



YENİ NESİL TEMİZ ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN
HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
UYGULAMALARI

Betül ŞEN

Yüksek Lisans Tezi

Biyokimya Anabilim Dalı

Eylül – 2018

YENİ NESİL TEMİZ ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN
HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE
UYGULAMALARI

Betül ŞEN

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

Danışman: Doç. Dr. Fatih ŞEN

Haziran - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Betül ŞEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "YENİ NESİL TEMİZ ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI" başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

24/09/2018

Prof. Dr. Önder UYSAL

Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Metin BÜLBÜL

Bölüm Başkanı, Biyokimya Bölümü

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Danışman, Biyokimya Bölümü

Sınav Komitesi Üyeleri

Doç Dr. Fatih ŞEN

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA

Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Elif Şahin IŐGIN

Kimya Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi

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 % 20 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Doç. Dr. Fatih ŞEN

Betül ŞEN

**YENİ NESİL TEMİZ ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK BOR
TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN
HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI**

Betül ŞEN

Biyokimya, Yüksek Lisans Tezi, 2018

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ŞEN

ÖZET

Bu araştırma dahilinde, yüksek verimliliğe sahip Poli(n-vinil pirolidon) (PVP) destekli paladyum-kobalt nanomateryalleri (PdCo@PVP) (3.45 ± 0.36 nm) sentezlenerek DMAB dehidrojenasyonu reaksiyonu ile hidrojen eldesi incelenmiştir. Ultrasonik çift indirgeme metodu kullanılarak, Pd ve Co kasyonları Poli(n-vinil pirolidon) çözeltisi içinde indirgenmiş ve sonrasında sentezlenen nanokatalizör UV- görünür spektroskopisi, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ray analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörün tekrar kullanılabilir olduğu, düşük konsantrasyonlarda ve düşük sıcaklıkta bile çok yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca çok yüksek çevirim frekansı ($330,94$ h⁻¹) ile literatüre kıyasla en iyi katalitik performansı sunduğu ve dimetil amin boran dehidrojenasyonu için oldukça düşük aktivasyon enerjisi değerine ($50,78 \pm 2$ kJ / mol) sahip olduğu yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür.

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

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

Betül ŞEN

Biochemistry, M. S. Thesis, 2018

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Fatih ŞEN

SUMMARY

In this work, we reported a new catalyst consistent of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) supported PdCo nanoparticles and called PdCo@PVP. The prepared PdCo@PVP nanocatalysts were characterized using XPS, XRD, TEM/HRTEM, raman and ICP advanced analytic techniques. The mean particle size of the catalyst was found to be 3.45 nm, that catalyst having small particle size showed the highest catalytic activity with a unique TOF value of 330,94 h⁻¹ in DMAB hydrogenation at room temperature. Therefore, we think that our proposed preparation catalyst method offers a new pathway to greatly enhance the catalytic performance and other applications, and this study presents a universal and powerful technique to such applications.

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “YENİ NESİL TEMİZ ENERJİ KAYNAĞI OLUŞTURABİLECEK BOR TÜREVLERİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN YENİ NESİL NANOMALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI” konulu çalışmada ve üç 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 TÜBİTAK 115 Z 615 nolu proje ile maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK’ a teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca her konuda yanımda olan, hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, sevincimi ve hüznümü birlikte paylaştığım Sen Research Group (SRG) üyelerine teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Hidrojen Ekonomisi	4
2.2. Hidrojen Depolama	5
3. KATALİZÖR	7
3.1. İdeal Bir Katalizörün Özellikleri	8
3.1.1. Katalizörün kararlılığı	9
3.1.2. Katalizörün seçiciliği	9
3.1.3. Katalizörün kararlılığı ve ömrü	10
3.2. Heterojen Katalizörün Katalitik Aktivitesine Yüzey Alanının Etkisi	10
4. GEÇİŞ METAL NANOPARÇACIKLARI	12
4.1. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Sentezi	13
4.1.1. Metal Tuzlarının kimyasal indirgenmesi	13
4.1.2. Alkoller ile indirgenme	14
4.1.3. Hidrojen ile indirgenme	14
4.1.4. Kimyasal hidrürler	14
4.1.5. Termoliz	14
4.1.6. Radyoliz ve fotoliz	15
4.1.7. Organometalik komplekslerin ligandlarının yerdeğiştirmesi	15
4.1.8. Elektrokimyasal yöntem ile indirgenme	15
4.2. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması	15
4.2.1. Elektrostatik kararlaştırma	16
4.2.2. Sterik kararlaştırma	16

İÇİNDEKİLER(devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2.3.Elektrosterik kararlaştırma	17
4.2.4.Çözücü veya ligand ile lararlaştırma	17
4.3.Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Karakterizasyonları	18
5.MATERYAL VE YÖNTEM	20
5.1. Kimyasallar	20
5.2. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları	20
5.2.1. X-Işını kırınımı (Xrd)	20
5.2.2. Transmisyon elektron mikroskobu	22
5.2.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (Xps)	23
5.3. Katalizör Olarak Bimetalik Nanotaneciklerinin Hazırlanması	24
5.4. Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Karakterizasyonu	25
5.5. Dimetil Amin Boranın Dehidrojenasyonunda Pd-Co@Pvp Nanomateryallerinin Performanslarının İncelenmesi	25
5.6. Poli (N-Vinil Pirolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Tekrar Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi	26
5.7. Dmab Dehidrojenasyonunda Pdco@Pvp Nanomateryalleri İçin Hg Zehirlenme Çalışması	27
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	28
6.1. Poli(N-Vinil Pirolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum Ve Kobalt Nanomateryallerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu	28
6.2. Poli (N-Vinil Pirolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Katalitik Performansının İncelenmesi	33
7. SONUÇ	41
KAYNAKLAR DİZİNİ	42
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Dimetilamin Boranın Katalitik Dehidrojenasyon Reaksiyonu	2
2.1. Çeşitli Hidrojen İçeren Bileşiklerin Grafiği	6
3.1. Katalizörsüz Ve Katalizörlü Gerçekleşen Reaksiyon İçin Potansiyel Enerji Değişimi Ve Aktivasyon Enerjilerinin Kıyaslanması	8
3.2. Katalizör Çeşitlerinin Şematik Gösterimi	8
3.3. Yüzey Atomların %si ve Toplam Atom Sayısı Arasındaki Bağlantı	11
4.1. Yüzeydeki Atom % si İle Partikül Boyutu Arasındaki Bağlantı	12
4.2. Elektrostatik Kararlaşırmanın Çizimsel Gösterimi	16
4.3. Sterik Kararlaşırmanın Çizimsel Gösterimi	17
4.4. Elektrostereik Kararlaşırmanın Çizimsel Gösterimi	17
4.5. Metal Nanoparçacıkların Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler	19
5.1. Saçılan X-Işınları Ve Saçılma Hadisesi	20
5.2. Tipik Bir Tem Aygıtının Çizimi	23
5.3. Xps De Çekirdek Düzeylerinden Püskürtülen Elektron Enerjileri	24
5.4. Dimetil Amin Boran Dehidrojenasyonunda Çıkan Hidrojen Gazını Ölçmeyi Sağlayan Sistemin Çizimsel Gösterimi	26
6.1. Pd ⁺² , Co ⁺³ Sulu Çözeltilerinin Ve Pd-Co-@ PVP Nanokatalizörünün UV- Görünür Spektroskopisi Absorpsiyon Spektrumları	29
6.2. Pd-Co @ PVP (1:1)'nin A) Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu, Partikül Boyutu Histogramı, B) Enerji Dağılımlı X-Ray Analizleri Görüntüsü	30
6.3. Pd@PVP, Co@PVP Ve Pd-Co@PVP Nanoparçacıklarının X-Işını Kırınımı Spektrumu	31
6.4. Pd-Co @ PVP 'nin A) Co 2p B) Pd 3d X-Işını Fotoelektron Spektrumları	33
6.5. 25,0 ± 0,1 0c' de Farklı Miktarlarda Pd-Co@ PVP Nanokatalizörü Varlığında N _{H2} / N _{DMAB} Şekli.	34
6.6. Dimetilamin Boranın Pd-Co@PVP (% 7,5 Mol) Nanokatalizörü Varlığında Farklı Sıcaklıklardaki % Dönüşüm Eğrileri	35
6.7. Dimetilamin Boranın Pd-Co@ PVP Nanokatalizörü İle Dehidrojenasyonunda Farklı Sıcaklıklardaki A)Arrhenius B) Eyring Grafikleri	35
6.8. Dimetilamin Boranın PdCl ₂ -CoCl ₃ Karışımı Ve % 7,5 Mol Pd-Co@PVP Varlığında % Dönüşüm Grafiği	36

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.9. Dimetilamin Boran Dehidrojenasyonunda Pd-Co@PVP (%7,5 Mol) Varlığında 1. ve 5. Katalitik Döngüden Sonra Elde Edilen % Dönüşüm Çizgesi	37
6.10. 5. Katalitik Döngüden Sonra Pd-Co@PVP Nanokatalizörünün Transmisyon Elektron Mikroskobu Görüntüsü	38



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Farklı Katalizörlerin DMAB Dehidrojenasyonu İçin Katalitik Çevrim Frekansları Değerleri	39



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	Alfa
Å	Angstrom
β	Beta
>	Büyüktür
°C	Selsiyus derece
θ	Teta
%	Yüzde

Kısaltmalar

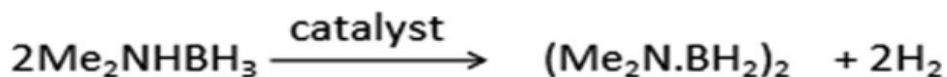
Açıklama

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
PdCo NP	Palladyum Kobalt nanoparçacıklar
h	Saat
T	Sıcaklık
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji; insanoğlunun hayatını sürdürebilmesi için gereksinim gördüğü en etkili temel unsurdur. Bu gereksinim çağımıza dek değişik kaynaklardan sağlanmıştır. Son 100-150 seneyi ele aldığımız takdirde; doğal gaz, kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar dünya enerji ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla, bu gereksinimde ana kaynak görevini üstlenmişlerdir. Evrendeki enerji gereksinimi; sanayileşme, popülasyon artışı ve farklı gereksinim platformları ile süratle yükselmektedir. Buna karşın çağımızda esas enerji kaynağı olarak gösterilen fosil kaynaklarda bir yükseliş söz konusu değildir. Yani kaynakların sürekli azalması fakat bunun karşılığında tüketimin hergeçen gün artması durumu söz konusudur. Tüm bu sebepler yeni enerji kaynakları ihtiyaçlarını oluşturmaktadır (Isaacs vd., 2006). Yani alternatif enerji arayışı artık zorunlu bir hal almıştır. Alternatif enerji kaynaklarını arayıştaki en önemli sebep fosil yakıtların limitli olmasının yanı sıra ekolojik çevreye verdikleri telafisi pek de mümkün olmayan hasarlardır. Tüm bu nedenlerden ötürü alternatif enerji kaynakları arayışına gidilmiştir. Bu bağlamda bu zamana dek; rüzgar, hidrolik, Hidrojen, biyokütle, jeotermal vb. gibi alternatif enerjilere doğru bir akım olmuştur (Vriesa vd., 2007). Muhakkak ki bu kaynakların tümü bu koşullar doğrultusunda önem arz etmektedir. Yani; verimlilik, uygun fiyat gibi parametreleri optimize eden çözüm önerileri bu koşulları oluşturur. Bu bağlamda hidrojen enerjisi; yani hidrojen kaynaklı enerji de bu alternatiflerden ilkinin oluşturmaktadır. Ayrıca, küresel iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinin hissedilmesiyle birlikte, fosil yakıtlarının pahalı oluşu ve rezervlerinin bitme aşamasına gelmesi insanları ilerde daha elverişli ve daha ekonomik, bir o kadar da tabiata hasar vermeyen yenilenebilir enerji kaynakları arayışına sürüklemiştir (Lattina ve Utgikarb, 2007). Günümüzde güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, su gücü, biyokütle, hidrojen enerji kaynakları ve elektrik enerjisi üretebilen yakıt pili sistemleri gibi alternatif enerji kaynaklarına ilgi giderek artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrojen iyi bir enerji taşıyıcısı olarak ön plana çıkmıştır (Felderhoff vd., 2007). Hidrojen, elektrik üretimi için temiz ve çevreye zararı olmayan enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmiş bir gazdır. Ancak bu avantajlı enerji kaynağının gündelik yaşamdaki fizibilitesinin önünde duran en büyük neden hidrojenin güvenli bir şekilde depolanıp, son kullanıcıya iletilebilmesi ve güvenli bir biçimde kullanılmasıdır. H₂ 1 gramının atmosferik basınçta oldukça fazla hacim kapladığı düşünülürse; gaz olarak depolama çok fazla hacim gerektirdiğinden, pratik bir çözüm yolu olarak kabul edilmemektedir. Hidrojenin sıvı olarak depolanması ise çok yüksek basınç gereksinimi ve bunun neticesi olarak yüksek basınç kaplarına gereksinim duyulduğundan maliyetli bir fizibilite olarak kabul edilmektedir. Buradan

rahatça görülebileceği gibi, hidrojenin depolanması hidrojen ekonomisi için önemli bir engel teşkil etmektedir. Bu nedenle, hidrojeni gaz olarak kullanmak yerine, katı hidrojen içeren malzemelere yönelim baş göstermiştir. Hidrojenin katı olarak depolanabilmesini sağlayan yüksek hidrojen kapasitesine sahip sodyum bor hidrür, amin boranlar vb türevlerinin gelecek vaat eden önemli malzemeler olduğu belirtilebilir (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Bunların arasında, amin boranlar yüksek hidrojen içeriğine sahip olması, oda sıcaklığında su içinde yüksek çözünürlük ve kararlılık göstermeleri nedenleriyle en uygun hidrojen enerji kaynakları olarak düşünülmektedir (Amendola vd., 2000a). Test edilen hidrojen kaynaklarından birdiğeri olan sodyumborhidrür ise, yüksek hidrojen içeriğine (%10,8), yüksek kararlılığa sahip olması ve kolay kullanımı gibi nedenlerden dolayı uygun enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir (Roucoux vd., 2002). Ayrıca, amin boran türevlerinden birdiğeri olan dimetilamin boran; toksik olmaması, oda sıcaklığında katı kristal halde olması, havada ve suda kararlı olması ve çevre dostu olması gibi çeşitli avantajları nedeniyle dikkat çekmektedir. Son çalışmalar; dimetilamin boranın diğer amin boran ürünleri ile karşılaştırıldığında gerçekten örnek bir substrat olduğunu gözler önüne sermektedir (Dixon ve Gutowski, 2005). Fakat bu malzemelerden hidrojen üretilmesi için katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır ki uygun katalizör varlığında, oda sıcaklığında amin boranlardan hidrojen üretimi oldukça kolaydır. Amin boranların dehidrojenasyonu için bugüne kadar farklı katalizör çeşitleri kullanılmıştır ki boyutlarının küçük olması, yüzey alanlarının geniş olması ve daha iyi katalitik aktivite sergilemeleri nedeniyle, nanokatalizörler hidrojen üretim reaksiyonu için tercih edilmektedir (Ott ve Finke, 2007).



Şekil 1.1. Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu.

Şimdiye kadar, Şema 1'de gösterildiği gibi dimetilamin boranın dehidrojenasyon reaksiyonu için çok çeşitli katalizörler kullanılmıştır ki rodyum, rutenyum, palladyum, ve iridyum kompleksleri (Jaska vd., 2003), Ru(H)(PMe₃)(PNP) ve trans-Ru(H)₂(PMe₃)(PNPH) (Friederich vd., 2009), [Cp₂Ti] (Clark vd., 2006), [RuH₂(η²-H₂)₂(PCy₃)₂], RhCl₃ (Jaska vd., 2003), laurate ile kararlaştırılmış Rh(0) (Durap vd., 2009), heksanoat ile kararlaştırılmış Rh(0) (Zahmakıran ve Özkar, 2009), aminopropiltrioksasilan 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) Pt(0)/TBA (Erken vd. 2015b) gibi çeşitli homojen ve heterojen katalizörler test

edilmiştir. Homojen katalizörler içerisinde en yüksek aktivite $[\eta]5C5H3-1,3(SiMe_3)_2Ti]_2$ (Keceli ve Özkar, 2008) katalizörü kullanılarak elde edilmiş olmasına rağmen, ürün izolasyonu, katalizör geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirlik gibi önemli dezavantajları nedeniyle daha çok heterojen içerikli yeni metal nanoparçacık katalizörlerin geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır (Özkar ve Zahmakıran, 2005). Bu nedenle bu çalışmada, dimetilamin boran dehidrojenasyonu için PVP ile stabilize edilmiş yüksek verimli ve tek dağılımlı Pd-Co nanomateryallerinin hazırlanması ve karakterizasyonu için çalışmalar yapılmıştır. Son zamanlarda, hidrojen eldesine yönelik yapılan tüm çalışmalarda gerek Pd gerekse Co oldukça iyi sonuçlar vermesine rağmen ikisinin birarada olduğu PdCo nanoparçacıklarının sentezine yer verilmemiştir. Bu amaçla, bu çalışmada önemli bir polimerik ve kararlaştırıcı malzeme olan Poli(n-vinil piroolidon) (PVP) ile kararlaştırılmış paladyum-kobalt nanokatalizörü sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve dimetilamin boran dehidrojenasyonu için kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu UV- görünür spektroskopisi, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskobu gibi analitik metodlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmayla, dimetilamin boran dehidrojenasyon reaksiyonu için Pd-Co@PVP nanokatalizörünün kullanımı ve üstün performansı detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Nanokatalizör sentezi metallerin aynı anda indirgenmesini içeren ve nanoparçacık dağılımının kararlılığını sağlayan özel bir yöntem olan ultrasonik çift indirgeme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Paladyum gibi değerli metal içeren nanokatalizörlerin maliyetli olduğu bilinmektedir ancak bu katalizörlerin hidrojen içeren bir bileşik olarak dimetilamin borandan hidrojen üretim sistemlerinde kullanılmasının sağladığı olağanüstü aktivite yüksek katalizör maliyetinin getirdiği endişeleri ortadan kaldırmıştır ki ayrıca ortamda tek metal Pd kullanılmaması Co ve PVP ile birleştirilmesi de maliyetin azaltılmasında önemli rol oynamaktadır.

2. HİDROJEN VE ÖZELLİKLERİ

Hidrojen, genel olarak hem evrende oldukça fazla hem de en hafif elementlerden olan periyodik cetveldeki ilk elementtir. Evrende çoğunlukla 2 atomlu H₂ biçiminde karşımıza çıkar, ayrıca rengi ve belli bir kokusu olmayan ve herhangi bir zehir etkisi oluşturmayan bir gazdır. Hidrojen hem toplam kütlein dörtte üçünü, hem de evrendeki atomların % 90'dan fazlasını oluşturmasına karşın tabiatta saf halde bulunmaz. Hidrojenin enerji sektöründe günlük hayatta kullanılmasında pek çok yarar vardır. Örneklerle açıklayacak olursak; çevre dostu ve depolanabilir olması, yanması neticesinde atık olarak su veya su buharı çıkarması, temiz enerji kaynağı olması en önemli avantajlarından (Johnston vd., 2005). Dünyadaki en basit atom morfolojisine sahip olması, -252,77 °C'da sıvı forma gelebilmesi, atmosferden 14,4 kat daha hafif olması, özkütlesi atmosferin 1/14'ü olması, sıvı hidrojenin hacminin gaz biçimindeki hacminin 1/700'ü kadar olması, tüm yakıt içerikli malzemeler içindeki birim kütle başına en yüksek enerji muhtevasına sahip olması ve hidrojenin petrol türevli yakıtlara göre yaklaşık 1,33 kat daha başarılı bir malzeme olması hidrojen kullanımının diğer yararları içerisinde sayılabilir (<http://www.eie.gov.tr/teknoloji>).

2.1. Hidrojen Ekonomisi

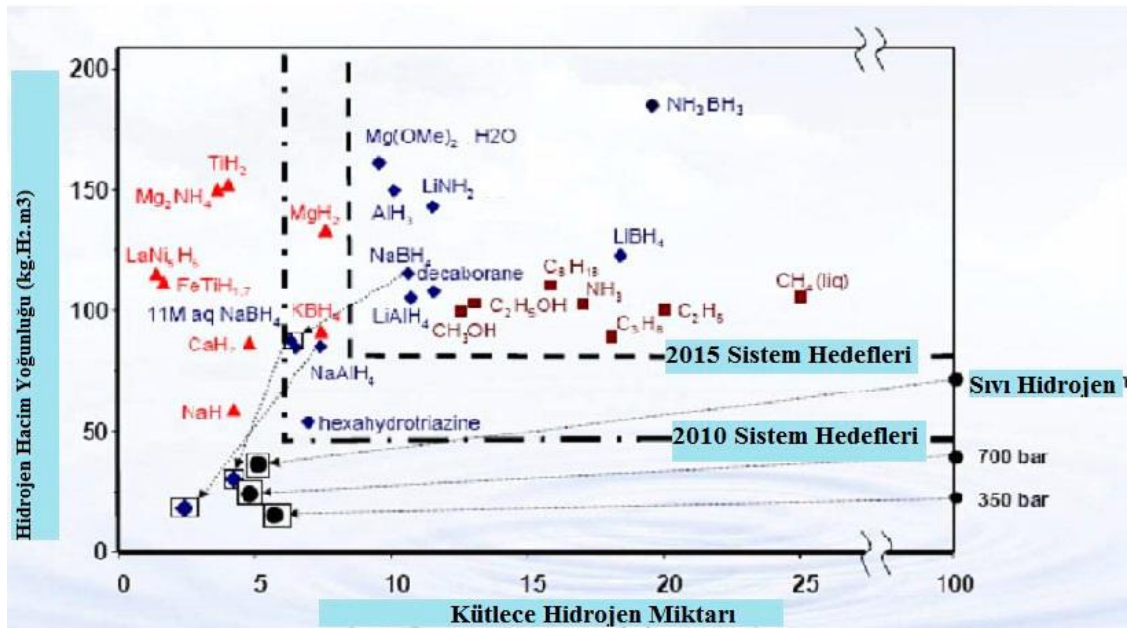
Enerji, çağımızda toplumsal ve iktisadi yükselmenin ana etkeni olarak bilinmektedir ve dünyamızda hızla önem kazanmaktadır. Ayrıca günümüzde enerji kaynağı olarak çoğunlukla fosil türevli yakıtların kullanılması küresel ısınma ve hava niteliğinin azalması gibi bir çok çevresel sıkıntılara yol açmaktadır. Bu yüzden enerji çeşitliliği zorunlu hale gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla faydalanmak için çok kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Bunların öneminin ülkemiz de dâhil olmak üzere pek çok ülke tarafından farkına varılması hedeflenmektedir. Bu anlamda, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde yer alan hidrojen; temiz enerji kaynağı olan bir enerji depolayıcısı olarak kullanılmakta ve hidrojen enerjisi olarak bilinmektedir. Hidrojen enerjisini diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından ayıran temel farklılıklar; süreklilik göstermesi ve araştırılacak en başarılı enerji kaynaklarından birisi olarak tercih edilmesidir. Ayrıca, hidrojen gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi çağımızda ki artan enerji üretimindeki sorunlar, ekonomik problemler ve çevresel sorunlarla beraber gittikçe artmaktadır. Bu alternative enerji kaynaklarına verilebilecek en güzel örnek güneş ve rüzgâr enerjisi kaynaklarıdır ki hidrojen enerjisi de önümüzde alternative bir seçenek olarak çıkmaktadır (Schmid, 1992; Isaacs vd., 2006). Fosil yakıtlara dayalı enerjiye duyulan

gereksinimin giderek azaltılması amacıyla, hidrojenin çeşitli yollarla depolanması için bir takım araştırmalar yapılmakta olup, hidrojen veya enerji depolanması başarılı olduğu takdirde elektrik, ulaşım, vb gibi alanlarda önemli ihtiyacı karşılayabilir (Clark ve Rifkin, 2006). Hidrojen ekonomisinin son yıllarda ki gelişimini ele alacak olursak, hidrojenin elde edilmesi ve depolanması enerji gereksiniminin hidrojenden karşılanması konusundaki çalışmalar da ciddi bir yükseliş gözlenmiştir. Çevreye zarar vermeden, dünyanın giderek artan enerji gereksinimi karşılama da “Hidrojen Ekonomisi”nin önemi, üstün bilişim teknoloji sistemi içeren çağımızdaki bilim insanlarınca teyit edilmiştir. Hidrojen’in günlük hayatta sürdürülebilir olarak kullanılmamasındaki en önemli problem hidrojenin emniyetli, etkin ve taşınabilir bir biçimde depolanabilir olmamasıdır. Bunun nedeni hidrojenin çok hafif ve düşük özkütlede olmasından kaynaklanır. Gaz halinde bulunan hidrojenin depolanması için yüksek basınç ve büyük hacimde tanklara gereksinim duyulur ancak bunlar hem maliyeti hem de taşınımı bakımından uygun bir metod olarak kabul edilmez. Katı ve sıvı fazda depolandığında hidrojenin kapladığı hacim düşmektedir ki önemli bir alternative olata karşımıza çıkabilir (Schlapbach ve Zuttel, 2001).

2.2. Hidrojen Depolama

0,08988 gram/litre öz kütleye sahip ve hafif bir element olan H₂ fazında depolanmasının zorluğu son derece normaldir. Hidrojen; sıvı ve yüksek basınçlı gaz halinde, metal ve kimyasal hidrürleri biçiminde olmak üzere 4 ana biçimde depolanabilmektedir (Marrero-Alfonso vd., 2009). Hidrojen hacimsel olarak geniş alan kapladığından dolayı, gaz fazında ve yüksek basınç altında depolanması gündelik yaşamda ki kullanımına bir takım sınırlandırmalar getirmektedir (Schlapbach ve Zuttel, 2001). Hidrojeni sıvılaştırma yoluna gidilirse, depolamayla ilgili problemlere çözüm olarak görülsede yeterli seviyede depolanmasına olanak sağlamamaktadır. Tüm bunların yanı sıra, hidrojen depolama aracı olarak katı halde olan metal hidrürler (hidrojenin bir metalik bileşikte hidrür halinde depolanması), metal organik ve nano-gözenekli yapılar ve kimyasal moleküllerde de göz önünde bulundurulmuştur. Kimyasal hidrürlerin diğerlerine oranla daha başarılı, kararlı ve kolay çözünebilir olmaları daha fazla tercih edilmelerine imkân sağlamıştır. Bu kapsamda, hidrojen enerjisinin avantajlı taraflarından bir diğeride kimyasal hidrürler biçiminde depolanabilmesidir ki buda hidrojen kaynaklarının katı biçimde oldukça küçük hacimlerde saklanmasına imkan verir. Günümüze kadar yapılmış deneylerde hidrojen depolama materyali olarak metal hidrürler (Schlapbach ve Zuttel, 2001), nanomateryeller ve organik yapılar (Amendolavd., 2000a) tercih edilmektedir. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin yüksek

hidrojen içeriğinden ötürü potansiyel enerji kaynağı olarak hidrojen depolamada bor ve azot içeren bileşikler (Lityum amit ve sodyumborhidrür) içeriğindeki hidrojen düzeyinin yüksek olmasından ötürü ilgi odağı olmaktadır (Amendola vd., 2000b). Amin-boranları da yüksek hidrojen içeriğinden dolayı bu bileşikler içerisine koymak mümkündür. Amin boranları benzin ile karşılaştırdığımızda H depolama kapasiteleri ve hidrojen çıkışı tepkimelerinin daha etkin olduğu sonucuna varılabilir (Dixon ve Gutowski, 2005). Fakat elverişli bir katalizör olmadan amin boranlardan yüksek oranlarda hidrojen üretilmesi mümkün değildir. Amin boranlar içinde NH_3BH_3 ve DMAB [$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$] gibi bileşikler hidrojen kaynağı olarak oldukça elverişli yakıtlar olarak görülmektedir. Teorik olarak amin boran türevlerinin oldukça yüksek hidrojen kapasitesine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu malzemelerden termoliz (Burg vd., 1951), solvoliz (Baumann vd.,2005) ve dehidrojenlenme (Jaska vd.,2003) reaksiyonları ile hidrojen gazı çıkışı sağlanabilir. Kimyasal hidrojen depolama materyallerinden birdiğer amin boran türevi olan olan DMAB'nın dehidrojenasyon tepkimesi neticesinde Şema 1'de verildiği gibi tek bir ürüne dönüşümü, yan ürün meydana gelmemesi diğere amin-boran türevlerinden daha çok ön plana çıkmasına imkan tanımaktadır. Ayrıca yüksek hidrojen içeriğine sahip, kinetik bakımdan süratli, emniyetli ve ucuz olması, suda kolayca çözünebilmesi ve termodinamik açıdan elverişli olması gibi nedenlerden dolayı DMAB oldukça sık kullanılmaktadır. DMAB uygun şartlarda uygun bir katalizör varlığında içerisinde bulunan bütün hidrojenini dışarıya salıverme özelliğine sahiptir.



Şekil 2.1. Çeşitli hidrojen içeren bileşiklerin grafiği (Amendola vd., 2000b).

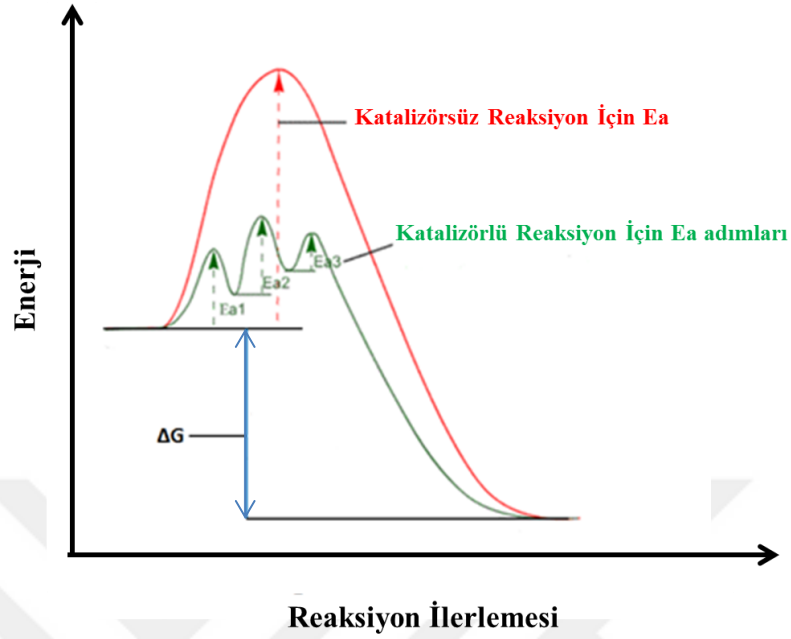
3. KATALİZÖR

Katalizör; kimyasal reaksiyonlarda tepkimenin hızını arttıran, ancak reaksiyon esnasında değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Bu tepkime mekanizması ise kataliz olarak adlandırılır. Ayrıca, katalizör reaksiyonun daha düşük aktivasyon enerjisine sahip olmasını sağlayarak tepkime kinetiğini artırabilir. Şekil 3.1.'de gösterildiği katalizör yokluğunda oluşan bir tepkimenin gereksinimi olan aktivasyon enerjisi ve katalizör varlığında oluşan tepkimenin gereksinimi olan aktivasyon enerjisi kıyaslanmış olup katalizör yokluğunda oluşan tepkimenin gereksiniminin daha fazla olduğu gösterilmiştir. Reaksiyonun daha değişik yöntemlerden yol aldığı da şekilden teyit edilmiştir (Paselk 2008).

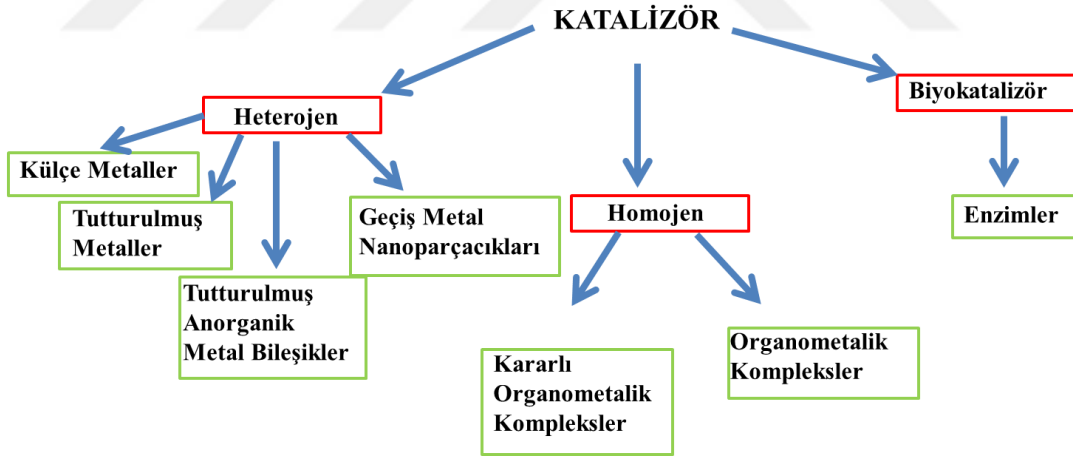
Katalizörler, endüstrinin birçok alanında kullanılmakta olup özellikle kimya sektöründe büyük önem arz etmektedir, çünkü bir tepkimenin istenilen şartlarda ve yüksek verimde gerçekleşmesinde katalizörlerin etkisi büyüktür. Oldukça seçici olan katalizörler, belirli tepkimelerin kinetiğinde yükselişe sebep olurken diğerlerine etki etmeyebilir. Bu durumu bir örnekle ele alacak olursak, kimyada bir katalizör CO ve hidrojen karışımından metan gazı oluşumunu etkilerken başka bir katalizör aynı özdeklerden benzin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Enzimler ise, seçicilik hususunda bilinen en gözde biyokatalizörlerdir (Ebbing ve Gammon, 1999).

Katalizör, endüstride ve diğer pek çok sektörde geçiş metal tuzları, zeolitler, organometalik bileşikler, enzimler vb gibi yapılarla bazı tepkimelerde yer almaktadır. Bunun yanında Şekil 3.2.'de belirtildiği gibi katalizörler 3 temel grupta sınıflandırılmıştır. Bunlar homojen, heterojen ve biyokatalizörlerdir. Katalizör eğer tepkime platformunda değişik fazda belirgin olarak bulunursa heterojen, reaksiyon ortamında çözünür bir halde ise ve değişik faz gerçekleşmiyorsa homojen katalizör olarak isimlendirilir.

Heterojen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği, kararlılığı, fiyat olarak elverişli olması, basit izole edilebilmesi ve düşük toksitesi gibi özellikleri sebebiyle homojen katalizörlere kıyasla daha fazla kullanılmaktadır. Endüstriyel alanlarda bu üstünlüklerinden dolayı daha fazla tercih edilmektedir. Katalizörlerin önemli bir diğer kolu ise enzimler olarak adlandırılan biyokatalizörlerdir. Enzimler insanoğlunun yaşamını devam ettirebilmesi için zorunlu katalizörler olup katalizörler arasında en kompleks morfolojiye sahip olanlardır (Ebbing ve Gammon, 1999).



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



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

3.1. İdeal Bir Katalizörün Özellikleri

Günlük hayatta endüstrinin ihtiyacını giderebilmek amacıyla katalizörün iyi bir aktivite, kararlılık ve seçicilik olmak üzere 3 parametreye sahip olması beklenir (Hagen, 2006). Seçici, iyi katalitik aktiviteye sahip, uzun ömürlü ve yeniden kullanılabilir bir katalizör modeli

günümüzde birçok bilim insanı tarafından araştırılmaktadır. İdeal bir katalizör elde etmek istendiğinde bu 3 ölçüt mutlaka dikkate alınmalıdır.

3.1.1. Katalizörün kararlılığı

Kinetik, bir ya da daha fazla tepkimenin katalizör etkisiyle reaksiyon hızının ölçümüdür. Katalitik çevrim frekansı (birim zamanda katalizörün molü başına ürünün mol sayısı), bulunan katalizörün katalitik etkinliğini ifade etmek amacıyla kullanılır. Bu değer, aşağıda verilen denklemlerin yardımıyla bulunur.



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

Bu denklem v katalitik kinetiği, [Q] ise katalizörün mol sayısını temsil eder. Bu eşitlik esas alınır sakatalitik çevrim frekansı değerinin fazla çıkması yani katalitik etkinliğinin fazla olması, tepkime kinetiğinin fazla olmasına ve reaksiyonu katalizleyen katalizör derişiminin az olmasına bağlıdır. TON olarak ifade edilen katalizör molü başına ürünün mol sayısı ise katalitik etkinliği açıklamak gayesiyle tercih edilen başka bir önemli terimdir. Bu değer bir mol katalizör ile gerçekleşen ürün niceliğini verir. Bir diğer fonksiyonu ise katalizörün katalitik ömrünü açıklayabilmesidir. Yukarıda adı geçen A'nın B'ye dönüşüm reaksiyonunu incelenecek olursak TON (katalizör molü başına ürünün mol sayısı) değeri aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

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

3.1.2. Katalizörün seçiciliği

İdeal bir katalizörün sahip olması gereken bir takım özellikler mevcuttur. Bunlar; yüksek aktiviteye sahip olması ve uzun süre kararlılığını korumasıdır. Ama dikkat çeken en önemli özelliği seçiciliktir. Çünkü seçicilik, belirli bir yol boyunca girenleri doğrudan

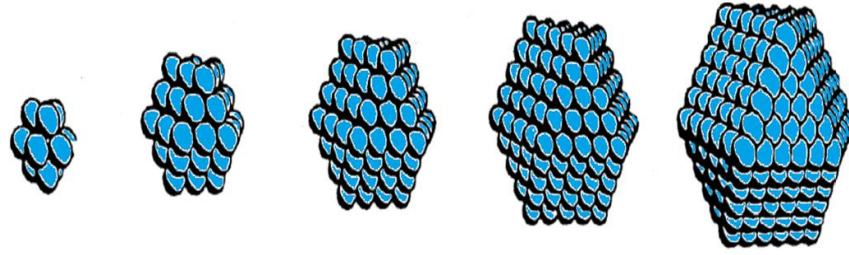
dönüştürme kabiliyeti gösterir. Seçici bir katalizör, hedeflenen ürünün dışındaki yan ürünlerin minimum seviyede gerçekleşmesine imkân tanır (Shriver ve Atkins, 1999).

3.1.3. Katalizörün kararlılığı ve ömrü

Katalizörün ömrü, reaksiyonu defalarca katalizleyebilmek için gerekli olan süre olarak ifade edilebilir (Anderson ve Boudart, 1987). Düşük miktarda katalizör kullanımı, ekonomik açıdan uygun olduğu süre zarfında geniş düzeyde kullanılabilir. Aynı zamanda katalizör, katalitik dönüşümdeki yan reaksiyonlardan veya referans materyalindeki yabancı unsurlardan etkilenmeyip zarar görmemelidir. Bazı katalizörler, reaksiyonda harcanıp yeniden oluşabilirler (Shriver ve Atkins, 1999). Katalizörün kararlılığı ise, katalitik etkinliğini aynı oranda ne kadar gerçekleştirebileceğini gösteren süreyle açıklanabilir.

3.2. Heterojen Katalizörün Katalitik Aktivitesine Yüzey Alanının Etkisi

Bir katalizörün işlevi yüzey alanı ile doğrudan ilişkilidir ve bu bağlamda katalizörün parçacık boyutunu küçülterek katalitik etkinliğinin yükseltebileceği tahmin edilmektedir. Metal nanoparçacıklar (NP) küme (bulk) metallere kıyasla daha etkin katalizörlerdir (Özkar, 2009). Geçiş metali parçacıklarının nano boyuta indirildiğinde sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılaşmaktadır ve bu da çokça rağbet görmesini sağlamaktadır (Schmid, 1994; Turton, 1995). Geçişmetal NP ları çok ufak partikül boyutlarına sahip olmalarına rağmen, iç katmanlarında katalitik olarak etkin özellik göstermeyen metal atomları mevcuttur. Şekil 3.3.'de belirtildiği üzere geçiş metal NP ların buldukları metal atomları ve bu atomların yalnız yüzeyinde yer alan metal atom % leri verilmektedir (Aiken vd., 1996). Bu çalışmadan açıkça görüldüğü gibi parçacık boyutu daha küçük olan nanoparçacıklardaki yüzey atomlarının yüzdesi hepsinden çok daha fazladır. Bu durum nano boyutta parçacık elde etmenin özelliğini açıklaması bakımından da oldukça büyük bir öneme sahiptir (Reetz vd., 1998).

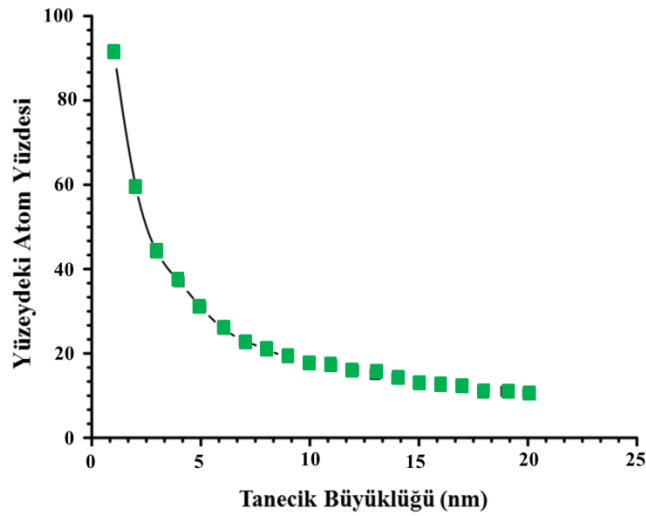


Kabuk Sayısı	1	2	3	4	5
Yüzey Atomların Yüzdesi	%92	%76	%63	%52	%45
Kümelerin Atom Sayısı	M_{13}	M_{55}	M_{147}	M_{309}	M_{561}

Şekil 3.3. Yüzey atomların %si ve toplam atom sayısı arasındaki bağlantı (Reetz vd., 1998).

4. GEÇİŞ METAL NANOPARÇACIKLARI

Geçiş metal nanoparçacıkları, genel olarak parçacık boyutu 1-10 nanometre arasındaki partiküllerdir. Boyutu tahmini olarak 10 nanometrenin altındaki geçiş metal nanoparçacıklarını ağır metallere kıyasladığımız takdirde fiziksel ve kimyasal bakımdan çeşitli özellikleri barındırdığı gözlenmiştir. Geçiş metal nanoparçacıkların oldukça küçük boyutlarının yanı sıra tekrar kullanılabilirliği, tanecik bileşiminin basit biçimde aydınlatılabilmesi gibi özellikleri içermesi gerekir (Aiken vd., 1996). Genel olarak, heterojen katalizörlerin parçacık büyüklüğü ne oranda küçük olursa etkileşim alanı da o oranda büyük olacaktır. Dolayısıyla katalitik aktivitesinde de o oranda artış gözlenebilecektir (Şekil 4.1.). Geçiş metal nanoparçacıkların farklı yüzey özelliklerine sahip olmaları parçacık boyutu düştükçe yüzeydeki atom yüzdesinin artmasına ve daha geniş bir yüzey alanına sahip olmalarına imkan sağlamıştır. Geniş yüzey alanının ise, katalizörün çok daha etkin olmasına sebebiyet vereceği belirgindir (Özkar, 2009).



Şekil 4.1. Yüzeydeki atom % si ile partikül boyutu arasındaki bağlantı (Özkar, 2009).

Nanoparçacıkların aglomerasyona uğraması ile de özelliklerinde bir takım (kimyasal, elektronik ve fiziksel) farklılıklar izlenmektedir. Örneğin, külçe durumundaki altının çözelti içerisinde nano büyüklüğe indirgendikçe sarı rengin ilk olarak mavi renge daha sonra mora ve son olarak da kırmızıya geçtiği saptanmıştır (Schmid, 1994). Aynı zaman da külçe durumunda ki altının katalitik etkinliği çok az iken altın nanoparçacıkların çok daha etkin olduğu belirtilebilir (Campbell, 2004).

Nanoparçacıkların pek çok potansiyel uygulama alanları mevcuttur, kuantum noktalar (Glanz, 1995), kuantum mekaniksel cihazlar (Antonietti ve Göltner, 1997), kimyasal aygıtlar (Elghanian vd., 1997) ve fotodiyotlar (Colvin vd., 1994) bunlara örnek olabilecek bazı uygulama alanlarıdır. Nanoparçacıkların aynı zamanda katalizör olarak kullanımında son derece yaygın ve önemli uygulama alanlarından biridir.

4.1. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Sentezi

Geçiş metal NP larının, üretilmesi aşamasında çok çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Roucoux vd., 2002). Bu metodlar yukarıdan aşağıya (Top Down) ve aşağıdan yukarıya (Bottom Up) olmak üzere iki tiptedir. Her 2 metot denendiğinde de NP kararlı ve etkin olarak sentezi hedeflenir.

Top-down metodunda geniş yüzeyli materyellerden başlanılarak çeşitli fiziksel metodlarla nano boyutlu partiküller elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu metoda en güzel örnek, mekanik öğütmedir. Taneciğin boyutu öğütme zamanı ile doğrudan ilişkilidir. Ancak bu noktadaki problem tanecik büyüklüklerinin 50-100 nanometreye düşürülebilmesi ve homojen bir dağılımın yeterince oluşmamasıdır. Bottom-up metodu ise, başlangıçtaki maddeden çeşitli kimyasal yollarla geçiş metal NP lerin talep edilen büyüklüğe ve biçime uyarlanmasıdır. Top-down yöntemine göre üstünlüğü 1 nanometreye kadar NP üretilebilmesi ve aynı zamanda homojen bir dağılım göstermesidir. Bu üstünlüklerinden dolayı kimyasal yöntem ile bottom-up metodu çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir. Genel olarak, geçiş metal NP lerin hazırlanması için kullanılan üretim yolları koloidal metal elde edilmesi esasına dayanır. Bu tip geçiş metal tuzlarının çözeltilerinin ve bileşiklerin kimyasal indirgenmesinin yanı sıra fotokimyasal indirgeme gibi daha yeni metodlar, kararsız organometalik metal atomu ekstrüzyonu ve metal buharı toplama yolları çoğunlukla tercih edilir. Bu metodlar günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, bazı örnekleri aşağıda belirtilmiştir;

4.1.1. Metal tuzlarının kimyasal indirgenmesi

Çözelti içerisinde geçiş metal tuzlarının indirgenmesi esasına dayanan ve çok sık kullanılan bir metottur. Sulu ortamda, indirgeyici ajanın sisteme ilave edilmesi veya in-situ olarak sentezlenmesi istenmektedir. Sulu olmayan sistemlerde ise, çözücü ve indirgeyici ajan tek ve aynı olmalıdır (Schmid, 1994). Koloidal materyallerin elde edilebilmesi için çok farklı indirgeyici ajanlar denenmiştir (Hidrojen ve CO gazı gibi, NaBH₄ ya da C₆H₅Na₃O₇, hidrit veya tuzları gibi hatta oksitleyici çözücü olan alkol gibi) (Roucoux vd., 2002).

4.1.2. Alkoller ile indirgenme

Bazı geçiş metal tuzları, alkoller ile riflaks işlemine tabii tutularak indirgenir, bu süreçte alkol hem çözücü hem de indirgeyici ajan olarak görev alır. Sıklıkla faydalı olan indirgeyici ajanlar, yani alkoller alfa hidrojeni barındırırlar. Misal methanol, etanol ve 2-propanol iyi bir indirgeyici eleman iken tert-bütül alkol etkili değildir. Rutenyum, platin, paladyum, osmiyum ya da iridyum gibi kolloidal geçiş metallerinin üretiminde indirgeyici ajan olarak sulu alkoller tercih edilmektedir (Hirai, 1985).

4.1.3. Hidrojen ile indirgenme

Hidrojen, geçiş metal NP lerin hazır hale gelmesi için çok sık olarak tercih edilen indirgen ajanlardan biri olarak gösterilebilir. Örneğin altın, gümüş, iridyum, platin, paladyum, rutenyum vb gibi metallerinin sulu kolloidal çözeltileri, ilgili klorür tuzlarının hidrojen ile indirgenmesi ile elde edilir (Tan vd., 1987). Diğer organik polimerler ise metal kolloidleri kararlaştırmak amacıyla kullanılır. Rutenyum, platin, paladyum, ve iridyum kolloidleri, indirgen ajan olarak hidrojen kullanılarak elde edilir (Boutonnet vd., 1982).

4.1.4. Kimyasal hidrürler

Geçiş metal tuzlarının indirgenmesinde bor hidrürler (sodium bor hidrür ya da kalsiyum bor hidrür), de çokça kullanılan malzemeler arasındadır. Bu yapılarda, yüzey etkin ve kararlaştırıcı ajanlar olarak suda çözünen polimerler kullanılabilir. Son dönemlerde altın, gümüş, platin, paladyum ya da bakır nanoparçacıkların sodium bor hidrür kullanılarak indirgenmesi ile dendrimerlerde kararlaştırıcı olarak görev almıştır (Balogh ve Tomalia, 1998; Zhao ve Crooks, 1999). Yüzeyaktif ajanlar, genellikle geçiş metallerin sulu kolloidal çözeltilerinde sodium bor hidrür ya da potasyum bor hidrür ile indirgenmesi aşamasında kararlaştırıcı olarak kullanılırlar. Bu yüzey aktif ajanlar katyonik, anyonik yada nötr olabilmektedir. Nakao ve arkadaşları, rutenyum, rodyum, paladyum, platin, gümüş ya da altın nanoparçacıkların hazırlanmasında kuaterner NH_4^+ , $(SO_4)^{2-}$ ya da poli (C_2H_6O) sayesinde kararlı hale geldiğini belirtmiştir (Nakao ve Kaeriyama, 1986).

4.1.5. Termoliz

Sıcaklık artışına paralel olarak kullanılan bu metod, içerisinde geçiş metalleri bulunduran organik bileşiklerin termal etkiyle atomlarına ayrılması temelini esas alır. Termoliz ile karbonil bileşikleri içeren paladyum, rutenyum, iridium, rodyum, osmiyum metalleri ve

polimer çözültüsü içeriğindeki platin metali ile 1-10 nanometre tanecik büyüklüğüne sahip polimerle kararlı hale getirilmiş kolloidal parçacıklar hazırlanabilmektedir (Smith, 1979).

4.1.6. Radyoliz ve fotoliz

Radyoliz ve fotoliz geçiş metal nanoparçacıklarının oluşumunda yer almaktadır. Radyoliz metodunda metal tuzunun elektronlarına ve serbest radikallerine ayrılması ile metallerin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Fotolizde ise metal komplekslerinin ışıkla etkileşime girerek indirgenmesi gerçekleşir. Radyoliz metodunun en dikkat çekici üstünlüğü, fazlaca metal çekirdeğinin etkileşmesi ile yüksek düzeyde ayrılmış geçiş metal nanoparçacıkları oluşturulabilmektedir (Schmid, 1994).

4.1.7. Organometalik komplekslerin ligandlarının yerdeğiştirmesi

Metallerin indirgenmesi ya da ligandların yerdeğiştirmesinin yardımıyla, sıfır değerlikli organometalik bileşikleri elde edilebilir (Takahashi vd., 1970).

4.1.8. Elektrokimyasal yöntem ile indirgenme

Bu metod, inorganik düzenleyicilerin katı yüzeyler üzerine konumlandırılması ile oluşur ve elektrokimyasal olarak metal iyonlarının indirgenmesini incelemektedir. Buradaki düzenleyiciler, metal nanoparçacıkların katot kısmında birikmesinin önüne geçmektedir (Reetz ve Helbig, 1994). Elektrokimyasal yöntem ile oluşturulan metal nanoparçacıklar 1990'larda Manfred Reetz tarafından geliştirilmiş olup ana sistem 5 basamaktan oluşmaktadır. Bunlar aşağıda şekilde sıralanabilir;

1. Çalışılan külçe metalin anotta yükseltgenmesi
2. Metal yüklerinin katotta birikmesi
3. Sıfır değerlikli metal atomlarının katotta indirgenmesi
4. Metal taneciklerin çekirdeklenmesi ve gelişmesi
5. Gelişimin son bulması ve geçiş metal nanoparçacıklarının kararlılaştırılması

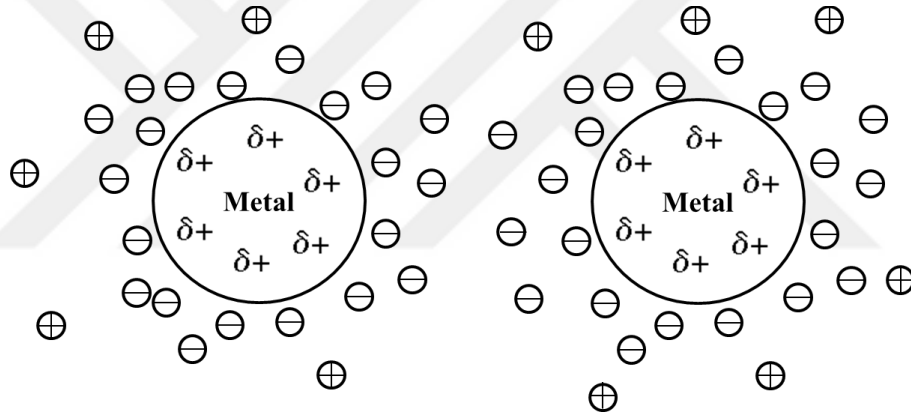
4.2. Geçiş Metal Nanoparçacıklarının Kararlılaştırılması

Tanecik büyüklüğündeki artış, kararlı olmayan metal nanoparçacıkların aglomera olması ya da topaklanmasıyla meydana gelir ve taneciklerin külçe metal haline dönüşmesiyle

devam eder. Dolayısıyla tanecik boyutundaki bu artış, etkin atom yüzdesi ve katalitik etkinliğinde azalma olarak karşımıza çıkar. Bu durumun ortaya çıkmasına engel olmak için geçiş metal nanoparçacıkların oluşumu sırasında homojen çözelti içerisine kararlaştırıcı kimyasallar katılır. Homojen çözelti içerisinde metal nanoparçacıkları elektrostatik, sterik, elektrosterik ve çözücü veya ligand yöntemleri ile kararlı duruma getirilmesi sağlanır.

4.2.1. Elektrostatik kararlaştırma

Bu noktada elektrostatik etkiden ötürü geçiş metal nanoparçacıkların bir araya gelmesi yani aglomera olması engellenmektedir. Bu metotta, metal nanoparçacıkların etrafındaki aynı işaretli yükler Coulomb itme kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Elektrostatik kararlaştırma büyük metal nanoparçacıkların çevresinin elektriksel yüke sahip eksi ve artı yüklerle birleştirilmesi ile mümkün kılınabilir (Şekil 4.2.) (Klabunde, 2001).

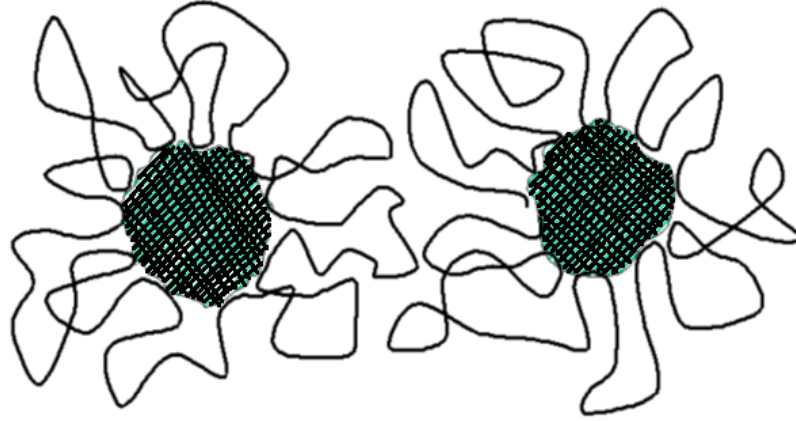


Şekil 4.2. Elektrostatik kararlaştırmanın çizimsel gösterimi.

4.2.2. Sterik kararlaştırma

Polimerik yüzey aktif malzemeler ve/veya uzun düz zincirli ya da halkalı surfaktanların yardımıyla geçiş metal nanoparçacıkların etrafından koruyucu bir katman oluşturulur ve metal nanoparçacıkların çevresi aglomera olmaya karşı korunmuş hale gelmektedir (Şekil 4.3.).

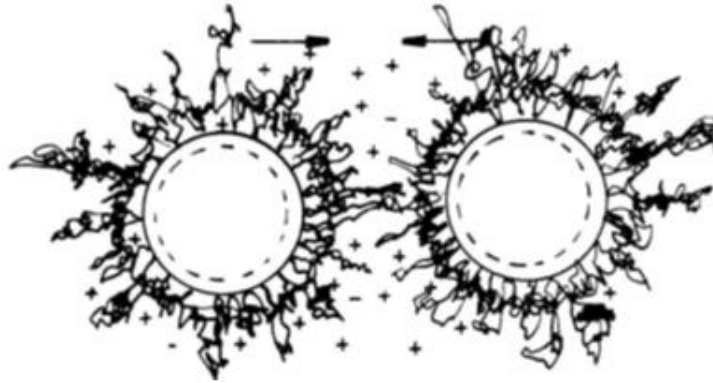
Bu şekilde yapılan kararlaştırma, nanoparçacıklara bazı bölümlerde kuvvetli ya da zayıf etkileşimlere neden olabilmektedirler. Bu gibi durumda, yüzey aktif ajanlar, nanoparçacıkların toplanmasını sterik etki nedeniyle engeller (Schmid, 1994).



Şekil 4.3. Sterik kararlaştırmanın çizimsel gösterimi.

4.2.3. Elektrosterik kararlaştırma

Şekil 4.4’de gösterildiği gibi elektrostatik ve sterik kararlaştırmanın koordine olma biçimidir. Bu noktada uzun halkalı alkilamonyum tuzları ve yüzey aktif ajanların kullanımıyla kolloidal yapılı metallerin tek fazlı çözeltiler ile yer değiştirmesi beklenir. Bu bileşikler, elektriksel çift tabakanın yanında sterik itmeyi yapabilen liyofilik yan halkaları oluşturmak gayesiyle polar kısımlar ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.4. Elektrosterik kararlaştırmanın çizimsel gösterimi.

4.2.4. Çözücü veya ligand ile kararlaştırma

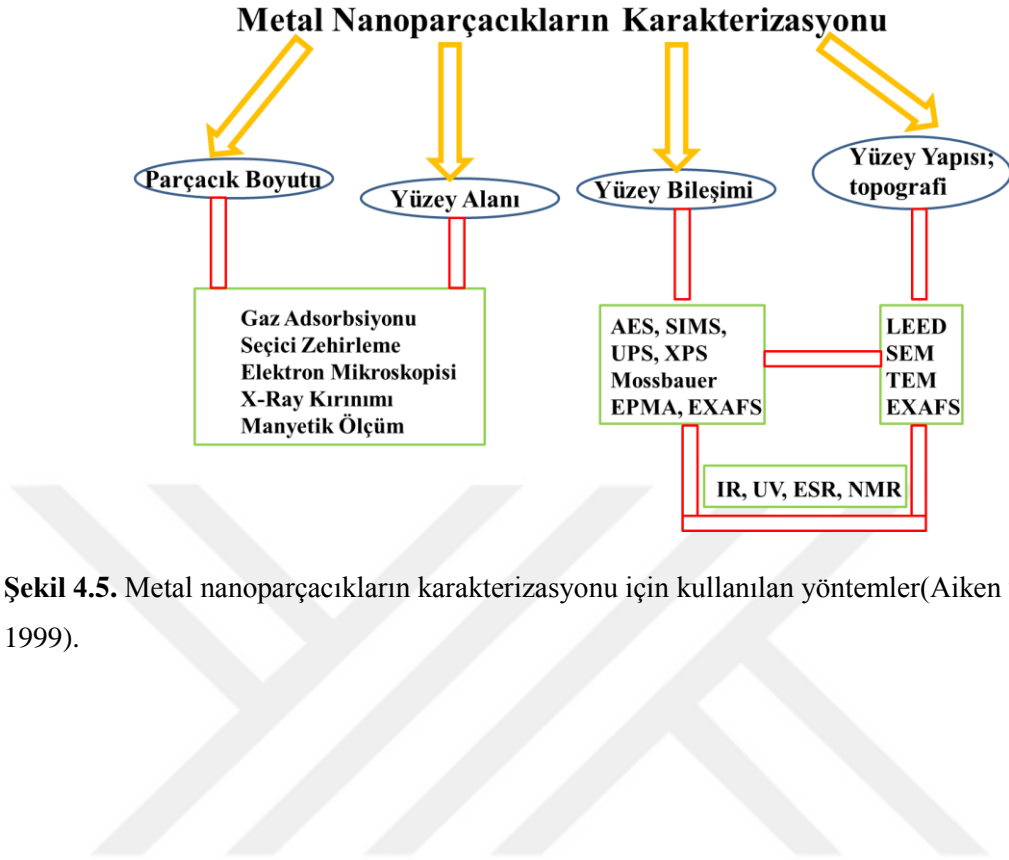
Bu kararlaştırma metodunda nanoparçacıkların kararlaştırılması, fosfinler, tiyoller, aminler ya da CO gibi ligandların düzenlenmesi ile oluşur. Örneğin; altın, platin, paladyum,

nikel içeren koloidal yapılar fosfinler ile kararlı duruma getirilirler (Amiens vd., 1993). Kararlı hale getirilebilmenin bir diğer seçeneği de nanoparçacıkların çözücü molekülleri ile bir araya getirilmesi ve sarılmasıdır (Vidoni vd., 1999).

4.3.Geçiş metal nanoparçacıklarının karakterizasyonları

Metal nanoparçacıkların karakterizasyonu oldukça önemli bir konu olmakla birlikte nanoparçacıkların tanecik boyutu ve içeriği bilinmesi gereken parametrelerdir. Geçiş metal nanoparçacıklarının yapısının açıklanabilmesi için onların biçimlerinin, morfolojilerinin ve spektroskopik özelliklerinin ifade edilmesi gerekir ancak bunun tek bir yöntemle gerçekleşmesi mümkün değildir. Genellikle tercih edilen karakterizasyon işlemleri, transmisyon elektron mikroskobu, XPS, XRD, UV-VIS, NMR spektroskopisi, IR spektroskopisi, elementel analiz ve EDX yöntemleridir. Diğer taraftan, analitik ultrasantrifügasyon-çökeltme, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, HPLC, ışık saçılması, kütle spektrometrisi, elektroforez ve iyon değiştirme kromatografisi (Aiken ve Finke, 1999) yöntemleri de literatürde kullanılan fakat daha az sıklıkla kullanılan karakterizasyon teknikleri arasındadır. Daha sık olarak kullanılan karakterizasyon metodu olarak, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) metal partiküllerinin parçacık boyutu, yapısı ve durumu hakkında yapıyı ifade etmek amacıyla tercih edilir. Sadece TEM verileri ile katalizör hakkında kesin bilgiler elde edilmesi pek mümkün değildir (Corain vd., 2008). Nanoparçacıkların tam olarak karakterizasyonu için tercih edilen metodların açıkça gösterimi Şekil 4.5.'de verilmektedir.

Bu çalışmada ise transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi vb gibi yöntemler, sentezlenen nanoparçacıkları karakterize etmek amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Metal nanoparçacıkların karakterizasyonu için kullanılan yöntemler(Aiken ve Finke, 1999).

5.MATERYAL VE YÖNTEM

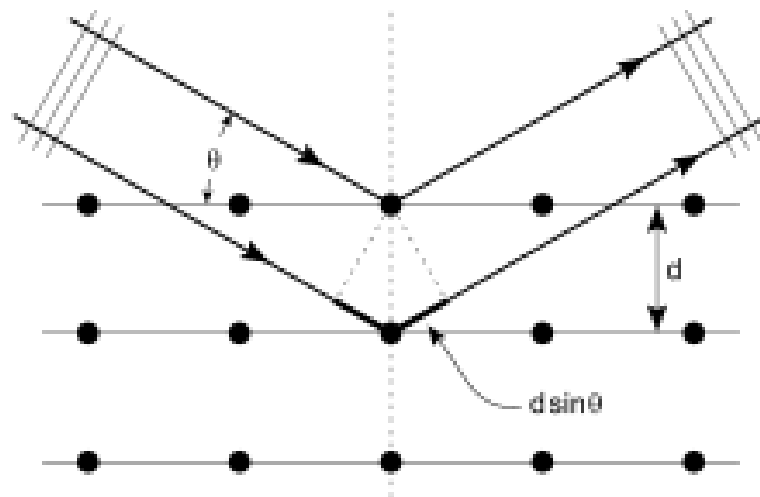
5.1. Kimyasallar

Deneyler sırasında kullanılan alkoller Merck'ten; superhidrid, dimetilamin boran, CoCl_3 , K_2PdCl_4 ve poli (N-vinil-2-pirolidon) Aldrich'den satın alındı. Saf su ise Merck Milli Q-saf su cihazından temin edildi. Tüm cam malzemeler ve diğer laboratuvar aletleri saf su ile temizlendi ve kurutulmadan önce aseton ile yıkama işlemi uygulandı.

5.2. Kullanılan Karakterizasyon Cihazları

5.2.1. X-Işını kırınımı (Xrd)

XRD her bir kristalin kendine ait atomik sıralanmalarına bakılarak, X-ışınlarının karakteristik nizam içinde kırılması temelini esas alır ve o kristali tanımlamaya yardımcı olur. XRD metodu, çok az miktarlardaki bile örneklerin tayinin yapılmasına imkân sağlarken aynı zamanda örneğin doğal morfolojisine de zarar vermez. Bir kristalin yüzeyi hakkındaki bilgiler ilk olarak Bragg yasasında bulunmuştur. Bu yasa Sir William H. Bragg ve Sir W. Lawrence Bragg tarafından ortaya atılmıştır. Bragg, X-ışınlarının kristale belirli açılarda çarptığında yansıma oluşturduğuna dair açıklamalarda bulunmuştur. Bragg kanunu, belirli dalga boyundaki X-ışını demetinin kırılma açısı ile arasındaki bağlantıyı gösteren bir kanundur. Bragg, Şekil 5.1'de rahatça görülebileceği gibi kristalin paralel yerleşim gösteren atomlardan meydana geldiğini ve gelen dalgaların, billurdaki paralel düzlemlerden yansıdığını anlatmaktadır.



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

Bragg kanununun en açıklanabilir hali aşağıdaki denklem ile gösterilmiştir;

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

d=düzlemler arası mesafe

n= difraksiyonun derecesidir (He, 2009).

XRD yöntemleri temelde iki esasa dayanır. Bunlardan biri tek kristal bir diğeri ise toz metodudur. X-ışını kırınımı, inorganik bileşikler, proteinler, kompleks moleküller gibi bileşeni kristal olan materyallerin morfolojisini tayin etmek gayesiyle tercih edilen bir metodur. Tek kristal XRD beraberinde biyolojik türlerin moleküler koordinasyonlarının saptanması yönünden önem teşkil etmektedir. Fakat bunlardan tek bir kristalin elde edilmesi pek mümkün değildir. Ayrıca, bu metod ile sadece belirlenen düzlemden kırılma piklerinin karakterizasyonunun yapılması kabul edilebilecek bir kazanç olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer taraftan, toz XRD metodu polikristalin ya da toz katı örneklerde kristalin morfolojilerini ve tane boyutu saptanması amacıyla da kullanılmaktadır. Bilinmeyen kristal materyaller bilinen materyallerin difraksiyon piklerinin olduğu veritabanı ile (International Centre for Diffraction Data) kıyaslama yapılarak tayin edilmektedir.

Belirtildiği üzere, XRD sadece parmak izi karakterizasyonu için değil aynı zamanda morfoloji ve boyut tayini için kullanılan önemli bir cihazdır. Bu çalışmada, hazırlanan katalizörlerin ortalama tanecik boyutları, aşağıda verilen Scherrer formülünden yararlanılarak bulunmuştur (Klug ve Alexander, 1954).

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

k= katsayı (0,9)

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

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

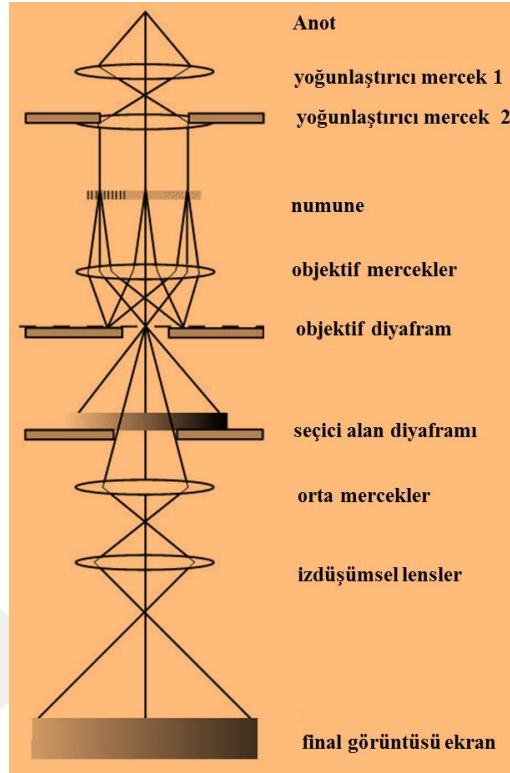
θ = pikin max yükseklikteki açısı (rad)

Bu araştırmada, Rigaku difraktometresi ile Ultima + theta-theta yüksek çözünürlüklü açılçer ve bir X-ışını jeneratörü (Bakır Kıradyasyonu, $\lambda = 1,54056\text{Å}$) 40 kV ve 40 mA' da XRD çekimleri ve analizleri için kullanılmıştır.

5.2.2. Transmisyon elektron mikroskobu

TEM çok ince bir örnek içerisinde geçiren yüksek enerjili elektronların incelenmesi temelini esas alan ve çok sık tercih edilen mikroskop yöntemidir (Şekil 5.2.). TEM cihazında ışık mikroskobundan ziyade ışık elektronları tercih edilir. Bunun nedeni görünür ışığa göre elektronların daha küçük dalga boyuna sahip olmasıdır. Transmisyon elektron mikroskobu cihazında elektronları saptırmak için manyetik mercekler tercih edilir. Transmisyon elektron mikroskobu cihazı, klasik mikroskopla benzer özelliklere sahip olmakla birlikte odak, nesnel ve ışıldak mercekleri ile bir koordinasyon oluşturulmuştur. Elektronların numune ile etkileşimleri neticesinde elde edilen tayf büyütülerek CCD kamera ile kaydedilir. Bu sistem, örneklerde bulunan materyalin yoğunluğunu görüntülemek amacıyla tercih edilir (Carter ve Williams, 2009).

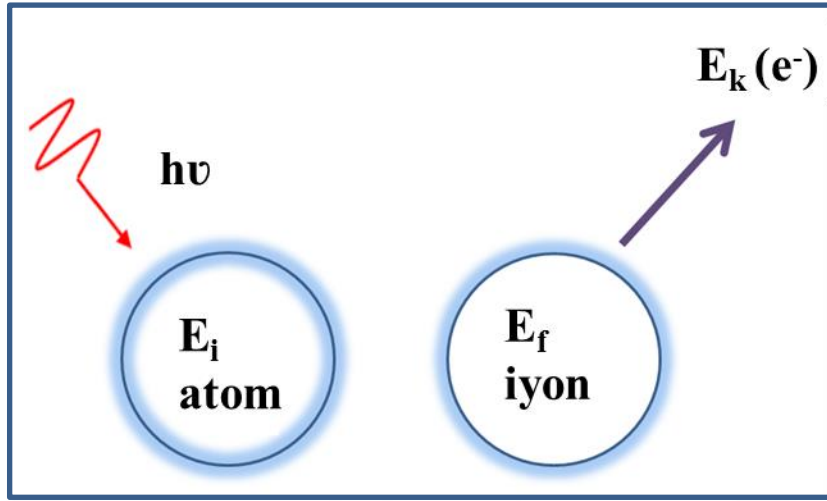
Bu çalışma kapsamında, karbon bazlı dayanak üstüne hazırlanan katalizörler, 400 gözenekli bakır gridler üstüne yerleştirilerek tahmini olarak 0,5 miligram/mililitre karbon tetraklorür karışımından bir damla alınarak üstüne ilave edildi. Son kademedede ise örnek çözücünün uzaklaştırılması için buharlaştırmaya bırakıldı. Fazla solüsyonun ortadan kaldırılması için absorpsiyon kâğıdı kullanıldı ve numune tayini için hazırlanan örnek ilk olarak oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Hazırlanan katalizörlerin boyut analizleri için en az 300 parçacık içeren bölgede analizler yapıldı.



Şekil 5.2. Tipik bir TEM aygıtının çizimi (Carter ve Williams, 2009).

5.2.3. X-Işını fotoelektron spektroskopisi (Xps)

XPS, var olan elementlerin materyal içindeki kimyasal ve elektronik pozisyonunu yani element bileşiminin ölçümünü sağlayan oldukça hassas bir kantitatif spektroskopi yöntemidir. Mantığı ise, Şekil 5.3'de gösterildiği gibi geçiş metal nanotaneçiklerin yüzeyindeki atomların iç tabakalarındaki enerji düzeylerinde yerleştirilmiş elektronların fotoelektrik olay neticesinde uyarılması esasına dayanır. XPS, iyonlaştırıcı kaynağı olarak X-ışını kaynağı kullanır. XPS'de X-ışınları olağan kaynakları Magnezyum $K\alpha$ (1253,6 eV) ya da Alüminyum $K\alpha$ (1486,6 eV) kullanılır (Andrade, 1985).



Şekil 5.3. XPS de çekirdek düzeylerinden püskürtülen elektron enerjileri (Andrade, 1985).

Bu araştırmada, XPS hazırlanan metal nanoparçacıklarının yükseltgenme basamaklarını belirlemek amacıyla tercih edildi. Işık kaynağı olarak magnezyum K α çizgileri (1253.6 eV, 10 mA) kullanıldı. X-ışını fotoelektron spektroskopisinde, pikler Gaussian-Lorentzian'a göre fit edildi ve bu işlem için referans olarak karbon 1s için 284,6 eV değeri kullanıldı. X-ışını fotoelektron spektrumunda, hazırlanan nanoparçacıkların katalizör içerisindeki yüzdeleri fit edilen bölgelerin integrasyonu yardımıyla alındı.

5.3. Katalizör Olarak Bimetalik Nanotaneçiklerinin Hazırlanması

Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının hazırlanmasında ultrasonik çift indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Poli(n-vinil pirolidon) stabilizasyon ve indirgemenin gerçekleştirilmesi için kararlaştırıcı ve indirgen ajan olarak kullanılmıştır. Başlangıçta, Poli(n-vinil pirolidon) (2,5 mmol) ilave edilmeden önce, CoCl₃ (0.25 mmol) ve K₂PdCl₄ (0.25 mmol) ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra, elde edilen karışım reflaks sisteminde 2 saat süre ile 900C'de tutuldu. Oda sıcaklığında, Poli(n-vinil pirolidon) ile stabilize edilmiş paladyum-kobalt nanomalzemesinin rengi kahverengimsi siyaha dönüştü. Hazırlanan Pd-Co@PVP nanoparçacığı ile ilgili karakterizasyon çalışmaları, Dimetil amin borandehidrojenasyonu için katalitik ve yeniden kullanılabilirlik başarımları ve Pd-Co@PVP nanokatalizörünün E_a değerinin incelenmesi detaylı olarak anlatılmıştır. PdCo@PVP nanoparçacıklarının oluşumu başlangıçtaki sarımsı rengin koyu kahverengiye dönüşmesi ile ispatlandı. Son olarak, çalışma ortamından alınan karışım belirli sayıda santrifüj tüplerine eşit olacak şekilde dağıtıldı ve 15'er dakika 2200 rpm'de etanol ile yıkama işlemi uygulanılarak 4 kez santrifüj işlemine tabii tutuldu. Çöken

kısım bir petri kabına aktarılarak katı PdCo@PVP nanoparçacıkları oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı ve bunun neticesinde toz halinde elde edildi.

5.4. Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Karakterizasyonu

Hazırlanan PdCo@PVP nanoparçacıklarının karakterizasyonu aşamasında, TEM, XRD, XPS vb gibi spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanıldı. Transmisyon elektron mikroskobu görüntülerini almak için; hazırlanan katalizörün etanoldeki 0,5 mg/ml çözeltisi karbon kaplı 400 ızgaralı bakır grid üzerine damlatıldı ve solvent uçuruldu. Solüsyonun aşırı olan miktarının uzaklaştırılması bir absorban kağıt ile yapıldı ve örnek, analiz öncesi oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Transmisyon elektron mikroskobu görüntülerini almak için, JEOL 200 kV cihazı kullanıldı ve hazırlanan katalizör örneğinin genel dağılımı hakkında bilgi almak için en az 300 partikülün boyut dağılımları hesaplanarak işlemler yapıldı.

Hazırlanan katalizörünün yükseltgenme basamaklarını belirlemek için Specs XPS kullanıldı. X-ışını kaynağının K α ve magnezyum çizgileri (1253,6 eV, 10mA) olarak alındı. Numuneler ilk önce çift taraflı bant üzerinde (3M Inc.) hazırlandı ve C 1s piki 284,6 eV olarak alınarak tüm X-ışını fotoelektron spektroskopilerde Gaussian-Lorentzian fonksiyonu kullanıldı.

X-ışını kırınımı analizi, Ultima+teta-teta yüksek çözünürlüklü gonyometre ile Panalitical Emperian difraktometre ve 40 kV, 40 mA çalışma koşullarına sahip X-ışını jeneratörü (Cu K α radyasyonu, $k = 1.54056\text{\AA}$) kullanılarak yapıldı.

UV- görünür spektroskopisi analizleri için Perkin Elmer Lambda 750 (200-900 nm) ve verileri toplamak için 1 cm uzunluğunda kuvars hücre kullanıldı.

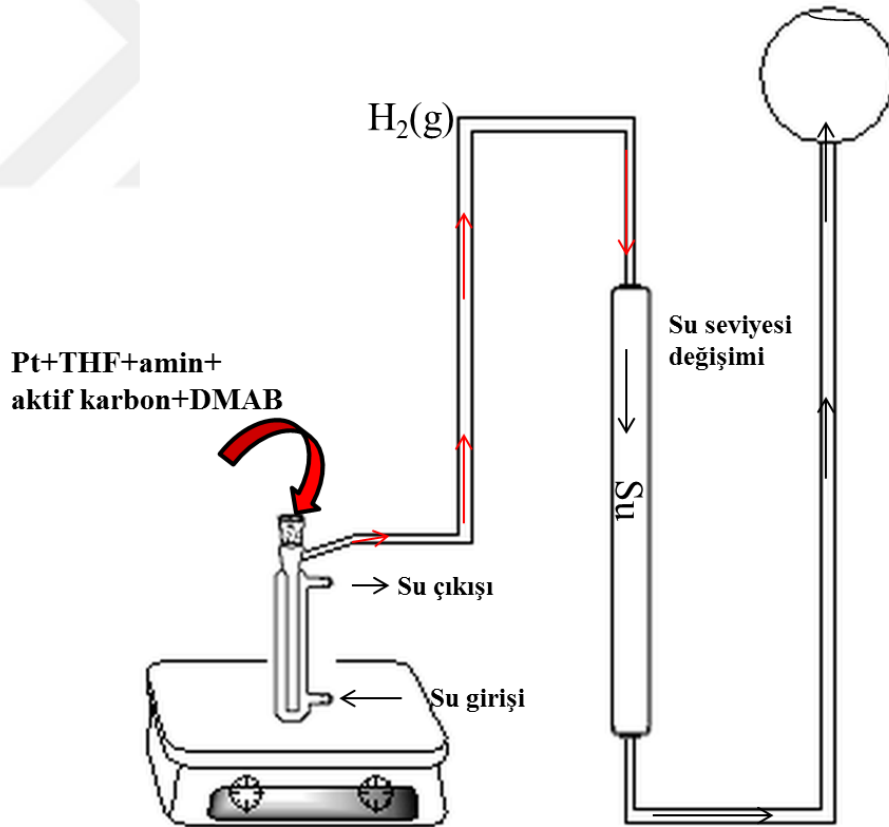
5.5. Dimetil Amin Boranın Dehidrojenasyonunda Pd-Co@Pvp Nanomateryallerinin Performanslarının İncelenmesi

Dimetil amin boranın dehidrojenasyonu için, hazırlanan Pd-Co@PVP nano materyalleri alınıp Şekil 5.4'de gösterilen düzeneğin yardımıyla hidrojen üretim performansı incelenmiştir. Çalışma sırasında, ceketli reaksiyon şisesi (50 mililitre) karıştırıcının üzerine konuldu ve soğutmalı sirkülatör yardımıyla $25.0 \pm 0.10\text{C}$ 'de sabit tutuldu. Üretilen hidrojen gazı miktarını bulmak için ise dehidrojenasyon bölmesi bağlı bir milimetrik bir cam boru (yükseklik 50 cm en 4,0 cm) içine su dolduruldu. Daha sonra, Dimetil amin boranın sabit sıcaklıkta ($25.0 \pm 0.10\text{C}$) reaksiyon şişesine aktarıldı. Pd-Co@PVP nanokatalizörünün aynı miktarı eklendikten sonra,

tepkime şişesi kapatılarak Dimetil amin boranın dehidrojenasyonu başladı üretilen hidrojen gazı miktarı sütündaki su miktarının dakikadaki değişimi kaydedilerek hesaplandı.

5.6. Poli (N-Vinil Prolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Tekrar Kullanılabilirliklerinin İncelenmesi

Poli(n-vinil pirolidon) ile kararlaştırılmış paladyum-kobalt nanokatalizörünün (PdCo@PVP) 0,3 mM 20 mililitre çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti ve 100 mM Dimetil amin boran, $25.0 \pm 0.10C$ de PdCo@PVP nanokatalizörünün Dimetil amin boran dehidrojenasyon reaksiyonu sırasında tekrar kullanım performansını ölçmek için kullanıldı. Bu amaçla bir kaç deney gerçekleştirildi. Dimetil amin boranın metaborata dönüşümü tamamlandıktan sonra, eşit miktarda Dimetil amin boran hızlı bir şekilde tepkime haznesine tekrar eklendi. PdCo@PVP nanokatalizörünün % başlangıç dönüşüm verisi Dimetil amin boran dehidrojenasyon katalitik döngü sayısına karşı kaydedildi.



Şekil 5.4. Dimetil amin boran dehidrojenasyonunda çıkan hidrojen gazını ölçmeyi sağlayan sistemin çizimsel gösterimi

5.7. Dmab Dehidrojenasyonunda Pdco@Pvp Nanomateryalleri İçin Hg Zehirlenme alışması

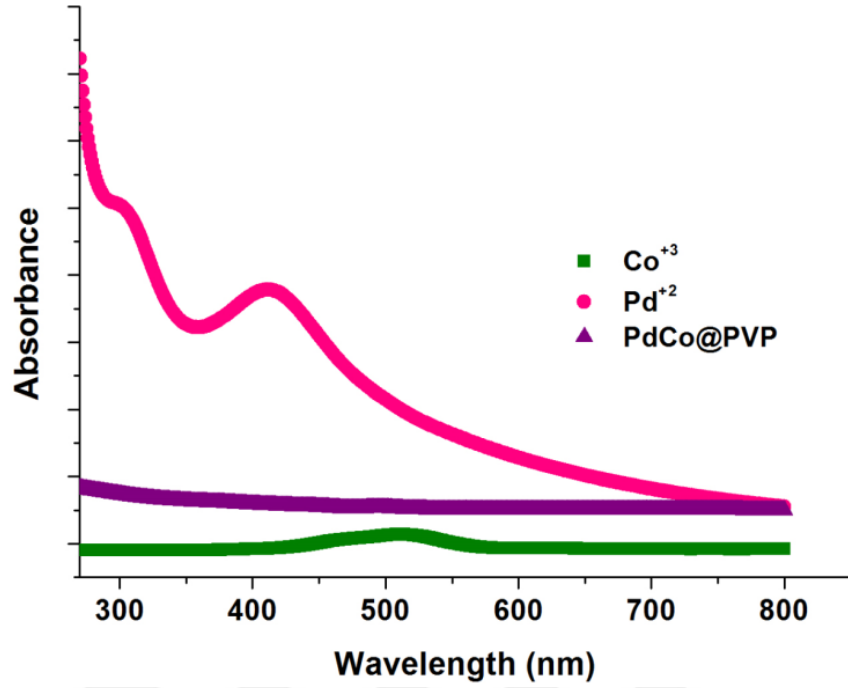
PdCo@PVP nanoparçacıklarının DMAB dehidrojenasyonu için Hg zehirlenmesi çalışmasında, 3 boyunlu bir reaksiyon şişesi içindeki nanoparçacıkların ũstüne az miktarda Hg (300 eşd.) eklendi ve yaklaşık 4 saat boyunca karıştırılma işlemi gerçekleştirildi. Karışımı sağlanan çözelti, yukarıda adı geçen metod ile aynı koşullar altında DMAB dehidrojenasyonunda kullanıldı.



6. SONUÇ VE TARTIŞMA

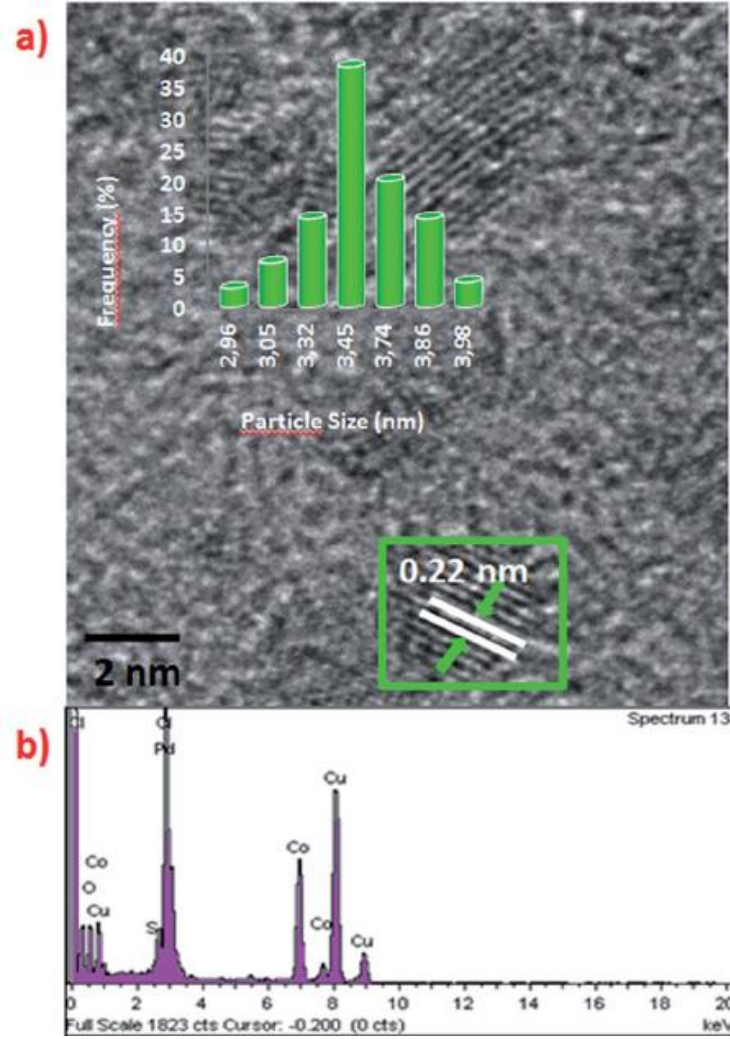
6.1. Poli(N-Vinil Prolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum ve Kobalt Nanomateryallerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Tek dağılımlı Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının karakterizasyonu UV-görünür spektroskopisi, X-ışını kırınımı, transmisyon elektron mikroskobu, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi teknikleri ile yapılmıştır. Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının sentezi ultrasonik çift indirgeme yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi ve poli (N-vinil-2-pirolidon) varlığı ile CoCl₃ ve K₂PdCl₄'nin ultrasonik banyoda birlikte indirgenmesi sağlanmıştır. Poli(n-vinil pirolidon) kararlaştırıcı ve indirgeyici bileşik olarak kullanılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım, 2 saat boyunca reflaks sisteminde karıştırıldı ve kahverengimsi siyah renk bir çözelti elde edildi. Bu durum Pd⁺² ve Co⁺³ iyonlarının Pd (0) ve Co(0)'a indirgenerek bimetalik nanopartiküllerin oluştuğunu göstermektedir. Bu değişikliği görmek için, UV-görünür spektroskopisi verileri kullanılmıştır. UV-görünür spektroskopisi sonucu (Şekil 6.1.), paladyum ve kobalt tuzlarının poli (N-vinil-2-pirolidon) ile Pd-Co nanomateryallerine dönüşümünü göstermektedir. Pd⁺² ve Co⁺³ iyonlarına ait d-d geçişleri nedeniyle, reflaks sonunda absorpsiyon piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu durum bütün katyonların indirgendiğini göstermektedir.



Şekil 6.1. Pd²⁺, Co³⁺ sulu çözeltilerinin ve Pd-Co-@ PVP nanokatalizörünün UV- görünür spektroskopisi absorpsiyon spektrumları.

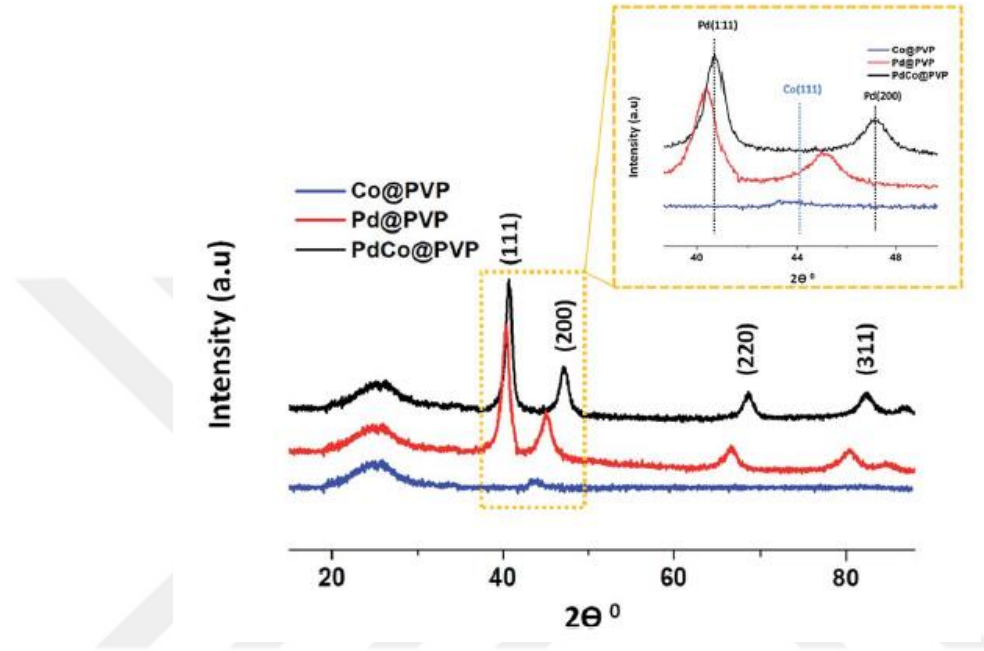
Ayrıca, Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının boyutu, morfolojisi ve bileşimi transmisyon elektron mikroskobu- enerji dağılımlı X-ray analizi kullanılarak incelendi ve Şekil 6.2'de gösterildiği gibi ortalama parçacık büyüklüğü 3.45 ± 0.36 nm olarak bulundu. Aynı zamanda Şekil 6.2 'de, hazırlanan katalizörün yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu görüntüsü gösterilmiş olup bu da katalizörün morfolojisini vermektedir. HR-TEM (yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi) verilerine göre katalizörün büyük bir kısmının küresel biçime sahip olduğu ve hiç aglomerasyona uğramadığı görülmüştür. Ayrıca, yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu görüntüsü tek dağılımlı Pd-Co@PVP nanoparçacıklarında atomik örgü parametrelerini görmek için kullanılmıştır. Hazırladığımız Pd-Co@PVP katalizörü için atomik örgü parametreleri incelendiğinde bulduğumuz 0,22 nm'lik değer literatürdeki değerle uyumlu olduğu görülmüştür [49, 50]. Bunun yanında, Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının enerji dağılımlı X-ray analizleri spektrumları alaşım yapısını doğrulamaktadır. Pd:Co'nun (1: 1) oranı ICP analizi ile de teyit edilmiştir (Pd₅₃Co₄₇).



Şekil 6.2. Pd-Co @ PVP (1:1)'nin a) yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu, partikül boyutu histogramı, b) enerji dağılımlı X-ray analizleri görüntüsü.

X-ışını kırınımı, Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının kristal yapısını ve ortalama kristal boyutunu tanımlamak için kullanılmıştır. Şekil 6.3'te Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının kristal yapısının spektrumu görülmekte olup yüzey merkezli kübik yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Bu spektrumdan da görülebileceği gibi, paladyum ve kobalt içeren katalizörün kırınım pikleri saf paladyum ile karşılaştırıldığında, daha yüksek 2θ değerine hafif şekilde kaymıştır. Bu durum Pd-Co@ PVP nanoparçacıklarının alaşım oluşturduğunun göstergesidir. Ayrıca yaklaşık $24,8^\circ$ deki pik Poli(n-vinil piroolidon) ile ilişkilendirilebilir. Bununla birlikte, PVP indirgemesiyle hazırlanan saf kobalt örneğine ait X-ışını kırınımı spektrumunda $2\theta = 44,3^\circ$ 'de geniş tek bir pik gözlenmiştir ki bu da kobalt türlerinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Pd türlerinin

nispeten daha güçlü sinyalleri ve kobalt'nun amorf yapısı nedeniyle, paladyum- kobalt örneği için X-ışını kırınımı spektrumunda kobalt türlerine ait belirgin bir kırınım piki tespit edilememiştir.



Şekil 6.3. Pd@PVP, Co@PVP ve Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının X-ışını kırınımı spektrumu.

Pd-Co@PVP nanoparçacıklarına ait eğride zayıf bir Co (111) pikine ek olarak paladyum için kırılma pik açıları sırasıyla $2\theta = 40,3^\circ$, $46,7^\circ$, $68,3^\circ$ ve $82,2^\circ$ görüldü ki bu değerlerin Pd (111), (200), (220), (311) 'e karşılık geldiği görüldü. Ayrıca, tek dağılımlı Pd-Co@PVP nanoparçacıklarının ortalama kristal parçacık boyutu aşağıdaki denklem kullanılarak yaklaşık 3.71 ± 0.43 nm olarak hesaplanmıştır ki bu değer transmisyon elektromikroskobisinde bulunan değerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir [49, 51, 52].

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

k= katsayı (0,9)

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

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

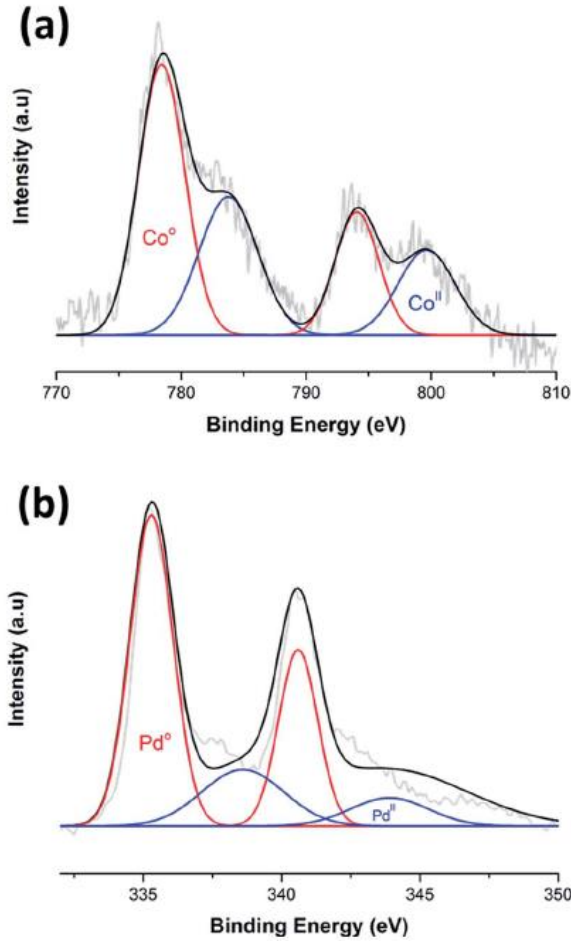
θ = pikin maksimum yükseklikteki açısı (rad)

Hazırlanan katalizörün paladyum (220) kırınım piki kafes parametresi değerini (a_{Pd}) hesaplamak için kullanılmıştır. Yüksek dağılıma sahip Pd-Co@PVP için atomik örgü parametre değeri 3,88 Å olarak elde edilmiştir ki saf paladyum için ölçülmüş 3,89 Å değerine çok yakın olduğu belirlenmiştir [49-51].

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

Tek dağılımlı Pd-Co@PVP nanokatalizöründe paladyum ve kobaltın yüzey bileşimleri ve kimyasal oksidasyon durumları XPS'den faydalanılarak incelenmiştir. Bu gayeyle, spektrumun paladyum 3d ve Co 2p bölgeleri Gauss-Lorentzian metoduyla incelenmiş ve türlerin nispi yoğunlukları her pikin integrasyon alanının hesaplanması ve Shirley metodu kullanılarak belirlenmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi spektrumunda, bağlanma enerjileri (0,3 eV) 284,6 eV'deki C1s piki [51] referans alınarak tespit edilmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektrumları, (Şekil 6.4.) deneysel bağlanma enerjileri (Pd-3d_{5/2}: 335,2 eV, Co-2p_{3/2}: 778,1 eV) literatürle kıyaslandığında (Pd-3d_{5/2}: 334,4 eV, Co-2p_{3/2}: 781,5 eV) paladyum ve kobaltın çoğunlukla metalik yapıda olduğunu göstermektedir.

Kobaltın bağlama enerjisinde ise 2p_{3/2} pikinin daha düşük enerjiye doğru kayması paladyum ve kobaltın alaşım oluşturduğunun göstergesidir. Bu sonuçlar, Pd-Co@PVP nanokatalizöründe PVP'nin Pd(0) ve Co(0) metallerinin etrafını sarmasından dolayı kobalt ve paladyum gibi oksijen içeren bileşikler yerine elementel halde bulunduğunu göstermektedir. Şekil 6.4'de Pd (II) ve Co (II) pikleri, yüzey oksidasyonundan ve/veya hazırlama sürecindeki çevresel oksijen etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Pd-3d duyarlılık faktörü Co-2p'den 2-3 kat daha fazladır bu sebeple Pd pik alanı kobaltdan çok daha büyüktür.

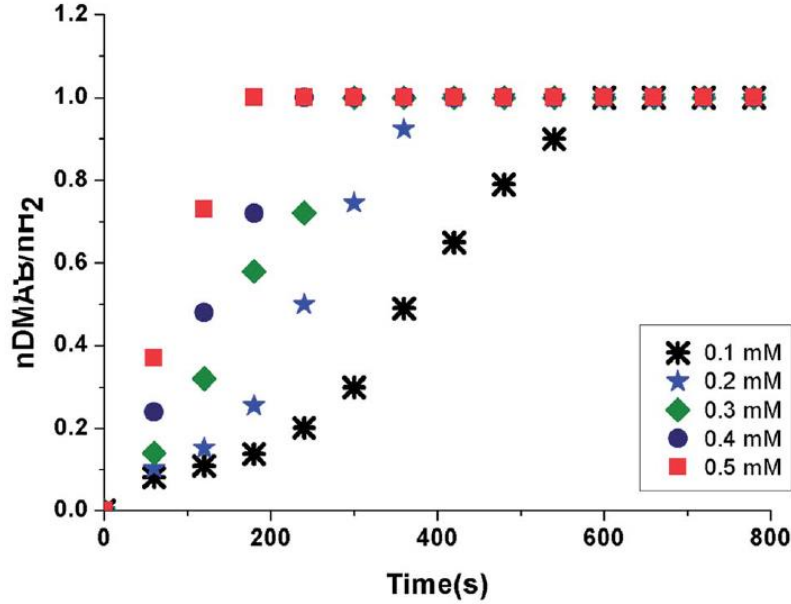


Şekil 6.4. Pd-Co @ PVP 'nin a) Co 2p b) Pd 3d X-ışını fotoelektron spektrumları.

6.2. Poli (N-Vinil Prolidon) İle Kararlaştırılmış Paladyum-Kobalt Nanomateryallerinin Katalitik Performansının İncelenmesi

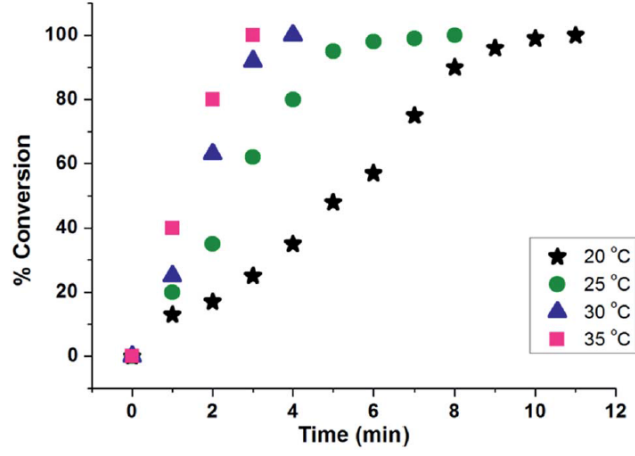
Hazırlanan PdCo@PVP nanoparçacıkları tamamen karakterize edildikten sonra, dimetilamin boran dehidrojenasyonu sırasındaki katalitik performansları, bazı karşılaştırmalı çalışmalar yürütülerek yapılmış ve sentezlenen Pd-Co@PVP'nin alaşım karakterinde olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin, Pd@PVP, Co@PVP, Pd@PVP-Co@PVP fiziksel karışımının ve Pd-Co@PVP bimetalik nanoparçacıklarının çevirim frekansları (TOF) sırasıyla 42, 18, 64 ve 330,94 s⁻¹ olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlardan, alaşım yapısındaki Pd-Co@PVP'nin Pd@PVP-Co@PVP fiziksel karışımına kıyasla daha büyük bir TOF değerine sahip olduğu bulunmuştur. Yapılan deneylerle Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenasyonunda sentezlenen Pd-Co@PVP nano katalizörünün yüksek verimliliğe sahip olduğu bulundu. Şekil

6.5'te verilen zamana karşı $nH_2/nDMAB$ grafiğinde $25,0 \pm 0,1$ $^{\circ}C$ 'de farklı miktarlarda (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mM) nanokatalizör varlığında Dimetilamin boranın dehidrojenasyonu gösterilmiştir.

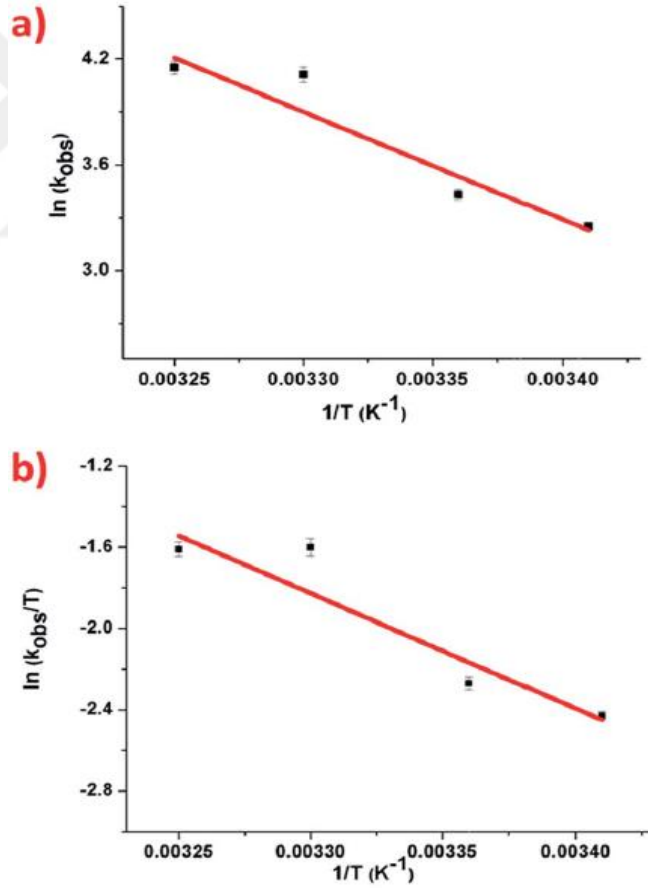


Şekil 6.5. $25,0 \pm 0,1$ $^{\circ}C$ 'de farklı miktarlarda Pd-Co@ PVP nanokatalizörü varlığında $nH_2/nDMAB$ şekli.

Hidrojen üretimi ani bir şekilde, katalizörün dimetilamin borana ilavesinin hemen ardından doğrusal olarak başlar ve dimetilamin boranın katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu bitene kadar devam eder. Farklı sıcaklıklarda (20, 25, 30 ve 35 $^{\circ}C$ 'de), Dimetilamin boranın Pd-Co-@ PVP ile katalitik dehidrojenasyonu Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Bu şekil 4 farklı sıcaklıktaki Dimetilamin boran dehidrojenasyonu sırasında üretilen hidrojenin aktivasyon enerji, entalpi ve entropilerinin hesaplanması için kullanılmıştır. Şekil 6.7'de gösterildiği gibi Arrhenius grafiğinden (Şekil 6.7a) E_a değeri ($50,78 \pm 2$ kJ mol⁻¹), Eyring grafiğinden (Şekil 6.7b) de ise $\Delta H^\ddagger = 47,01$ kJ mol⁻¹ ve $\Delta S^\ddagger = -139,95$ kJ mol⁻¹ hesaplanmıştır.



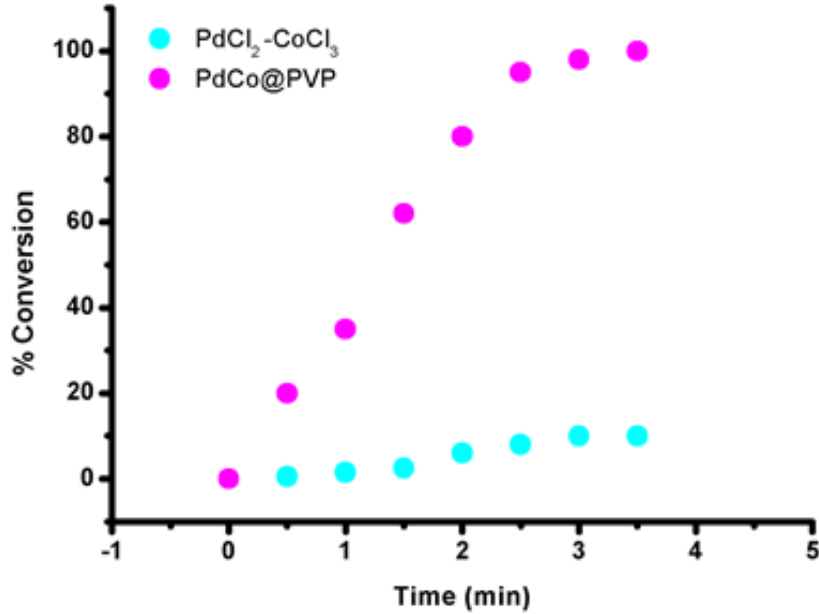
Şekil 6.6. Dimetilamin boranın Pd-Co@PVP (% 7,5 mol) nanokatalizörü varlığında farklı sıcaklıklardaki % Dönüşüm eğrileri.



Şekil 6.7. Dimetilamin boranın Pd-Co@ PVP nanokatalizörü ile dehidrojenasyonunda farklı sıcaklıklardaki a) Arrhenius b) Eyring grafikleri.

Ayrıca, Dimetilamin boran katalitik dehidrojenasyonunun geçiş durumunda aktivasyon entropisinin yüksek negatif değeri ve aktivasyon entalpisinin var olan değeri ile DMAB dehidrojenasyon mekanizmasının birleşmeli (associative) reaksiyon olduğu anlaşılmıştır. Özet olarak belirtmek gerekirse, Pd-Co@PVP nanokatalizörü ile Dimetilamin boranın katalitik dehidrojenasyonunda $25,0 \pm 0,1$ OC' de katalitik çevrim frekansı değeri yaklaşık olarak 330,94 s⁻¹ olarak bulunmuştur ki bu değer Çizelge 6.1'de de belirtildiği gibi literatürdeki değerlere göre oldukça yüksek bir değerdir.

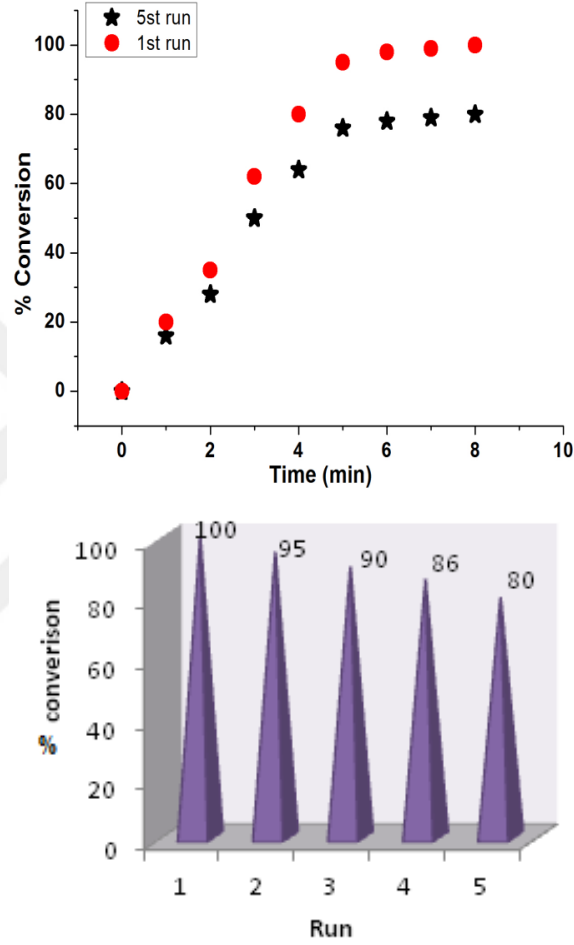
Bunların yanında çalışma kapsamında çeşitli kontrol deneyleri de yapılmıştır. Şekil 6.8'de Pd-Co@PVP nanokatalizörünün ve başlangıç maddeleri olan olan paladyum (II) klorür-kobalt (III) klorürün fiziksel karışımının Dimetilamin boran dehidrojenasyonunda metaborata % dönüşüm grafikleri verilmiştir. Grafiğe göre sentezlenen nanokatalizör kullanıldığında çok kısa sürede %100 dönüşüm gözlenirken aynı süre içinde paladyum (II) klorür-kobalt (III) klorürün fiziksel karışımı kullanıldığında yaklaşık % 16 dönüşüm gerçekleştiği görülmektedir ki bu da sentezlenen nanokatalizörün etkinliğini göstermektedir.



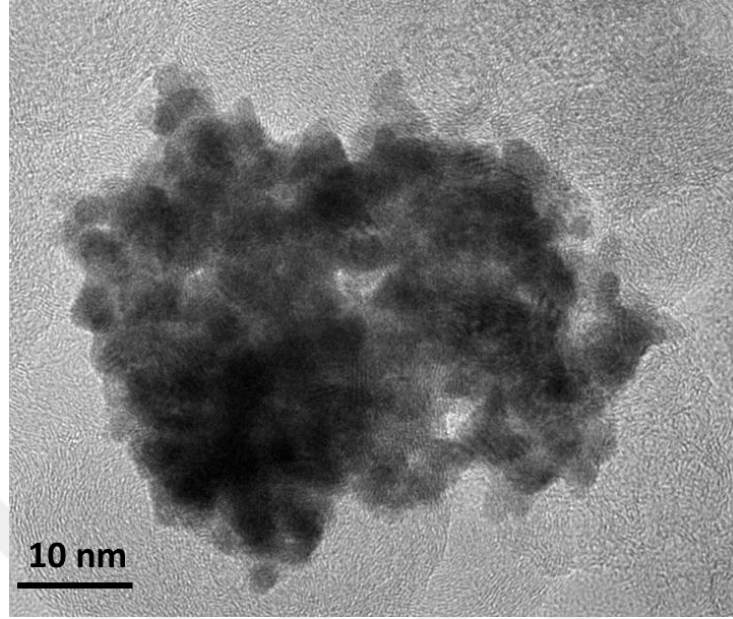
Şekil 6.8. Dimetilamin boranın PdCl₂-CoCl₃ karışımı ve % 7,5 mol Pd-Co@PVP varlığında % dönüşüm grafiği.

Elde edilen katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, dimetilamin boran dehidrojenasyonunda %7,5 mol Pd-Co@PVP kullanılarak gerçekleştirilen 1. ve 5. katalitik çevrimde elde edilen % dönüşüm grafiği Şekil 6.9'da verilmiştir. 1. Katalitik çevrimde %100

dönüşüm gerçekleşirken oranın her çevrimde giderek azaldığı ve 5. çevrimden sonra bu oranın % 80'e düştüğü görülmektedir. Bu durumun nedeninin ise sentezlenen katalizörün her çevrimden sonra yapısında meydana gelen aglomerasyondan (Şekil 6.10.) kaynaklandığı görülmektedir.



Şekil 6.9. Dimetilamin boran dehidrojenasyonunda Pd-Co@PVP (%7,5 mol) varlığında 1. ve 5. katalitik döngüden sonra elde edilen % dönüşüm çizgesi



Şekil 6.10. 5. katalitik döngüden sonra Pd-Co@PVP nanokatalizörünün transmisyon elektron mikroskobu görüntüsü.

Daha öncede belirtildiği gibi dimetilamin boran dehidrojenasyonu için en yüksek katalitik aktivitelerden birisi (330,94 s⁻¹) Pd-Co@PVP nanokatalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Bu TOF değeri literatür verilerine göre şimdiye kadar belirtilen en yüksek deperlerden birisi olup rodyum(0) nanokatalizörüne (60 s⁻¹) göre yaklaşık 5,52 kat daha büyüktür. Dimetilamin boran dehidrojenasyon reaksiyonu için farklı katalizörlerin katalitik çevrim frekansı verilerini karşılaştırmak için Çizelge 6.1. hazırlanmıştır. Bu çizelgeden görüldüğü gibi Pd-Co@PVP nanokatalizörünün katalitik çevrim frekansı değeri (330,94 s⁻¹) çizelgedeki bütün heterojen katalizörlerin katalitik çevrim frekansı değerlerinden büyüktür. Yalnızca homojen olan [(C₅H₃-1,3(SiMe₃)₂)₂Ti]₂ katalizörünün katalitik çevrim frekansı değeri (420 s⁻¹) daha yüksektir ancak bu katalizörün izole edilebilmesi ve yeniden kullanılabilmesi mümkün değildir.

Çizelge 6.1. Farklı katalizörlerin DMAB dehidrojenasyonu için katalitik çevrim frekansı değerleri.

Sıra	Katalizör	% Dönüşüm	TOF	Kaynak
1	PdCo@PVP	100	330	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)(dmpe)]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)

Sonuç olarak, Pd-Co@PVP nanokatalizörü katalitik reaksiyonlarda kullanılabilir ve yeniden kullanılabilir nanokatalizörlere en iyi örneklerden birisi olup bu

durum Poli(n-vinil pirolidon) nin sağladığı kararlılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizör sistemimizde paladyum ve kobalt sinerjik etki göstererek, katalizörün partikül boyutu azalmış ve daha yüksek katalitik etkinlik elde edilmiştir. Buna ek olarak, Poli(n-vinil pirolidon) ile desteklenen paladyum-kobalt nanomateryallerin tekrar kullanılabilirliği; dimetilamin boranın dehidrojenasyon reaksiyonunda kataliz reaksiyonunun ilk ve son döngüsü incelenerek araştırılmıştır. Poli(n-vinil pirolidon) ile desteklenen paladyum-kobalt nanomateryallerinin 5 denemeden sonra bile etkinliğinin % 80'ini koruduğu gözlenmiştir. Ayrıca dimetilamin boranın dehidrojenasyonunda Pd-Co@PVP nanokatalizörünün katalitik aktivitesindeki azalma dehidrojenasyon ürününün miktarındaki artışla birlikte nanoparçacıkların yüzeyinin pasifleşmesinden kaynaklanmaktadır ki bu durum aktif yüzey alanlarına ulaşımı engeller ve beşinci denemeden sonra alınan TEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi aglomerasyonu artırır.

7. SONUÇ

Sonuç olarak, dimetilamin boran dehidrojenasyonunu katalizleyen Poli(n-vinil pirolidon) ile kararlaştırılmış paladyum-kobalt nanomalzemelerinin sentezi, karakterizasyonu ve kullanımı ile ilgili bazı önemli noktalar aşağıda sıralanmıştır:

- Pd-Co@PVP NP larının ultrasonik çift indirgeme metodu ile basit bir yolla sentezlenmiştir. Pd ve Co tuzları Poli(n-vinil pirolidon) yardımıyla ultrasonik banyoda aynı anda indirgenmiştir. Ultrasonikasyon yöntemi Poli(n-vinil pirolidon) üzerinde paladyum-kobalt nanoparçacıklarının dağılımını artırmak için kullanılmıştır. Elde edilen veriler uygulanan yöntemin etkili olduğunu ve Poli(n-vinil pirolidon) üzerinde paladyum-kobalt nanoparçacıklarının gayet iyi dağıldığını böylece aglomerasyon probleminin olmadığını göstermektedir.
- Pd-Co@PVP nanokatalizörü dimetilamin boran dehidrojenasyonu için oldukça iyi bir etkinliğe sahiptir ve şimdiye kadarki en iyi katalitik aktivitelerden birisini göstermektedir.
- Dimetilamin boran dehidrojenasyonu için oldukça yüksek bir katalitik çevrim frekansı değeri ($330,94 \text{ s}^{-1}$) elde edilmiştir.
- Dimetilamin boran katalitik reaksiyonu için Pd-Co@PVP nano katalizörünün varlığında aktivasyon enerjisi değeri $50,78 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.
- Dimetilamin boran dehidrojenasyonunda Pd-Co@PVP nano katalizörünün iyi bir başarı sergilediği ve % dönüşüm miktarının 5. katalitik çevrimden sonra bile % 80'inin korunduğu gözlenmiştir.
- Yakıt pilleri için dimetilamin boranın dehidrojenasyonu ile hidrojen üreten basit sistemlerde, Pd-Co@PVP katalizörü oldukça umut vaat eden etkinliğiyle alternatif önemli katalizörler grubuna dâhil edilebilir.

Bu çalışma RSC grubuna bağlı olan 'RSC Advances' dergisinde 2016 yılında 6.Sayıda ve 24097-24102 sayfa aralığında "Monodisperse Palladium-Cobalt Alloy Nanoparticles Assembled on Poly (N-vinyl-pyrrolidone) (PVP) as Highly Effective Catalyst for the Dimethylamine Borane (DMAB) dehydrocoupling" adlı 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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.

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. Cat. 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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., Zahmakiran, 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.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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.

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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.

Shriver, D.F., Atkins, P.W., (1999), Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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.

KAYNAKLAR DİZİNİ(devam)

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.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ŞEN Betül
Doğum tarihi ve yeri : 27.06.1990 Tavşanlı/Kütahya
e-mail : betul199096@gmail.com

Yayımları

Trimetallic PdRuNi nanocomposites decorated on graphene oxide: A superior catalyst for the hydrogen evolution reaction

Betul SEN, Buse Demirkan, Aysun ŞAVK, Senem KARAHAN GÜLBAY and Fatih SEN*
International Journal of Hydrogen Energy, 43 (2018), 17984-17992.

A novel thiocarbamide functionalized graphene oxide supported bimetallic monodisperse Rh-Pt nanoparticles (RhPt/TC@GO NPs) for Knoevenagel condensation of aryl aldehydes together with malononitrile

Betül Şen, Esmâ Hazal Akdere, Aysun Şavk, Emine Gültekin, Haydar Göksu, Fatih Şen*
Applied Catalysis B: Environmental 225 5 (2018) pp. 148-153

Silica-based monodisperse PdCo nanohybrids as highly efficient and stable nanocatalyst for hydrogen evolution reaction

Betul Sen, Buse Demirkan, Menderes Levent, Aysun Savk, Fatih Sen*
International Journal of Hydrogen Energy, 10.1016/j.ijhydene.2018.07.080.

- Highly sensitive glucose sensor based on monodisperse Palladium Nickel/activated carbon nanocomposites

Yagmur Koskun, Aysun Şavk, **Betül Şen**, Fatih Şen*
Analytica Chimica Acta, 1010, 2018, 37-43.

- Bimetallic Palladium-Iridium Alloy Nanoparticles as Highly Efficient and Stable Catalyst for the Hydrogen Evolution Reactio

BetülŞen, AyşenurAygün, AysunŞavk, SüleymanAkocak, FatihŞen*

International Journal of Hydrogen Energy, 10.1016/j.ijhydene.2018.07.081

- Highly efficient monodisperse nanoparticles confined in the carbon black hybrid material for hydrogen liberation

Betul Sen, Aysun Savk, Fatih Sen*

Journal of Colloid and Interface Science, 520, (2018), 112-118.

- Highly efficient polymer supported monodisperse ruthenium-nickel nanocomposites for dehydrocoupling of dimethylamine borane

Betul Sen, Esra Kuyuldar, Buse Demirkan, Tugba Onal Okyay, Aysun Savk, Fatih Sen*

Journal of Colloid and Interface Science 526 (2018) 480–486

- Hydrogen liberation from the hydrolytic dehydrogenation of hydrazine borane in acidic media

Betul Sen, Aysun Şavk, Esra Kuyuldar, Senem Karahan Gülbay, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 43, (2018), 17978-17983

- Monodisperse palladium nanocatalysts for dehydrocoupling of dimethylamineborane

Betul Sen, Buse Demirkan, Bahar Şimşek, Aysun Savk, Fatih Sen*

Nano-Structures & Nano-Objects, 2018, 16, 209-214

- High-performance graphite-supported ruthenium nanocatalyst for hydrogen evolution reaction

Betül Şen, Buse Demirkan, Aysun Savk, Remziye Kartop, Mehmet Salih Nas, Mehmet Hakkı Alma, Sedat Sürdem, Fatih Şen*

Journal of Molecular Liquids, 268, 2018, 807-812.

Monodisperse palladium nanoparticles assembled on graphene oxide with the high catalytic activity and reusability in the dehydrogenation of dimethylamine-borane

Betül Şen, Ayşenur Aygün, Tugba Onal Okyay, Aysun Şavk, Remziye Kartop, Fatih Şen*

International Journal of Hydrogen Energy, 10.1016/j.ijhydene.2018.03.175

- A hydrogen peroxide sensor based on TNM functionalized reduced graphene oxide grafted with highly monodisperse Pd nanoparticle

Sait Bozkurt, Berna Tosun, **Betül Sen**, Süleyman Akocak, Aysun Savk, Mehmet Faruk Ebeoğlugil, Fatih Sen*

Analytica Chimica Acta 989C (2017) pp. 88-94

- Highly efficient nanoparticles and f-MWCNT nanocomposites based counter electrodes for dye-sensitized solar cells

Enes Demir, **Betül Sen**, Fatih Sen*

Nano-Structures & Nano-Objects (Invited), 11 (2017) 39-45

A novel monodisperse metal nanoparticles anchored graphene oxide as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells

Enes Demir, Aysun Savk, **Betül Sen**, Fatih Sen*

Nano-Structures & Nano-Objects (Invited), 12 (2017) 41-45

- Highly Efficient Catalytic Dehydrogenation of Dimethyl Ammonia Borane via Monodisperse Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles Assembled on PEDOT

Betül Sen, Sultan Kuzu, Enes Demir, Eyüp Yıldırım, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (36), 2017, 23307-23314

- One-pot three-component synthesis of 2-Amino-4H-Chromene derivatives by using monodisperse Pd nanomaterials anchored graphene oxide as highly efficient and recyclable catalyst

Suleyman AKOÇAK, **Betül ŞEN**, Nabih LOLAK, Aysun Şavk, Murat KOCA, Sultan KUZU, Fatih ŞEN*

Nano-Structures & Nano-Objects (Invited), 11 (2017) 25–31

- Different ligand based monodispersed metal nanoparticles decorated with rGO as highly active and reusable catalysts for the methanol oxidation

Yunus Yıldız, Sultan Kuzu, **Betül Sen**, Aysun Savk, Süleyman Akocak, Fatih Şen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (18), 2017, 13061-13069.

Bimetallic PdRu/graphene oxide based Catalysts for one-pot three-component synthesis of 2-amino-4H-chromene derivatives

Betül Şen, Nabih Lolak, Murat Koca, Aysun Şavk, Suleyman Akocak, Fatih Şen*

Nano-Structures & Nano-Objects (Invited), 12 (2017) 33-4

- Monodisperse Palladium-Nickel Alloy Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide with the High Catalytic Activity and Reusability in the Dehydrogenation of Dimethylamine-Borane

Betül Sen, Sultan Kuzu, Enes Demir, Süleyman Akocak, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (36), 2017, 23276-23283

- Polymer-Graphene hybride decorated Pt Nanoparticles as highly efficient and reusable catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine-borane at room temperature

Betül Sen, Sultan Kuzu, Enes Demir, Süleyman Akocak, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (36), 2017, 23284-23291

Highly Monodisperse Pt/Rh Nanoparticles Confined in the Graphene Oxide for Highly Efficient and Reusable Sorbents for Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions

Yunus Yildiz, Tugba Onal Okyay, **Betul Sen** Bahdisen Gezer, Sultan Kuzu, Aysun Savk, Enes Demir, Zeynep Dasdelen and Fatih Sen*

Chemistry Select, 2 (2), 2017, 697-701

- Hydrogen liberation from the dehydrocoupling of dimethylamine-borane at room temperature by using novel and highly monodispersed RuPtNi nanocatalysts decorated with graphene oxide

Betül Sen, Sultan Kuzu, Enes Demir, Tuğba Onal Okyay, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (36), 2017, 23299-23306

- Highly Monodisperse RuCo Nanoparticles decorated on Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube with the Highest Observed Catalytic Activity in the Dehydrogenation of Dimethylamine Borane

Betül Sen, Sultan Kuzu, Enes Demir, Süleyman Akocak, Fatih Sen*

International Journal of Hydrogen Energy, 42 (36), 2017, 23292-23298

- Activated Carbon Furnished Monodisperse Pt nanocomposites as a superior adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions

Yunus Yıldız, Tugba Onal Okyay, **Betul Sen**, Bahdisen Gezer, Sait Bozkurt, Gaye Başkaya and Fatih Sen*

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 17, 4799–4804 (2017)

- Monodisperse Mw-Pt NPs@VC as highly efficient and reusable adsorbents for methylene blue removal

Yunus Yıldız, Tugba Onal Okyay, Bahdisen Gezer, Zeynep Dasdelen, **Betül Sen**, Fatih Sen*
Journal of Cluster Science, 27, (2016), 1953–1962

