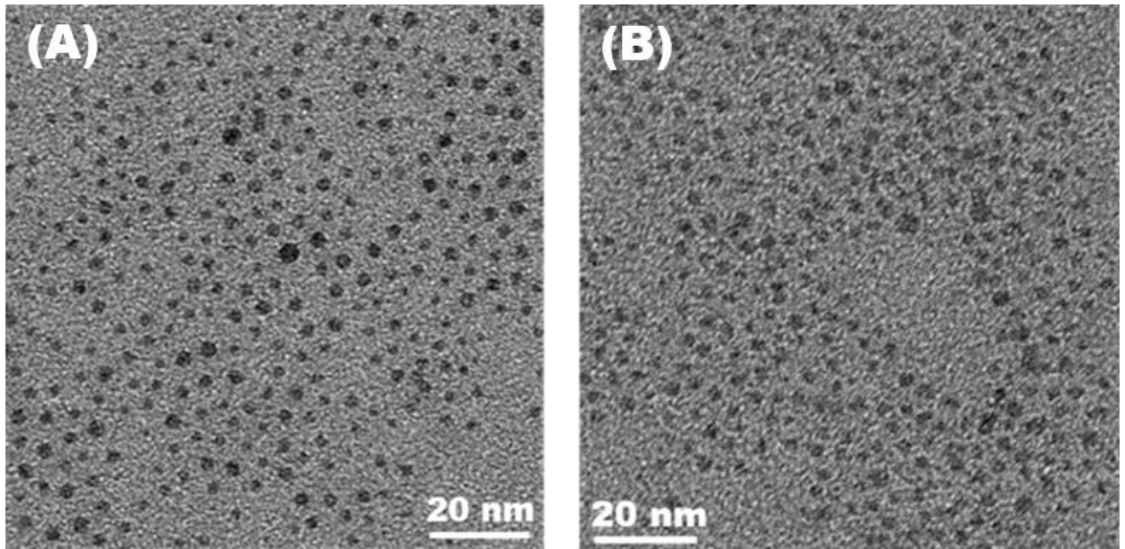
### 4.1. CuPd Alaşım Nanopartiküllerinin Sentezi ve Tanımlanması

Tek düze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'leri, Pd(acac)<sub>2</sub> ve Cu(acac)<sub>2</sub>'ın OAm ve ODE çözeltilisi içerisinde MB tarafından 80°C'de eş zamanlı indirgemesi yoluyla sentezlendi. Reçetede kullanılan OAm sterik kararlılaştırıcı göreviyle NP'lerin bir araya gelip külçe metal oluşumunu engelledi. MB ise ılıman indirgeyici olarak görev yaparak Cu(II) ve Pd(II)'nin sıfır değerlikli metal atomlarına eş-zamanlı indirgenmesini sağlamaktadır. ODE ise çözücü görevini üstlenmektedir. Sentezlen Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin yapısal tanımlamaları için TEM, XRD ve ICP-MS gibi karakterizasyon teknikleri kullanıldı. Şekil 4.1'de Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'lerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış TEM görüntüleri verilmektedir. Verilen TEM görüntülerinden Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP'lerinin homojen parçacık dağılımına sahip oldukları ve ortalama parçacık boyutunun 3,0nm olduğu belirlendi.



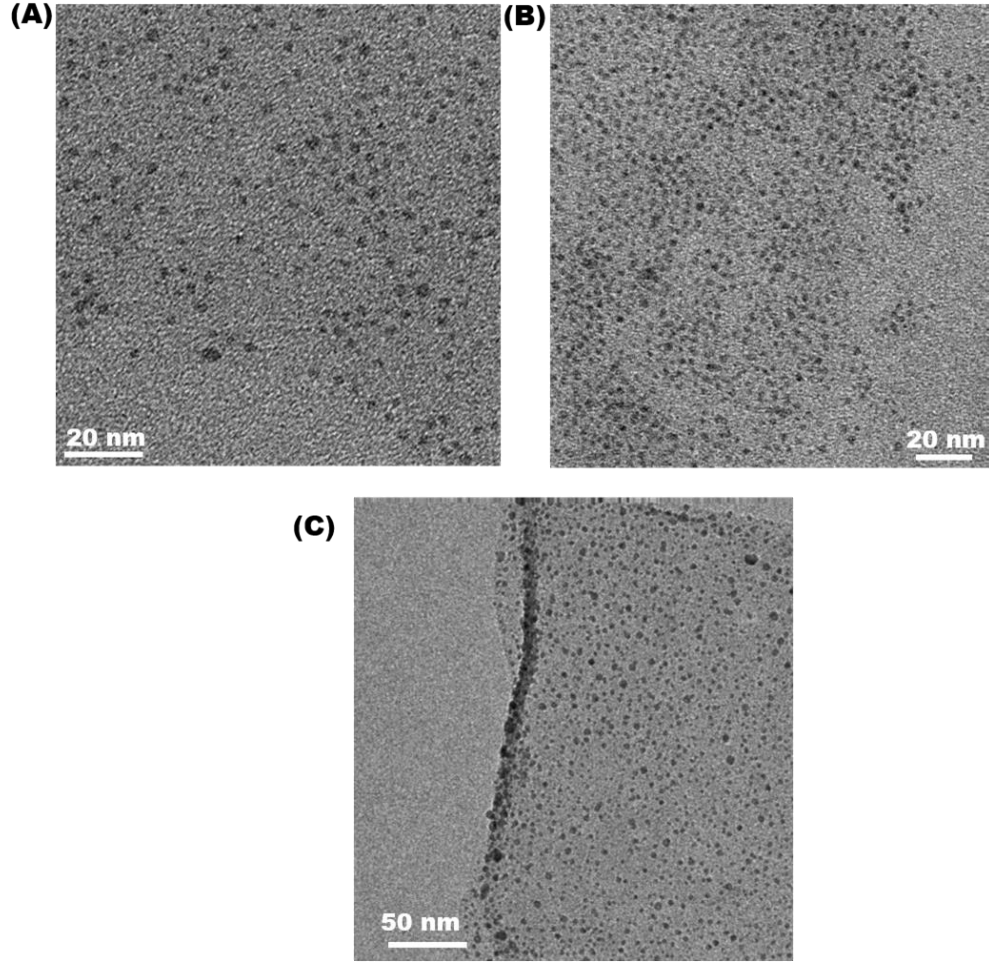
**Şekil 4.1.** Hekzan içerisindeki Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerine ait farklı büyütme oranlarında alınmış TEM görüntüleri

CuPd alaşım NP'leri için oluşturulan reçete ile sadece başlangıç metal tuzlarının derişiminin değiştirilmesi ile  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerinin yanı sıra diğer iki farklı alaşım kompozisyonları ( $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  ve  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ ) sentezlendi. Şekil 4.2'de  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  ve  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  alaşım NP'lerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. Verilen TEM görüntülerinden NP'lerin ortalama parçacık boyutlarının  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  için  $2,7\pm 0,5\text{nm}$  ve  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  için  $2,9\pm 0,4\text{nm}$  olduğu belirlendi. CuPd NP'lerin parçacık boyut dağılımının standart sapması yaklaşık %15 olarak hesaplandı. Bu değer NP'lerin homojen bir parçacık boyutu dağılımına sahip olduklarını işaret etmektedir. Diğer taraftan CuPd alaşım NP'lerin parçacık boyutlarının alaşım kompozisyonunun artan Pd miktarı ile kcldğ görülmektedir.



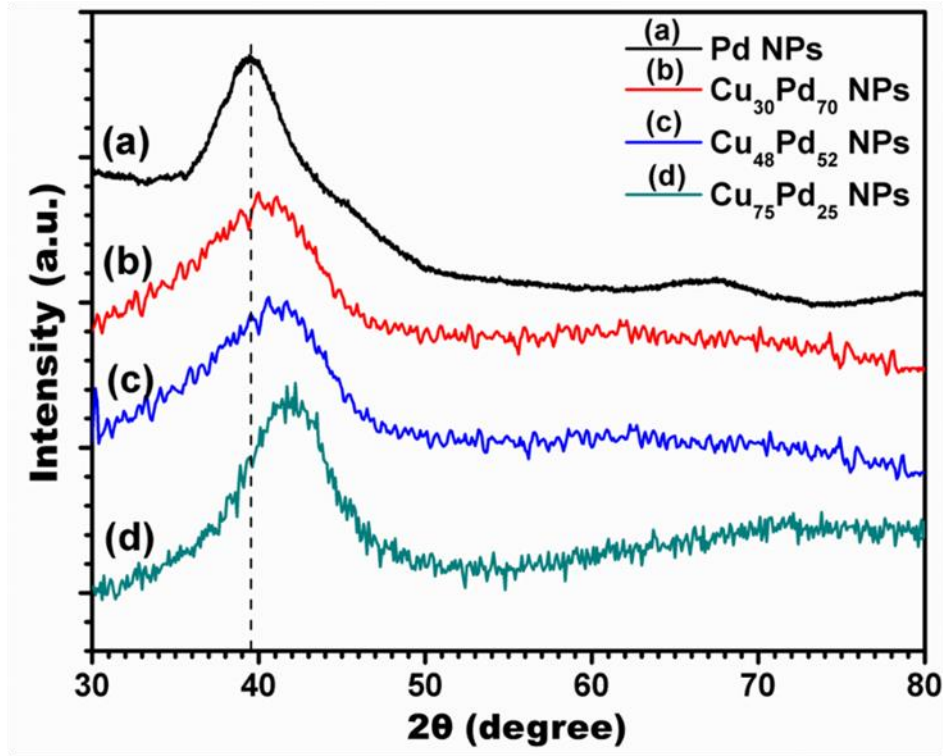
**Şekil 4.2.** Kolloidal (A)  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  (B)  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  NP'lerine ait TEM görüntüleri

Şekil 4.3'de etil alkol çözeltisinden alınan İGO'ya desteklenen farklı kompozisyondaki CuPd alaşım NP'lerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. Verilen TEM görüntülerinden CuPd alaşım NP'lerinin tüm kompozisyonlarının İGO üzerinde homojen bir Şekilde dağıldığı, herhangi bir kümeleşme olmadığı ve NP'lerin ilk parçacık boyutunu korudukları görülmektedir. İGO-CuPd katalizörlerinin içerdiği metalik yüzdesi, yapılan ICP-MS analizleri sonucu kütlece yaklaşık %13 olarak bulundu. Bulunan metal yüzdesi yapılan tüm kataliz tepkimelerinde katalizör miktarının belirlenmesinde kullanıldı.



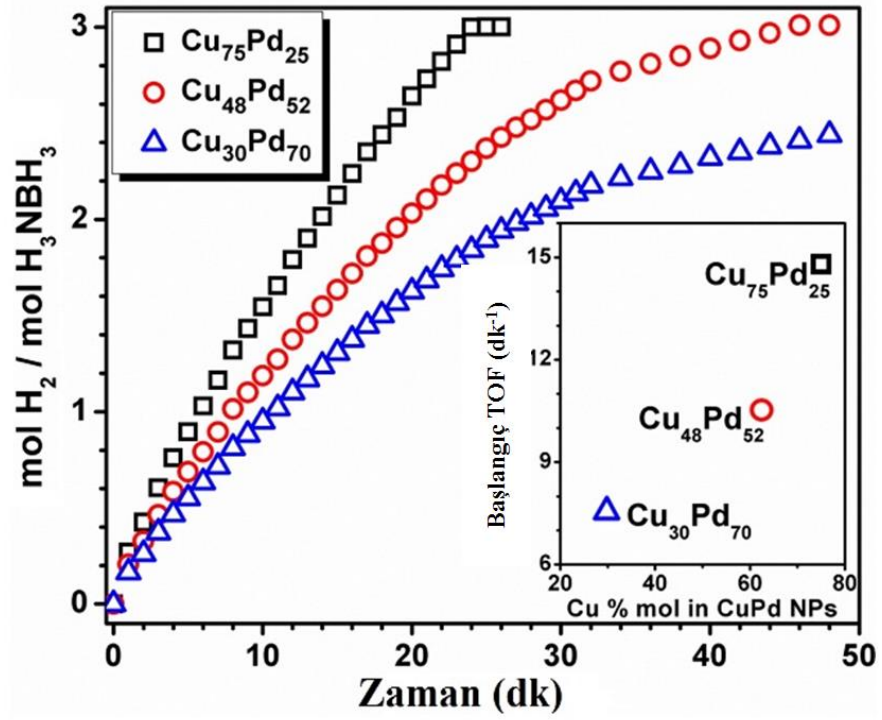
**Şekil 4.3.** İGO'ya desteklenmiş (A)  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  (B)  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  ve (C)  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerin TEM görüntüleri

Şekil 4.4'de koloidal Pd ve farklı kompozisyonlardaki koloidal CuPd alaşım NP'lerin XRD desenleri gösterilmektedir. Pd ve bütün CuPd NP'lerinin yüzey merkezli kübik kristal örgüsünde olduğu ve (111) kırınım yüzeyinin belirgin olduğu belirlendi. CuPd alaşım NP'lerinin (111) düzleminde gözlemlenen genişleme NP'lerin polikristal yapıda olduklarını ve daha küçük kristal boyuta sahip olduklarını işaret etmektedir. Monometalik Pd NP'lerinin (111) düzlemine ait pik  $2\theta = 39.5^\circ$ 'de gözlenirken, CuPd alaşım NP'lerinin farklı kompozisyonlarına ait (111) düzleminde Pd'ye kıyasla net bir kayma olduğu görülmektedir. Ayrıca CuPd alaşım NP'lerinin (111) düzleminde Cu içeriği arttıkça piklerdeki kaymanın şiddeti artmaktadır. XRD desenlerinde gözlenen bu durum Cu ile Pd arasında alaşım yapısını kanıtlamaktadır.



**Şekil 4.4.** Kolloidal (a) Pd NP (b)  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$  NP (c)  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$  NP (d)  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'lerine ait XRD desenleri

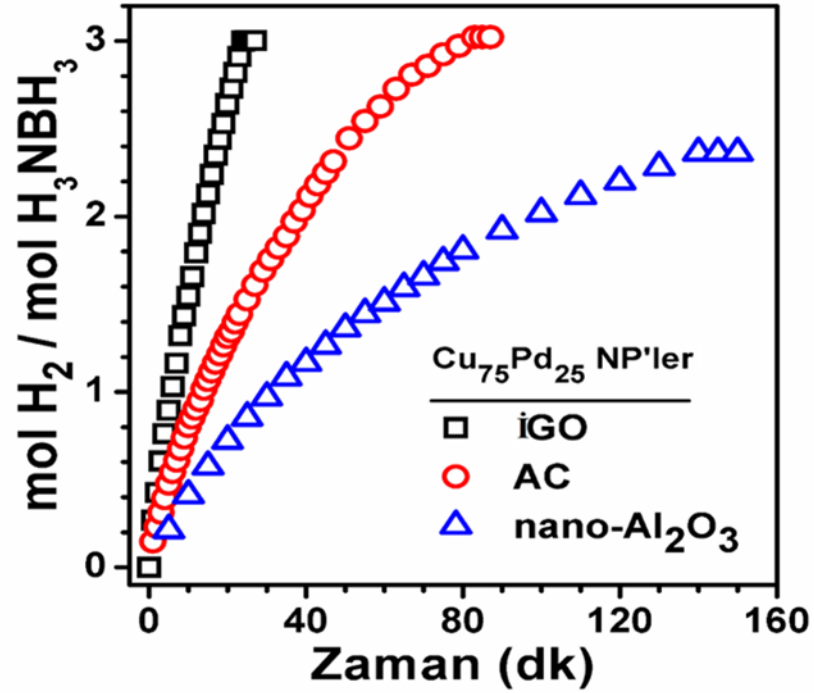
Kolloidal CuPd ve İGO-CuPd alaşım NP'lerinin detaylı yapısal karakterizasyonları yapıldıktan sonra farklı kompozisyonlarda İGO'ya desteklenen  $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$ ,  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  katalizörlerinin AB'nin hidrolizinde katalitik etkinlikleri incelendi. İGO'ya desteklenmiş farklı kompozisyonlardaki CuPd alaşım NP'lerinin oda sıcaklığında 1mmol AB ile hidrolizi çalışıldı. CuPd alaşım NP'lerinin bütün kompozisyonları AB'nin hidrolizinden hidrojen salıverilmesinde etkinlik gösterirken aralarında en yüksek etkinliği  $13,9\text{dk}^{-1}$  çevrim sayısı (TOF) ile İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  alaşım NP'lerinin gösterdiği belirlendi. Yapılan bu çalışma sonucu elde edilen diğer bir tespit ise CuPd alaşım NP'lerinin artan Cu içeriği ile AB'nin hidrolizindeki etkinliklerinin artmasıdır.



**Şekil 4.5.** Farklı kompozisyonlarda hazırlanan İGO-CuPd alaşım NP'lerinin AB ile hidrolizinde, zamana karşı çıkan H<sub>2</sub>(g)'nin mol miktarı ve içteki grafik ise başlangıç TOF değerlerine karşı CuPd alaşım NP'lerin %Cu içeriğini gösterir

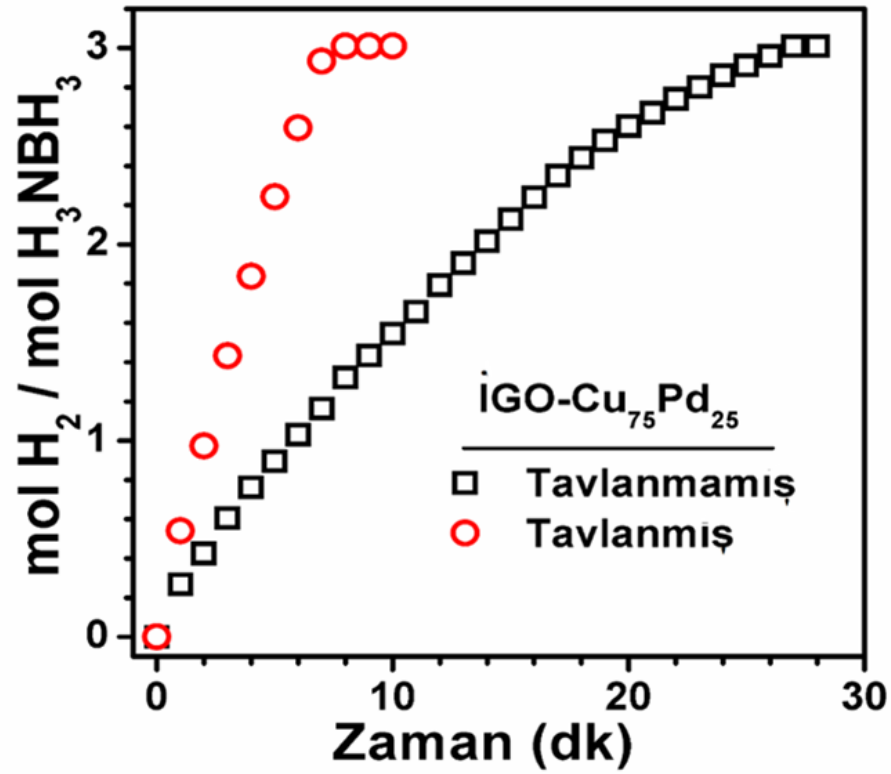
AB'nin hidrolizinde en iyi CuPd kompozisyon olarak Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin olduğu belirlendikten sonra, İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizindeki katalitik etkinliğini artırmak amacıyla ilk olarak farklı destek malzemelerinin katalitik etkinlik üzerindeki etkisi incelendi. Bu amaçla Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'leri İGO dışında AC ve nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları üzerine desteklenerek oda sıcaklığında 1mmol AB'nin hidrolizinde katalitik etkinlikleri kıyaslandı. Bu etkinlik tepkime süresince çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafik edilmesiyle incelendi (Şekil 4.6). Elde edilen sonuçlardan test edilen destek malzemeleri arasında en yüksek katalitik etkinliği İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün sağladığı belirlendi.





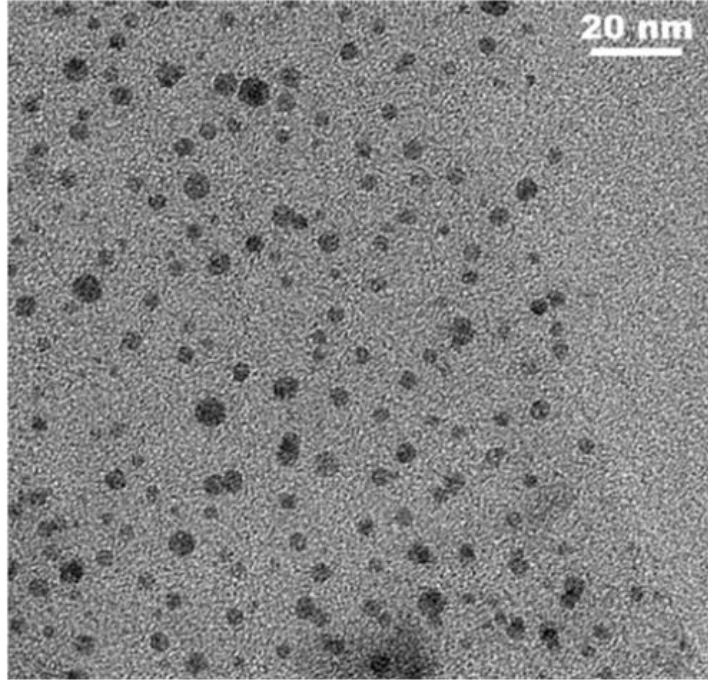
**Şekil 4.6.** İGO, AC ve nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi materyallere desteklenmiş Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizi üzerine etkisi

AB'nin hidrolizinde en iyi etkinlik gösteren İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'leri 400°C sıcaklıkta Ar-H(%5H<sub>2</sub>) gazı altında 1 saat tavlama yapılarak katalizörün ilk sentez haliyle katalitik etkinliği karşılaştırıldı. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi tavlama katalizörün katalitik aktivitesinin belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Tavlanmadan önceki başlangıç TOF değeri 13dk<sup>-1</sup> iken tavlandıktan sonra bu değer 29,9dk<sup>-1</sup>'e yükseldi. Tavlama işlemi sonrası İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlerinin etkinliğindeki bu artışın nedeni olarak; indirgeyici atmosfer altında yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen tavlama işlemi ile NP'lerin yüzeyinde surfaktant olarak bulunan OAm'lerin parçalanarak uzaklaştırılması ve olası oluşmuş olan metal oksitlerin indirgenmesi verilebilir. Literatürde daha önceden yayınlanmış olan İGO-Cu'nun TOF değeri 3,61dk<sup>-1</sup> (Yang *et al.* 2014) ve aktif bir soy metal olan İGO-Pd'nin TOF değeri 26,6dk<sup>-1</sup> olarak rapor edilmiştir (Kılıç *et al.* 2012). Tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'leri içerdiği yüksek Cu miktarına rağmen sağladığı 29,9dk<sup>-1</sup> TOF değeri ile monometalik Pd'den bile daha yüksek etkinlik göstermiştir.



Şekil 4.7. İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> NP kompozitlerinin ve bu kompozitlerin Ar-H<sub>2</sub> gaz karışımı altında 400°C sıcaklıkta 1 saat tavlama sonucu elde edilen yapının AB'nin hidrolizi üzerine etkisi

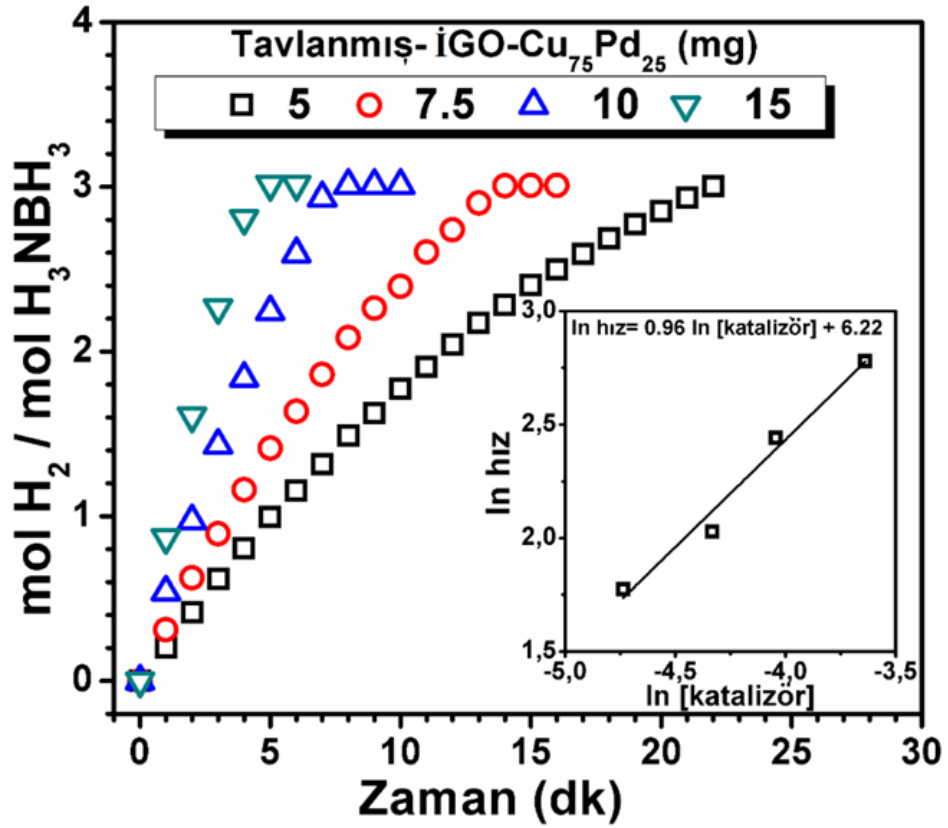
Tavlama işleminden sonra İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün TEM görüntüsü Şekil 4.8'de verilmiştir. TEM görüntüsünden, tavlama işleminden sonra parçacık boyutunun az da olsa büyüdüğü görülmektedir. Boyuttaki gözlenen bu artışın sebebi ise var olan CuPd alaşım NP'lerinin sıcaklık ile destek malzemesi üzerinde bir araya gelerek (Ostwald büyümesi) daha büyük parçacıklar oluşturması olarak açıklanabilir (Metin and Özkar 2010; Metin *et al.* 2010). Yani tavlama esnasında yüksek sıcaklıklara çıktığı için var olan küçük NP'ler sıcaklıkla uyarılarak yakın mesafesindeki NP'lere yaklaşp parçacık boyutunun büyümesine sebep olmuştur. Parçacık boyutunda artış olmasına rağmen kompozisyonda bir değişiklik olmadığı ICP-MS analizi ile belirlendi.



**Şekil 4.8.** Tavlama işleminden sonra İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün TEM görüntüsü

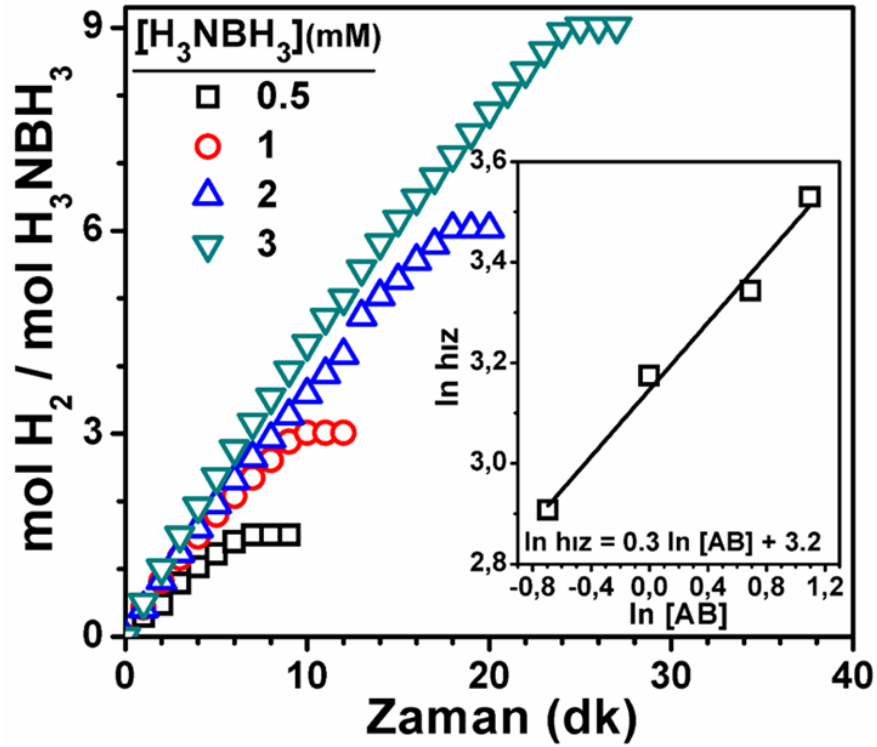
#### 4.2. İGO-CuPd Katalizörlüğünde AB Hidrolizinin Kinetik Çalışmaları

Tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> alaşım NP'lerinin AB'nin hidrolizinde kinetik çalışmaları katalizör derişimine, AB derişimine ve sıcaklığa bağılı olarak çalışıldı. Şekil 4.9'da farklı İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> miktarlarında (5, 7,5, 10 ve 15mg) 100 mM AB'nin 25±0,5°C'de gerçekleştirilen hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiğı verilmektedir. Grafiklerden katalizör miktarının arttıkça hidrojen salıverilme hızının arttığı görülmektedir. Şekil 4.9'da herbir katalizör derişimi için elde edilen eğrilerden tepkime hızı hesaplandı. Hesaplanan tepkime hızlarının logaritmik değeri (ln [hız]) kullanılan katalizör derişimlerinin logaritmik değerlerine (ln [İGO-Cu<sub>3</sub>Pd])'ye karşı grafik edildi ve Şekil 4.9'un içinde verilmiştir. Şekil 4.9'un iç grafiğinde görüldüğü gibi katalizörün derişimi artıkça hız da doğrusal olarak artmaktadır ve elde edilen bu doğrunun eğimi 0,95 olarak hesaplandı. Elde edilen bu eğim değeri, AB'nin hidrolizinin tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörleri varlığında katalizör derişimine göre birinci dereceden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4.9. Farklı İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörleri derişimlerinde 100mM AB'nin 25±0,5°C'de gerçekleştirilen hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği. İç şekil ln[Hız]'a karşı ln[Cu<sub>3</sub>Pd] grafiğini göstermektedir

Kinetik çalışmaların ikinci kısmında, oda sıcaklığında 10mg tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörü varlığında farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen hidroliz tepkimeleri çalışıldı ve bu deneyler sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı değişimi incelendi (Şekil 4.10). Şekil 4.10'da herbir katalizör derişimi için elde edilen eğrilerden tepkime hızı hesaplandı. Hesaplanan tepkime hızlarının logaritmik değeri (ln [hız]) kullanılan AB derişimlerinin logaritmik değerlerine (ln [AB])'ye karşı grafiği Şekil 4.10'un içinde verilmiştir. Şekil 4.10'un iç kısmında verilen grafikte görüldüğü gibi AB derişimi artıkça hızda çok belirgin bir artış olmamaktadır ve elde edilen doğrunun eğimi 0,3 olarak hesaplandı. Bu eğim değeri, AB'nin hidrolizinin tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörleri varlığında AB derişimine göre sıfırıncı dereceden ilerlediğini göstermektedir. Bu durum hızın AB derişiminden bağımsız olduğu anlamına gelmektedir.



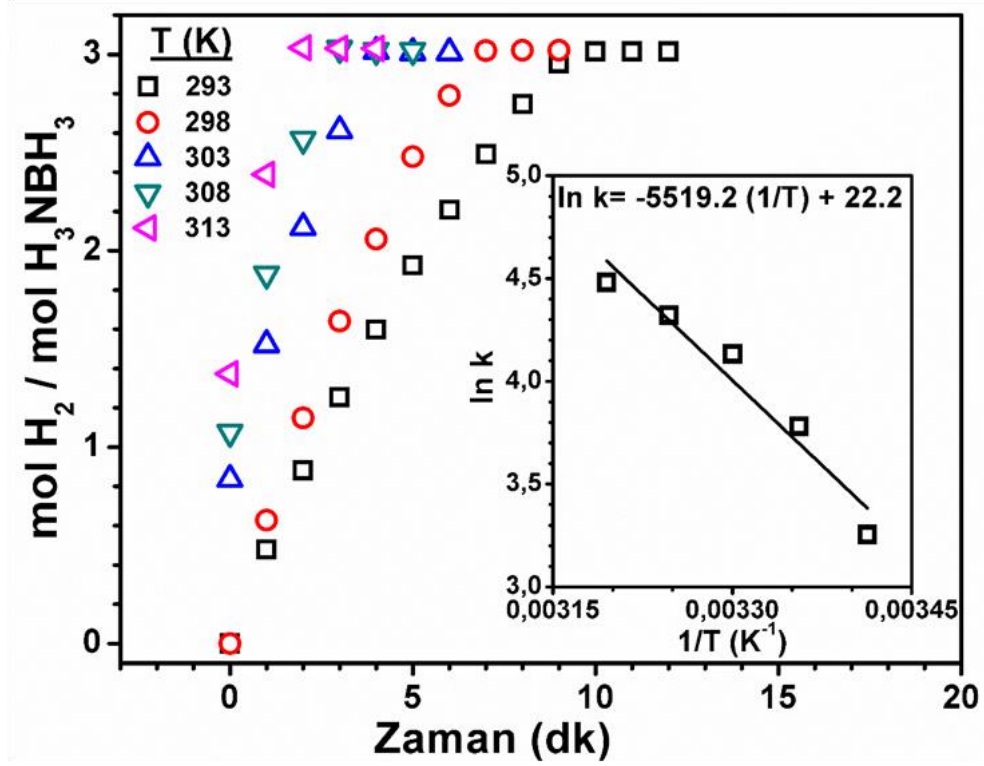
Şekil 4.10. Oda sıcaklığında İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlüğünde farklı AB derişimlerinde gerçekleştirilen hidroliz tepkimleri sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zaman karşı grafiği. İç şekil ln [Hız]'a karşı ln[AB] grafiğini göstermektedir

Sonuç olarak tavlannmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlüğünde AB'nin hidrolizinden hidrojen salıverilmesinin hız denklemi aşığıdaki şekilde yazılabilir.

$$\text{Hız} = k_{\text{gözlenn}}[\text{İGO-Cu}_3\text{Pd}]$$

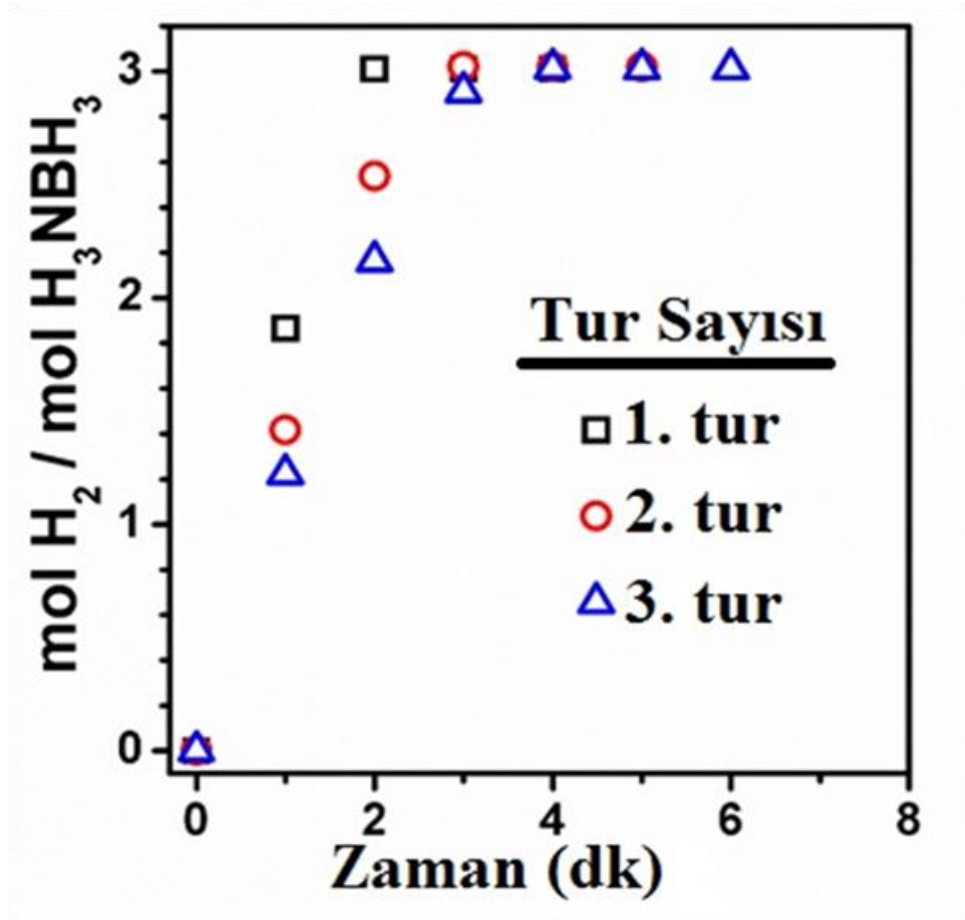
Kinetik çalışmaların son bölümünde ise tavlannmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlerinin AB'nin hidrolizinde 100mM AB ve 10mg katalizör sabit miktarlarında farklı sıcaklık (293-313K) denemeleri yapıldı. Şekil 4.11'de her bir sıcaklık değeri için açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarı zamana karşı değişimi grafik edildi ve beklendiği gibi sıcaklık arttıkça tepkime hızının arttığı görüldü. Şekil 4.11'deki her bir sıcaklığa ait eğriden tepkime hızı hesaplandı ve bu değerler daha önce elde edilen tepkime hız denkleminde yerine koyularak her bir sıcaklık için gözlenn hız sabiti ( $k_{\text{gözlenn}}$ ) değerleri hesaplandı. Elde edilen  $k_{\text{gözlenn}}$  değerleri  $1/T$ 'ye karşı grafik edilerek Şekil 4.11'de

içinde verilen Arrhenius eğrisi elde edildi. Elde edilen arrhenius eğrisinin eğiminden tepkimenin gözlenen aktivasyon enerjisi ( $E_a^{\text{gözlenen}}$ ) =  $45 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.



**Şekil 4.11.** Farklı sıcaklıklarda tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlüğünde 100mM AB'nin hidrolizini sonucu açığa çıkan hidrojen gazının mol miktarının zamana karşı grafiği

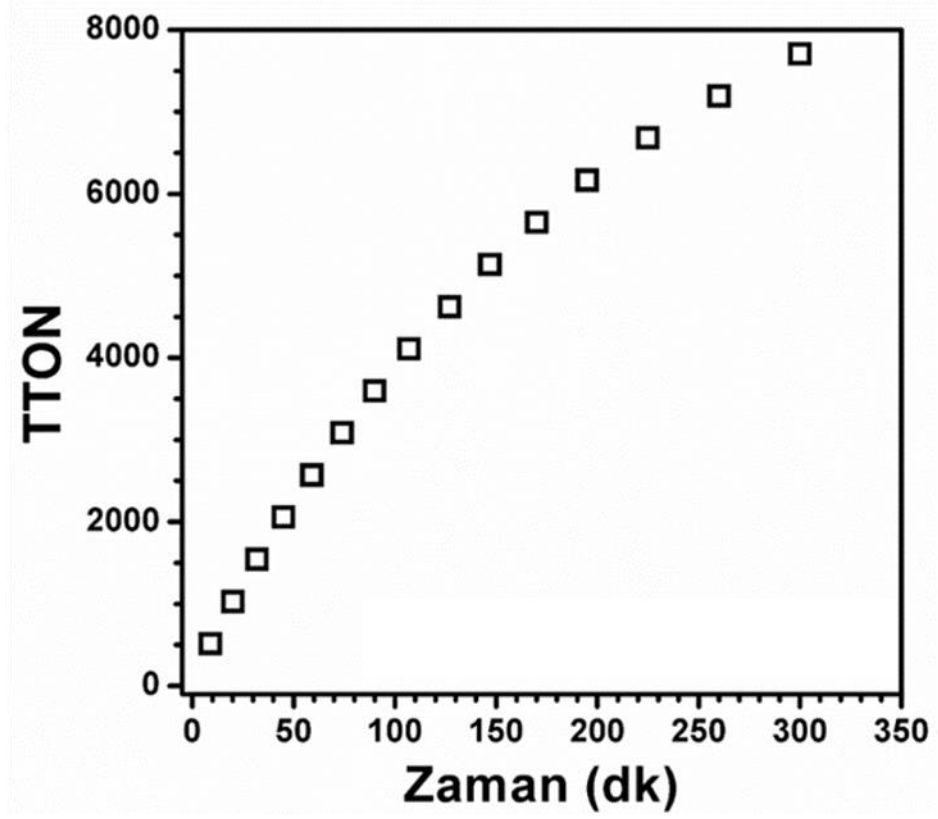
İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde geri kazanımı ve tekrar kullanılabilirliği test edildi. Bu amaçla oda sıcaklığında 1mmol AB ile 20mg tavlanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün hidrolizi yapıldı. Katalitik hidroliz tepkimesi sonuç açığa çıkan hidrojen gazının bitiminde yani stikiyometrik olarak 3mmol H<sub>2(g)</sub> çıktıktan sonra reaktör içerisindeki karışımı santrifüj tüpüne boşaltıp, üzerine bir miktar saf su ekledikten sonra 9000rpm de 10dk santrifüj yapıldı. Santrifüj sonrasında üstte kalan sıvıyı döküp dipte çöken katalizörü saf su ile çözerek reaktöre boşaltıldı. Tekrar hidrolizi yapıldı. Belirtilen bu denemeler toplamda üç kez yapıldı. Grafikte görüldüğü gibi üç defa üst üste kullanımda İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün etkinliğinde çok az bir azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.12. İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirliği

İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik ömrü de incelendi. Bu amaçla oda sıcaklığında 10mg tavllanmış İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörleri ve 1mmol AB ile hidroliz tepkimesi başlatıldı. Bu tepkime sonucu 3mmol hidrojen gazı çıktıktan yani tepkime sona erdikten sonra sistem kapatıldı. Reaktör içerisine İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörü reaktör içerisinden uzaklaştırılmadan 1mmol AB katı halde ilave edildi. Tekrar hidrojen gazı ölçümü yapıldı. Bu işlem 5 saat boyunca yeniden 1mmol AB eklenmesiyle tekrarlandı. 5 saatlik süre zarfında katalizörümüzün katalitik etkinliğinde gözle görülür sevide bir düşüş gözlemlenmedi ve bu katalik ömür testinin günlerce süreceği öngörülerek denemeler sonlandırıldı. Laboratuvar şartlarımızda günlerce devam eden bir katalitik ömür testi için uygun otomatik hidrojen gazı ölçme sistemi olmadığı için, İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün katalitik ömür testi gerçekleştirilen 5 saatlik süre zarfında

belirlendi ve Şekil 4.13’de zamana karşı toplam çevrim sayısına (TTON) karşı grafik edildi.



**Şekil 4.13.** İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde katalitik ömrü için zamana karşı toplam çevrim sayısı grafiği



## 5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Tekdüze parçacık boyutlu CuPd alaşım NP'lerinin sentezi için uygun bir reçete geliştirildi.
- Geliştirilen reçetede sadece başlangıç metal tuzlarının derişiminin ayarlanması ile CuPd alaşım NP'lerinin üç farklı kompozisyonu ( $\text{Cu}_{30}\text{Pd}_{70}$ ,  $\text{Cu}_{48}\text{Pd}_{52}$ ,  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$ ) başarıyla sentezlendi.
- Sentezlenen CuPd alaşım NP'lerinin katalizör olarak kullanılması için üzerine destekleneceği İGO başarıyla sentezlendi.
- CuPd alaşım NP'lerinin sentezlenen tüm kompozisyonları İGO'ya basit sıvı faz emdirme metodu ile desteklendi.
- İGO'ya destekli CuPd alaşım NP'lerinin bütün kompozisyonları AB'nin hidrolizinde etkinlik gösterirken, en yüksek katalitik etkinliği  $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  alaşım NP'leri gösterdi.
- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  NP'leri için test edilen farklı destek malzemeleri arasından en yüksek katalitik etkinliği İGO gösterdi.
- Doğrudan sentezlenen İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  katalizörünün AB'nin hidrolizindeki başlangıç katalitik etkinliği  $400^{\circ}\text{C}$ 'de Ar- $\text{H}_2$  (%5 $\text{H}_2$ ) gaz akışında tavlama sonucu  $13\text{dk}^{-1}$ 'den  $29,9\text{dk}^{-1}$  TOF değerine arttırıldı.
- Tavllanmış İGO- $\text{Cu}_{75}\text{Pd}_{25}$  katalizörünün AB'nin hidrolizinde sağladığı TOF değeri ( $29,9\text{dk}^{-1}$ ) İGO-Cu ( $3,61\text{dk}^{-1}$ ) ve İGO-Pd ( $26,6\text{dk}^{-1}$ ) katalizörlerinden daha yüksektir. Bu

durum Cu ile Pd metalleri arasında alaşım NP'lerinin oluşması sonucu ortaya çıkan sinerjistik etkiden kaynaklanmaktadır.

- İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlüğünde AB'nin hidrolizinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda tepkimenin katalizör derişimine göre birinci dereceden, AB derişimine göre sıfırcı dereceden ilerlediği bulundu.
- İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörlüğünde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen AB'nin hidrolizi sonucu tepkimenin görünen aktivasyon enerjisi  $E_a^{\text{görünen}}=45\pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.
- İGO-Cu<sub>75</sub>Pd<sub>25</sub> katalizörünün AB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilir ve uzun ömürlü olduğu deneysel çalışmalarla belirlendi.

**Çizelge 4.2.** Literatürde AB hidrolizinde kullanılan bazı geçiş metal nanopartikülleri ve elde edilen TOF değerleri

Katalizör	TOF (dk <sup>-1</sup> )	Kaynaklar
rGO-Cu	3.61	(Yang <i>et al.</i> 2014)
rGO-Cu <sub>0.2</sub> @Co <sub>0.8</sub>	8.36	(Du <i>et al.</i> 2013)
MCM-41@Cu <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.8</sub>	10.7	(Lu <i>et al.</i> 2014)
Cu@FeCo core-shell NPs	10.5	(Qiu <i>et al.</i> 2014)
Graphene-RuCu	135	(Cao <i>et al.</i> 2014)
PdPt Nanocubes	50.1	(Amali <i>et al.</i> 2013)
Graphene-Ru	100	(Cao <i>et al.</i> 2013)
rGO-Pd	26.3	(Kılıç <i>et al.</i> 2012)
SiO <sub>2</sub> -Pd(0)	10	(Akbayrak <i>et al.</i> 2012)
Graphene-Co	13.9	(Yang <i>et al.</i> 2014)
rGO-Cu <sub>3</sub> Pd	29.9	Bu çalışma

**KAYNAKLAR**

- Acar, C. and Dincer, I., 2014. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable Sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 1-12.
- Adams, B.D. and Chen, A., 2011. The role of palladium in a hydrogen economy. *Materials Today*, 14, 282-289.
- Aiken, III J.D. and Finke R.G., 1999. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem*, 145, 1-44.
- Aiken, III J.D., Lin Y. and Finke R.G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup> stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts.' *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 114, 29-51.
- Akbayrak, S., Kaya, M., Mürvet Volkan, M. and Özkar, S., 2012. Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite: A highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 387-393.
- Alayoğlu, S., Nilekar, A.U., Mavrikakis, M. and Eichhörn, B., 2008. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *nature materials*, 7, 333-338.
- Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B., 2010. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.*, 110, 132-145.
- Amali, A.J., Aranishi, K., Uchida, T. and Xu, Q., 2013. PdPt Nanocubes: A High-Performance Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Part. Part. Syst. Charact.*, 30, 888–892.
- Atkins P.W., 1998. *Physical Chemistry* Oxford University Press. Tokyo, sayfa sayısıs 1014.
- Bai, H., Li, C. and Shi, G., 2011. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Adv. Mater.*, 23, 1089-1115.
- Basu, S., Zheng, Y. and Gore, J.P., 2011. An experimental study of neat and ionic liquid-aided ammonia borane thermolysis. *Journal of Power Sources*, 196, 734-740.
- Besancon, B.M., Hasanov, V., Imbault-Lastapis, R., Benesch, R., Barrio, M. and Mølnvik, M.J., 2009. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2350-2360.
- Bönnemann, H. and Nagabhushana K.S., 2008. *Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*. Elsevier, 21-42.
- Cao, N., Hu, K., Luo, W. and Cheng G., 2014. RuCu nanoparticles supported on graphene: A highly efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 241-246.
- Cao, N., Luo, W. and Cheng, G., 2013. One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 11964-11972.

- Cipriani, G., Dio, V.D., Genduso, F., Cascia, D.L., Liga, R., Miceli, R. and Galluzzo, G., 2014. Perspective on hydrogen energy carrier and its automotive applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 8482-8494.
- Çiftçi, N.S., Metin, Ö., 2014. Reduced Graphene Oxide Supported Monodisperse NiPd Alloy Nanoparticles as Highly Active and Noble-Metal Economical Catalysts for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 18863-18870.
- Dincer, I., 2002. Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 265-285.
- Du, Y., Cao, N., Yang, L., Luo, W. and Cheng, G., 2013. One-step synthesis of magnetically recyclable Rgo supported Cu@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane. *New J. Chem.*, 37, 3035-3042.
- Ferrando, R., Jellinek, J. and Johnston, R.L., 2006. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108 (3), 849-904.
- Geim A. K., Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater*, 6, 183.
- Göksu, H., Ho, S.F., Metin, Ö., Korkmaz, K., Garcia, A.M., Gültekin, M,S. and Sun, S., 2014. Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-Supported NiPd Alloy Nanoparticles. *American Chemical Society*, 4, 1777-1782.
- Hamilton, C.D.J., 2003. Homogeneous catalysis-New approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299, 1702-1706.
- Hwang, H.T. and Varma, A., 2014. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
- Joshi, A.S., Dincer, I. and Reddy, B.V., 2010. Exergetic assessment of solar hydrogen production methods. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 490-4908.
- Kılıc, B., Şencanlı S., Metin Ö., 2012. Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by reduced graphene oxide supported monodisperse palladium nanoparticles: High activity and detailed reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 361-362, 104-110.
- Klabunde, K.J., Stark J., Koper O., Mohs C., Park D.G., Decker S., Jiang Y., Lagadic I., and Zhang D.J., 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100, 12142-12153.
- Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney R.L., 2008. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 553-563.
- Laird, J., 2014. [http://www.techradar.com/news/car-tech/the-future-is-here-toyota-s-hydrogen-powered-cars-are-go-for-2015-1212830\\_](http://www.techradar.com/news/car-tech/the-future-is-here-toyota-s-hydrogen-powered-cars-are-go-for-2015-1212830_) (29.12.2014).
- Lanza, R., Bersani, M., Conte, L., Martucci, A., Canu, P., Guglielmi, M., Mattei, G., Bello, V., Centazzo, M. and Rosei, R., 2014. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of PdSn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction. *J. Phys. Chem.*, 118, 25392-25402.
- Li, C. and Shi, G., 2012. Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, 4, 5549.

- Li, T., Zhou, H., Huang, J., Yin, J., Chen, Z., Liu, D., Zhang, N. And Kuang, Y., 2014. Facile preparation of Pd–Au bimetallic nanoparticles via in-situ self-assembly in reverse microemulsion and their electrocatalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 463, 55–62.
- Li, Y. and Somorjai, G.A., 2010. *Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications*. *Nano Lett.*, 10, 2289-2295.
- Lu, Z.H., Li, J., Feng, G., Yao, Q., Zhang, F., Zhou, R., Tao, D., Chen, X. and Yu, Z., 2014. Synergistic catalysis of MCM-41 immobilized Cu-Ni nanoparticles in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 13389-13395.
- Ma, S. and Zhou, H.C., 2010. Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Commun.*, 46, 44-53.
- Machado, B.F. and Serp, P., 2012. Graphene-based materials for catalysis. *Catal. Sci. Technol.*, 2, 54-75.
- Metin, Ö. and Özkar, S., 2011. Water soluble nickel(0) and cobalt(0) nanoclusters stabilized by poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid): Highly active, durable and cost effective catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 1424-1432.
- Metin, Ö., Duman, S., Dinç, M. and Özkar, S., 2011. Oleylamine-Stabilized Palladium(0) Nanoclusters As Highly Active Heterogeneous Catalyst for the Dehydrogenation of Ammonia Borane. *J. Phys. Chem.*, 115, 10736–10743.
- Metin, Ö., Ho, S.F., Alp, C., Can, H., Mankin, M.N., Gültekin, M.S., Chi, M. and Sun, S., 2012. Ni/Pd core/shell nanoparticles supported on graphene as a highly active and reusable catalyst for Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Nano Research*, [www.springer.com/journal/12274](http://www.springer.com/journal/12274).
- Metin, Ö., Mazumder, V., Özkar, S., Sun, S., 2010. Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 1468-1469.
- Metin, Ö., Özkar, S. and Sun, S., 2010. Monodisperse Nickel Nanoparticles Supported on SiO<sub>2</sub> as an Effective Catalyst for the Hydrolysis of Ammonia–Borane. *Nano Res.*, 3(9) 676–684.
- Midilli, A., Ay, M., Dincer, I. and Rosen M.A., 2005. On hydrogen and hydrogen energy strategies I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 255-271.
- Momirlan, M. and Veziroğlu, T.N., 2005. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30, 795-802.
- Mortimer, R.G., 2004. *Fizikokimya (II) palme yayıncılık*, 806.
- Narayanan, R. and El-Sayed, M.A., 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem.*, 109, 12663-12676.
- Niemann, M.U., Srinivasan, S.S., Phani, A.R., Kumar, A., Goswami, D.Y. and Stefanakos, E.K., 2008. Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications: A Review. *Journal of Nanomater*, 2008, 9.
- Oriňáková, R. and Oriňák, A., 2011. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage, *Fuel*, 90, 3123-3140.

- Özkar, S., 2009. Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous Catalysis. *Applied Surface Science*, 256, 1272-1277.
- Pachón, L.D. and Rothenberg, G., 2008. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Appl. Organometal. Chem.*, 22, 288-299.
- Park, J., Ahn, Y. and Ruiz-Vargas, C., 2009. Imaging of photocurrent generation and collection in single-layer graphene. *Nano Lett.*, 9 (5), 1742-1746.
- Piet, W.N.M. and Leeuwen, V., 2004. *Homogeneous Catalysis*, 18 p, Netherlands.
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B. and Sopian, K., 2014. Renewable hydrogen economy in Asia-Opportunities and challenges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 743-757.
- Qiu, F., Dai, Y., Li, L., Xu, C., Huang, Y., Chen, C., Wang, Y., Jiao, L. and Yuan, H., 2014. Synthesis of Cu@FeCo core-shell nanoparticles for the catalytic hydrolysis of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 436-441.
- Radic, S., Geitner, N.K., Podila, R., Käkinen, A., Chen, P., Ke, P.C. and Ding, F., 2013. Competitive Binding of Natural Amphiphiles with Graphene Derivatives. *Scientific Reports*, 3, 2273.
- Reddy, R.G., 2006. Fuel Cell and Hydrogen Economy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15, 474-483.
- Roucoux, A., Schulz J. and Patin H., 2002. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chem. Rev.*, 102, 3757-3778.
- Russo, P., Hu, A. and Compagnini, G., 2013. Synthesis, Properties and Potential Applications of Porous Graphene: A Review. *Nano-Micro Lett.*, 5(4), 260-273.
- Schmid, G., 1992. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. *Chem. Rev.*, 92, 1709.
- Schmid, G., 1994. *Clusters and colloids: From theory to applications*. VCH publishers, 547 p, New York, USA.
- Schmid, G., 2010. *Nanoparticles*. VCH publishers, 532 p, New York, USA.
- Schmid, G., 2010. *Syntheses and Characterizations. Nanoparticles*, Wiley-VCH Publishers. Weinheim.
- Sheldon, R.A. and Downing, R.S., 1999. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Appl. Catal. A*, 189, 163-183.
- Staubitz, A., Robertson A.P.M., Manners I., 2010. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources. *Chem Rev.*, 110, 4079-4124.
- Stephens, F.H., Pons, V. and Baker, R.T., 2007. Ammonia borane: the hydrogen source par excellence?. *Dalton Trans*, 25, 2613-2626.
- Stetson, N., 2013. U.S. Department of Energy, Hydrogen and Fuel Cells Program, Annual Progress Report, Hydrogen Storage Program Overview, [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv\\_0\\_stetson\\_2013.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress13/iv_0_stetson_2013.pdf) (28.12.2014).
- Sun, D., Mazumder, V., Metin, Ö. and Sun, S., 2011. Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane via Cobalt Palladium Nanoparticles. *American Chemical Society*, 5 (8), 6458-6464.
- Toshima, N., Yan, H. and Shiraishi, Y., 2008. *Recent Progress in Bimetallic Nanoparticles: Their Preparation, Structures and Functions*, Elsevier, 49-72.
- Vannice, M.A., 2005. *Kinetics of Catalytic Reactions*. Springer Science, 234p, Printed in the United States of America.

- Xu, J. and Bhattacharyya, D., 2005. Membrane-based Bimetallic Nanoparticles for Environmental Remediation: Synthesis and Reactive Properties. *Environmental Progress*, 24(4), 358-366.
- Yang, L., Cao, N., Du, C., Dai, H., Hu, K., Luo, W. and Cheng, G., 2014. Graphene supported cobalt(0) nanoparticles for hydrolysis of ammonia borane. *Materials Letters*, 115, 113-116.
- Yang, Y., Lu, Z.H., Hu, Y., Zhang, Z., Shi, W., Chen, X., Wang, T., 2014. Facile in situ synthesis of copper Nanoparticles supported on reduced graphene oxide for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *RSC Adv.*, 4, 13749.
- Zahmakiran, M., Özkar, S., 2013. Transition Metal Nanoparticles in Catalysis for the Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia-Borane. *Top Catal.*, 56, 1171-1183.
- Zhu, B.Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R. and Ruoff, R.S., 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, 22, 3906-3924.

## ÖZGEÇMİŞ

Kübra GÜNGÖRMEZ, 1991 yılında Erzurumda doğdu. Eğitim hayatını doğduğu şehirde tamamladı. 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılının eylül ayında Anorganik Kimya alanında yüksek lisansa başladı. 2015 yılının ocak ayında yüksek lisansını tamamladı.

### Eğitim

- ❖ 2005 – 2009 İ.M.K.B. Lisesi
- ❖ 2009 – 2013 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Lisans)
- ❖ 2013 – 2015 Atatürk Üniversitesi, Kimya Bölümü (Yüksek Lisans)

### Yayınlar

Kübra GÜNGÖRMEZ, Önder METİN, "Composition-controlled catalysis of CuPd alloy nanoparticles in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane." Applied Catalysis A: General, 2015, doi:10.1016/j.apcata baskıdadır.