

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLAN TEMİZ ENERJİ OLUŞTURABİLECEK BOR
TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ TİP NANOKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI

Esmā ERKEN

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Ekim - 2015

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLAN TEMİZ ENERJİ OLUŞTURABİLECEK BOR
TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ TİP NANOKATALİZÖRLERİN
HAZIRLANMASI VE NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI

Esmâ ERKEN

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Biyokimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Ekim – 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

Esmâ ERKEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLAN TEMİZ ENERJİ OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ TİP NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI" başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

16/10/2015

Üye : Doç. Dr. Fatih ŞEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hakan SERT

Üye : Yrd. Doç. Dr. Muharrem AKCAN

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... /.../2015 gün vesayılı kararıyla onaylanmıştır

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 5 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Esmâ ERKEN

YENİ NESİL ENERJİ KAYNAĞI OLAN TEMİZ ENERJİ OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ TİP NANOKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI VE NANOTEKNOLOJİK UYGULAMALARI

Esmâ ERKEN

Biyokimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2015

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

ÖZET

Bu çalışmada, dimetilamin boran (DMAB) dehidrojenasyonu için aktif bir katalizör olan Pt nanoparçacıklar in-situ olarak sentezlendi. Metal nanoparçacıkların yüzey alanını arttırmak için karbon türevlerinden olan aktif karbon destek malzemesi olarak kullanıldı. Ayrıca, DMAB ilavesi ile hem Pt indirgenmesi hem de dehidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlandı. Hazırlanan katalizörün yapısı sırasıyla, X-ışını kırınımı (XRD), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile aydınlatılmıştır. Sonuçlara bakıldığında nispeten homojen bir dağılıma sahip 3-4 nm aralığındaki nanoparçacıkların elde edildiği anlaşıldı. Pt nanoparçacıkları (Pt NP) ile gerçekleşen DMAB dehidrojenasyon reaksiyonu için hidrojen çıkışının ilk dönüşüm frekansı $21,50 \text{ h}^{-1}$ bulundu. Farklı sıcaklıklarda Pt nanoparçacıkların etkisi DMAB dehidrojenasyonu için incelendi ve aktivasyon enerjisi ($E_a = 48,36 \text{ kJ mol}^{-1}$), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 45,82 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = -112,99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) hesaplandı. Pt nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyonu için yeniden kullanım çalışmaları yapıldığında dördüncü çalışmada bile $\geq 80\%$ aktivite sergilediği gözlemlendi. Buna ek olarak, DMAB dehidrojenasyonu için Pt nanoparçacıklarının tekrar kullanılabilir, oldukça aktif, izole edilebilir olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: AFM, DMAB, Hidrojen, Nanoparçacık, X-ışını Kırınımı (XRD).

**THE SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF NEW TYPES OF NANOMATERIALS
FOR A HYDROGEN BASED BORON MATERIALS AS A CLEAN ENERGY
SOURCES**

Esma ERKEN

Biochemistry Department, M. S. Thesis, 2015

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ŞEN

SUMMARY

In this study, in-situ Pt nanoparticles have been synthesized as an active catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane (DMAB). Activated carbon material has been used as a catalyst support material to increase the active surface area of the metal nanoparticles. Moreover, both reduction of Pt and dehydrogenation reaction were occurred by the addition of DMAB. The prepared catalyst was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). It can be easily seen the relatively uniform distribution of the nanoparticles in the range of 3-4 nm. Besides, the TOF value for DMAB dehydrogenation reaction was found to be 21.50 h^{-1} in the presence of Pt nanoparticles (Pt NP). The effect of Pt nanoparticles was also examined at different temperatures for the dehydrogenation of DMAB and the activation energy ($E_a = 48,36 \text{ kJ mol}^{-1}$), activation enthalpy ($\Delta H^\ddagger = 45, 82 \text{ kJ mol}^{-1}$), and entropy of activation ($\Delta S^\ddagger = -112, 99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) have been calculated for DMAB reaction. After four subsequent reaction and recovery cycles, Pt NP retained $\geq 80\%$ of their activity towards the complete dehydrogenation of DMAB. In addition, the catalytic performances of Pt nanoparticles in terms of activity, isolability and reusability were also examined for the dehydrogenation of DMAB.

Keywords: AFM, DMAB, Hydrogen, Nanoparticles, X-ray Diffraction (XRD).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Yeni Nesil Enerji Kaynağı Olan Temiz Enerji Oluşturabilecek Bor Türevlerinden Hidrojen Eldesi İçin Yeni Tip Nanokatalizörlerin Hazırlanması ve Nanoteknolojik Uygulamaları” konulu çalışmada ve iki yıl boyunca yaptığım diğer çalışmalarda, başından sonuna kadar her anında bilgi birikimiyle yanımda olan, destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikiminden faydalanmamı sağlayan, sadece akademik anlamda değil, özel hayatımda da yol gösterici olan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Fatih ŞEN’e teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmaya 2210-C öncelikli alanlara yönelik yurtiçi bursu ile maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK’ a teşekkür ederim.

Dumlupınar Üniversitesi ve Düzce Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimine finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca her konuda yanımda olan, hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, sevincimi ve hüznümü birlikte paylaştığım arkadaşlarım İbrahim ESİRDEN ve Handan PAMUK’ a teşekkür ederim.

Çalışmalar ve yüksek lisans hayatım boyunca bana destek olan Özlem KARATEPE, Gaye BAŞKAYA, Yunus YILDIZ ve diğer Sen Research Group (SRG) üyelerinden olan yüksek lisans ve lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen kimya bölümünden Uzman Ramazan ULUS’a teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen dedem ve babaanneme teşekkür ederim.

Beni sevgiyle yetiştiren, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen annem ve babam, Nermin ve Mustafa ERKEN’e, ayrıca kardeşlerim Büşra ve Fatih ERKEN’e sonsuz teşekkürler...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Hidrojen Ekonomisi	4
2.2. Hidrojen Depolama	5
3. KATALİZÖR	8
3.1. İdeal Bir Katalizörün Özellikleri	9
3.1.1. Katalizörün kararlılığı	10
3.1.2. Katalizörün seçiciliği	11
3.1.3. Katalizörün kararlılığı ve ömrü	11
3.2. Heterojen Katalizörün Katalitik Aktivitesine Yüzey Alanının Etkisi	11
4. GEÇİŞ METAL NANOPARÇACIKLARI	13
4.1. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Sentezi	14
4.1.1. Metal tuzlarının kimyasal indirgenmesi	14
4.1.2. Alkoller	15
4.1.3. Hidrojen ve karbon monoksit	15
4.1.4. Kimyasal hidrürler	15
4.1.5. Termoliz	16
4.1.6. Radyoliz ve fotoliz	16
4.1.7. Organometalik komplekslerin ligandlarının yerdeğiştirmesi	16
4.1.8. Elektrokimyasal metot ile indirgeme	16
4.2. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması	17
4.2.1. Elektrostatik kararlaştırma	17
4.2.2. Sterik kararlaştırma	17

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. Elektrosterik kararlaştırma	18
4.2.4. Çözücü veya ligand ile kararlaştırma.....	19
4.3. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Tanımlanması	19
5. MATERYAL VE METOT	21
5.1. Kimyasallar	21
5.2. Cihazlar.....	21
5.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)	21
5.2.2. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM).....	23
5.2.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	24
5.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	24
5.3. Katalizör Olarak Pt Nanoparçacıklarının Hazırlanması	26
5.4. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Katalitik Aktivitesi	27
5.5. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Tekrar Kullanılabilirliği.....	28
5.6. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP İçin Civa Zehirlenme Deneyi.....	28
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	29
6.1. Pt Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu	29
6.2. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Katalitik Aktivitesi	32
6.3. DMAB Dehidrojenasyonunda Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi	33
6.4. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Tekrar Kullanılabilirliği.....	35
7. SONUÇ	37
KAYNAKLAR DİZİNİ	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli hidrojen içeren bileşiklerin gravimetrik hidrojen yoğunluğuna karşı hacimsel hidrojen yoğunluğu grafiği	6
3.1. Katalizörsüz ve katalizörlü gerçekleşen reaksiyon için potansiyel enerji değişimi ve aktivasyon enerjilerinin kıyaslanması	8
3.2. Katalizör çeşitlerinin şematik gösterimi	9
3.3. Yüzey atomların yüzdesi ve toplam atom sayısı arasındaki ilişki	12
4.1. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişki	13
4.2. Elektrostatik kararlaştırmanın şematik gösterimi	17
4.3. Sterik kararlaştırmanın şematik gösterimi	18
4.4. Elektrosterik kararlaştırmanın şematik gösterimi	18
4.5. Metal nanoparçacıklarının karakterizasyonu için kullanılan teknikler	20
5.1. Saçılan X-ışınları ve saçılma olayı	21
5.2. Tipik bir TEM cihazının şeması	23
5.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek seviyelerinden püskürtülen elektron enerjileri	24
5.4. Tipik AFM cihazının çalışmasının şematik gösterimi	26
5.5. Pt nanoparçacıklarının oluşumunun şematik gösterimi	27
5.6. DMAB dehidrojenasyonunda çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistemin şematik gösterimi	28
6.1. Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının XRD görüntüsü	30
6.2. Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının Pt 4f elektron spektrumları	31
6.3. a) Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının AFM görüntüsü b) AFM ile elde edilen parçacıkların yüksekliğini gösteren grafik c) AFM ile elde edilen yanal çap grafiği	31
6.4. Pt nanoparçacıklarının TEM görüntüsü ve parçacık boyut histogramı	32
6.5. Oda sıcaklığında DMAB'nin dehidrojenasyonu için Pt nanoparçacıklarının ve PtCl ₄ 'ün THF içerisinde % dönüşüm - zaman grafiği	33
6.6. Çeşitli sıcaklıklarda Pt NP ile DMAB arasındaki hidrojen giderme oranının zamana karşı grafiği	34
6.7. Pt NP'nin DMAB dehidrojenasyonu için a) Arhenius ve b) Eyring grafikleri	34
6.8. Oda sıcaklığında Pt NP'nin birinci ve dördüncü katalitik çalışmalarının DMAB'nin dehidrojenasyonu için % dönüşüm - zaman grafiği	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. DMAB dehidrojenasyonu için hazırlanan Pt NP ile literatürdeki katalizörlerin kıyaslanması (≤ 25 °C)	36

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
α	Alfa
Å	Angstrom
β	Beta
>	Büyüktür
°C	Selsiyus derece
θ	Teta
%	Yüzde
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
rpm	Devir
DMAB	Dimetilamin boran
TOF	Dönüşüm frekansı
eV	Elektovolt
$k_{göz}$	Gözlenen hız sabiti
kJ	Kilojoule
L	Litre
mA	Miliamper
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
nm	Nanometre
Pt NP	Platin nanoparçacıklar
h	Saat
T	Sıcaklık
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun yaşamı boyunca var olan ve yaşamını sürdürebilmesi için en temel gereksinimlerden biridir. Sosyal ve ekonomik kalkınmanın en temel unsuru olan enerji, günümüzde sanayi ve teknolojinin gelişmesi ile insanlar için stratejik bir ihtiyaç haline gelmektedir. Dahası gelecekte enerjiye duyulan ihtiyacın fazlasıyla artacağı görülmektedir. Günümüzde enerji kaynağı olarak uygulanabilirliği ve kullanım rahatlığı açısından en çok fosil yakıtlar tercih edilir. Fakat fosil yakıtlar, tükeniyor olması, çevreye zararlı olması, sera etkisi gibi pek çok sorunuda beraberinde getirmektedir. Fosil yakıtların bu dezavantajları göz önüne alındığında fosil yakıtlara alternatif olabilecek yakıt türlerinin aranması kaçınılmaz hale gelmektedir. Bu durumda da karşımıza alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevre dostu olması da araştırmacılar için bir avantaj olarak görülmektedir (Isaacs vd., 2006). Rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik ve biyokütle gibi alternatif temiz yenilenebilir enerji kaynaklarına acil bir şekilde ihtiyaç vardır. Ancak, yenilenebilir enerji kaynaklarının, talep ve kaynak arasındaki süreksizlik gibi bazı sakıncaları vardır (güneş parlak değil, rüzgar yok gibi) (Vriesa vd., 2007). Bu bağlamda, enerji depolamanın önemli bir sorun olduğu göze çarpmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde günümüzde giderek artan enerji ihtiyacını çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir şekilde sağlayabilecek en ileri teknolojinin, hidrojen enerji sistemi olduğu kabul edilmektedir. Hidrojen birincil enerji kaynağı olarak değil enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilir. Gelecekteki enerji sorununu çözmek için hidrojen kullanılmasında enerji taşıyıcısı olmasının büyük bir rolü vardır (Lattina ve Utgikarb, 2007). Hidrojenin üretimi için farklı kaynakların bulunması, hidrojen depolamak için etkili bir yolun bulunması ve yakıt hücrelerinin maliyetinin azaltılması konuları hidrojen ekonomisi başlığı altında incelenmektedir. Hidrojenin pek çok kaynaktan üretilmesinin yanı sıra depolama ve kullanımı açısından düşük yoğunluğa sahip olmasından dolayı problem yaşanmaktadır. Hidrojene bağlı verimliliği arttırmak ve maliyetini azaltmak için çalışmalar devam etmektedir (Felderhoff vd., 2007). Şimdiye kadar hidrojen depolama malzemesi olarak metal hidrürler (Schlapbach ve Zuttel, 2001), nanomateryaller ve metal organik kafesler (Amendola vd., 2000a) literatürde belirtilmiştir. Hidrojenin depolanmasında gravimetrik ve volumetrik hidrojen kapasiteleri hidrojen depolama malzemeleri için uygun özelliklere sahip olmalıdır. Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri yüksek hidrojen içeriği nedeniyle potansiyel enerji kaynağı olarak görülmektedir. Bunlar arasında, örneğin LiNH_2 , LiH ve NaBH_4 gibi bor ve nitrojen bazlı bileşikler dikkat çekmektedir (Amendola vd., 2000b). Bunun yanı sıra, amin boranlar benzinden daha yüksek hidrojen kapasitesine sahip olmaları nedeniyle, hidrojen depolama konusunda dikkate değerdir (Dixon ve Gutowski, 2005). Bununla

birlikte, amin boran bileşiklerinden hidrojeni açığa çıkarmak için katalizörlere ihtiyaç vardır. DMAB'nin dehidrojenasyonunda bugüne kadar literatür incelendiğinde pek çok homojen ve heterojen katalizör test edilmiş olup bunların içerisinde soy metal katalizör varlığında en yüksek hidrojen salınım etkinliği gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Literatür incelendiğinde Ru, Rh, Pd, ve Ir kompleksleri (Jaska vd., 2003), Ru(H)(PMe₃)(PNP) ve trans-Ru(H)₂(PMe₃)(PNP^H) (Friederich vd., 2009), [Cp₂Ti] (Clark vd., 2006), [RuH₂(η^2 -H₂)₂(PCy₃)₂], RhCl₃ (Jaska vd., 2003), laurat ile kararlaştırılmış Rh(0) (Durap vd., 2009), heksanoat ile kararlaştırılmış Rh(0) (Zahmakıran ve Özkar, 2009), aminopropiltrioksisilan ile kararlaştırılmış Ru(0) (Zahmakıran vd., 2010), RhCl(PHCy₂)₃ (Sloan vd., 2009), Pd(0)/MOF (Gulcan vd., 2014), Pt(0)/amilamin (Sen vd., 2014) katalizörleri DMAB dehidrojenasyonu için rapor edilmiştir. Homojen katalizör olarak [η^5 C₅H₃-1,3(SiMe₃)₂TI]₂ bileşiği kullanılarak iyi aktivite elde edilmesine rağmen bu katalizörün ayrılması ve yeniden kullanılabilmesi oldukça güçtür (Keceli ve Özkar, 2008). Homojen katalizörlerin bu zorluklarına karşın heterojen katalizörlerin ayrılma ve yeniden kullanım gibi sıkıntıları olmadığından daha çok tercih edilmektedir. Heterojen katalizörlerin aktivitesi ise, doğrudan yüzey alanı ile ilgilidir. Klasik bir heterojen katalizör düşük katalitik aktiviteye ve sınırlı yüzey alanına sahiptir. Heterojen katalizörlerin parçacık boyutunun azalması ile katalitik aktiviteyi arttırmak çok umut verici bir yoldur. Bu konuda 1-10 nm parçacık boyutuna sahip geçiş metal nanoparçacıkları büyük yüzey alanına sahip olup aktif bir katalizör olarak kullanılmaktadır ve külçe metallere göre daha üstün yönleri vardır (Özkar ve Zahmakıran, 2005). Bununla birlikte, katalizör olarak kullanılan geçiş metal nanoparçacıklarının çözelti içinde aglomera olması ve külçe metal şekline dönmesi pratik uygulamaları engellemektedir ve bu yüzden metal nanoparçacıkları kararlaştırılmalıdır (Ott ve Finke, 2007). Fiziksel, kimyasal ve yapı özellikleri, başlangıç malzemesinin çözücünün ve yüzey aktif maddelerin yapısından etkilendiğinden dolayı geçiş metal nanoparçacıklarının değişik hazırlama yöntemleri (fiziksel ve kimyasal) geliştirilmiştir (Roucoux vd., 2002). Kimyasal yöntemler, nanoparçacığın, parçacık boyutu ve morfoloji kontrolünü sağlaması nedeniyle fiziksel yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir. Kimyasal yöntemlerin içerisinde ise başlangıç metal tuzlarının yüzey aktif maddeler varlığında organik çözücü içerisinde uygun indirgen kullanılarak indirgenmesi göze çarpmaktadır.

Bu çalışmada, DMAB (dimetilamin boran) dehidrojenasyonu için platin nanoparçacıklar in-situ olarak sentezlendi. İlk olarak inert atmosfer altında PtCl₄'ün susuz THF çözeltisi içinde çözünmesi sağlandı. Yüzey alanını artırmak için aktif karbon eklendi ve DMAB ile hem platinin indirgenmesi hemde dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen

Pt nanoparçacıkların karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapıldı. Karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında, platin nanoparçacıkların karbon destek üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı ve yaklaşık 3-4 nm parçacık boyutuna sahip yüzey merkezli kübik yapıda olduğu anlaşıldı. Ayrıca, hazırlanan Pt nanoparçacıkların DMAB dehidrojenasyonu için geri kazanımı, tekrar kullanılabilirliği ve farklı sıcaklıklardaki kinetik çalışmaları yapıldı. TOF, aktivasyon enerjisi, entalpi ve entropi değerleri hesaplandı.

2. HİDROJEN VE ÖZELLİKLERİ

Hidrojen, doğada en çok bulunan ve en hafif olan periyodik cetvelin ilk elementidir. Doğada genellikle iki atomlu (H_2) gaz halinde bulunan hidrojen ayrıca renksiz, kokusuz ve zehirsiz bir gazdır. Hidrojen evrendeki atomların % 90'dan fazlasını, toplam kütleinin dörtte üçünü oluşturmasına rağmen doğada saf halde bulunmaz. Hidrojenin çevre dostu olması, yanması sonucu atık olarak su veya su buharı çıkması, depolanabilir olması, mevcut yakıtlarla beraber kullanılabilir olması gibi pek çok avantajı vardır (Johnston vd., 2005).

Doğadaki en basit atom yapısına sahip olması, $-252,77$ °C'da sıvı hale getirilebilmesi, havadan 14,4 kez daha hafif olması, yoğunluğunun havanın 1/14'ü olması, sıvı hidrojenin hacminin gaz halindeki hacminden sadece 1/700'ü kadar olması, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip olması ve hidrojenin petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıt olması bir diğer avantajlarındandır. (<http://www.eie.gov.tr/teknoloji>).

2.1. Hidrojen Ekonomisi

Enerji, günümüzde sosyal ve ekonomik kalkınmanın en temel unsuru olarak bilinmekte olup enerji kaynaklarına olan talebin hızla arttığı dünyamızda giderek önem kazanmaktadır. Ayrıca çağımızda çoğunlukla enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların küresel ısınma ve hava kalitesinin düşmesi gibi çevresel problemlere yol açtığı göz önüne alındığında enerji çeşitliliğine gidilmesi gerekli hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından daha kapsamlı yararlanma yolları araştırılmakta ve yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi Türkiye'de dahil birçok ülke tarafından farkına varılmaktadır. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynaklarından olan hidrojen temiz bir enerji depolayıcısı olarak göze çarpmakta olup hidrojen enerjisi olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen enerjisini diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından farklı kılan süreklilik göstermesi ve bu sayede geliştirilebilecek en iyi çözüm olarak görülmesidir. Ayrıca, yenilenebilir enerji kaynaklarının günümüzde halen yüksek olan maliyetinden dolayı enerji üretimindeki sıkıntılara ek olarak bazılarında süreksizlik sorunu yaşanmaktadır. Buna en iyi örnek olarak güneş ve rüzgâr enerjisi kaynakları gösterilebilir. Bu konuda da hidrojen karşımıza bir alternatif olarak çıkmaktadır (Schmid, 1992; Isaacs vd., 2006). Enerjiye duyulan ihtiyacın giderilmesi konusunda hidrojenin farklı yöntemlerle depolanmasının sağlanması üzerine çalışmalar yapılmakta olup depolanması sağlandığı takdirde elektrik, ulaştırma, endüstri gibi alanlarında hizmete sunulabilir (Clark ve Rifkin, 2006). Hidrojen ekonomisinin son yıllarda gelişimine göz attığımızda hidrojen elde edilmesi ve depolanması enerji ihtiyacının hidrojen

karşılanması üzerine araştırmalarda artış olduğu gör÷lmektedir. Çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir şekilde dünyanın giderek artan enerji gereksinimini sağlayabilmek için ‐Hidrojen Ekonomisi‐ ileri teknoloji sistemi olduğu günümüzde bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen ekonomisindeki önümüze çıkan en önemli sorun hidrojenin güvenli, etkili ve taşınabilir bir şekilde depolanamamasıdır. Bunun sebebi ise hidrojenin çok hafif ve düşük yoğunluğa sahip olmasıdır. Gaz halinde bulunan hidrojenin depolanması için yüksek basınç ve büyük hacimde tanklara ihtiyaç vardır ki bu da hem maliyet hem de taşınması açısından uygun bir yöntem değildir. Katı ve sıvı fazda depolama yapıldığında hidrojenin kapladığı alan azalmaktadır (Schlapbach ve Zuttel, 2001).

Hidrojen enerjisinin bütün dünya ülkeleri için ortak amacı enerji ihtiyacının küçük hacimlerde ve yüksek verimde karşılanmasıdır.

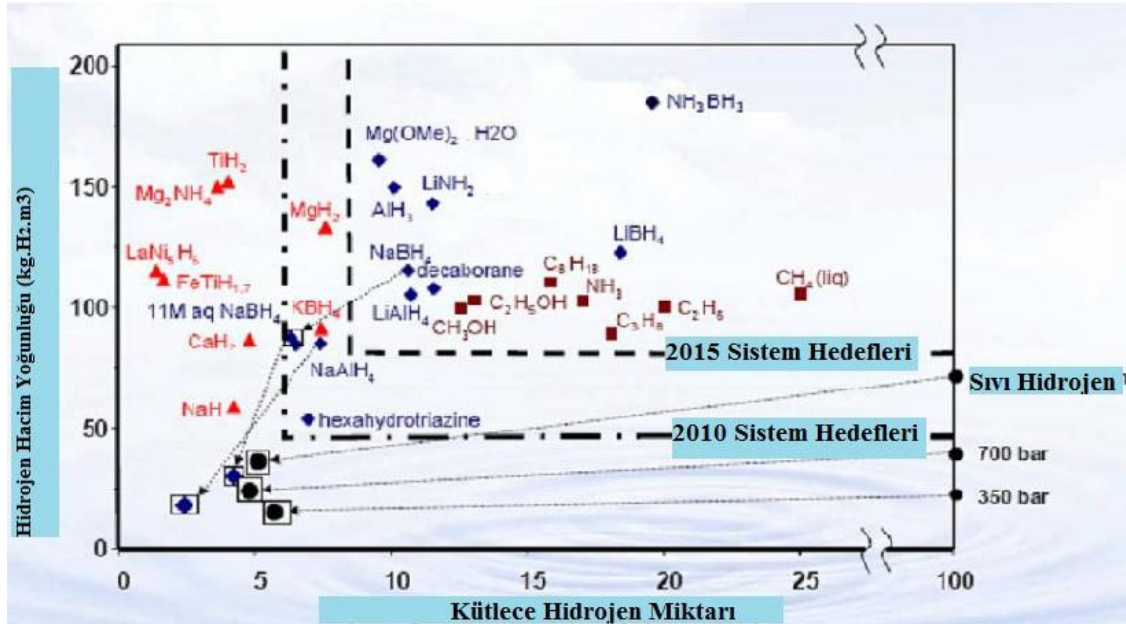
2.2. Hidrojen Depolama

0,08988 g/L yoğunluğa sahip ve hafif bir element olan hidrojenin gaz formunda depolanmasının oldukça zor olması doğaldır. Hidrojen; yüksek basınçlı gaz halinde, sıvı halinde, metal hidrürleri şeklinde ve kimyasal hidrürleri şeklinde olmak üzere dört temel şekilde depolanabilmektedir (Marrero-Alfonso vd., 2009).

Hidrojen hacimsel olarak büyük alan kapladığından dolayı, gaz formunda ve yüksek basınç altında depolanması günlük hayatta kullanımını sınırlandırmaktadır (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Hidrojeni sıvılaştırmak ise, depolamayla ilgili sorunlara bir nebze çare olsa da yeterli düzeyde depolama yapılmasına imkan vermemektedir. Bunların yanında, hidrojen depolama materyali olarak katı fazda olan metal hidrürler (hidrojenin bir metalik bileşikte hidrür halinde depolanması), metal organik gözenekli yapılar, nano-gözenekli yapılar ve kimyasal bileşikler de incelenmiştir. Katı faz hidrojen depolama malzemelerinden biri olan kimyasal hidrürlerin diğerlerine kıyasla daha verimli olmaları, kararlı ve kolay çözünebilir olmaları daha çok tercih edilme nedenlerindedir. Bu kullanılan depolama malzemelerin yanında kimyasal hidrojen depolama oldukça umut vaat etmektedir.

Hidrojen enerjisinin olumlu yönlerinden biri de kimyasal hidrürler şeklinde depolanabilmesidir ki buda bizim hidrojen kaynaklarımızın katı şekilde oldukça küçük hacimlerde saklamamıza olanak sağlar. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda hidrojen depolama malzemesi olarak metal hidrürler (Schlapbach ve Zuttel, 2001), nanomalzemeler ve organik yapılar (Amendola vd., 2000a) kullanılmaktadır. Fakat bunların içerisinde yüksek hidrojen

içeriğinden dolayı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin potansiyel enerji kaynağı olduğu bilinmektedir (Şekil 2.1.).



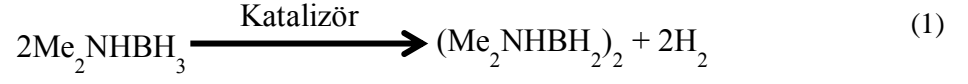
Şekil 2.1. Çeşitli hidrojen içeren bileşiklerin gravimetrik hidrojen yoğunluğuna karşı hacimsel hidrojen yoğunluğu grafiği (Amendola vd., 2000b).

Bu sorun karşısında ise hidrojen depolamada bor ve azot içeren bileşikler (LiNH₂ ve NaBH₄) içerisinde bulduklarları hidrojen oranının yüksek olmasından dolayı tercih edilmekte olup ön plana çıkmaktadırlar (Amendola vd., 2000b). Bu bileşikler içerisinde yüksek hidrojen oranından dolayı amin-boranları da eklemek mümkündür. Amin boranları benzin ile kıyasladığımızda hidrojen depolama kapasiteleri, çevrilebilir olma potansiyelleri ve hidrojen salıverme reaksiyonları daha yüksek olduğu görülmüştür (Dixon ve Gutowski, 2005). Ancak amin boranlardan uygun bir katalizör olmadan yüksek oranlarda hidrojen üretilmemektedir.

Amin boranlar içerisinde amonyak boran (NH₃BH₃) ve dimetilamin boran [(CH₃)₂NH·BH₃] gibi bileşikler hidrojen elde etmekte kullanılmaktadır. Bunların içerisinde dimetilamin boranın teorik olarak ağırlıkça %16,9 hidrojen kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir. Dimetilamin borandan termoliz (Burg vd., 1951), solvoliz (Baumann vd., 2005) ve dehidrojenlenme (Jaska vd., 2003) tepkimeleri ile H₂ salınımı gerçekleştirilebilir.

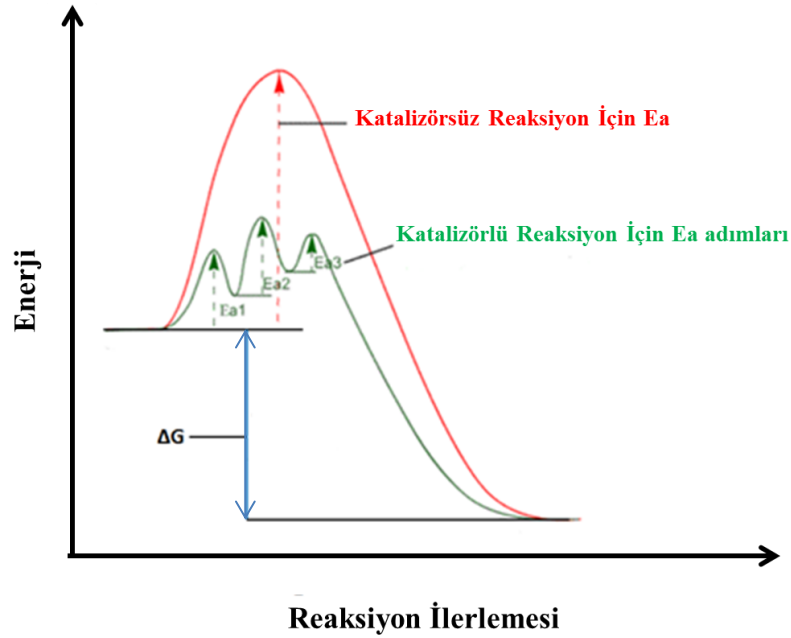
Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden biri olan dimetilamin boranın dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda aşağıdaki eşitlikte (1) gösterildiği gibi tek bir ürüne dönüşmesi yan ürün oluşumunun gözlenmemesi diğer amin-boran türevlerinden daha çok ilgi

görmesini sağlamaktadır. Ayrıca yüksek hidrojen içeriğine sahip olması, kinetik açıdan hızlı olması, güvenilir ve düşük maliyetli olması, kararlı olması, toksik etkisinin olmaması, suda kolay çözünebilmesi ve termodinamik olarak uygun olması gibi özelliklerinden dolayı DMAB oldukça tercih edilmektedir. DMAB kullanımı kolay ve çözelti içinde kararlı olan bir bileşiktir. Ayrıca, DMAB oda koşullarında uygun katalizör varlığında içerisinde bulunan bütün hidrojenini açığa çıkarabilir.



3. KATALİZÖR

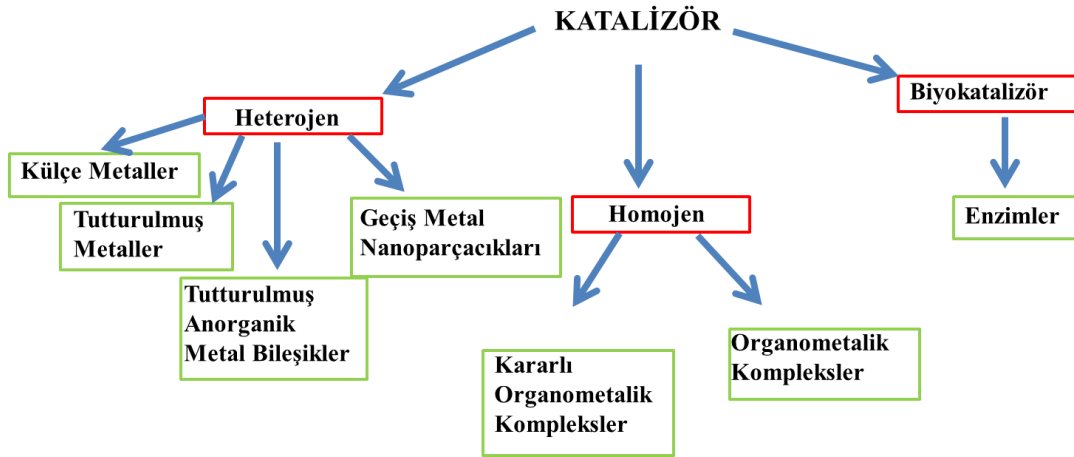
Katalizör; kimyasal tepkime sırasında tepkimenin hızını arttıran, tepkime sırasında tükenmeden kalan ve tepkimedeki maddelerin yapılarını etkilemeyen maddedir. Bu reaksiyon sistemine ise kataliz denir. Ayrıca, katalizör tepkimenin daha düşük aktivasyon enerjisine (E_a) sahip bir yoldan ilerlemesini sağlayarak reaksiyon hızını artırır. Şekil 3.1.'de katalizörsüz gerçekleşen bir reaksiyonun ihtiyacı olan E_a ve katalizörle gerçekleşen reaksiyonun ihtiyacı olan E_a karşılaştırılmış olup katalizörsüz gerçekleşen reaksiyonun ihtiyacının daha fazla olduğu gösterilmiştir. Tepkimenin daha farklı yoldan ilerlediği de şekilden anlaşılmaktadır (Paselk 2008).



Şekil 3.1. Katalizörsüz ve katalizörlü gerçekleşen reaksiyon için potansiyel enerji değişimi ve aktivasyon enerjilerinin kıyaslanması (Paselk, 2008).

Katalizörler, sanayinin pek çok alanında kullanılmış olup özellikle kimya sektöründe büyük önem taşımaktadır, çünkü bir reaksiyonun istenilen koşullarda yüksek verimde meydana gelmesinde katalizörler etkili olmaktadır. Oldukça seçici davranan katalizörler, belirli reaksiyonların hızlarında artışa sebep olurken diğerlerinde etkisiz kalabilmektedirler. Örnek vermek gerekirse, endüstriyel kimyada bir katalizör karbon monoksit ve hidrojen karışımından metan gazı oluşumuna etki ederken başka bir katalizör aynı maddelerden benzin üretimine

yardımcı olmaktadır. Enzimler ise, seçicilik konusunda bilinen en dikkat çekici katalizörlerdir (Ebbing ve Gammon, 1999).



Şekil 3.2. Katalizör çeşitlerinin şematik gösterimi (Hagen, 1999).

Endüstride veya spesifik alanlarda ve geçiş metal tuzları, zeolitler, organik moleküller, Lewis asidi, enzimler ve organometalik bileşikler gibi önemli reaksiyonlarda katalizör kullanılmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi katalizörler üç ana grubu ayrılmışlardır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir. Katalizör eğer reaksiyon ortamında farklı fazda belirgin bir şekilde mevcut ise heterojen, reaksiyon ortamı içinde çözünür ise farklı faz oluşmuyorsa homojen katalizör olarak adlandırılır.

Heterojen katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği, kararlılığı, ucuz, kolay ayrılabilmesi ve düşük toksitesi nedeniyle homojen katalizörlere kıyasla daha çok tercih edilmektedir. Bu avantajlarından dolayı endüstriyel uygulamalarda daha çok kullanılmaktadır. Katalizörlerin son grubu enzimler olarak adlandırılan biyokatalizörlerdir. Enzimler hayatın devamı için önemli ve gerekli katalizörler olup katalizörler arasında en kompleks yapıya sahip olanlardır (Ebbing ve Gammon, 1999).

3.1. İdeal Bir Katalizörün Özellikleri

Sanayi taleplerini karşılamak için bir katalizörün uygunluğu aktivite, seçicilik ve kararlılık olmak üzere üç ölçüte bağlıdır (Hagen, 2006).

Seçici, verimli, uzun ömürlü, iyi tanımlanmış, izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir katalizör tasarımı bugün çeşitli araştırma grupları tarafından incelenmektedir. Böyle ideal bir katalizör elde etmek için, bu üç kriter olmak zorundadır.

3.1.1. Katalizörün kararlılığı

Aktivite, bir veya daha fazla reaksiyonun katalizör varlığında ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Katalitik çevrim frekansı olan TOF (birim zamanda katalizörün molü başına ürünün mol sayısı), elde edilen katalizörün katalitik aktivitesini tanımlamak için kullanılır. Bu değer aşağıdaki eşitlikteki (2) gibi hesaplanır.



$$TOF = \frac{v}{[Q]} = \frac{\frac{\text{Ürünün mol miktarı}}{\text{zaman}}}{\text{Katalizörün mol miktarı}} = dk^{-1} \quad (2)$$

Bu eşitlikte v katalitik hızı, $[Q]$ ise katalizörün mol sayısını ifade etmektedir. Buradaki eşitliğe göre sonuç olarak TOF sayısının yüksek çıkması yani katalitik aktivitenin yüksek çıkması, reaksiyon hızının yüksek olmasına ve tepkimeyi katalizleyen katalizör derişiminin düşük olmasına bağlıdır.

Katalitik çevrim sayısı olan TON (katalizör molü başına ürünün mol sayısı) ise katalitik aktiviteyi tanımlamak için kullanılan bir diğer önemli faktördür. Bu değer bir mol katalizör başına oluşan ürün miktarını verir. Ayrıca bu değer elde edilen katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilmesi bir diğer özelliğidir. Yukarıda bahsedilen A'nın B'ye dönüşüm reaksiyonunu ele alırsak TON değeri aşağıdaki eşitlik (3) ile hesaplanabilir.

$$TON = \frac{[B]}{[Q]} = \frac{\text{ürünün mol sayısı}}{\text{katalizörün mol sayısı}} \quad (3)$$

TON değeri genel olarak seri uygulamalar için, TOF değeri ise devam eden uygulamalar için kullanılır (Zahmakıran, 2005).

3.1.2. Katalizörün seçiciliği

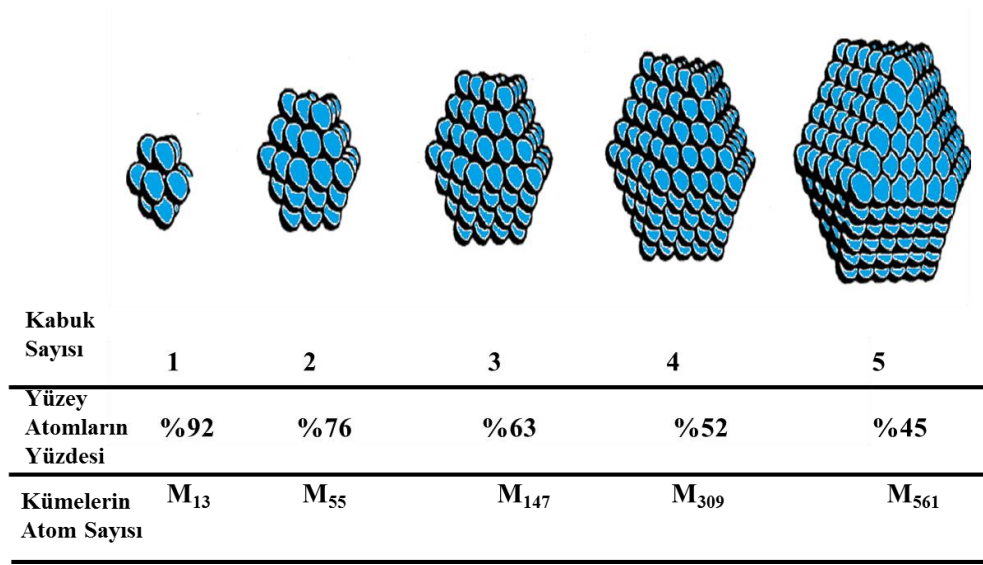
İyi bir katalizör, hem yüksek etkinliğe hemde uzun dönem kararlılığa sahip olmalıdır. Ama en önemli niteliği seçiciliktir. Çünkü seçicilik, belirli bir yol boyunca reaktanları doğrudan dönüştürme kabiliyetini yansıtır. Seçici bir katalizör, istenen ürünün dışında kalan yan ürünlerin en az düzeyde oluşmasını sağlar (Shriver ve Atkins, 1999).

3.1.3. Katalizörün kararlılığı ve ömrü

Katalizörün ömrü, katalizör için önceden belirlenen minimum aktiviteye erişmesi için gerekli zaman olarak tanımlanabilir (Anderson ve Boudart, 1987). Az miktar katalizör, ekonomik açıdan uygun olduğu sürece geniş çevrimler boyunca kullanılabilir. Bununla birlikte katalizör, ana katalitik döngüdeki yan reaksiyonlardan veya başlangıç malzemelerindeki az miktar yabancı maddenin varlığından dolayı hasar görebilir. Bazı katalizörler basit şekilde tekrardan oluşabilirler (Shriver ve Atkins, 1999). Katalizörün kararlılığı ise, bize aktivitesini yerine getirebilmek için ne kadar süre gerekeceğini göstermektedir.

3.2. Heterojen Katalizörün Katalitik Aktivitesine Yüzey Alanının Etkisi

Bir katalizörün etkinliği yüzey alanı ile ilgilidir ve bu bilgi ışığında katalizörün tanecik boyutunu azaltarak katalitik aktivitenin arttırılabileceği düşünülmektedir. Metal nanoparçacıklar yığın metallere göre daha aktif katalizörlerdir (Özkar, 2009). Geçiş metali nanoparçacıkların nano boyuta indirildiğinde kendi kimyasal ve fiziksel özellikleri değişmektedir ve bu da büyük ilgi görmesine sebep olmaktadır (Schmid, 1994; Turton, 1995). Geçiş metal nanoparçacıkları, çok küçük parçacık boyutlarına sahip olmalarına karşın iç kabuklarında katalitikçe aktif olmayan metal atomları içerirler. Şekil 3.3.'de geçiş metal nanoparçacıkların tam kabuk sayılarına göre sahip oldukları metal atomları ve bu sahip oldukları atomların sadece yüzeyinde bulunan metal atom yüzdeleri gösterilmektedir (Aiken vd., 1996). Literatürde yapılan araştırmalarda beklenildiği gibi geçiş metal nanoparçacıkların çeşitli reaksiyonlarda kendi muadilleri olan yığın hallerine göre daha aktif katalizör olduğu görülmüştür (Reetz vd., 1998).

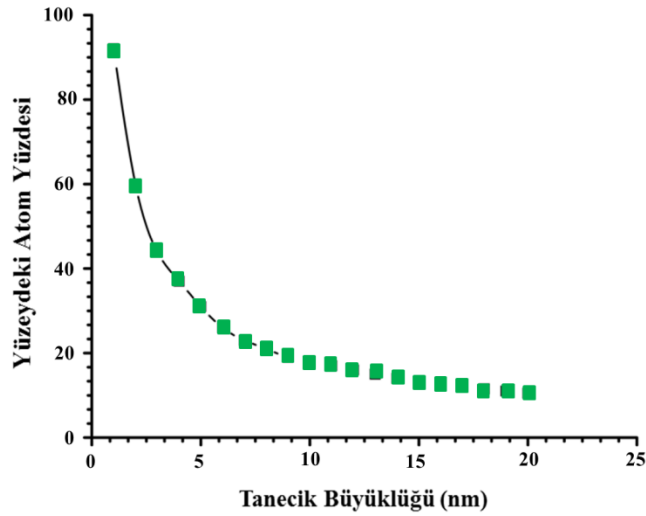


Şekil 3.3. Yüzey atomların yüzdesi ve toplam atom sayısı arasındaki ilişki (Reetz vd., 1998).

4. GEÇİŞ METAL NANOPARÇACIKLARI

Geçiş metal nanoparçacıkları, homojen bir karışım içerisinde süspansiyon şeklinde var olan ve parçacık büyüklüğü 1-10 nm aralığında olan taneciklere denir. Büyüklüğü yaklaşık 10 nm'nin altındaki geçiş metal nanoparçacıklarını külçe metallere kıyasladığımızda fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından farklı özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Geçiş metal nanoparçacıkların boyutunun yanında tekrarlanabilir şekilde sentezlenebilmesi, parçacık bileşiminin kolay bir şekilde açıklanabilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir (Aiken vd., 1996).

Heterojen katalizörlerin parçacık boyutu ne kadar küçük olursa yüzey alanı yani etkileşme yüzeyi o kadar geniş olacağından katalitik aktivitesi de artacaktır (Şekil 4.1.). Metal nanoparçacıkların değişik yüzey morfolojisi göstermeleri ve daha reaktif yüzeylere sahip olmaları yüzey atom kimyasına yeni bakış açıları kazandırmıştır. Geniş yüzey alanının ise, katalizde oldukça fazla bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir (Özkar, 2009).



Şekil 4.1. Yüzeydeki atom yüzdesi ile tanecik büyüklüğü arasındaki ilişki (Özkar, 2009).

Aglomerasyona uğraması kolay olan bir metal parçacık, nano boyuta indirgendiği takdirde bir takım özelliklerinde (fiziksel, elektronik ve kimyasal) değişiklikler gözlenmektedir. Bu durumdaki bir metal parçacığın değerlik ve iletkenlik bandındaki yoğunluk durumu azalmakta ve buna bağlı olarak enerji düzeyinde yarıлма gözlenmektedir. Örneğin, külçe halindeki altının çözelti içinde nano boyuta indirgendiğçe sarı renginin maviye daha sonra mora ve en son olarak da kırmızıya döndüğü gözlenmiştir (Schmid, 1994). Ayrıca külçe halindeki

altının katalitik aktivitesi yokken altın nanoparçacığın aktif olduğunu gösteren çalışmalarda mevcuttur (Campbell, 2004).

Nanoparçacıkların birçok büyüleyici potansiyel kullanım alanları vardır, bunlar içerisinde kuantum bilgisayarlar (Glanz, 1995), kuantum cihazlar (Antonietti ve Göltner, 1997), kimyasal sensörler (Elghanian vd., 1997) ve ışık yayan diyotlar (Colvin vd., 1994) sayılabilir. Nanoparçacıklar ayrıca yüksek ölçüde aktif ve seçici katalizör olarak önemli bir potansiyele sahiptir.

4.1. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Sentezi

Geçiş metal nanoparçacıkları, sentezlenmesi sırasında kullanılan başlangıç malzemesinin özelliklerinden etkilenmesinden dolayı temel iki ana metot vardır (Roucoux vd., 2002). Bu yöntemler yukarıdan aşağıya (Top Down) ve aşağıdan yukarıya (Bottom Up) yaklaşımlarıyla ele alınmaktadır. Fakat iki metotta kullanıldığında nanoparçacıkların termodinamik açıdan kararlı hale getirilmesi gerekir.

Yukarıdan aşağıya yani top-down yönteminde büyük boyutlu malzemelerden başlanarak farklı fiziksel metotlarla nano boyutlu parçacıklar elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu yönetime en iyi örnek mekanik öğütmedir. Parçacığın büyüklüğü öğütme süresi ile orantılıdır. Fakat buradaki sorun parçacık boyutlarının 50-100 nm indirilebilmesi ve homojen bir dağılımın gözlenmemesidir. Aşağıdan yukarıya yani bottom-up yöntemi, farklı kimyasal metotlarla başlangıçtaki maddeden geçiş metal nanoparçacıklarının istenen boyuta ve şekile getirilebilmesidir. Top-down metotuna göre avantajı 1 nm'ye kadar nanoparçacık sentezlenebilmesi ve aynı zamanda homojen bir dağılıma sahip olunmasıdır. Bu avantajlarından dolayı kimyasal metot ile sentez daha yaygın olup, tercih edilen metottur.

Geçiş metal nanoparçacıklarının hazırlanması için kullanılan sentez yöntemleri metal kolloid hazırlama yöntemlerinin modern versiyonlarını içerir. Bu tür geçiş metal tuzlarının çözeltilerinin ve komplekslerin kimyasal indirgenmesinin yanında radyolitik ve fotokimyasal indirgeme gibi daha yeni yöntemler, kararsız organometalik metal atomu ekstrüzyonu ve metal buhar biriktirme teknikleri kullanılır. Bu yöntemler günümüze kadar uzanmış olup, bu yöntemlerin bazı örnekleri aşağıda açıklanmıştır.

4.1.1. Metal tuzlarının kimyasal indirgenmesi

Çözelti içinde geçiş metal tuzlarının indirgenmesi metalin kolloidal süspansiyonun üretilmesinde en yaygın olarak uygulanan yöntemdir. Sulu sistemlerde, indirgeyici maddenin eklenmesi ya da in-situ olarak oluşturulması gerekmektedir. Ancak, sulu olmayan sistemlerde,

çözücü ve indirgeyici madde tek ve aynı olmalıdır (Schmid, 1994). Kolloidal malzemelerin elde edilmesi için çok çeşitli indirgeyici maddeler kullanılmıştır (hidrojen ve karbon monoksit gazı gibi, sodyum borhidrür veya sodyum sitrat, hidrit yada tuzları gibi hatta oksitleyici çözücü olan alkol gibi) (Roucoux vd., 2002).

4.1.2. Alkoller

Bazı geçiş metal tuzları, alkoller riflaks yapılarak indirgenir ki bu işlemde alkol hem çözücü hem de indirgeyici madde olarak kullanılır. Genellikle, kullanılan ve yararlı olan indirgeyici maddeler yani alkoller alfa hidrojeni ihtiva etmektedir. Örneğin metanol, etanol veya 2-propanol iyi bir indirgeyici ajan iken tert-bütül alkol etkili değildir. İndirgeme sırasında alkoller oksitlenmektedir. Bu reaksiyonlar genellikle suda daha etkili bir şekilde gerçekleşir. Rh, Pt, Pd, Os veya Ir gibi kolloidal geçiş metallerinin sentezinde indirgeyici ajan olarak sulu alkoller kullanılmaktadır (Hirai, 1985).

4.1.3. Hidrojen ve karbon monoksit

Geçiş metal nanoparçacıklarının hazırlanması için hidrojen en yaygın olarak kullanılan indirgen maddelerden biridir. Örneğin Au, Ag, Ir, Pt, Pd, Rh veya polivinil alkol ile kararlı hale getirilmiş Ru metallerinin sulu kolloidal çözeltileri, karşılık gelen ilgili klorür tuzlarının hidrojen ile indirgenmesi ile hazırlanır (Tan vd., 1987). Diğer organik polimerler metal kolloidleri kararlı hale getirmek için kullanılır. Rh, Pt, Pd, ve Ir kolloidleri mikroemülsiyonlarda indirgen madde olarak hidrojen kullanılarak oluşturulur (Boutonnet vd., 1982).

4.1.4. Kimyasal hidrürler

Geçiş metal tuzlarının indirgenmesinde borhidrürler (NaBH_4 veya KBH_4), en yaygın olarak hidrür indirgeme metodu kullanılarak metallerin sulu süspansiyonunu oluşturur. Bu gibi durumlarda kullanılan yüzey aktif maddeler, genel olarak kararlaştırıcı maddeler ya da suda çözünen polimerler olabilir. Örneğin bu yöntem ile Ru(0) nanopartikülleri asetat ile kararlaştırılarak yapılmıştır (Özkar ve Zahmakıran, 2005). Son zamanlarda Au, Ag, Pt, Pd, ya da Cu nanopartiküllerin NaBH_4 kullanılarak indirgenmesi ile dendrimerlerde kararlaştırıcı olarak kullanılmıştır (Balogh ve Tomalia, 1998; Zhao ve Crooks, 1999). Bu makromoleküller, yaklaşık tek tabakalı parçacıkların elde edilmesine olanak sağlamaktadır. DMAB ile hidrofobik olarak toluen veya kloroform içinde poli (amidoamin) ile modifiye edilerek kararlı altın nanopartikülleri hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddeler, genel olarak geçiş metallerin sulu kolloidal süspansiyonlarında NaBH_4 veya KBH_4 ile indirgenmesi sırasında geçiş metal

kararlaştırıcı olarak kullanılırlar. Bunlar katyonik, anyonik yada nötr olabilmektedir. Nakao ve arkadaşları, Ru, Rh, Pd, Pt, Ag veya Au nanopartiküllerinin hazırlanmasında kuarterner amonyum, sülfatlar veya poli (etilen glikol) tarafından kararlaştırıldığını açıklamıştır (Nakao ve Kaeriyama, 1986).

4.1.5. Termoliz

Sıcaklık artışıyla oluşan bu yöntem, içerisinde geçiş metalleri barındıran organik bileşiklerin ısıyla atomlarına ayrılması esasına dayanır. Termoliz ile karbonil bileşikleri bulunduran Pd, Rh, Ir, Ru, Os metalleri ve polimer çözeltisi içerisindeki platin metali ile 1-10 nm parçacık boyutuna sahip polimerle kararlı hale getirilmiş kolloidal metaller hazırlanabilmektedir (Smith, 1979).

4.1.6. Radyoliz ve fotoliz

Fotokimyasal sentez yöntemlerinden radyoliz ve fotoliz geçiş metal nanoparçacıklarının sentezinde kullanılmaktadır. Radyoliz yönteminde metal tuzunun elektronlarına ve serbest radikallerine ayrıştırılması ile metallerin indirgenmesi sağlanmaktadır. Fotolizde ise ışıkla etkileşebilen metal komplekslerinin indirgenmesi vardır. Radyoliz yönteminin en büyük avantajı, çokça metal çekirdeğinin etkileşmesi ile homojen bir şekilde, yüksek seviyede dağılmış geçiş metal nanoparçacıkları oluşturmasıdır (Schmid, 1994).

4.1.7. Organometalik komplekslerin ligandlarının yerdeğiştirmesi

Metallerin indirgenme veya ligandların yerdeğiştirmesi yardımıyla, sıfır değerlikli organometalik kompleksleri oluşturulabilir (Takahashi vd., 1970).

4.1.8. Elektrokimyasal metot ile indirgeme

Bu yöntem, inorganik maddelerin katı yüzeyler üzerinde tutturulması ile gerçekleşir ve metalin oksitlenmesini ve metal iyonlarının katotta indirgenmesini ele almaktadır. Burada kullanılan tetraalkil amonyum tuzu vb. düzenleyiciler, metal nanoparçacıkların katot yüzeyinde birikmesini engellemektedir (Reetz ve Helbig, 1994). Elektrokimyasal metot ile kararlaştırılan metal nanopartiküller 1990'larda Manfred Reetz tarafından geliştirilmiş olup genel işlem beş adım içermektedir. Bunlar:

1. Kullanılan külçe metalin anotta oksidatif ayrışması
2. Metal iyonlarının katotta toplanması
3. Sıfır değerlikli metal atomlarının katotta indirgen oluşturması
4. Metal parçacıklarının çekirdeklenmesi ve büyümesi

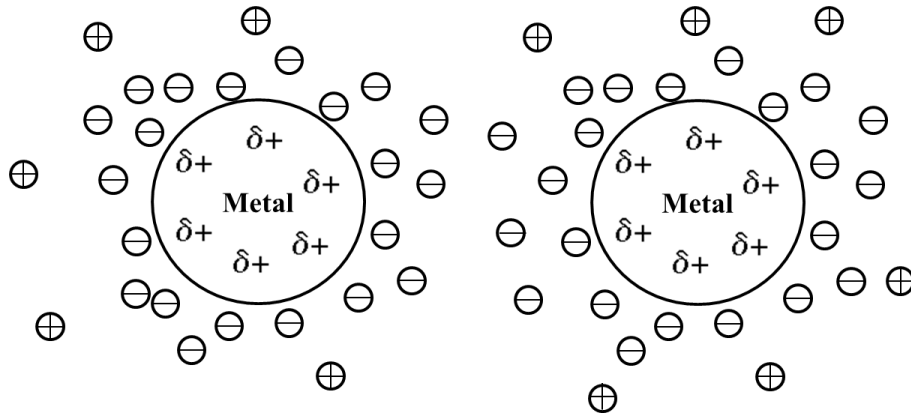
5. Büyümenin sonlandırılması ve geçiş metal nanoparçacıklarının kararlılaştırılması

4.2. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması

Parçacık boyutundaki büyüme metal nanoparçacıkların bir araya gelmesiyle oluşur ve parçacıkların külçe metal oluşumu gözlenir. Bu durumda aktif atom yüzdesi ve katalitik etkinlik azalır. Bu istenmeyen durumu önlemek için geçiş metal nanoparçacıklarının sentezi aşamasında homojen karışım içerisine kararlaştırıcı kimyasallar eklenir. Homojen karışım içerisinde metal nanoparçacıkları elektrostatik, sterik, elektrosterik ve çözücü veya ligand ile kararlaştırma yöntemleri ile kararlı hale getirilir.

4.2.1. Elektrostatik kararlaştırma

Burada elektrokimyasal itmeden dolayı geçiş metal nanoparçacıklarının toplanması önlenmektedir. Bu yöntemde, elektrokimyasal itme metal nanoparçacıkların etrafında aynı işaretli yüklerden dolayı oluşan Coulomb itme kuvvetlerinden dolayı oluşur. Elektrokimyasal kararlaştırma kısaca geçiş metal nanoparçacıklarının etrafının elektriksiz yüke sahip anyon ve katyonlarla sarılmasıyla mümkün olabilir (Şekil 4.2.) (Klabunde, 2001).

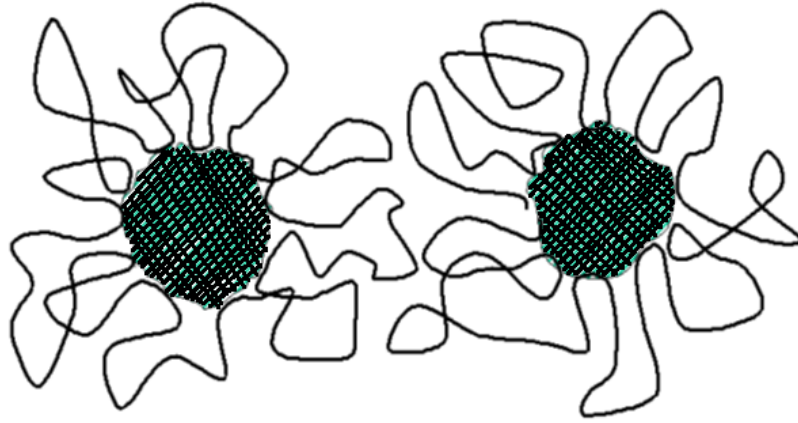


Şekil 4.2. Elektrostatik kararlaştırmanın şematik gösterimi.

4.2.2. Sterik kararlaştırma

Polimer yüzey aktif madde veya uzun zincirli ligandlar ile geçiş metal nanoparçacıkların yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturulur ve metal nanoparçacığın etrafı polimer veya yüzey aktif madde ile sarılı olduğundan topaklanma engellenmektedir (Şekil 4.3.).

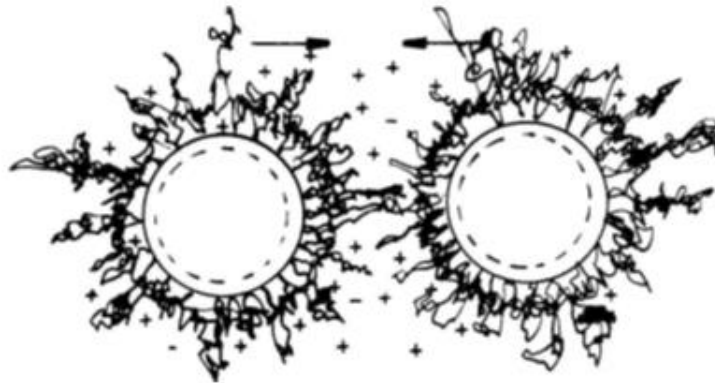
Burada polimer ile kararlaştırılma, nanoparçacıklara bazı özel alanlarında daha az sayıda güçlü bağlanmalardan ziyade nanoparçacıkların yüzeylerinde oluşan çok sayıda zayıf bağlanmaları oluşturulur. Bu şekilde polimer malzeme nanoparçacığın bir araya gelmesini sterik etki sebebiyle önler (Schmid, 1994).



Şekil 4.3. Sterik kararlaştırmanın şematik gösterimi.

4.2.3. Elektrosterik kararlaştırma

Elektrostatik ve sterik kararlaştırmanın bir nevi kombine edilme şeklidir (Şekil 4.4.). Burada uzun zincirli alkilamonyum katyonları ve yüzey aktif maddelerin kullanımıyla koloidal metallerin tek fazlı çözeltileri veya misellerin yer değiştirmesi söz konusudur. Bu bileşikler, elektriksel çift tabaka sağlayabilen ve sterik itmeyi sağlayabilen liyofilik yan zincirleri oluşturmak için polar grup taşır.



Şekil 4.4. Elektrosterik kararlaştırmanın şematik gösterimi.

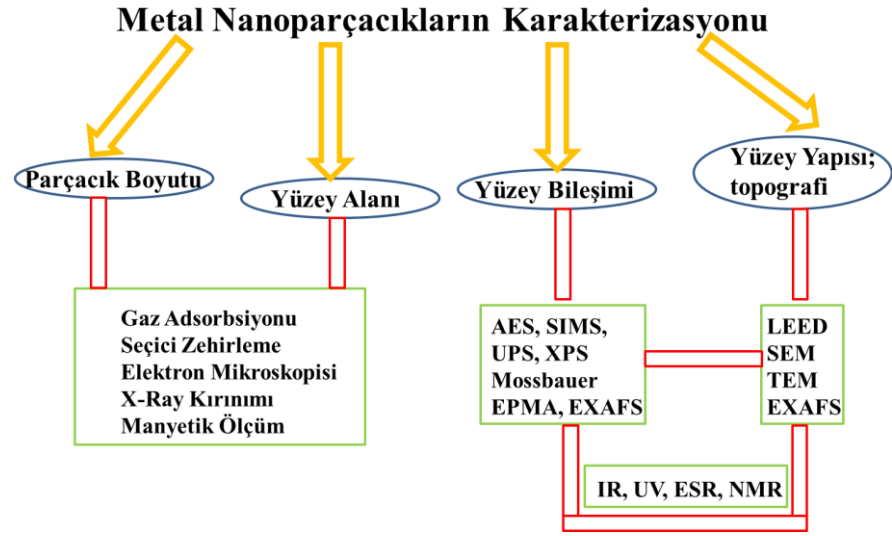
4.2.4. Çözücü veya ligand ile kararlaştırma

Bu kararlaştırma yönteminde nanoparçacıkların, fosfinler, tiyoller, aminler veya karbon monoksit gibi ligandların koordinasyonu ile sentezlenir. Örneğin, Au, Pt, Pd, Ni kolloidler fosfinler ile kararlı hale getirilirler (Amiens vd., 1993). Ayrıca, nanoparçacıkların çözücü molekülleri ile de kararlı hale getirilebileceği bildirilmiştir (Vidoni vd., 1999).

4.3. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Tanımlanması

Metal nanoparçacıklarının karakterizasyonu önemli bir konu olmakla beraber nanoparçacığın parçacık büyüklüğü ve genel bileşimi kimya ile doğrudan ilişkilidir. Geçiş metal nanoparçacıkların yapısının aydınlatılması için onların şekillerini, yapılarını ve oluşumlarının tanımlanması gerekir ki bu da tek bir teknikle söz konusu değildir. Sıklıkla kullanılan karakterizasyon teknikleri, transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını kırınımı (XRD), UV-Görünür spektroskopisi (UV-Vis), nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), kızılötesi spektroskopisi (IR), elementel analiz ve enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDS) teknikleridir. Öte yandan, analitik ultrasentrifügasyon-çökeltme), taramalı tünelleme mikroskobu (STM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), ışık saçılması, kütle spektrometrisi, elektroforez ve iyon değiştirme kromatografisi (Aiken ve Finke, 1999) teknikleri ise daha az kullanılan karakterizasyon teknikleridir. Daha yaygın olarak kullanılan karakterizasyon tekniği olarak, TEM metal parçacıkların toplanmasının büyüklüğü, yapısı, morfolojisi ve durumu hakkında yapıyı tanımlamak için kullanılır. Ancak, sadece TEM sonuçları, katalizör hakkında kesin sonuçlar için yeterli değildir (Corain vd., 2008). Nanoparçacıkların karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerin tam görüntüsü Şekil 4.5.'de gösterilmektedir.

Bu çalışmada ise TEM, XRD, XPS ve AFM teknikleri platin nanoparçacıklarını karakterize etmek için kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Metal nanoparçacıklarının karakterizasyonu için kullanılan teknikler (Aiken ve Finke, 1999).

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Kimyasallar

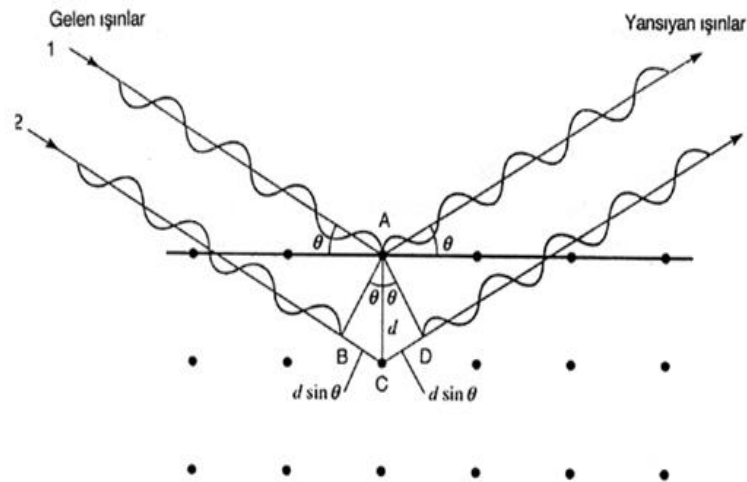
Bu çalışmada kullanılan, platin (IV) klorür (PtCl_4), (%99) Alfa, tetrahidrofur (THF, %99,5) Merck, DMAB ve N,N-dioktil-1-oktamin Aldrich firmasından temin edildi. Destek malzemesi olarak kullanılan aktif karbon Cabot Europe firmasından satın alındı. Kullanılan cam malzemeler asetonla temizlenip saf suyla yıkanarak $150\text{ }^\circ\text{C}$ etüvde kurutuldu.

5.2. Cihazlar

5.2.1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım cihazı her bir kristal fazın kendine has atomik dizilimlerine bakılarak, X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır ve parmak izi gibi o kristali tanımlamayı sağlar. X-ışını kırınım metodu, çok az miktarlardaki numunelerin bile analizinin yapılmasını sağlarken numunenin yapısına zarar vermez.

Bir kristalin yüzeyi hakkında bilgiler ilk olarak Sir William H. Bragg ve Sir W. Lawrence Bragg tarafından ortaya atılmış olup Bragg yasası olarak adlandırılmıştır. Bragg, X-ışınlarının kristale belirli açılarda geldiğinde yansımaya uğradığına dair bir açıklama geliştirmiştir. Bragg yasası belirli dalga boyundaki X-ışını demetinin kırılma açısı ile arasındaki ilişkiyi açıklayan bir yasadır. Bragg, kristalin paralel düzlemlere yerleşen atomlardan oluştuğunu ve gelen dalgaların, kristaldeki paralel düzlemlerden yansıdığını açıklamaktadır (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Saçılan X-ışınları ve saçılma olayı (He, 2009).

Bragg yasasının en basit şekli aşağıdaki eşitlik (4) ile belirtilmiştir.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4)$$

d=düzlemler arası uzaklık

n=kırınımın mertebesidir (He, 2009).

X-ışını kırınımı teknikleri temel olarak iki tane olmakla beraber biri tek kristal bir diğeri de toz metodudur. XRD, inorganik bileşikler, proteinler, polimerler veya kompleks moleküller gibi pek çok kristal yapıdaki malzemelerin yapısını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Kristalin yapısının aydınlatılması için gerekli olan bir tekniktir. Tek kristal X-ışını kırınımı aynı zamanda biyolojik türlerin moleküler düzenlenmelerinin belirlenmesi açısından da önemli bir rol oynar. Fakat bunlarda tek bir kristalin kazanılması oldukça zordur. Ayrıca, bu yöntem ile sadece seçilen düzlemden kırılma piklerinin karakterizasyonunun yapılması gözlenebilir bir avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Öte yandan, toz X-ışını kırınımı yöntemi polikristalin veya toz katı numunelerde kristal yapıları, tane büyüklüğü ve tercih edilen yönelimlerinin belirlenmesi içinde kullanılmaktadır. Bilinmeyen kristal malzemeler, bilinen malzemelerin kırınım piklerinin olduğu veritabanı ile (International Centre for Diffraction Data (ICDD)) karşılaştırma yapılarak analiz edilmektedir.

Yukarıda bahsedildiği üzere, X-ışını kırınımı sadece parmak izi karakterizasyonu için değil aynı zamanda yapısı ve büyüklüğü için kullanılan güçlü bir araçtır. Bu çalışmada, hazırlanan katalizörlerin ortalama parçacık boyutu Scherrer formülü kullanılarak (5) hesaplandı (Klug ve Alexander, 1954).

$$d(\text{Å}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

k= katsayı (0,9)

λ =kullanılan X-ışını dalga boyu (1,54056 Å)

β = ilgili kırılma tepe noktası tam genişliği, yarı maksimum kırılma piki (rad)

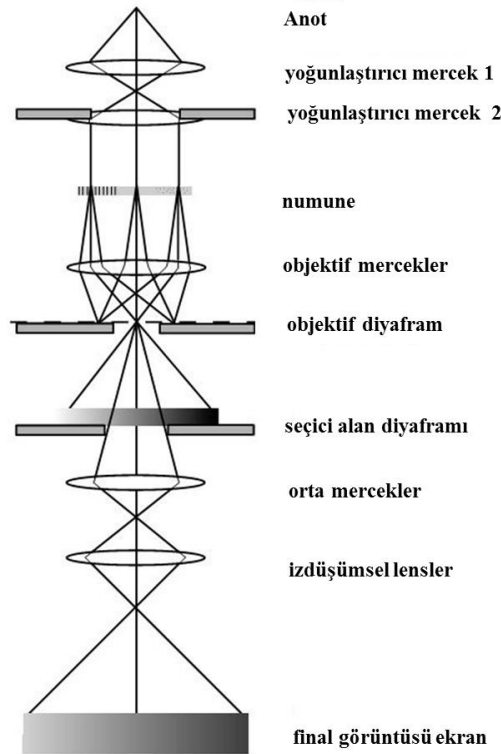
θ = pikin maksimum yükseklikteki açısı (rad)

Bu çalışmada, Rigaku difraktometresi ile Ultima + theta-theta yüksek çözünürlüklü açölçer ve bir X-ışını jeneratörü (Cu K α radyasyonu, $\lambda = 1,54056\text{Å}$) 40 kV ve 40 mA' da X-ışını kırınım analizleri için kullanıldı.

5.2.2. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskobu çok ince bir numune içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi ilkesine dayanan ve yaygın olarak kullanılan mikroskop tekniğidir (Şekil 5.2.). Görünür ışığa göre elektronların daha küçük dalga boyuna sahip olmasından dolayı TEM cihazında ışık mikroskobu kullanmak yerine ışık elektronları kullanılır. TEM cihazında elektronları saptırmak için cam lensler yerine manyetik lensler kullanılır. TEM cihazı, mikroskobu geleneksel mikroskoba benzer şekilde olmakla beraber kondansatör, objektif ve projektör lensleri ile tamamlanmıştır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülerek CCD kamera ile kaydedilir. Bu model, numunelerde malzemenin yoğunluğunu görüntülemek için kullanılır (Carter ve Williams, 2009).

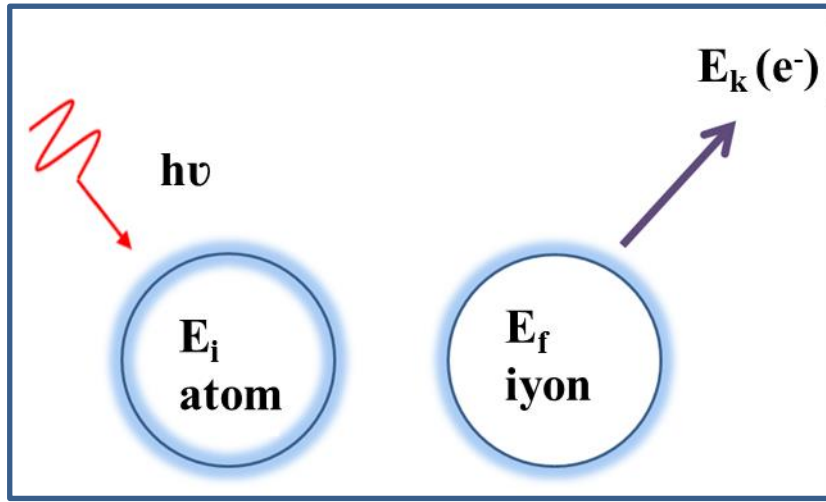
Karbon destek üzerine hazırlanan katalizörler 400 gözenekli bakır ızgaralar üzerine yerleştirildi ve numune buharlaşmaya bırakılmadan önce yaklaşık olarak 0,5 mg/ml CCl_4 çözeltisinden bir damla alınıp üzerine eklendi. Son olarak ise numune buharlaşmaya bırakıldı. Fazla solüsyonun ortadan kaldırılması bir adsorban kağıt ile gerçekleştirildi ve örnek analizi önce oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Pt-bazlı katalizör örneğinin 300'den fazla parçacıklarının genel dağılımı hakkında bilgi edinmek için hesaplamalar yapıldı.



Şekil 5.2. Tipik bir TEM cihazının şeması (Carter ve Williams, 2009).

5.2.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), mevcut elementlerin malzeme içerisinde formülünü, kimyasal durumunu ve elektronik durumunu yani kısaca element bileşimini ölçen hassas bir kantitatif spektroskopi tekniğidir. Mantığı ise, geçiş metal nanoparçacıkların yüzeyindeki atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılmasına dayanır (Şekil 5.3.). X-ışını fotoelektron spektroskopisinde, iyonlaştırıcı kaynağı olarak X-ışını radyasyonu kullanılır. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde X-ışınları olağan kaynakları Mg K α (1253,6 eV) ya da Al K α (1486,6 eV) kullanılır (Andrade, 1985).



Şekil 5.3. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde (XPS) çekirdek seviyelerinden püskürtülen elektron enerjileri (Andrade, 1985).

Bu çalışmada X-ışını fotoelektron spektrometresi platin yüzeyinin oksidasyonunu ve hazırlanan nanoparçacıkların aktivitesinde oksijenin etkisini araştırmak için kullanıldı. Işın kaynağı olarak Mg K α çizgileri (1253.6 eV, 10 mA) kullanıldı. XPS piki Gaussian fonksiyonu olarak belirtildi ve C 1s için 284,6 eV satırını kullanarak referans çizgisi belirlendi. XPS spektrumunda, doğru bağlanma enerjileri (0,3 eV \pm) 284,6 eV C 1s zirvesine başvurarak belirlendi. Türlerin nispi yoğunlukları hesaplanarak tahmin edildi. Spektrumun Pt 4f bölgesi analiz edildi.

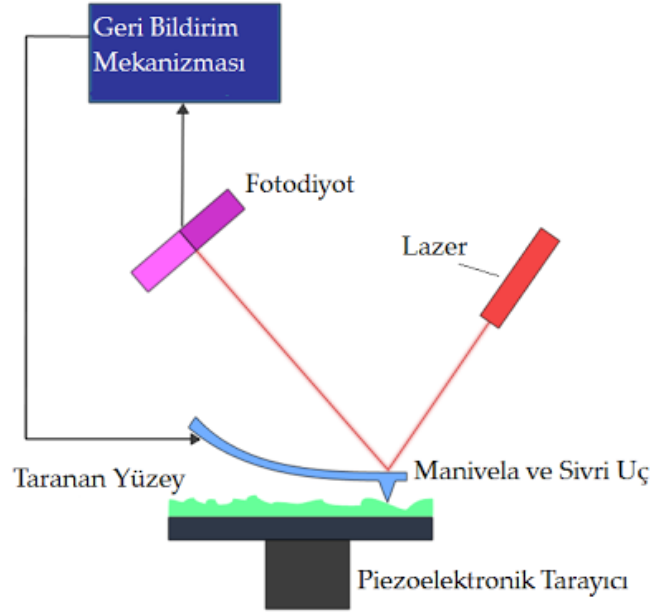
5.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) tekniği, moleküler düzeyde yüzeyin görüntülenmesi için kullanılmakta olup, hemen hemen tüm teknolojilerde hala gelişmekte olan bir tekniktir. Bu

teknik ile nanomalzemelerin yüzeyi hakkında bilgi elde edinilebilir. AFM çok hassas özelliğe sahip iğnenin yüzeyi taramasıyla ölçüm yapan bir metottur. Malzemelerin özelliklerine bağlı olarak bu teknik çok çeşitli uygulama alanlarına sahip olmakta ve yüzeyi incelenecek malzemenin özelliklerine göre farklı modları kullanılmaktadır. Şekil 5.4.'de gösterildiği gibi ölçüm aşamasında kullanılan hassas sivri iğneler, oldukça küçük silikon yaylar üzerine yerleştirildikten sonra iğne ile yüzey arasında oluşan kuvvete bağlı olarak bükülen yay yüzeyden sapar. Bükülen yayın arkasına gönderilen lazer ışığı foto dedektör üzerine düşürülerek oldukça hassas bir ölçüm alınır. Bu ölçümde meydana gelen iğne ile yüzey arasındaki kuvvet, geri besleme devresiyle sabitlenir ve iğnenin hareketine bağlı olarak yapılan yüzey taraması, yüzey topografisi hakkında bilgi verir.

Atomik kuvvet mikroskopunda yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmesi için temas yöntemi, temassız ve vurma yöntemi şeklinde üç farklı teknik kullanılmaktadır. Temas yöntemi, iğnenin yüzeye temas ettirilmesi ile uygulanan bir tekniktir. Temassız yöntem adından da anlaşılabilir gibi, iğnenin yüzeye temas etmediği yöntemdir. Bu iki yöntem alternatif olan vurma yöntemi ise iğnenin yüzeye vurulması ile uygulanabilen bir tekniktir ([https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic force microscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy)).

Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojilerini görmek için AFM ölçümleri yapıldı ve aralıklı şekilde “dokunarak” çalışan Park Sistemleri AFM XE-100E cihazı kullanılarak ölçümler alındı. Bu ölçümler için ilk olarak numunenin 300 kat veya daha fazla deiyonize su ile seyreltilmesi sağlandı, daha sonra numuneden 2,5 mikrolitre alınarak doğrudan kırılmış mika diski (destek malzemesi) üzerinde yerleştirildi ve en az 12 saat boyunca oda sıcaklığında vakum içinde kurutuldu.



Şekil 5.4. Tipik AFM cihazının çalışmasının şematik gösterimi (https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy).

5.3. Katalizör Olarak Pt Nanoparçacıklarının Hazırlanması

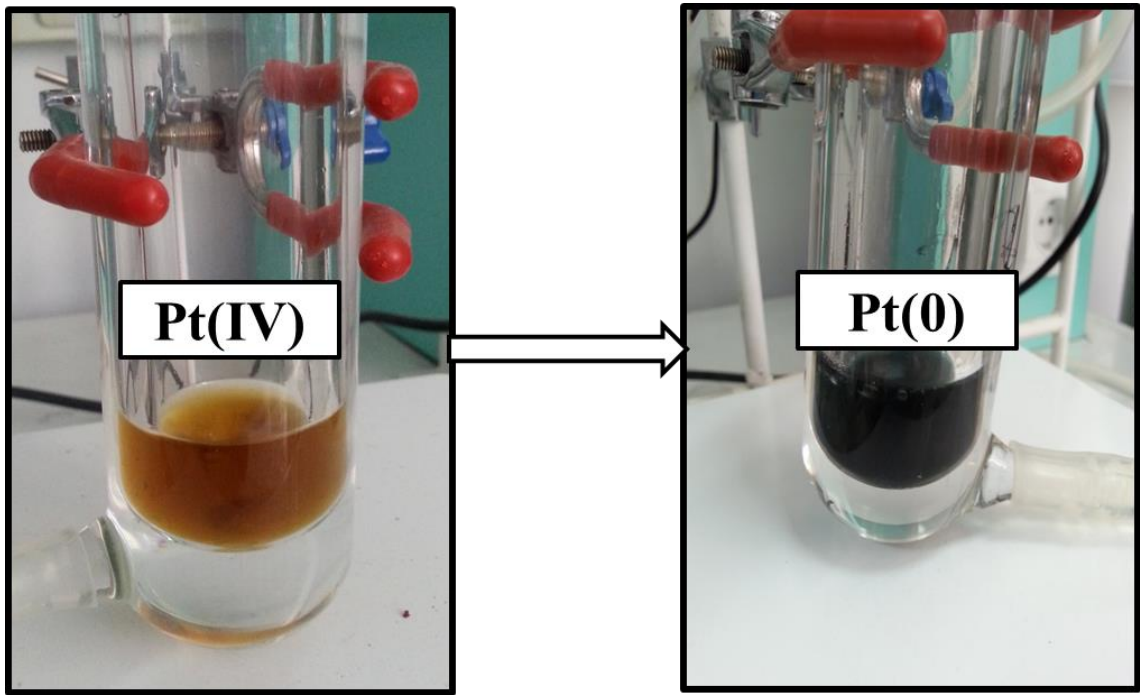
Pt nanoparçacıklarının hazırlanması inert atmosfer altında sıcaklık kontrollü bir şekilde ($25 \pm 0,1$ °C) shlenk tüpü içerisinde su dolu cam tüpe bağlanarak gerçekleştirildi. Aynı zamanda kullanılan indirgen maddesi DMAB ile hem nanoparçacıkların hazırlanması gerçekleştirildi hem de hidrojen çıkışı gözlemlendi. Bu yöntem ile in-situ olarak Pt nanoparçacıkların sentezi sağlandı (Şekil 5.5.).

İlk olarak başlangıç malzemesi olan ($PtCl_4$) metal tuzundan 0,25 mmol tartıldı ve tetrahidrofuran içerisinde çözünmesi sağlandı. Çözünme işlemi yaklaşık bir saat boyunca 900 rpm hızındaki karıştırıcı ile düzenek içerisinde yapıldı. Tamamen çözünmesi sağlanan $PtCl_4$ üzerine 0,25 mmol N,N-dioktil-1-oktanamin ligandı ve aktif karbon eklendi daha sonra karışım yaklaşık bir saat boyunca karıştırılmaya devam edildi. Son olarak indirgen madde olan DMAB eklendi ve azot gazı bağlantısı kesilerek cam borunun bağlı olduğu hortum takıldı. Böylece yukarıda bahsedildiği gibi DMAB ekledikten sonra aynı anda hem platin nanoparçacıkları oluşturuldu hem de dimetilamin boranın dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleştirildi.

Pt nanoparçacıkların oluştuğu başlangıçtaki sarımsı rengin koyu kahverengiye dönüşmesinden anlaşıldı. Yaklaşık bir saat boyunca hidrojen gazı çıkışı gerçekleşti. Reaksiyon

ortamında su dolu cam kolondan hidrojen gazı üretimi, gaz çıkışının gözlenmediği zamana kadar kronometre yardımıyla dakikada bir kaydedildi.

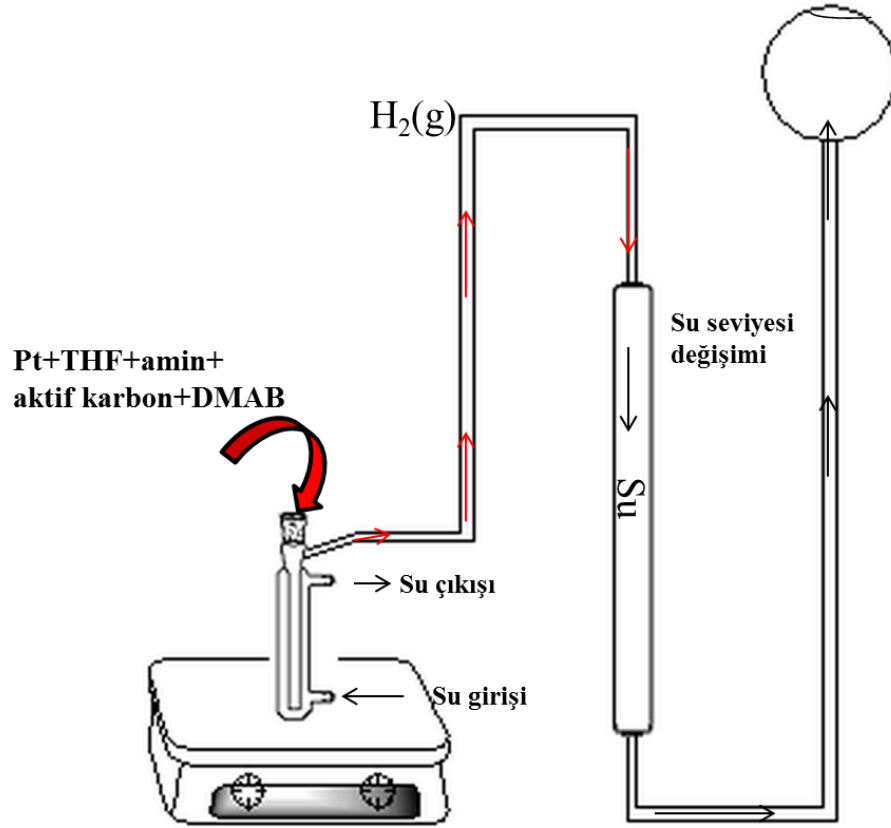
Son olarak, deney sisteminden alınan çözelti 6 santrifüj tüpüne eşit olarak dağıtıldı ve 15'er dk 2200 rpm'de etanol ile 4 kez santrifüj edildi. Çöken kısım bir petri kabına alınarak katı, Pt nanoparçacıkları oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu ve toz halinde elde edildi.



Şekil 5.5. Pt nanoparçacıklarının oluşumunun şematik gösterimi.

5.4. DMAB Dehidrojenasyonda Pt NP' nin Katalitik Aktivitesi

Farklı sıcaklıklarda (20°C, 25°C, 30°C ve 35°C) 1mmol DMAB ve 0,25 mmol Pt NP ile katalitik aktivite deneyleri gerçekleştirildi. Şekil 5.6.'da gösterilen tipik bir gaz büret sistemi yardımıyla zamana karşı çıkan hidrojen gazı her bir sıcaklık için grafiğe geçirildi ve her bir sıcaklık değeri için hız sabiti (k) hesaplandı. Bulunan hız sabiti değerlerine göre Arrhenius ve Eyring grafikleri çizildi. DMAB dehidrojenasyonda kullanılan Pt nanoparçacıkları için Arrhenius ve Eyring formülleri kullanarak aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi değerleri tek tek hesaplandı. Zamana karşı çıkan hidrojen gazının hacmi ile ilgili veriler Origin 8.0 programı kullanılarak grafiğe geçirildi.



Şekil 5.6. DMAB dehidrojenasyonunda çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistemin şematik gösterimi

5.5. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Tekrar Kullanılabilirliği

Pt NP ile yapılan DMAB dehidrojenasyonundan sonra santrifüj edilen parçacıklar koyu kahverengi toz halinde izole edildi ve daha sonra bu koloidal yapı tartılarak üzerine DMAB eklenmesi ile aktivite testi yapıldı. Bu işlemden sonra aynı şekilde ve aynı koşullar altında dört kez DMAB dehidrojenasyonu tekrarlandı.

5.6. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP İçin Civa Zehirlenme Deneyi

Pt nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyonu için zehirlenme deneyinde, üç boyunlu bir reaksiyon şişesi içerisindeki THF içeren Pt NP üzerine az miktarda temel Hg (300 eşd.) ilave edildi ve yaklaşık dört saat boyunca karıştırılması sağlandı. Karışımı sağlanan çözelti, yukarıdaki yöntem ile aynı koşullar altında DMAB dehidrojenasyonunda kullanıldı.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Pt nanoparçacıkları, oda sıcaklığında susuz THF çözeltisi içinde PtCl₄, N, N-dioktil-1-oktanamin ligandı ve aktif karbon varlığında DMAB ile indirgenmesi yöntemiyle kolay ve tekrarlanabilir bir şekilde elde edildi. Ligandın varlığı uzun bir süre için kararlı Pt NP oluşumunu sağladı. Daha sonra, Pt NP içerisinden fazla ligandı uzaklaştırmak için susuz etanol ile santrifüj yapıldı. Vakum altında çözücünün buharlaştırılması ile katı olarak platin nanoparçacıklar elde edildi. Hazırlanan Pt NP' nin karakterizasyon işlemleri XRD, TEM, AFM ve XPS cihazları ile yapıldı.

6.1. Pt Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

XRD cihazı ile katalizörün kristal yapısı, kristalin parçacık boyutları ve örgü yapısı hakkında bilgi edinildi. Şekil 6.1.'deki XRD verileri incelendiğinde, Pt NP'nin kırınım piklerinin sırasıyla $2\theta = 39.85, 46.27, 67.68, 81.56$ ve 85.98 olduğu ve bunlarında Pt (111), (200), (220), (311) ve (320) piklerine karşılık geldiği görüldü. Burada grafik verileri incelendiğinde hazırlanan nanoparçacığın yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu anlaşıldı. Hazırlanan katalizörün örgü parametre (α Pt) değeri, aşağıdaki eşitlikten (6) Pt (220) pik değerleri kullanılarak $3,930 \text{ \AA}$ olarak bulundu ve saf Pt için olan $3,923 \text{ \AA}$ değeri ile iyi bir uyum içinde olduğunu gözlemlendi (Sen ve Gökağaç, 2007 a; Sen vd., 2011 a; Sen vd., 2011 b).

$$\sin \theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (6)$$

Platin nanoparçacıkların ortalama kristal büyüklüğü Scherrer denklemi (5) kullanılarak yaklaşık $3,93 \pm 0,42 \text{ nm}$ olarak hesaplandı (Klug ve Alexander, 1954).

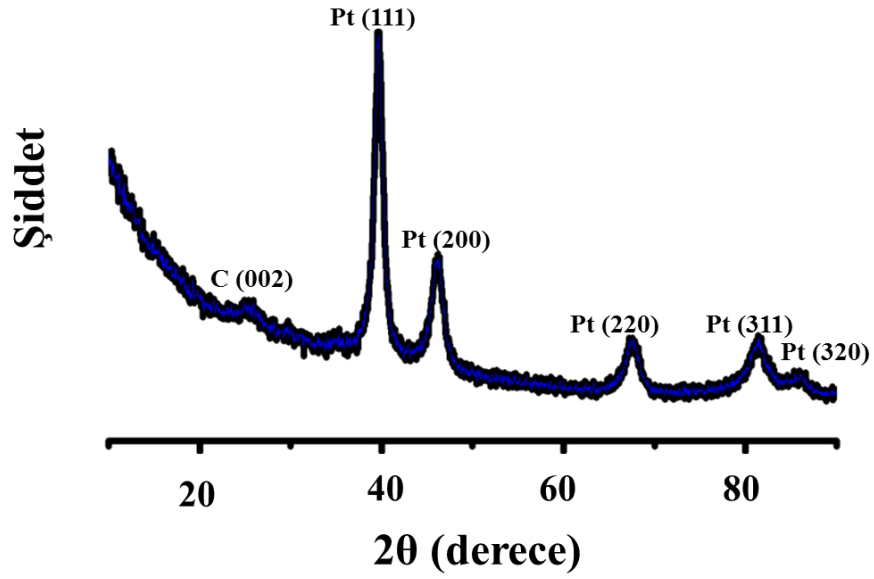
$$d(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

k= katsayı (0,9)

λ =kullanılan X-ışını dalga boyu ($1,54056 \text{ \AA}$)

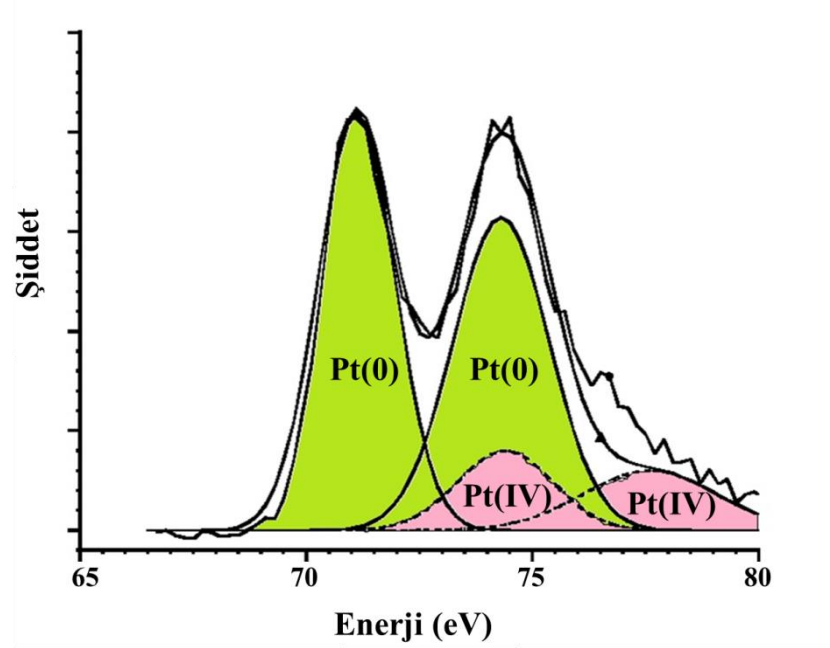
β = ilgili kırılma tepe noktası tam genişliği, yarı maksimum kırılma piki (rad)

θ = pikin maksimum yükseklikteki açısı (rad)



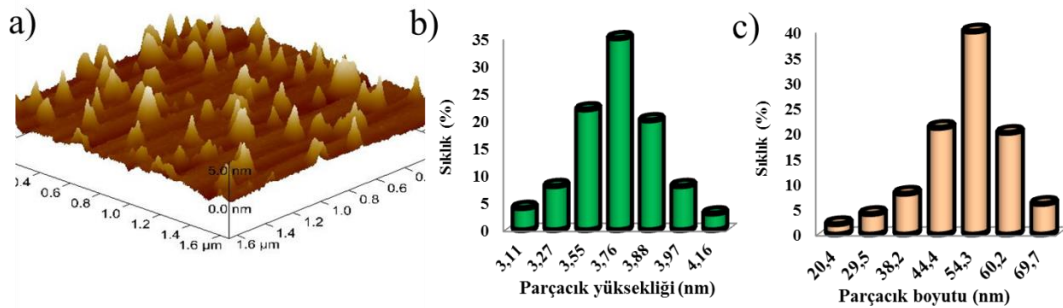
Şekil 6.1. Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının XRD görüntüsü.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yüzey bileşimi ve Pt oksidasyon durumunu belirlemek için kullanıldı. Şekil 6.2.'de gösterildiği gibi hazırlanan katalizör için iki adet çift Pt 4f fotoelektron spektrumlarının oluştuğu gözlemlendi. Pt NP için $4f_{7/2}$ / $4f_{5/2}$ sinyallerin oranı literatürde belirtildiği gibi yaklaşık 4/3 olarak tespit edildi. Yaklaşık 71,0 ve 74,1 eV değerleri ikili metalik platin sinyallerini göstermektedir. (Klug ve Alexander, 1954; Deivaraj vd., 2003; Sen ve Gökağaç, 2007 b; Sen vd., 2013) 74,3 ve 77,6 eV değerindeki diğer iki sinyalin ise, büyük olasılıkla indirgenmemiş Pt' den, oksitlenmiş Pt^{4+} türün çok küçük bir bölümünden ya da PtO_x türlerinden kaynaklanabileceği düşünüldü. Hazırlanan Pt NP için Pt(0) ve Pt(IV) yüzde oranları Pt 4f spektrumunun integrasyon alanından yararlanılarak hesaplandı.



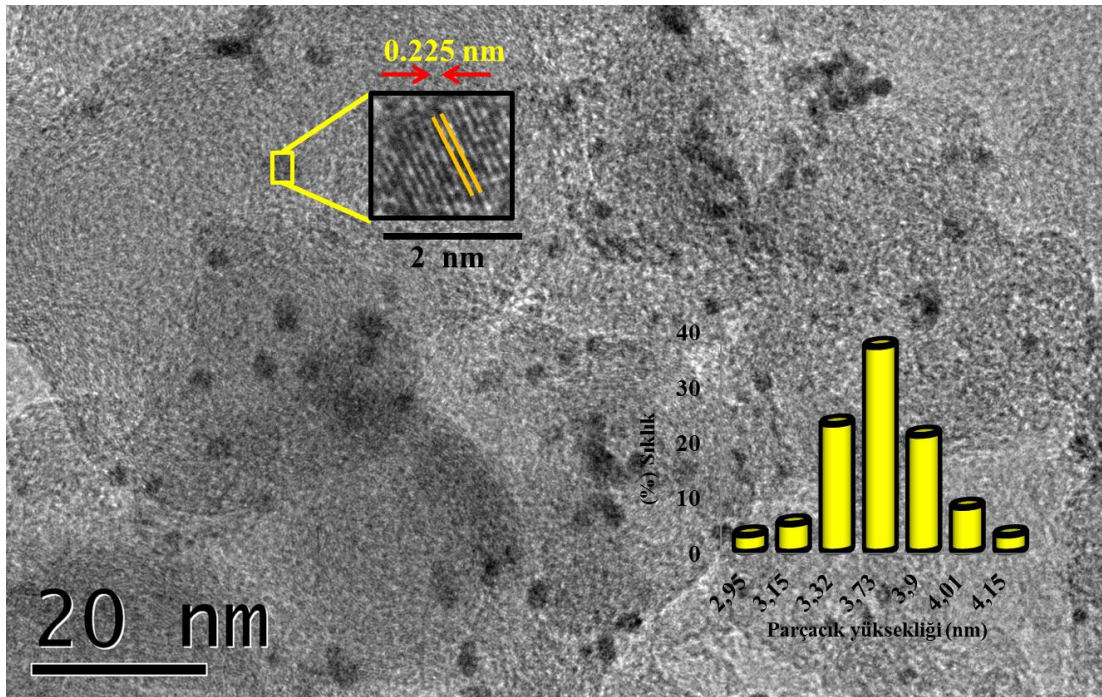
Şekil 6.2. Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının Pt 4f elektron spektrumları.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yüksekliği ve yanal çapı dağılımını görmek için kullanıldı. AFM sonuçları, Pt NP'lerin yükseklik değerinin, Şekil 6.3.'de gösterildiği gibi, XRD ve TEM sonuçlarına benzer değerler sergilediğini ve bu değer yaklaşık olarak 3,76 nm olduğunu gösterdi. Hazırlanan katalizörün parçacık çapının ortalama 54,3 nm olduğu görüldü ki bu değer XRD ve TEM sonuçları ile elde edilen boyuttan çok daha büyük olduğu gözlemlendi. Bunun nedeninin ise AFM'deki ucun kirlenmesi veya konvülyasyondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.3. a) Hazırlanan Pt nanoparçacıklarının AFM görüntüsü b) AFM ile elde edilen parçacıkların yüksekliğini gösteren grafik c) AFM ile elde edilen yanal çap grafiği.

Pt nanoparçacıklarının morfoloji ve parçacık boyutu için kullanılan yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu (HRTEM) ve tanecik histogramı Şekil 6.4.'de gösterilmektedir. Aktif karbon üzerine desteklenen Pt nanoparçacıklarının nispeten dar bir aralık ile homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiş olup bu değer XRD ile bulunan parçacık boyutu değeri ile uyumlu olduğu anlaşıldı. HRTEM sonuçlarına bakıldığında ise parçacıkların çoğunun küresel bir yapıya sahip oldukları ve hiçbir aglomerasyonun olmadığı anlaşıldı. Şekil 6.4.'de Pt NP için yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ile elde edilen temsili atom kafes saçak görüntüleri gösterilmekte olup bu saçakların bir sonucu olarak, hazırlanan katalizör yüzeyinde 0,225 nm aralığına sahip Pt (111) düzlemleri görüldü. Bu değer, normal Pt (111) piklerine ait 0,227 nm değeri ile uyumlu olduğu tespit edildi (Sen ve Gökağaç, 2008; Pamuk vd.; 2015; Erken vd., 2015a; Esirden vd., 2015).



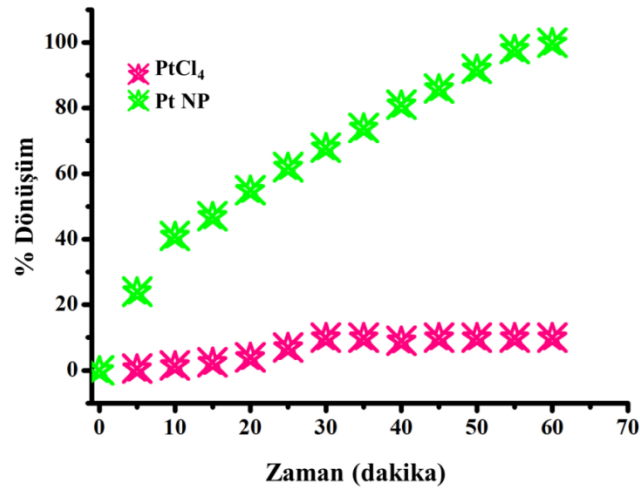
Şekil 6.4. Pt Nanoparçacıklarının TEM görüntüsü ve parçacık boyut histogramı.

6.2. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Katalitik Aktivitesi

Karakterize edilen Pt nanoparçacıkları, daha sonra $25 \pm 0,1$ °C'de DMAB dehidrojenasyonu için incelenmiş olup bu reaksiyonda aktif katalizör olarak rol aldığı görüldü. Hidrojen çıkışı $21,50 \text{ h}^{-1}$ olan ilk dönüşüm frekansı ile hemen başladı ve DMAB dan $1,0 \text{ mol H}_2$ çıkana kadar devam etti. Bir indüksiyon süresi boyunca yani yaklaşık 10 dakika sonra, sadece yaklaşık olarak% 8 dönüşüm gözlemlendi. DMAB dehidrojenasyonu için aynı koşullar altında ön-

katalizör olarak $PtCl_4$ kullanıldığında 10 dakika içinde (Şek. 6.5.), reaksiyonun sonunda, Pt parçacıkların topaklanmaya başladığı görüldü. Zayıf koordineli bir anyon klorür olan $PtCl_4$ ile yapılan DMAB dehidrojenasyonunda yeterli kararlılık elde edilemediği için topaklanmanın olduğu düşünüldü.

Bunlara ek olarak, Pt nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyonunda civa zehirlenmesi deneyleri heterojen yapısını aydınlatmak için gerçekleştirildi ve sonucunda reaksiyonun civa ilavesiyle durduğu görüldü. Bu işlem de bize Pt nanoparçacıklarının heterojen yapıda olduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 6.5. Oda sıcaklığında DMAB'nin dehidrojenasyonu için Pt nanoparçacıklarının ve $PtCl_4$ 'ün THF içerisinde % dönüşüm - zaman grafiği.

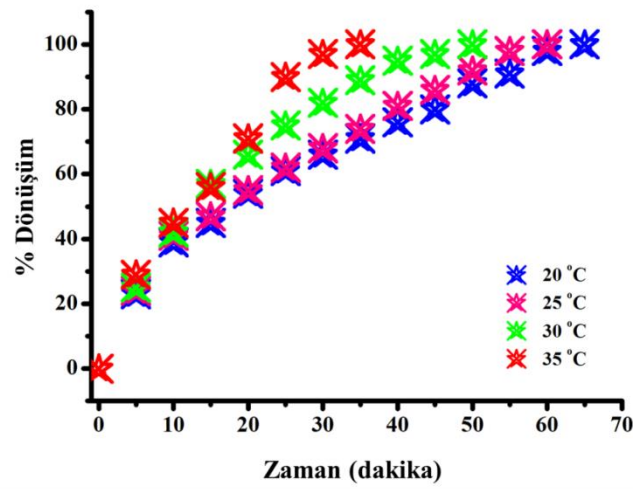
6.3. DMAB Dehidrojenasyonunda Aktivasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Pt nanoparçacıklar ile başlayan DMAB dehidrojenasyonu dört farklı sıcaklıkta deneniş DMAB'den üretilen hidrojenin stokiometrik oranı ve hız sabitleri ($k_{göz}$) Şekil 6.6.'da verilen çizimlerin doğrusal kısımlarından ölçüldü. Bu ölçümler ve grafik incelendiğinde Pt nanoparçacıkların DMAB dehidrojenasyonunda sıcaklık artışı ile açığa çıkan hidrojen miktarının arttığı gözlemlendi. Hatta düşük sıcaklıkta (20 °C) bile, DMAB dehidrojenasyonunu katalizleyebildiği görüldü.

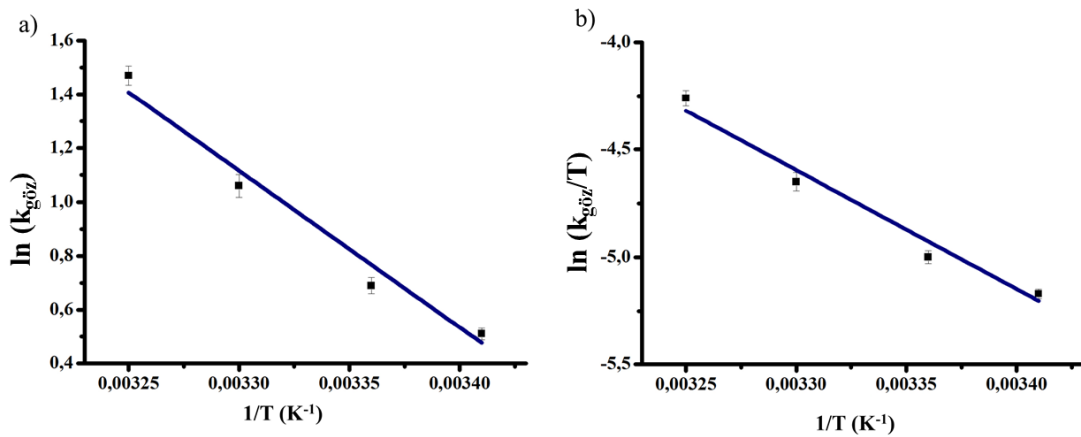
Pt nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyonu için Arrhenius (Laidler, 1997) ve Eyring (Eyring, 1935) formüllerinden yararlanarak aktivasyon enerjisi ($E_a = 48,36 \text{ kJ mol}^{-1}$), aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 45,82 \text{ kJ mol}^{-1}$), ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = -112,99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

değerleri tek tek bulundu (Şekil 6.7.). Burada platin nanoparçacıkları ile elde edilen aktivasyon enerjisi değeri ($48,36 \text{ kJ mol}^{-1}$) literatürdeki pek çok değerden düşük olduğu sadece Rh(0) partiküllerinden daha yüksek olduğu belirlendi (Zahmakıran vd., 2010).

Ayrıca, aktivasyon entropisinin yüksek negatif değere sahip olması ve aktivasyon entalpisinin ise küçük değere sahip olması DMAB dehidrojenasyonunun birleşmeli bir mekanizma üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 6.6. Çeşitli sıcaklıklarda Pt NP ile DMAB arasındaki hidrojen giderme oranının zamana karşı grafiği.



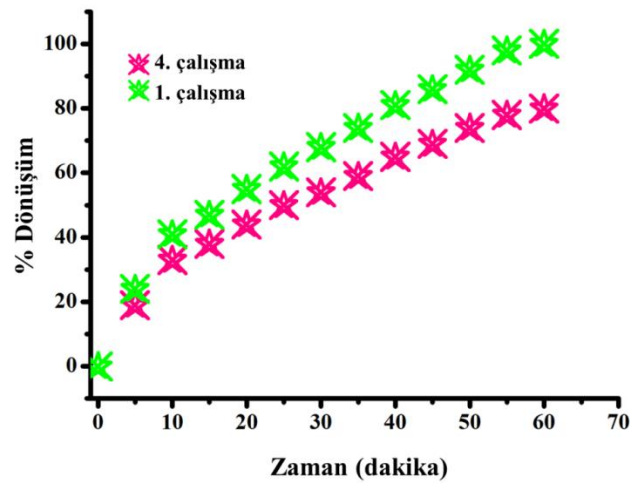
Şekil 6.7. Pt NP'nin DMAB dehidrojenasyonu için a) Arrhenius ve b) Eyring grafikleri.

6.4. DMAB Dehidrojenasyonunda Pt NP'nin Tekrar Kullanılabilirliği

Bu çalışmada Pt NP aynı zamanda oda sıcaklığında DMAB dehidrojenasyonunda izole edilebilirliği ve tekrar kullanılabilirliği için test edildi. DMAB dehidrojenasyonundan sonra Pt nanoparçacıkları vakum altında kurutuldu ve azot atmosferi altında şişelenerek koyu kahverengi katı toz halinde izole edildi. Bu ilk çalışmadan sonra aynı koşullarda dördüncü katalitik çalışmada bile, Pt nanoparçacıklarının ilk etkinliğini (Şek. 6.8.) \geq %80 koruduğu görüldü. Bu sonuç bize platin nanoparçacıklarının izole edilebilir, şişelenebilir ve uzun bir süre tekrar kullanılabilir olduğunu gösterdi. Diğer bir ifadeyle, Pt nanoparçacıklarının art arda DMAB dehidrojenasyonu için aktif katalizör olarak kullanılabilirdiği bizim tarafımızdan rapor edildi. Daha sonraki tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında katalitik aktivitedeki hafif bir azalma Pt(0) metallerinin aglomera oluşumuna atfedilebilir (Sun vd., 2007).

Pt NP'nin DMAB dehidrojenasyonu için başlangıç TOF değeri $21,50 \text{ h}^{-1}$ olarak bulunmuş olup bu değer önceden belirtilen heterojen (60 h^{-1}) (Zahmakıran ve Özkar, 2009) ve homojen (420 h^{-1}) (Pun vd., 2007) katalizörler dışında, Çizelge 6.1.'de gösterilen literatürde yer alan homojen ve heterojen katalizörlerin çoğundan daha yüksektir.

Hazırlanan Pt nanoparçacıkları, DMAB dehidrojenasyonu için literatürde kullanılan izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir nanokatalizör için birkaç örnekten biridir. En önemlisi ise, Pt nanoparçacıkları ile yeniden kullanılabilirlik performansının daha önce en aktif katalizör olarak bilinen Rh(0) nanoparçacığına göre daha iyi sonuçlar vermesidir.



Şekil 6.8. Oda sıcaklığında Pt NP'nin birinci ve dördüncü katalitik çalışmalarının DMAB'nin dehidrojenasyonu için % dönüşüm - zaman grafiği.

Çizelge 6.1. DMAB dehidrojenasyonu için hazırlanan Pt NP ile literatürdeki katalizörlerin kıyaslanması (≤ 25 °C).

Sıra	Katalizör	% Dönüşüm	TOF	Kaynak
1	Pt NP	100	21,50	Bu çalışma
2	[RuH(PMe ₃)(NC ₂ H ₄ PPr ₂) ₂]	100	1,5	(Friederich vd., 2009)
3	[(C ₅ H ₃ -1,3(SiMe ₃) ₂) ₂ Ti] ₂	100	420,0	(Pun vd., 2007)
4	[Rh(1,5-cod)(dmpc)]PF ₆	95	1,7	(Jaska vd., 2003)
5	<i>trans</i> -PdCl ₂ (P(o-tolyl) ₃) ₂	20	0,2	(Jaska vd., 2003)
6	<i>trans</i> -RuMe ₂ (PMe ₃) ₄	100	12,4	(Jaska vd., 2003)
7	[Cp*Rh(m-Cl)Cl] ₂	100	0,9	(Jaska vd., 2003)
8	Ru(0)/APTS	100	55,0	(Zahmakıran vd., 2010)
9	(Idipp)CuCl	100	0,3	(Keaton vd., 2007)
10	Ni(skeletal)	100	3,2	(Robertson vd., 2011)
11	Rh(0)NPs	100	60,0	(Zahmakıran ve Özkar, 2009)
12	Ru(cod)(cot)	40	1,6	(Zahmakıran vd., 2010)
13	RuCl ₃ .3H ₂ O	77	2,7	(Zahmakıran vd., 2010)
14	[Ru(1,5-cod)Cl] ₂ n	70	2,5	(Zahmakıran vd., 2010)
15	[Rh(1,5-cod) ₂ Otf]	95	12,0	(Jaska vd., 2003)
16	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	5	0,1	(Jaska vd., 2003)
17	[Ir(1,5-cod) μ -Cl] ₂	95	0,7	(Jaska vd., 2003)
18	RhCl(PPh ₃) ₃	100	4,3	(Jaska vd., 2003)
19	Rh(0)/[Noct ₄]Cl	90	8,2	(Jaska vd., 2003)
20	[RhCl(PHCy ₂) ₃]	100	2,6	(Sloan vd., 2009)
21	[Rh(1,5-cod) μ -Cl] ₂	100	12,5	(Jaska vd., 2003)
22	RhCl ₃	90	7,9	(Jaska vd., 2003)
23	Cp ₂ Ti	100	12,3	(Clark vd., 2006)
24	Pd/C	95	2,8	(Jaska vd., 2003)
25	IrCl ₃	25	0,3	(Jaska vd., 2003)
26	Pt(0)/BA	100	24,88	(Erken vd., 2015b)
27	Pt(0)/TBA	100	31,24	(Erken vd., 2015b)

7. SONUÇ

Bu çalışmada, yüksek verimli ve oldukça aktif hemen hemen tek dağılımlı bir yapıya sahip Pt nanoparçacıkları hazırlandı, karakterize edildi ve DMAB dehidrojenasyonu için heterojen katalizör olarak kullanıldı.

- Pt nanoparçacıklar in-situ olarak sentezlendi. Burada DMAB hem platin metalinin indirgenmesi hem de dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanıldı. XRD, XPS, TEM ve AFM ile karakterize edilen nanoparçacıkların aktif karbon üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı doğrulandı.
- DMAB dehidrojenasyonu için Pt NP oda sıcaklığında literatürdeki değerlere göre yüksek katalitik aktivite sağladı (TOF = 21,50 h⁻¹). Ayrıca bu çalışmada kullanılan katalizörün geri kazanılabilirliği ve yeniden kullanılabilirliği incelendi. DMAB dehidrojenasyonunda Pt NP'nin dördüncü çalışmadan sonra bile ilk aktivitesini \geq % 80 koruduğu gözlemlendi. Kullanılan yüzey aktif madde ve aktif karbon sayesinde DMAB katalitik dehidrojenasyonu boyunca Pt NP topraklanmaya karşı olağanüstü istikrar sağladı.
- Farklı sıcaklıklarda DMAB dehidrojenasyonunda Pt NP kullanılarak aktivasyon parametre değerleri hesaplandı (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger). Literatür çalışması sonucunda Pt NP'nin aynı reaksiyonda heterojen katalizörler arasında en düşük aktivasyon enerjilerinden ($E_a = 48,36 \text{ kJ mol}^{-1}$) birini sağladığı gözlemlendi. Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılarak aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger = 45,82 \text{ kJ mol}^{-1}$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger = -112,99 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) olarak bulundu. Pt nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyon reaksiyonunu birleşmeli bir reaksiyonla katalizlediği görüldü.

Sentez kolaylığı, yüksek aktivitesi, uzun ömürlü olması ve yeniden kullanılabilirliği sayesinde, Pt nanoparçacıkların DMAB dehidrojenasyonu için uygun bir heterojen katalizör olabileceği anlaşıldı.

Bu çalışma, uluslararası bir dergi olan Journal of Nanoscience and Nanotechnology' de 2015 yılında 15.sayının 1-7 sayfa aralığında "Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Pt Nanoparticles for C1 to C3 Alcohol Oxidation and Dehydrogenation of Dimethylamine-borane (DMAB)" isimli makale olarak yayınlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aiken, J.D., Lin, Y., Finke, R.G., (1996), A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}^+$ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts, *J. of Mol. Catal. A-Chemical*. 114, s.29-51.
- Aiken, J.D., Finke R.G., (1999), A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145, s.1-44.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Saleem Janjua, M., Kelly, M.T., Petillo, P.J., (2000a), A safe, portable, hydrogen gas generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power Sources* 420, s.302-304.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., (2000b), A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* 25, s.969-975.
- Amiens, C., De Caro, D., Chaudret, B., Bradley, J.S., Mazel, R., Roucau, C. (1993), Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 115, s.11638-11639.
- Anderson, J. R., Boudart, M., (1987), Catalysis: Science and Technology, Springer- Verlag, Berlin.
- Andrade, J.D., (1985), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Springer, Verlag, Berlin.
- Antonietti, M., Göltner, C., (1997), Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale, *Angew Chem., Int. Ed. Eng.* 36, s.910-928.
- Balogh, L., Tomalia, D.A., (1998), Poly(Amidoamine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. 1. Synthesis of Zerovalent Copper Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* 120, s.7355-7356.
- Baumann, J., Baitalow, F., Wolf, G., (2005), Thermal decomposition of polymeric aminoborane (H_2BNH_2), under hydrogen release, *Thermochim. Acta* 430, s.9-14.
- Boutonnet, M., Kizling, J., Stenius, P., Maire, G., (1982), The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions, *Colloid Surf.* 5, s.209-223.
- Burg, A.B., Randolph, Carl, L.JR., (1951), Disproportionation reactions of the dimethylaminoboron hydrides, *J. Am. Chem. Soc.* 21, s.953-957.
- Campbell, T.C., (2004), The active site in nanoparticle gold catalysis, *Science* 306, s.234-235.
- Carter, C.B., Williams, D.B., (2009), Transmission Electron Microscopy A text Book for Materials Science, Springer-Verlag, Berlin.
- Clark, T.J., Russell, C.A., Manners, I., (2006), Homogeneous, Titanocene-Catalyzed Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts, *J. Am. Chem. Soc.* 128, s.9582-9583.
- Clark, W.W., Rifkin, J., (2006), A green hydrogen economy, *Energy Policy* 34, s.2630-2639.
- Colvin, V.L., Schlamp, M.C., Alivisatos, A.P., (1994), Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature* 370, s.354-357.
- Corain, B., Schmid, G., Toshima, N., (2008), Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science, Elsevier B.V.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deivaraj, T.C., Chen, W.X., Lee, J.Y., (2003), Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Mater. Chem.* 13, s.2555-2560.
- Dixon, D.A., Gutowski, M.J., (2005), Thermodynamic properties of molecular borane amines and the $[\text{BH}_4^-][\text{NH}_4^+]$ salt for chemical hydrogen storage systems from AB initio electronic structure theory, *J. Phys. Chem. A* 109(23), s.5129-5135.
- Durap, F., Zahmakıran, M., Özkar, S., (2009), Water Soluble Laurate-Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Catalyst with Unprecedented Catalytic Lifetime in the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane, *Appl. Catal. A Gen.* 369, s.53–59.
- Ebbing, D.D., Gammon S.D., (1999), General Chemistry, Houghton Mifflin Company, the USA.
- Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Setinger, R.L. Mirkin, C.A., (1997), Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles, *Science* 277, s.1078-1081.
- Erken, E., Esirden, İ., Kaya, M., Sen, F., (2015a), A rapid and novel method for the synthesis of 5-substituted 1*H*-tetrazole catalyzed by exceptional reusable monodisperse Pt NP@AC under the microwave irradiation, *RSC Adv.* 5, s.68558-68564.
- Erken, E., Pamuk, H., Karatepe, Ö., Başkaya, G., Sert, H., Kalfa, O. M., Şen, F., (2015b), New Pt(0) Nanoparticles as Highly Active and Reusable Catalysts in the C1–C3 Alcohol Oxidation and the Room Temperature Dehydrocoupling of Dimethylamine-Borane (DMAB), *J. Clust. Sci.* DOI 10.1007/s10876-015-0892-8.
- Esirden, İ., Erken, E., Kaya, M., Sen, F., (2015), Monodisperse Pt NP@rGO as highly efficient and reusable heterogeneous catalysts for the synthesis of 5-substituted 1*H*-tetrazole derivatives, *Catal. Sci. Technol.* 5, s.4452-4457.
- Eyring, H., (1935), The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.* 3, s.107-115.
- Felderhoff, M., Weidenthaler, C., Helmoltb, R.V., Eberleb, U., (2007), Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, s.2643–2653.
- Friederich, A., Drees, M., Schneider, S., (2009), Ruthenium-Catalyzed Dimethylamineborane Dehydrogenation: Stepwise Metal-Centered Dehydrocyclization, *Chem. Eur. J.* 15, s.10339–10342.
- Glanz, J., (1995), Computer scientists rethink their discipline's foundations, *Science* 269, s.1363-1364.
- Gulcan, M., Zahmakıran, M., Özkar, S., (2014), Palladium(0) Nanoparticles Supported on Metal Organic Framework as Highly Active and Reusable Nanocatalyst in Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane, *Appl. Catal. B Environ.* 147, s.394–401.
- Hagen, J., (1999), Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim.
- Hagen, J., (2006), Industrial Catalysis: A Practical Approach, Wiley-VCH, Mannheim, Germany.
- He, B.B., (2009), Two-dimensional X-Ray Diffraction, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Hirai, H., (1985), Polymer effect on fine metal particles and reactive metal complexes, Makromol. Chem. Suppl. 14, s.55-69.

<http://www.eie.gov.tr/teknoloji>

https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy

Isaacs, S.R., Choo, H., Ko, W.B., Shon, Y.S., (2006), Chemical, Thermal, and Ultrasonic Stability of Hybrid Nanoparticles and Nanoparticle Multilayer Films, Chem. Mater. 18, s.107-114.

Jaska, C.A., Temple, K., Lough, A.J., Manners, I., (2003), Transition metal-catalyzed formation of boron-nitrogen bonds: catalytic dehydrocoupling of amine-borane adducts to form aminoboranes and borazines, J. Am. Chem. Soc. 125, s.9424-9234.

Johnston, B., Mayo, M.C., Khare, A., (2005), Hydrogen: the energy source for the 21st., Technovation 25, s.569-585.

Keaton, R. J., Blacquiere, J. M., Baker, R. T., (2007), Base Metal Catalyzed Dehydrogenation of Ammonia-Borane for Chemical Hydrogen Storage, J. Am. Chem. Soc. 129, s.1844-1845.

Keceli, E., Özkar, S., (2015), Ruthenium(III) Acetylacetonate: A Homogeneous Catalyst in the Hydrolysis of Sodium Borohydride, J. Mol. Catal. A Chem. 286, s.87-91.

Klabunde, K.J., (Ed.), (2001), Nanoscales Materials in Chemistry, Wiley-Interscience Publishers, New York, USA.

Klug, H., Alexander, L., (1954), X-ray diffraction procedures, first ed., Wiley, New York.

Laidler, K.J., (1997), Chemical Kinetics. 3rd edn., Benjamin-Cummings, UK.

Lattina, W.C., Utgikarb, V.P., (2007), Transition to hydrogen economy in the United States: A2006 status report, Int. J. Hyd. Energ. 32, s.3230-3237.

Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A., Matthews, M.A., (2009), Hydrogen Generation from Chemical Hydrides, Industrial & Engineering Chemistry Research 48, s.3703-3712.

Nakao, Y., Kaeriyama, K. J., (1986), Preparation of noble metal sols in the presence of surfactants and their properties, Colloid Interface Sci. 110, s.82-87.

Nguyen, M.T., Nguyen, V.S., Matus, M.H., Gopakumar, G., Dixon, D.A., (2007), Molecular mechanism for H₂ release from BH₃NH₃, including the catalytic role of the lewis acid BH₃, J. Phys. Chem. A 111, s.679-690.

Ott, L.S., Finke, R.G., (2007), Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: a critical review of ranking methods and putative stabilizers, Coord. Chem. Rev. 251, s.1075-1100.

Özkar, S., (2009), Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis, App. Surf. Sci. 256, s.1272-1277.

Özkar, S., Zahmakıran, M., (2005), Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, J. Alloy. Compd. 404-406, s.728-731.

Paselk, R. A., (2008), General Chemistry, Humboldt State University, California.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pamuk, H., Aday, B., Sen, F., Kaya, M., (2015), Pt NP@GO as Highly Efficient and Reusable Catalyst for One-Pot Synthesis of Acridinedione Derivatives, *RSC Adv.* 5, s.49295-49300.
- Pun, D., Lobkovsky, E., Chirik, P.J., (2007), Amineborane dehydrogenation promoted by isolable zirconium sandwich, titanium sandwich and N₂ complexes, *Chem. Commun.* 44, s.3297-3299.
- Reetz, M. T., Helbig, W., (1994), Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters, *J. Am. Chem. Soc.* 116, s.7401-7402.
- Reetz, M.T., Breinbauer, R., Wedemann, P., Binger, P., (1998), Nanostructured nickel-clusters as catalysts in [3+2]cycloaddition reactions, *Tetrahedron* 54, s.1233-1240.
- Robertson, A.P.M., Suter, R., Chabanne, L., Whittel, G.R., Manners, I., (2011), Heterogeneous Dehydrocoupling of Amine–Borane Adducts by Skeletal Nickel Catalysts, *Inorg. Chem.* 50, s.12680-12691.
- Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., (2002), Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts, *Chem. Rev.* 102, s.3757-3778.
- Schlapbach, L., Züttel, A., (2001), Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature* 414, s.353-358.
- Schmid, G., (1992), Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state, *Chem. Rev.* 92, s.1709-1727.
- Schmid, G., (Ed.), (1994), Clusters and Colloids; From Theory to Applications, VCH Publishers, New York.
- Sen, F., Gökağaç, G., (2007a), Different sized platinum nanoparticles supported on carbon: An XPS study on these methanol oxidation catalysts, *J. Phys. Chem. C* 111, s.5715-5720.
- Sen, F., Gökağaç, G., (2007b), The activity of carbon supported platinum nanoparticles towards methanol oxidation reaction – role of metal precursor and a new surfactant, tert-octanethiol, *J. Phys. Chem. C* 111, s.1467-1473.
- Sen, F., Gökağaç, G., (2008), Improving Catalytic Efficiency in the Methanol Oxidation Reaction by Inserting Ru in Face-Centered Cubic Pt Nanoparticles Prepared by a New Surfactant, tert-Octanethiol, *Energy & Fuels* 22, s.1858–1864.
- Sen, F., Gökağaç, G., Sen, S., (2013), High performance Pt nanoparticles prepared by new surfactants for C1 to C3 alcohol oxidation reactions, *J. Nanopart. Res.* 15, s.1979.
- Sen, F., Karatas, Y., Gulcan, M., Zahmakiran, M., (2014), Amylamine Stabilized Platinum(0) Nanoparticles: Active and Reusable Nanocatalyst in the Room Temperature Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane, *RSC Adv.* 4, s.1526–1531.
- Sen, F., Sen S., Gökağaç, G., (2011a), Efficiency enhancement in the methanol/ethanol oxidation reactions on Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, 1,1-dimethyl heptanethiol, and surface morphology by AFM, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, s.1676-1684.
- Sen, S., Sen, F., Gökağaç, G., (2011b), Preparation and characterization of nano-sized Pt–Ru/C catalysts and their superior catalytic activities for methanol and ethanol oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, s.6784-6792.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shriver, D.F., Atkins, P.W., (1999), Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New York.
- Sloan, M.E., Clark, T.J., Manners, I., (2009), Homogeneous Catalytic Dehydrogenation/Dehydrocoupling of Amine-Borane Adducts by the Rh(I) Wilkinson's Complex Analogue $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_3$ (Cy = cyclohexyl), *Inorg. Chem.* 48, s.2429–2435.
- Smith, T.W., (1979), US Patent 4252674.
- Sun, Y., Zhuang, L., Lu, J., Hong, X., Liu, P., (2007), Collapse in Crystalline Structure and Decline in Catalytic Activity of Pt Nanoparticles on Reducing Particle Size to 1 nm, *J. Am. Chem. Soc.* 129, s.15465-15467.
- Takahashi, Y., Ito, T., Sakai, S., Ishii, Y., (1970), A novel palladium(0) complex; bis(dibenzylideneacetone)palladium(0), *Journal of the Chemical Society D: Chem. Commun.* s.1065-1066.
- Tan, C.K., Newberry, V., Webb, T. R., McAuliffe, C. A., (1987), Water Photolysis to an investigation of the relative advantages of various components of the sensitizer electron relay metal colloid system for the photoproduction of hydrogen from water, and the use of these systems in the photohydrogenation of unsaturated organic substrates, *Dalton Trans.* s.1299-1303.
- Turton, R., (1995), The Quantum Dot: A Journey into the Future of Microelectronics, Oxford University Press, New York.
- Vidoni, O., Philippot, K., Amiens, C., Chaudret, B., Balmes, O., Malm, J. O., Bovin, J. O., Senocq, F., Casanove, M., (1999), Novel, Spongelike Ruthenium Particles of Controllable Size Stabilized Only by Organic Solvents, *J. Angew. Chem., Int. Ed.* 38, s.3736-3738.
- Vries, B.J.M., Vuuren, D.P., Hoogwijk, M.M., (2007), Renewable energy sources: Their global potential for the first-half of the 21st century at a global level: An integrated approach, *Energy Policy* 35, s.2590–2610.
- Zahmakıran, M., (2005), Synthesis and Characterization of Water Dispersible Acetate Stabilized Ruthenium(0) Nanoclusters and Their Catalytic Activity in the Hydrolysis of Sodium Borohydride, Ms Dissertation, Department of Chemistry, Middle East Technical University.
- Zahmakıran, M., Özkar, S., (2009), Dimethylammonium Hexanoate Stabilized Rhodium(0) Nanoclusters Identified as True Heterogeneous Catalysts with the Highest Observed Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane, *Inorg. Chem.* 48, s.8955–8964.
- Zahmakıran, M., Tristany, M., Philippot, K., Fajerweg, K., Özkar, S., Chaudret, B., (2010), Aminopropyltriethoxysilane Stabilized Ruthenium(0) Nanoclusters as an Isolable and Reusable Heterogeneous Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine–Borane, *Chem. Commun.* 46, s.2938–2940.
- Zhao, M., Crooks, R.M., (1999), Homogeneous Hydrogenation Catalysis with Monodisperse, Dendrimer-Encapsulated Pd and Pt Nanoparticles, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 38, s.364-366.