

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ETİLENDİAMİN BİSBORANIN KATALİTİK HİDROLİZİNDE  
KARBON ESASLI KATALİZÖR DESTEK MADDELERİNİN KULLANIMININ  
İNCELENMESİ

Bensu Naz ÖRS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA  
2024

Her hakkı saklıdır

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ETİLENDİAMİN BİSBORANIN KATALİTİK HİDROLİZİNDE KARBON ESASLI KATALİZÖR DESTEK MADDELERİNİN KULLANIMININ İNCELENMESİ

Bensu Naz ÖRS

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Bu çalışmada etilendiamin bisboranın (EDAB) katalitik hidrolizi gaz-büret sisteminde (kesikli reaktör) gerçekleştirilmiştir. Pavlonya ağacından üretilen Aktif Karbon destek malzemesi kullanılarak Pd@AC, Co@AC ve PdCo@AC katalizörleri hazırlanmıştır. Grafen oksit destek malzemesi Hummers ve Tour metotları ile sentezlenerek Pd@rGO, Co@rGO ve PdCo@rGO katalizörleri hazırlanmıştır. Destek malzemeleri üzerine Pd ve Co metalleri tek başlarına ağırlıkça %5 oranında ve ek olarak Pd/Co bimetalik karışım için her bir metal ağırlıkça %2,5 oranında emdirme-indirgeme metoduyla yüklenmiştir. İndirgeme işlemi tüp fırında 550 °C'de He ve H<sub>2</sub> atmosferinde yapılmıştır. Sentezlenen heterojen katalizörlerin karakterizasyonları BET, FTIR, SEM-EDX, TEM, XRD ve XPS analizleri ile yapılmıştır. EDAB'ın katalitik hidroliz deneyleri iki farklı sıcaklık (50 °C ve 70 °C) ve EDAB derişiminde (0.02 M, 0.03 M) incelenmiştir. Üretilen en yüksek H<sub>2</sub> (mL) miktarı PdCo@AC katalizöründe 70°C sıcaklıkta 0.02 M EDAB hidrolizinde 250 sn'de 23.88 ml olarak bulunmuştur. En yüksek hidrojen üretim hızı (HGR) ise Pd@rGO katalizörü için 604,73 mL/min.g<sub>catalyst</sub> olarak hesaplanmıştır. Hidroliz reaksiyon kinetiği Pd@rGO ve PdCo@rGO katalizörleri için üç farklı sıcaklıkta incelenmiş ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 23.44 ve 25.16 kJ/mol bulunmuştur.

**Temmuz 2024, 173 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Etilendiamin bisboran, Katalitik hidroliz, Dehidrojenasyon, Aktif karbon, Grafen oksit, Co, Pd

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF THE USE OF CARBON-BASED CATALYST SUPPORTS IN THE CATALYTIC HYDROLYSIS OF ETHYLENEDIAMINE BISBORANE

Bensu Naz ÖRS

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

In this study, catalytic hydrolysis of Ethylenediamine Bisborane (EDAB) was carried out in a gas-burette system (batch reactor). Pd@AC, Co@AC and PdCo@AC catalysts were prepared using the Activated Carbon support material produced from Paulonia wood. Graphene oxide support material was synthesized by Hummers and Tour methods and Pd@rGO, Co@rGO and PdCo@rGO catalysts were prepared. Pd and Co metals were loaded onto the support materials by the impregnation-reduction method at a rate of 5% by weight alone and an additional 2.5% by weight of each metal for the Pd/Co bimetallic mixture. The reduction process was carried out in a tube furnace at 550 °C in He and H<sub>2</sub> atmosphere. Characterization of the synthesized heterogeneous catalysis systems was made by BET, FTIR, SEM-EDX, TEM, XRD and XPS analyses. Catalytic hydrolysis experiments of EDAB were examined at two different temperatures (50 °C and 70 °C) and EDAB concentration (0.02 M, 0.03 M). The highest amount of H<sub>2</sub> (mL) produced was found to be 23.88 ml in 250 s in the hydrolysis of 0.02M EDAB in the PdCo@AC catalyst at 70°C. The highest hydrogen production rate (HGR) was calculated as 604.73 mL/min.g catalyst for the Pd@rGO catalyst. Hydrolysis reaction kinetics were examined for Pd@rGO and PdCo@rGO catalysts at three different temperatures and the activation energy was found to be 23.44 ve 25.16 kJ/mol, respectively.

**July 2024, 173 Pages**

**Key Words:** Ethylenediamine bisborane, catalytic hydrolysis, activated carbon, graphene oxide, Co, Pd

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarında tecrübelerini ve değerli bilgilerini benden esirgemeyip bana yol gösteren ve kendisine yönelttiğim fikirlerimi sabırla dinleyip kıymet veren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Gülay Özkan'a, çalışmalarım boyunca değerli fikirlerini ve bilgilerini aktarıp laboratuvarında çalışmama ve kendimi geliştirmeme imkan sağlayan sayın Prof. Dr. Göksel Özkan'a, laboratuvardaki sorularımı yanıtıız bırakmayıp desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Hatice Begüm Murathan'a, birlikte sayısız bilimsel tartışmalar yaptığımız laboratuvar arkadaşlarıma, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyip bana sabırla katlanan canım aileme ve eve her döndüğümde kapıda beni neşeyle karşılayan canım köpeğim Lokum'a en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 1649B022305595 no'lu proje kapsamında 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Bensu Naz ÖRS  
Ankara, Temmuz 2024

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER DİZİNİ .....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Hidrojen .....	3
2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	5
2.2.1 Kömürün gazlaştırılması .....	6
2.2.2 Hidrokarbon reformasyonu .....	7
2.2.3 Elektroliz.....	9
2.2.4 Termoliz .....	9
2.2.5 Fotoliz (Foto-elektroliz) .....	10
2.2.6 Biyokütlenin gazlaştırılması.....	10
2.3 Hidrojenin Depolanması.....	11
2.3.1 Fiziksel depolama .....	11
2.3.1.1 Sıkıştırılmış hidrojen gazı .....	11
2.3.1.2 Sıvı hidrojen.....	12
2.3.1.3 Kriyo-sıkıştırma .....	12
2.3.1.4 Fiziksel absorpsiyon malzemeleri .....	12
2.3.2 Kimyasal HİDROJEN DEPOLAMA .....	18
2.3.2.1 Metal hidrürler.....	18
2.3.2.2 Nitrürler .....	21
2.3.2.3 Metal amin kompleksleri.....	22
2.3.2.4 Amonyak (NH <sub>3</sub> ) .....	22
2.3.2.5 Amin boranlar .....	23
3. KATALİZÖR VE DESTEK MALZEMELERİ.....	26
3.1 Homojen Katalizör.....	26
3.2 Heterojen Katalizör .....	27

3.1 Katalizör Destek Malzemeleri.....	27
3.1.2 Karbon esaslı destek malzemeleri.....	28
3.1.2.1 Aktif karbon .....	29
3.1.2.2 Karbon nanotüpler .....	30
3.1.2.3 Grafit .....	31
3.1.2.4 Karbon karası.....	31
3.1.2.5 Karbon aerojel.....	32
3.1.2.6 Karbon nanofiber.....	32
3.1.2.7 Gözenekli karbon .....	33
3.1.2.8 Grafen .....	33
4. GRAFEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	36
4.1 Yukarıdan Aşağı Yaklaşım .....	37
4.1.1 Mekanik eksfoliasyon .....	37
4.1.2 Grafit interkalasyonu.....	38
4.1.3 Karbon nanotüp dilimleme .....	38
4.1.4 Piroliz yöntemi.....	39
4.1.5 Grafit oksidin indirgenmesi .....	39
4.1.6 Elektrokimyasal pul pul dökülme .....	39
4.1.7 Sonikasyon .....	40
4.1.8 Bilyalı öğütme .....	40
4.1.9 Radyasyona dayalı yöntemler .....	41
4.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşım .....	41
4.2.1 Metal-karbon eriyiklerinden büyüme.....	41
4.2.2 Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyüme .....	42
4.2.3 Kuru buz yöntemi .....	42
4.2.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) .....	42
4.3 Grafen Oksit (GO) .....	43
4.3.1 Grafen oksit üretim yöntemleri .....	44
4.4 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO).....	46
4.4.1 Kimyasal indirgeme .....	46
4.4.2 Mikrodalga ve foto indirgeme.....	48
4.4.3 Fotokatalist indirgemesi .....	48
4.4.4 Solvo-termal indirgeme .....	48
4.4.5 Termal indirgeme.....	49
4.5 Grafen Oksit Bazlı Malzemelerin Uygulamaları .....	51
4.5.1 İletken şeffaf kaplamalar .....	51

4.5.2 Elektronik .....	52
4.5.3 Güneş pilleri.....	52
4.5.4 Fotokatalizörler .....	52
4.5.5 Lityum piller .....	53
4.5.6 Süperkapasitörler.....	53
4.5.7 Membranlar .....	53
4.5.8 Adsorbanlar .....	54
4.5.9 Tıp ve biyoloji.....	54
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	55
5.1 Grafen Oksidin Termal İndirgenmesi ile İlgili Literatür Araştırmaları.....	63
6.MATERYAL VE YÖNTEM.....	65
6.1 Destek Maddeleri ve Katalizörlerin Sentezi .....	65
6.1.1 Grafen Oksit (GO) sentezi.....	65
6.1.1.1 Hummers metodu ile grafen oksit Sentezi .....	65
6.1.1.2 Tour Metodu ile grafen oksit sentezi.....	67
6.1.1.3 Grafen oksidin saflaştırılma işlemi.....	69
6.1.1.4 Termal indirgeme ile indirgenmiş grafen oksit eldesi .....	69
6.1.2 Aktif Karbon Sentezi .....	69
6.2 rGO Destekli Katalizörlerin Hazırlanması.....	70
6.2.1 Pd/rGO katalizörünün sentezi .....	70
6.2.2 Co/rGO katalizörünün sentezi .....	70
6.2.3 PdCo@rGO Katalizörünün Sentezi .....	70
6.3 Aktif Karbon (AC) Destekli Katalizörlerin Hazırlanması.....	71
6.3.1 Pd@AC Katalizörünün Sentezi .....	71
6.3.2 Pd@AC katalizörünün sentezi.....	71
6.3.3 PdCo@AC katalizörünün sentezi.....	72
6.4 EDAB'ın Sentezi.....	72
6.5 EDAB'ın Katalitik Hidrolizi .....	73
7. BULGULAR .....	75
7.1 FTIR Analizleri .....	75
7.1.1 Grafen oksit numunelerinin FTIR analizi sonuçları .....	75
7.1.2 Termal indirgenmiş grafen oksit için FTIR analizi .....	79
7.1.3 Aktif karbon için FTIR sonuçları.....	80
7.2 XRD Analizleri .....	82
7.2.1 GO <sub>H</sub> katalizörü için XRD sonuçları.....	83
7.2.2 GO <sub>T</sub> katalizörü için XRD sonuçları .....	84

7.2.3 Termal indirgenmiş GO için XRD sonucu .....	84
7.2.4 Pd@rGO katalizörü için XRD sonucu .....	85
7.2.5 Co@rGO katalizörü için XRD sonucu.....	86
7.3 SEM Analizi Sonuçları .....	87
7.3.1 GO <sub>H</sub> numunesi için SEM görüntüleri .....	87
7.3.2 GO <sub>T</sub> numunesi için SEM görüntüleri.....	89
7.3.3 Termal indirgenmiş grafen oksit numunesi için SEM görüntüleri .....	91
7.3.4 Pd@rGO katalizörü için SEM görüntüleri .....	93
7.3.5 Co@rGO katalizörü için SEM görüntüleri .....	94
7.3.6 PdCo@rGO katalizörü için SEM görüntüleri .....	96
7.3.7 Pd@AC katalizörü için SEM görüntüleri.....	97
7.3.8 PdCo@AC katalizörü için SEM görüntüleri.....	99
7.4 TEM Analizi Sonuçları .....	100
7.4.1 GO <sub>H</sub> numunesi için TEM görüntüleri.....	100
7.4.2 GO <sub>T</sub> numunesi için TEM görüntüleri .....	101
7.4.3 Termal rGO numunesi için TEM görüntüleri .....	102
7.4.4 Pd@rGO katalizörü için TEM görüntüleri.....	103
7.4.5 PdCo@AC katalizörü için TEM görüntüleri .....	105
7.5 XPS Analizi Sonuçları .....	105
7.5.1 GO <sub>H</sub> numunesinin XPS analizi sonuçları.....	106
7.5.2 GOT numunesinin XPS analizi sonuçları.....	107
7.5.3 Termal rGO <sub>H</sub> numunesinin XPS analizi sonuçları .....	109
7.5.4 Pd@rGO <sub>H</sub> katalizörü için XPS analizi sonuçları.....	110
7.5.5 Pd@rGO <sub>T</sub> katalizörü için XPS analizi sonuçları .....	111
7.5.6 Co@rGO katalizörü için XPS analizi sonuçları.....	113
7.5.7 PdCo@rGO katalizörü için XPS analizi sonuçları .....	114
7.5.8 Pd@AC katalizörü için XPS analizi sonuçları .....	116
7.5.9 PdCo@AC katalizörü için XPS analizi sonuçları .....	117
7.6 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Analizi Sonuçları .....	119
8.BULGULAR .....	120
8.1 EDAB'ın Hidroliz Deneyi Sonuçları.....	120
8.2 rGO Destekli Katalizörler için EDAB Hidrolizi .....	120
8.2.1 Pd@rGO katalizörü için EDAB hidrolizi .....	120
8.2.1.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi.....	121
8.2.1.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi .....	122
8.2.2 Co@rGO katalizörü için EDAB hidrolizi.....	123



8.2.2.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi.....	123
8.2.2.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi .....	124
8.2.3 PdCo@rGO Katalizörü için EDAB Hidrolizi .....	126
8.2.3.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi.....	126
8.2.3.2 Reaksiyon SICAKLIĞININ HİDROLİZ DENEYLERİNE ETKİSİ .....	127
8.3 Aktif Karbon (AC) Destekli Katalizörler için EDAB Hidrolizi.....	128
8.3.1 Pd@AC katalizörü için EDAB hidrolizi .....	128
8.3.1.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi.....	128
8.3.1.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi .....	129
8.3.2 PdCo@AC katalizörü için EDAB hidrolizi .....	130
8.3.2.1 Edab başlangıç derişiminin etkisi.....	130
8.3.2.2 Sıcaklığın etkisi.....	131
8.4 EDAB'ın Katalitik Hidrolizinde Kullanılan Katalizörlerin Kinetik Parametreleri ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması .....	132
8.4.1 Katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması.....	137
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	140
9.1 Öneriler .....	145
KAYNAKLAR .....	146
EK 1 Paladyum ve Kobalt Metallerinin Yüklenme Hesabı .....	166
EK 2 Eşdeğer Mol Hidrojenin Örnek Hesaplaması .....	166
ÖZGEÇMİŞ.....	173

## SİMGELER DİZİNİ

C	Derişim (Konsantrasyon)
Ea	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
k	Reaksiyon Hız sabiti
M	Molarite
R	İdeal gaz sabiti
t	Reaksiyon süresi
T (°C)	Sıcaklık (Santigrat)
V	Hacim
$\Delta G$	Gibbs Enerjisi (kJ/mol)

### **Kısaltmalar**

AC	Aktif Karbon
BET	Brunauer Emmett Teller Yüzey Alanı
CNT	Karbon Nanotüp
CVD	Kimyasal Buhar Birikimi
EDAB	Etilendiamin Bisboran
EDX	Enerji Dispersif X-ışınları analizi
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GO	Grafen Oksit
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskop
THF	Tetrahidrofur
TOF	Devir Frekansı
XRD	X-Işını Kırınımı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Triangulum (Üçgen) galaksisindeki iyonize hidrojen.....	3
Şekil 2.2 Hidrojen kullanımının döngüsü .....	4
Şekil 2.3 Hidrojen Enerjisi Sistemi.....	5
Şekil 2.4 Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	6
Şekil 2.5 Etilendiamin Bisboranın (EDAB) moleküler yapısı .....	11
Şekil 2.6 Etilendiamin Bisboranın (EDAB) moleküler yapısı.....	24
Şekil 3.1 Grafenin balpeteği görünümündeki yapısı.....	26
Şekil 3.2 Grafenin balpeteği görünümündeki yapısı.....	34
Şekil 3.3 Grafen destek üzerine katalizör nanoparçacıkların yüklenme mekanizması...	35
Şekil 4.1 Grafen üretim metotları.....	37
Şekil 4.2 Yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı grafen üretim yöntemleri.....	37
Şekil 4.3 Grafen oksidin indirgenmesi.....	50
Şekil 4.4 Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin uygulama alanları .....	51
Şekil 6.1 Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezi basamakları .....	67
Şekil 6.2 Tour yöntemi ile grafen oksit sentez basamakları .....	68
Şekil 6.3 Katalizörlerin emdirme-indirgeme yöntemi ile sentezi .....	72
Şekil 6.4 EDAB sentez düzeneği .....	73
Şekil 6.5 EDAB'ın katalitik hidrolizinde kullanılan deney düzeneği.....	74
Şekil 7.1 GOH için FTIR spektrumu .....	76
Şekil 7.2 GOT için FTIR spektrumu.....	77
Şekil 7.3 GOH ve GOT için FTIR sonuçlarının karşılaştırılması.....	78
Şekil 7.4 rGOH için FTIR spektrumu .....	79
Şekil 7.5 GOH ve rGOH FTIR sonuçlarının karşılaştırılması .....	79
Şekil 7.6 Aktif karbon numunesinin FTIR sonuçları .....	80
Şekil 7.7 AC ve Pd@AC katalizörlerinin FTIR sonuçlarının karşılaştırılması .....	82
Şekil 7.8 GOH numunesi için XRD sonucu.....	83
Şekil 7.9 GOT katalizörü için XRD deseni.....	84
Şekil 7.10 rGO katalizörü için XRD deseni.....	85
Şekil 7.11 Pd@rGO katalizörü için XRD deseni.....	86
Şekil 7.12 Co@rGO katalizörü için XRD deseni .....	86
Şekil 7.13 Pd@AC katalizörü için XRD deseni .....	87
Şekil 7.14 GOH numunesi için a)20 µm b)1 µm büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri .....	88

Şekil 7.15 GOH numunesi için EDX analizi sonuçları.....	89
Şekil 7.16 GOT numunesi için a) 4 $\mu\text{m}$ b) 20 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri .....	90
Şekil 7.17 GOT numunesi için EDX analizi sonuçları .....	91
Şekil 7.18 Termal rGO numunesi için a)20 $\mu\text{m}$ b) 4 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	91
Şekil 7.19 Termal rGO numunesi için EDX analizi sonuçları.....	92
Şekil 7.20 Pd@rGO katalizörü için A)20 $\mu\text{m}$ B) 1 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri .....	93
Şekil 7.21 Pd@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları .....	94
Şekil 7.22 Co@rGO katalizörü için a)10 $\mu\text{m}$ b)2 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. ....	94
Şekil 7.23 Co@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları .....	95
Şekil 7.24 PdCo@rGO katalizörü için a) 20 $\mu\text{m}$ b)10 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	96
Şekil 7.25 PdCo@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları.. .....	97
Şekil 7.26 Pd@AC katalizörü için a) 20 $\mu\text{m}$ b) 4 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri .....	98
Şekil 7.27 Pd@AC katalizörü için EDX analizi sonuçları .....	99
Şekil 7.28 PdCo@AC katalizörü için a)100 $\mu\text{m}$ b)20 $\mu\text{m}$ büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri. ....	98
Şekil 7.29 PdCo@AC katalizörü için EDX analizi sonuçları.....	100
Şekil 7.30 GOH numunesi için a)500 nm b,c)200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri.....	101
Şekil 7.31 GOT numunesi için a)600 nm b) 200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüler.....	102
Şekil 7.32 Termal rGO numunesi için A)500 nm B)100 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri.....	103
Şekil 7.33 Pd@rGO katalizörü için a)100 nm b,c)200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri.....	104
Şekil 7.34 PdCo@AC katalizörü için a)100 nm b)50 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri.....	105
Şekil 7.35 GOH numunesi için O1s ve C1s taramaları sonuçları.. .....	106
Şekil 7.36 GOT numunesi için O1s ve C1s tarama sonuçları.....	108
Şekil 7.37 Termal rGOH numunesi için a)O1s b) C1s tarama spektrumları .....	109
Şekil 7.38 Pd@rGOH numunesi için a)O1s b) C1s c)Pd3d tarama spektrumları .....	111
Şekil 7.39 Pd@rGOT numunesi için a)O1s b)C1s c)Pd3d tarama spektrumları.....	112
Şekil 7.40 Co@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c)Co2p tarama spektrumları .....	113

Şekil 7.41 PdCo@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c) Pd3d d)Co2p tarama spektrumları.....	114
Şekil 7.42 Pd@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Na1s tarama spektrumları.....	116
Şekil 7.43 PdCo@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Co2p E)Na1 s tarama spektrumları .....	118
Şekil 8.1 Pd@rGO katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	121
Şekil 8.2 Pd@rGO katalizörü için 70 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	121
Şekil 8.3 Pd@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi.....	122
Şekil 8.4 Pd@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi.....	123
Şekil 8.5 Co@rGO katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	124
Şekil 8.6 Co@rGO katalizörü için 70 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	124
Şekil 8.7 Co@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi.....	125
Şekil 8.8 Co@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi.....	125
Şekil 8.9 PdCo@rGO katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	126
Şekil 8.10 PdCo@rGO katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	126
Şekil 8.11 PdCo@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	127
Şekil 8.12 PdCo@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	127
Şekil 8.13 Pd@AC katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	128
Şekil 8.14 Pd@AC katalizörü için 70 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	128
Şekil 8.15 Pd@AC katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	129
Şekil 8.16 Pd@AC katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	129
Şekil 8.17 PdCo@AC katalizörü için 50 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	130

Şekil 8.18 PdCo@AC katalizörü için 70 oC sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi .....	130
Şekil 8.19 PdCo@AC katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 oC ve 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	131
Şekil 8.20 PdCo@AC katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 oC v e 70 oC reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi .....	131
Şekil 8.21 Pd@rGO katalizörü için T=25°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	133
Şekil 8.22 Pd@rGO katalizörü için T=50°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	133
Şekil 8.23 Pd@rGO katalizörü için T=70°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	134
Şekil 8.24 PdCo@rGO katalizörü için T=25°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	134
Şekil 8.25 PdCo@rGO katalizörü için T=50°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	135
Şekil 8.26 PdCo@rGO katalizörü için T=70°C'de n=0 mertebesi grafiği .....	135
Şekil 8.27 Pd@rGO katalizörü için Arrhenius grafiği.....	138
Şekil 8.28 PdCo@rGO katalizörü için Arrhenius grafiği .....	139
Şekil 9.1 0.02 M EDAB derişimi için hidroliz sonuçları.....	140
Şekil 9.2 0.03 M EDAB derişimi için hidroliz sonuçları.....	141
Şekil 9.3 0.02 M EDAB derişiminde hesaplanan HGR değerleri.....	142
Şekil 9.4 0.03 M EDAB derişiminde hesaplanan HGR değerleri.....	143

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Hidrojen elementinin yakıt özellikleri .....	5
Çizelge 2.2 Bazı hidrojen depolama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları .....	25
Çizelge 3.1 Bazı karbon esaslı destek malzemeleri ve özellikleri .....	29
Çizelge 4.1 Grafen oksit üretim yöntemlerinin karşılaştırılması .....	45
Çizelge 5.1 Katalitik hidroliz deneylerinde karbon esaslı destek maddelerinin kullanıldığı çeşitli çalışmalar .....	63
Çizelge 5.2 Grafen oksidin çeşitli çalışmalardaki termal indirgenme koşulları .....	64
Çizelge 7.1 GOH FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar .....	76
Çizelge 7.2 GOT FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar.....	77
Çizelge 7.3 Aktif karbon FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar .....	81
Çizelge 7.4 GOH numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler .....	107
Çizelge 7.5 GOT numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler.....	108
Çizelge 7.6 rGOH numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler.....	110
Çizelge 7.7 BET analizi sonuçları.....	119
Çizelge 8.1 Pd@rGO katalizörü için üç sıcaklıkta lnk ve 1/T değerleri.....	137
Çizelge 8.2 PdCo@rGO katalizörü için üç sıcaklıkta lnk ve 1/T değerleri.....	138

## 1. GİRİŞ

Dünyada teknolojinin günden güne gelişmesi ve nüfusun hızlı artışı ihtiyaç duyduğumuz enerji miktarının da sürekli olarak artmasına neden olmaktadır. İnsanlık, uzun senelerdir enerji gereksiniminin çoğunu fosil yakıtlardan temin etmiştir. Ancak fosil yakıt kaynaklarının önümüzdeki 30 sene içerisinde tükenmeye yüz tutacağı öngörülmektedir. Ayrıca fosil yakıtlar, havaya saldıkları gazlardan ötürü hava kirliliği konusunda çevresel kaygılar yaratmaktadır. Bahsettiğimiz bu nedenler yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelimin temel sebepleridir.

Evrende en fazla bulunan element olan hidrojen, birçok olumlu özelliğe sahip olmasıyla beraber gelecekte dünyamızın temel enerji kaynağı olma konusunda umut vericidir. Bir yakıt olarak hidrojen, oldukça yüksek enerji verimliliğine sahip olup düşük maliyetli ve çevre dostudur. Bunun yanı sıra hidrojenin çok çeşitli üretim yöntemi vardır, taşınması ve depolanması mümkündür. Ancak bu olumlu özelliklerin yanında hidrojenin oldukça düşük bir yoğunluğa sahip olması, depolanması konusunda zorluklara sebep olmaktadır. Bu nedenle de son dönemlerde düşük maliyetli, güvenli, ergonomik taşıma ve depolama yöntemleri geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Hidrojenin metaller, ametaller ve alaşımlarda hidrür formunda depolanabilmektedir. Yapılan çalışmalarda genellikle etilendiamin bisboran (EDAB), amonyum boran ve sodyum bor hidrür gibi bileşikler sahip oldukları yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı öne çıkmaktadır. Bunların arasından EDAB % 16 hidrojen içeriğine sahip olup hidroliz ve termoliz reaksiyonu sonucunda toksik uçucu borazin ve türevlerini açığa çıkarmamaktadır (Engin ve Özay, 2018). Metal katalizörler yardımıyla EDAB'ın hidroliz yoluyla hidrojen gazı elde edilebilmektedir. Genellikle soy metal katalizörler (Pt, Rh, Ru, Pd vb.), ılımlı koşullar altında amin boranların (AB, EDAB) hidrolizinden hidrojen (H<sub>2</sub>) üretimini katalize etmede yüksek aktivite sergilemektedir. Özellikle paladyum, H<sub>2</sub> moleküllerinin ayrışması için en çekici katalizörlerden biridir ve paladyum bileşikleri genellikle organik kimyada Suzuki eşleşmesi gibi çok sayıda karbon-karbon bağı oluşturan reaksiyonlarda yer alır. Ancak, soy metallerin yeryüzünde az bulunması ve yüksek maliyeti, bu uygulamaların önüne engel oluşturmaktadır. Bunun önüne geçmek



için toprakta bol miktarda bulunan ve uygun maliyetli geçiş metallerini (Co, Ni, Fe, Mn, vb.) kullanarak bimetalik katalizör sistemler oluşturmak soy metallerin dispersiyonunu ve kullanım oranını iyileştirebilir ve farklı metalik bileşenler arasındaki sinerjistik etki ile birlikte hidroliz reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteyi artırabilir. Ayrıca metal katalizörlerin tek başlarına kullanıldıklarında topaklanma eğilimlerinin artması ve geri dönüşümünün zorluğu düşük kullanım ömrüne sahip olmalarına yol açar. Bunun sonucunda katalitik aktivite ve stabilite azalmaktadır (Patel vd. 2008). Bu sorunların üstesinden gelmek için geniş yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olan karbon esaslı destek malzemelerinin kullanımı son zamanlarda literatürde amin boranların hidrolizinde sıkça kullanılmaktadır.

Karbon destekli paladyum katalizörler, karbonun yüksek yüzey alanı ve kimyasal inertliği nedeniyle özellikle güçlü bazik ve asit ortamlarda sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Karbon bazlı malzemelerin arasından aktif karbon ve grafen sahip oldukları eşsiz özelliklerden dolayı ön plana çıkmaktadır (Meng vd. 2023). Aktif karbonun düşük maliyetli bir katalizör olmasına karşın grafen, günümüzde üretimi zor olduğundan yüksek maliyetli bir destek malzemesidir. Bundan dolayı grafene oldukça benzer bir yapıya sahip olan indirgenmiş grafen oksit, daha düşük maliyetlerde üretilebilen bir alternatiftir. Bu çalışmada katalizör aktif maddesi olarak Pd/Co ve destek malzemesi olarak da aktif karbon/indirgenmiş grafen oksit kullanımının EDAB hidroliz reaksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Pavlonya ağacından üretilen aktif karbon ve Hummers ve Tour yöntemleri kullanılarak sentezlenen grafen oksit, destek maddesi olarak kullanılmıştır. Katalizör aktif maddeleri olan Pd ve Co metalleri ise emdirme-indirgeme metodu kullanılarak destek maddelerin yüzeyine yüklenmiştir. Elde edilen katalizör sistemlerinin (Pd@rGO, Co@rGO, PdCo@rGO, Pd@AC, Co@AC, PdCo@AC) karakterizasyonları FTIR, BET, SEM-EDX, TEM, XRD ve XPS analizleri ile yapılmıştır. Son olarak farklı deney parametrelerinde EDAB'ın hidrolizi gerçekleştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Hidrojen

'Su oluşturucu' anlamına gelen hidrojen, 1766 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Adını, hidrojenin havada yakılmasının yan ürününün su olduğunun gözlemlenmesinden almaktadır (West, 2014). Hidrojen evrende en bol bulunan elementtir ve Güneş'ten aldığımız tüm enerjinin kaynağıdır. Hidrojen gazı renksiz, kokusuz, toksik olmayan, tüm gazlar arasında en düşük yoğunluğa sahip olan gazdır.

Hidrojen, diğer yaygın yakıtlar arasında ağırlıkça en yüksek enerji miktarına sahiptir, ancak hacim olarak bakıldığında durum tam tersidir. Normal sıcaklık ve basınçta en hafif element ve gazdır. Daha ağır elementler hidrojenden veya hidrojenden yapılmış diğer elementlerden oluşmuştur. Evrendeki element kütesinin yaklaşık %75'i hidrojenden oluşmasına karşın Dünya'da hidrojen elementi nispeten daha az bulunmaktadır.

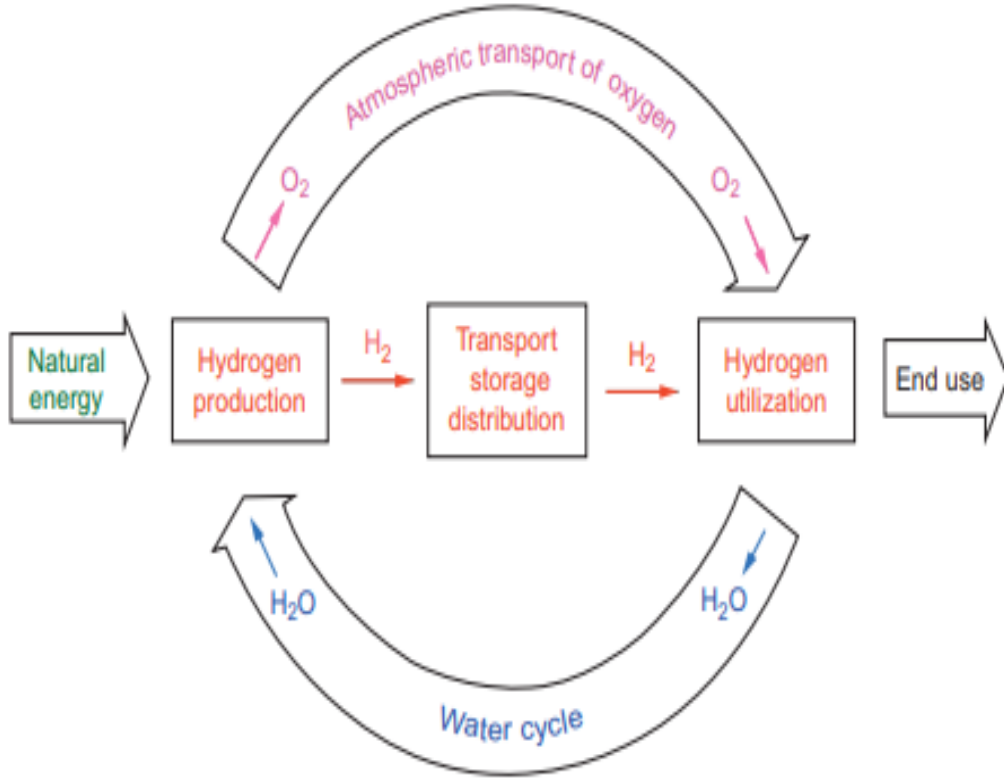
Hubble Uzay Teleskobu tarafından çekilen bir görüntü olan Şekil 1., Üçgen Galaksisindeki iyonize hidrojen bölgesini göstermektedir (Barba vd. 2004).



Şekil 2.1 Triangulum (Üçgen) Galaksisindeki İyonize Hidrojen

Doğada hidrojen, volkanik gazlarda ve bazı doğal gazlarda serbest bir element olarak bulunabilir. Ancak gaz olarak hidrojen ( $H_2$ ) Dünya'da doğal olarak mevcut değildir; sadece bileşik formda bulunur.

Büyüyen her şeyde, yani biyokütlede bulunur. Hidrojen gelecek için en umut verici enerji taşıyıcılarından biridir. Elektriğin kullanımına alternatif olarak ısınma ve ulaşım gibi alanlarda hatta elektrik üretiminde de kullanılabilir. Hidrojenin enerji verimi oldukça yüksektir ve kirlenici değildir. Hidrojen, çok geniş bir uygulama ve kullanım alanına sahip, çok önemli bir moleküldür. Günümüzde kimya ve rafineriden metalurji, cam ve elektroniğe kadar birçok endüstride kullanılmaktadır (Momirlan vd. 2005).



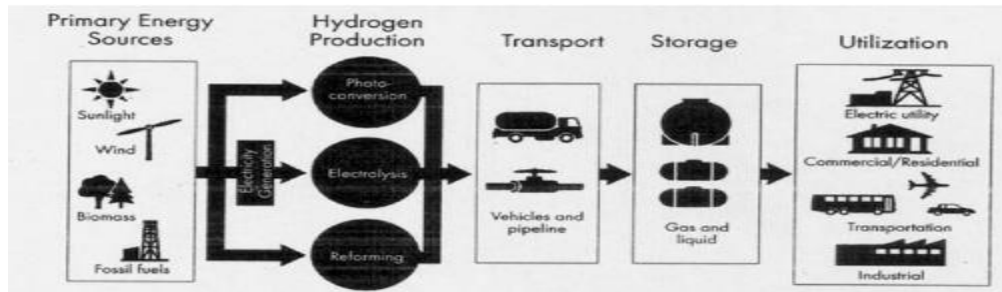
Şekil 2.2 Hidrojen kullanımının döngüsü (Das vd. 2016)

Çizelge 2.1 Hidrojenin yakıt olarak özellikleri (Demirbaş, 2009)

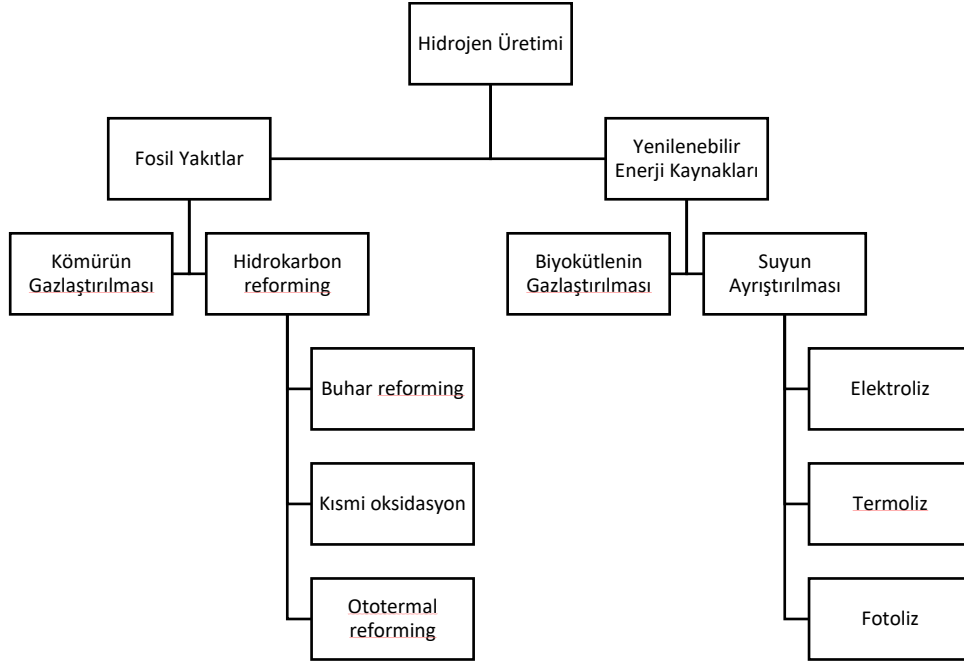
Özellik	Birim Değer
Kaynama Noktası	20.41 K
Donma Noktası	13.97 K
Yoğunluk (sıvı) kg/m <sup>3</sup>	70.80 kg/m <sup>3</sup>
Sabit basınçta özgül ısı	14.89 J/kg.K
Havadaki patlama sınırları	% (Hacim) 4-75
Havada tutuşma enerjisi	0.02 mJ
Ateşleme sıcaklığı	585 K
Havadaki alev sıcaklığı	2318 K
Alev yayıcılığı	% 17-25
Havada stokiyometrik karışım	% 29.53
Stokiyometrik hava/yakıt	34.3/1 kg/kg
Alev hızı	2.75 cm/s
HHV ve LHV*	141.90 - 119.90 MJ/kg
HHV ve LHV	11.89 - 10.05 MJ/m <sup>3</sup>

## 2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Dünya üzerinde birçok maddede hidrojen sıkça bulunmasına rağmen serbest halde bulunmadığından hidrojenin su ve doğal gaz gibi farklı bileşiklerden elde edilmesi gerekir. Hidrojen, su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi çeşitli kaynaklardan, suyun elektrolizi veya yüksek sıcaklıkta suyun ayrıştırılması gibi farklı yöntemlerle üretilmektedir. Çok çeşitli üretim yöntemlerine sahip olması hidrojeni değerli bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkarmaktadır. Ancak hidrojene dayalı bir ekonomide genel verimlilik ve potansiyel çevresel etkiler üretim yöntemlerine bağlı olacağından uygun üretim yönteminin seçilmesi oldukça büyük önem taşımaktadır (McCay vd. 2020).



Şekil 2.3 Hidrojen Enerjisi Sistemi (Momirlan vd. 2005)



Şekil 2.4 Hidrojenin üretilme yöntemleri (Nikolaidis vd. 2017)

### 2.2.1 Kömürün gazlaştırılması

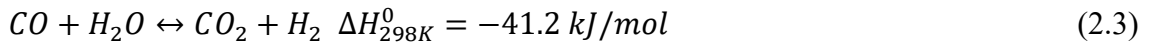
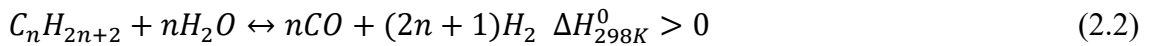
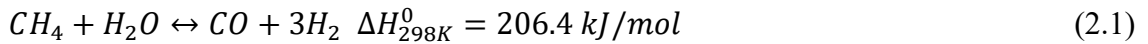
Günümüz teknolojisi ve dünya çapındaki kömür rezervleri göz önüne alındığında kömür, büyük ölçekli tesislerde hidrojen üretmek için ekonomik ve teknik açıdan pratik bir seçenektir. Gazlaştırma işleminde kömür yüksek basınç ve sıcaklık içeren reaktörde buhar ve O<sub>2</sub> kullanılarak kısmi oksidasyona uğrar. Çıkan ürünler büyük oranda H<sub>2</sub>, CO, buhar ve CO<sub>2</sub> (sentez gazı) ile karışır. Bu sentez gazı, hidrojen verimini arttırmak için bir değişim reaksiyonundan geçer. Gaz ürünü, elementel kükürt veya sülfürik asidin geri kazanılmasına ihtiyaç duyulan durumlarda işlenebilir ve temizlenebilir. Sentez gazının bir kısmı ayrıca işlenerek elektrik üretmek için gaz türbinlerinde kullanılabilir. Kömürün gazlaştırılmasının bazı avantajları olmasına rağmen, kömürün yüksek karbon içeriği nedeniyle hidrojen üretiminde kullanılan diğer yöntemlere göre daha fazla CO<sub>2</sub> salınmasına neden olmaktadır. Karbon yakalama teknolojileri günümüzde bu soruna çözüm bulmak amacıyla geliştirilmektedir. Şu anda, kömürün gazlaştırılmasının hidrojen üretim maliyeti, doğal gazın buharla dönüştürülmesinden biraz daha yüksektir. Kömürden hidrojen elde edilmesi ekonomik açıdan diğer fosil yakıtlardan farklılık göstermektedir:

kömür gazlaştırma tesislerinin birim hammadde maliyetleri daha düşük, birim sermaye maliyetleri ise daha yüksektir (Dinçer vd. 2015).

### 2.2.2 Hidrokarbon reformasyonu

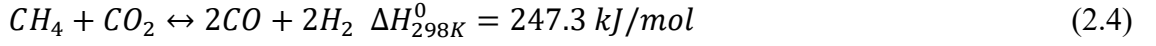
Hidrokarbon reformasyonu, hidrokarbon yakıtının bazı reformasyon teknikleri yoluyla hidrojene dönüştürüldüğü süreçtir. Hidrokarbona ek olarak, reformasyon işlemi için diğer reaktan buhar olabilir ve daha sonra oluşan endotermik reaksiyon, buhar reformasyonudur. Buradaki ekzotermik reaksiyon ise kısmi oksidasyon olarak adlandırılmaktadır. Bu iki reaksiyonun birleşimi ototermal reaksiyon olarak adlandırılır. Tipik bir reformasyon tesisi, kükürt giderme ünitesi, reformasyon ve temizleme bölümleri ve pompa, kompresör, genleştirici, ısı değiştiricileri, soğutucular, yanma odası vb. gibi yardımcı ünitelerden oluşur (Dinçer vd. 2015).

**Buhar Reformasyonu:** Doğal gaz buhar reformasyonu, günümüzde dünyadaki hidrojen üretiminin %48'ini karşılayan bir teknolojidir (Ferreira-Aparicio vd. 2005). Kuyulardan gelen doğal gazın arıtılmasından sonra, esas olarak tek bir kimyasal bileşik olan metan içerir. Doğal gazın hacimsel bileşimi %95 CH<sub>4</sub>, %3,5 C<sub>2</sub>, %1 N<sub>2</sub>, %0,5 CO<sub>2</sub> ve az miktarda kükürt bileşiklerinden oluşmaktadır. Buhar reformasyonunda doğal gaz ve buhar reaksiyona girerek hammaddenin bir dizi reaksiyonla esas olarak hidrojen, karbon dioksit ve karbon monoksit üretmesi esas alınır. Doğal gaz, buhar reformasyonunda en önemli hammaddedir. Doğal gaz buharla reformasyonun ana reaksiyonları şunlardır:

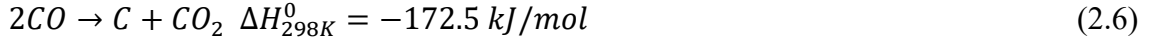


C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> reaksiyonu (2.2) doğal gazın içerdiği metandan daha yüksek hidrokarbonları temsil eder.

Reaksiyon (3) su gaz değişimi (WGS) reaksiyonu olarak adlandırılır. 1. ve 2. reaksiyonlar endotermiktir ve 3. reaksiyon hafif ekzotermiktir. Genel olarak süreç endotermiktir.



Reaksiyon (2.4) de meydana gelebilir ve buna CO<sub>2</sub> reformasyonu veya kuru reformasyon adı verilir. Doğal gaz buhar reformasyonunda yer alan diğer ikincil reaksiyonlar şunlardır:



Reaksiyon (2.5) metan ayrışmasıdır ve reaksiyon (2.6) Boudouard reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar karbon birikintileri üretir. Doğal gazın buhar reformasyonunu etkileyen ana işletme değişkenleri sıcaklık, basınç ve molar buhar-karbon oranıdır (S/C). Çalışma değişkenlerinin seçiminde termodinamiğin yanı sıra kinetik, ekonomi ve gaz kullanımı da dikkate alınmalıdır. Doğal gaz buhar reformunun gerçekleştiği reaksiyon yatağı normal olarak bir katalizör içerir. Esas olarak nikel bazlı bu katalizör, (2.1) ve (2.2) kinetik reaksiyonlarını kolaylaştırarak reformasyon sıcaklığını düşürür. Katalizörün devre dışı kalmasının ana nedenleri kükürt zehirlenmesi ve karbon birikmesidir. Halojen bileşikleri ve kurşun, arsenik ve vanadyum gibi ağır metaller de katalizör zehirleridir (Haussinger vd. 1989). Doğal gaz buhar reformasyonunun endotermik doğası nedeniyle, proses için bir ısı girdisi gereklidir. Sonuç olarak, hidrojen üretimi için kısmi oksidasyon, ototermal reformasyon ve kombine reformasyon gibi diğer reformasyon prosesleri geliştirilmiştir (García, 2015).

**Kısmi Oksidasyon:** Kısmi oksidasyonda oksijen stokiyometrik yanma oranı altında kullanılır. Oksijen, ekzotermik bir reaksiyonda doğal gazla reaksiyona girer; sonuç olarak harici ısıya ihtiyaç yoktur. Ototermal reformasyon yöntemi buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyonunu içermektedir. Bu süreçte reformasyon için gereken enerji, hidrokarbon besleme stoğunun kısmi oksidasyonu yoluyla üretilir (Ferreira-Aparicio vd. 2005), (García, 2015).

**Ototermal Reforming:** Ototermal reformasyon (ATR), buhar reformasyonu ve kısmi oksidasyon (POX) işlemlerini birleştirir. Ototermal reaksiyon prosedürü, ısı üretmek için

kısmi oksidasyonu kullanırken hidrojen üretimini artırmak için buhar reformasyonunu kullanarak termal olarak nötr bir işlem oluşturur. ATR sıklıkla POX'tan daha az basınçla gerçekleştirilir. Kısmi oksidasyon reaksiyonu ekzotermik olduğundan ve ototermal reformasyonun içerisinde bu işlem de gerçekleştiğinden reaktör için harici bir ısı kaynağı gerektirmez. Bununla birlikte, reaktöre saf oksijen sağlamak için ya pahalı ve karmaşık bir oksijen ayırma cihazına ihtiyaç vardır ya da elde edilen gaz, nitrojen ile seyreltilerek gaz ayırma ve saflaştırma prosedürlerini gerektirir (Manna, 2024).

### **2.2.3 Elektroliz**

Su elektrolizi, suyu elektrik kullanarak oksijen ve hidrojen bileşenlerine ayırmak için kullanılır. Önemli elektrolizör tipleri proton değişim membranı (PEM) elektrolizörü, katı oksit (SO) elektrolizörü ve alkalın (ALK) elektrolizördür. Güneş ve hidrojen gibi gelecek vaat eden yenilenebilir enerji kaynakları, temiz ve çevreye zarar vermeyen hidrojen üretmek için doğrudan su elektroliz işlemine entegre edilmektedir (Ishaq vd. 2022)

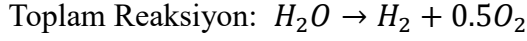
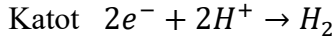
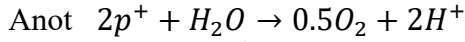
### **2.2.4 Termoliz**

Termoliz veya termokimyasal su ayrıştırma, suyun hidrojen ve oksijene ayrışmaya kadar yüksek sıcaklığa ısıtıldığı işlemdir. Basit bir işlem olmasına rağmen, Gibbs fonksiyonunun ( $\Delta G$ ) sıfır olması ve hidrojenin denge karışımından ayrılmasını mümkün kılmak için sıcaklığın 2500 °C'nin üzerine çıkarılması gerekmektedir. Aksi takdirde suyun ayrışması gerçekleşemez. Bundan dolayı sürdürülebilir enerji üretimi için sıcaklığı düşürmek ve genel verimliliği artırmak amacıyla çeşitli termokimyasal suyun parçalanması reaksiyonları (water splitting) önerilmiştir. Termokimyasal döngüler, farklı sıcaklıklardaki bir dizi kimyasal reaksiyondan oluşur ve ısının hidrojen formunda kimyasal enerjiye dönüştürüldüğü en umut verici işlemlerden birini oluşturmaktadır (Nikolaidis vd. 2017).



### 2.2.5 Fotoliz (Foto-elektroliz)

Fotoliz, görünür ışık enerjisinin yarı-iletken fotokatalizörler yardımıyla emilmesi ile suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye ayrıştırılması işlemidir (Kothari vd. 2008). Foton yarı iletken olan anotun yüzeyine çarptığında burada bir elektron-delik çifti oluşturulur ve ayrılır. Delikler anotta kalır ve burada suyu, elektrolit yoluyla katoda giden H<sup>+</sup> ve suyla birlikte geri kalan O<sub>2</sub>'ye bölerler, bu sırada elektronlar, H<sup>+</sup> ile etkileşime girdikleri katoda harici bir devre üzerinden akarlar. Foto-elektroliz prosesi ile H<sub>2</sub> üretimi aşağıdaki denklemler ile özetlenebilir.



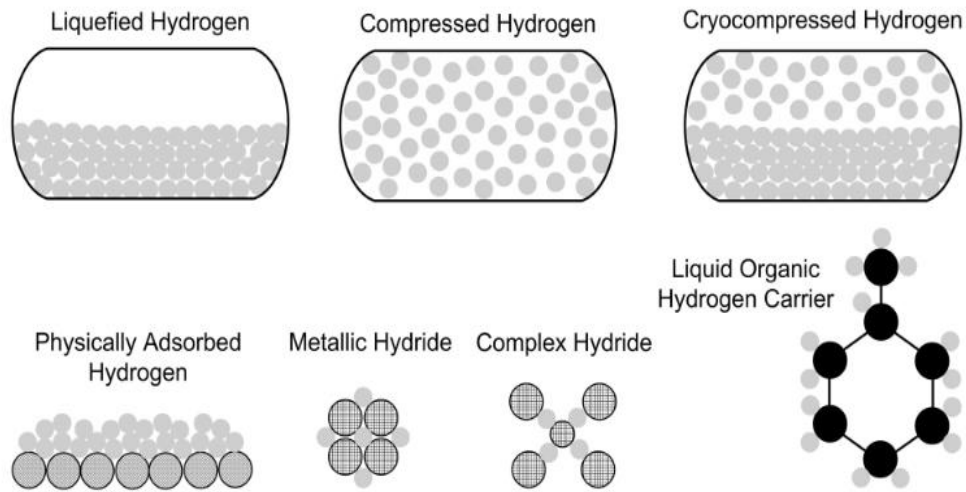
Suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ye ayrışması yalnızca 1,23 eV'lik enerji gerektirir, elektronun delikten herhangi bir harici öngerilim potansiyeli kullanılmadan ayrılması, yüksek bant aralığı enerjisi gerektirir ve bunun sonucunda genel verimlilik önemli ölçüde azalır (Aroutiounian vd. 2005).

### 2.2.6 Biyokütlenin gazlaştırılması

Gazlaştırma, organik maddeleri veya karbonlu fosil yakıtları karbon monoksit, karbondioksit ve hidrojene dönüştüren bir işlem olarak bilinir ve ortaya çıkan karışım sentez gazı olarak bilinir. Biyokütle gazlaştırma işlemi, katı biyokütle fosil yakıtlarını çeşitli kategorilere ayrılmış termokimyasal reaksiyonlar kullanarak yanıcı gaz halindeki sentez gazına dönüştürmek için kullanılır. Sentez gazı yakıt ısıl değeri 1000-1200 kcal/Nm<sup>3</sup> aralığında olan düşük ısıtma değerli bir yakıttır. Biyokütlenin gazlaştırılması, biyokütlenin sınırlı bir hava kaynağı altında yakılarak karbon dioksit, hidrojen, metan, karbon monoksit, nitrojen, buhar ve kömür gibi kimyasallara dönüştürülmesini kapsar. Gazlaştırma, yanmayla karşılaştırıldığında çok daha temiz bir dönüşüm sürecidir; çünkü gazlaştırma, yakıtı yakmak yerine sentez gazı formunda üretir ve bu, NO<sub>x</sub> SO<sub>x</sub> ve tipik gazlaştırma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan diğer parçacıklar gibi birçok kirlenici maddenin yayılmasını önler (Ishaq vd. 2022).

## 2.3 Hidrojenin Depolanması

Hidrojen depolama, özellikle hidrojenin büyük ölçekli kullanımı söz konusu olduğunda, hidrojen enerji sistemlerinde önemli bir unsurdur. Hidrojen enerjisi pazarının mevcut ve gelecekteki potansiyel taleplerini karşılamak için uygulamalarda sağlam ve güvenilir bir depolama yöntemine sahip olmak hayati önem taşımaktadır. Hidrojenin enerji yoğunluğu fosil yakıtlara göre hacimce düşük olduğundan (White vd. 2006), bu durum oldukça büyük depolama materyallerinin kullanılmasını gerektirebilmektedir. Bunu önlemek için yeterli miktarda hidrojen depolamak için yüksek depolama basıncı, düşük depolama sıcaklığı veya çok miktarda hidrojen molekülü çeken bir malzeme kullanılması özelliklerinin bir arada bulunması gerekmektedir (Moradi vd. 2019).



Şekil 2.5 Hidrojen Depolama Yöntemlerinin Konseptleri (Usman 2022)

### 2.3.1 Fiziksel depolama

#### 2.3.1.1 Sıkıştırılmış hidrojen gazı

Burada yüksek basınç uygulanarak sıkıştırılan gaz formundaki hidrojen tanklarda muhafaza edilmektedir. Yakıt açısından faydalı bir yaklaşımdır çünkü enerji verimliliği korunan hidrojenin küçük bir alanda depolanabilmesi mümkün olmaktadır (Dillon vd. 2001). Gaz basıncı yükseltildiğinde hacim başına içerdiği enerji yoğunluğu artmaktadır.

Basit bir teknolojiye sahip olmasına karşın verimsiz bir depolama tekniğidir (Niaz vd. 2015).

### **2.3.1.2 Sıvı hidrojen**

Sıvı hidrojen, aynı zamanda sulu hidrojen olarak da bilinir. Kriyojenik depolama gerektiren sıvı hidrojen, sıklıkla hidrojen depolamanın konsantre formu olarak kullanılır. Düşük sıcaklığın muhafaza edilebilmesi için depolama tanklarının iyi ısı yalıtımına sahip olması gerekmektedir. Son dönemlerde yapılan çalışmalar sıvı depolama için daha güçlü ve hafif kompozit tank malzemelerinin üretimini amaçlamaktadır (Dillon vd. 2001). Her ne kadar teknoloji, gravimetrik ve hacimsel olarak verimli olduğundan çok umut verici görünse de sorunların üstesinden gelmek için ek araştırmaların yapılması gerekmektedir (Niaz vd. 2015).

### **2.3.1.3 Kriyo-sıkıştırma**

Kriyo-sıkıştırmada hem sıkıştırılmış gaz halindeki hidrojenin hem de kriyojenik hidrojenin özellikleri birleştirilir. Hidrojen, kriyojenik sıcaklıklarda ve 250-350 bar minimum hidrojen basıncı altında depolanır; bu, hidrojenin kritik basıncından (13 bar) çok daha yüksektir (Zhang vd. 2016). Sıvılaştırılmış hidrojenle karşılaştırıldığında, kriyo-sıkıştırılmış hidrojen, sıvılaştırılmış hidrojenin yoğunluğundan daha yüksek yoğunluklar sunmaktadır. Ahluwalia ve ark. (Ahluwalia vd. 2010), kriyo-sıkıştırılmış hidrojen kabını %85 oranında tam kapasitesine kadar doldururken, hidrojen kaybı olmadan 7 günden fazla süre muhafaza edilebildiğini gözlemlemişlerdir. Günümüzde sıkıştırılmış hidrojen ve sıvılaştırılmış hidrojenin talep ettiği hidrojen altyapısının mevcudiyeti uygulamalar için hala zorluk oluşturmaktadır (Ishaq vd. 2022).

### **2.3.1.4 Fiziksel absorpsiyon malzemeleri**

Fiziksel hidrojen absorpsiyon süreci, hidrojenin malzeme yüzeyine yüklenmesini içerir. Bu sürecin kökeni, dağıtıcı kuvvetler veya Van der Waals etkileşimleridir. Hidrojen

molekülleri ile diğer malzemeler arasındaki etkileşim kuvvetleri oldukça zayıftır; bu nedenle fizisorpsiyon yalnızca 0°C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelir (Züttel 2003). Bununla birlikte, yüksek enerji verimliliği yüksek yükleme ve boşaltma oranları ve iyi yakıt ikmal süresi avantajlarından dolayı, fizisorpsiyon son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Le vd. 2024). Bu nedenle, fiziksel absorpsiyon gereksinimlerini karşılamak için absorplayıcı malzemeler geliştirilmiştir. İyi bir hidrojen absorplayıcı, hidrojen depolama sisteminin çalışma sıcaklığını doğrudan etkileyen hidrojen molekülleri ve malzemeleri arasındaki bağlanma enerjisi ve birim hacim başına yüksek ortalama yüzey alanının mevcudiyetini içermelidir (Bénard vd. 2007). Son zamanlarda hidrojen fizisorpsiyonu için mükemmel adaylar olarak kabul edilen malzemeler arasında aktif karbon (AC), karbon nanotüpleri (CNT), grafit nano elyafları (GNF), grafen, zeolitler ve MOF'ler gibi karbon bazlı malzemeler yer almaktadır (Le vd. 2024). Bu malzemeler aşağıdaki bölümlerde daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

**İçi Boş Karbon Küreler:** İçi boş karbon küreler (HCS) hidrojen depolama için mükemmel malzemelerdir. Yarı gözenekli yapıları, yüksek bir Brunauer-Emmett-Teller (BET) değeri, boşluklar ve hidrojen tarafından doldurulabilen içi boş alanlar sağlar; böylece yüksek bir hidrojen kapasitesi elde edilebilir. Ancak HCS yapısının hidrojen depolama kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. HCS'nin şekli ve boyutu, substrattaki hidrojen difüzyonunda önemli rol oynar. Adsorpsiyon enerjisi salınım enerjisinden yüksek olduğunda hidrojen, malzemenin morfolojilerine güçlü bir şekilde bağlı olan aktif bölgeleri kolaylıkla işgal edebilir. Ek olarak, HCS'nin gözeneklerinde hidrojenin birikmesi HCS'nin kusurları ve ince duvarları ile kolaylaştırılabilir; dolayısıyla katmanlar arasındaki boşluklar serbest bırakılarak HCS'de depolanan hidrojen miktarı artırılabilir. Karbon malzemelerin yapısının ve morfolojisinin elektrokimyasal hidrojen depolamasını güçlü bir şekilde etkilediği çeşitli çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir. Karbon malzemelere katkılı metaller, hidrojen ile gözenek duvarları arasındaki bağlanma enerjisini artırabilir. Ek olarak, hidrojen molekülleri ile katkılı metalik atomlar arasında bağlanma meydana gelebilir. Böylece metal katkılama malzemelerin hidrojen depolamasını artırabilir. Hidrojen depolamasını geliştirmek için kullanılan çeşitli metal katkılı içi boş karbonlar arasında paladyum (Pd) katkılı karbon malzemelerinin hidrojen depolama performansını iyileştirdiği rapor edilmiştir. Hidrojen molekülleri Pd yüzeyinde

kolayca ayrışır. Bu nedenle, iyi katalitik performans elde etmek ve hidrojen depolama kapasitesini arttırmak amacıyla Pd'nin aktif yüzey alanını azaltmak için, malzemenin gözenekli yüzeyine küçük Pd parçacıkları katılır.

**İçi Boş Cam Mikroküreler:** Sıkıştırılmış hidrojen gazının içi boş cam mikrokürelerde (HGM'ler) depolanması için depolama sistemi tasarlanması oldukça basit bir prosedürdür. Yüksek verimlilik, güvenlik, hafiflik ve düşük maliyet gibi potansiyel avantajlar sunmaktadır. HGM'ler küçük çaplarından dolayı çok güçlüdürler ve 150 MPa'ya kadar basınçlarda hidrojen gazı tutabilme kapasitesine sahiptirler ve buna karşılık gelen gravimetrik verimlilik ağırlıkça %21 kadar yüksektir. HGM'ler ayrıca patlayıcı değildir çünkü her bir cam mikroküre, tehlikeli olamayacak kadar küçük miktarda hidrojen gazı içerir (Kohli vd 2008). Ayrıca HGM'ler ucuzdur, toksik değildir ve HGM'lerin görünen yoğunlukları da çok düşüktür. Tehlikeli ve ağır basınçlı metal silindirlere alternatif olarak HGM'lerde hidrojen, uzun süreler boyunca yüksek basınçta tutulabilmektedir.

Hidrojen yayılımı sıcaklığın artmasıyla hızla artar ve hidrojen gazının nispeten kısa sürede cam kabuklara yayılmasına izin verir. Bununla birlikte, oda sıcaklığında, yayılım azaltılır ve HGM'ler talep üzerine hidrojen salınım oranları için beklenen yüksek sıcaklıklara yeniden ısıtılıncaya kadar hidrojen gazını içi boş mikrokürelerin içinde etkili bir şekilde "yakalar". HGM'ler mukavemet, kimyasal dayanıklılık ve tersinirlik gibi özellikleri sayesinde endüstriyel hidrojen depolama uygulamaları için önemli malzemelerdir (Medvedev 2006). Her ne kadar HGM'lerde hidrojen depolama uzun süredir hidrojen depolamaya bir çözüm olarak önerilse de hidrojenin cam duvardan doldurulması ve gazının atılması için göreceli olarak yüksek sıcaklıkların gerekli olması hidrojen depolama sistemlerinin harcamalarını ve yükleme/boşaltma maliyetini önemli ölçüde artırır. Dolayısıyla, eğer doldurma ve gaz çıkış sıcaklıkları 300°C'nin üstünden 150°C'nin altına düşürülebilirse bu, hidrojen depolama sistemlerinin harcamalarının azaltılmasına yarar, aynı zamanda işletme maliyetini de düşürebilir. Hidrojen gazının doldurulması ve gazdan arındırılması sıcaklıklarını düşürmek için, HGM'lerin ilgili sıcaklıklarda yayılabilirliğini arttırmak gerekir (Qi vd. 2012).

**Karbon Bazlı Materyaller:** Dünyada bulunan en yaygın elementlerden biri olan karbon, gazları adsorbe etme konusundaki büyük yeteneği ile bilinmektedir. Oldukça gözenekli bir yapıya sahip çok ince toz halinde hazırlanabilme yeteneği ve karbon atomunun bazı gazlı moleküllerle belirli etkileşimlere girme eğilimi nedeniyle yıllardır temizleyici, adsorplayıcı vb. olarak kullanılmıştır. Karbon bazlı malzemeler, hidrojen depolama özellikleri bakımından literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Dillon ve ark. (Dillon vd. 1997) ve Chambers ve ark. (Chambers vd. 1998) karbon nanotüplerin (CNT) ve grafit nanofiberlerin yüksek hidrojen depolama kapasiteleri sergilediğini bildirmişlerdir. Daha yüksek mikro gözenekliliğe sahip karbon malzemeleri, gaz halindeki moleküllere karşı son derece gelişmiş adsorbe etme özelliklerine sahiptir. Araştırmalar, makro gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pratik bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bunlar sadece gazın sıkıştırılması ve kinetik reaksiyon hızı için önemlidir (Vasiliev vd. 2007). Genel olarak karbon bazlı malzemelerin depolama kapasitesi BET yüzey alanıyla doğru orantılıdır. Orta sıcaklıkta karbon gözenekli malzemeler üzerindeki hidrojen adsorpsiyonunun doğası, moleküler fizisorpsiyonun bir sonucudur. Bir fizisorpsiyon prosesindeki moleküler etkileşim çok zayıf olduğundan, 90 barlık bir basınçta bile yalnızca çok küçük miktarda hidrojen adsorbe edilebilir. Sıcaklık aynı zamanda saf karbon malzemelerde hidrojenin depolanmasında da önemli bir faktördür (Lim vd. 2010).

1. *Aktif Karbon:* Aktif Karbon (AC) termal veya kimyasal prosedürler kullanılarak hazırlanabilen, kristalize grafit ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip amorf karbon içeren, yüksek gözenekliliğe sahip, modifiye edilmiş bir sentetik karbondur (Marsh vd. 1997). AC, nispeten ucuz olması ve ticari ölçekte erişilebilir olması nedeniyle hidrojen depolama amaçları için potansiyel bir aday olarak değerlendirilmektedir. Aktif karbonun hidrojen depolama hızı ve kapasitesi, onun morfolojisi ve şeklinden (toz, lif ve granüler) etkilenebilir. Lif formundaki hidrojen adsorpsiyon hızının granüler forma göre 2 ila 50 kat daha hızlı olduğu gösterilmiştir (Phan vd. 2006). Geleneksel AC için hidrojen salımı yüzey alanı ve gözenek hacmiyle orantılıdır ve Langmuir izoterm modeli (tek katmanlı adsorpsiyon) ile iyi bir şekilde uyumludur. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi yalnızca son derece düşük kriyojenik sıcaklıkta ve yüksek basınçta elde edilir. Çeşitli ticari ve modifiye aktif karbon ürünleri üzerinde

hidrojen adsorpsiyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Hindistan cevizi kabuğu, hindistancevizi lifleri, jüt lifleri, fındık kabukları ve yağlı tohumlar vb. gibi tarımsal atıklar AC üretimi için popüler hammaddelerdir. Jin ve ark. (Jin vd. 2007) kimyasal olarak aktifleştirilmiş Hindistan cevizi kabuğu kullanarak farklı gözenekliliğe sahip AC hazırlamışlardır. 100 bar ve 298 K'da ağırlıkça %0,85'lik bir maksimum hidrojen adsorpsiyon kapasitesi rapor etmişlerdir. Sharon ve ark. (Sharon vd. 2007) soya fasulyesi ve küspe kullanarak aktif karbon elyafları (ACF) üretmişlerdir. Yazarlar, 11 Pa basınçta ve oda sıcaklığında hidrojen depolama kapasitelerini ağırlıkça %1.09-2.05 olarak ölçmüşlerdir. AC'nin başka bir formu olan gelişmiş AC monolitlerinin, iyi mekanik mukavemete, yüksek hacimli mikro gözeneklere ve yüksek yoğunluğa sahip olduğu gösterilmiştir. Mekanik olarak öğütülmüş AC, spesifik yüzey alanını artıran bir tür kusurlu nanoyapıdan oluşur. Çalışmalar, Pt ve Pd gibi değerli metallerin AC'ye yüklenmesinin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını göstermiştir (Takagi vd. 2004). İki adsorpsiyon olgusunun, yani kemisorpsiyon (Pt yüzeyinde) ve fizisorpsiyonun (karbon yüzeyinde) birleştirilmesi, önemli miktarda hidrojenin yayılmasına yol açar (Lim vd. 2010).

2. *Karbon Nanotüpler (CNT)*: Dünyanın ilk karbon nanotüplerinin (CNT) 1991 yılında keşfedilmesinden bu yana bunların hidrojen depolama adayı olarak potansiyel yeteneklerine önemli bir ilgi olmuştur. Nano karbon malzemeler, tuzaklama alanı görevi gören kusurlu yapılar içerdikleri için daha fazla hidrojen depolayabilirler (Shindo vd 2003). Dillon ve ark. (Dillon vd 1997) CNT'lerin hidrojen depolama kapasitesini keşfeden ilk grup olup [9] bu alanda dünya çapında bir araştırma dalgasını tetikleyen umut verici sonuçlar sunmuşlardır. Duvarlarının yapısıyla karakterize edilen tek duvarlı nanotüpler (SWNT) ve çok duvarlı nanotüpler (MWNT) olmak üzere iki ana farklı CNT türü vardır (Lim vd. 2010).
3. *Grafit Nanofiber (GNF)*: Grafit nanofiberler (GNF), karbon içeren gazların, karbon tabakaları oluşturmak üzere metal veya alaşım gibi bir katalizör yüzeyi üzerinde ayrıştırıldığı bir kimyasal biriktirme yöntemi (CVD) ile büyütülür. Karbon atomları bir veya daha fazla yüzeyde çökerek birbiri üzerinde istiflenen ardışık tabakalar oluşturarak GNF'leri oluşturur (Rodriguez vd. 1995). Chambers ve ark. (Chambers vd. 1998) GNF yapısının bir hidrojen depolama malzemesi olarak büyük potansiyel gösterdiğini ileri sürmüş ve grup, çapraz bağlı bir GNF'nin ağırlıkça %67,55'e kadar

hidrojen depolayabildiğini öne sürmüşlerdir. Mekanik ve yapısal özellikleri nedeniyle karbon nanoyapıları gelecekteki otomotiv hidrojen depolama uygulamaları için umut verici adaylardır (Lim vd. 2010).

4. *Grafen*: Hidrojeni adsorbe etmek için optimize edilmiş gözenek boyutuna sahip bir nanoyapının yeterli olmadığı görülmektedir, çünkü bol miktarda kirletici gaz, yani  $N_2$ ,  $O_2$  ve  $CO_2$ , hidrojenen daha polarize olabilir ve adsorbanlara genellikle daha güçlü bir şekilde bağlanırlar bu durum hidrojen adsorban zehirlenmesine neden olur. İstenilen bir depolama malzemesi tasarımı, yalnızca hidrojen alımını maksimuma çıkarmakla kalmayacak, aynı zamanda atmosferde bulunan daha büyük ve polarize olabilen moleküllerin zehirlenmesine de direnecektir. Karbondan yapılmış bir yapı olan grafen umut verici bir davranış göstermiştir. Zhechkov vd. (2006) en bol atmosferik gaz olan  $N_2$  ile grafenin bağlanma enerjisinin 18 kJ/mol olduğunu hesaplamışlardır. Grafen, hidrojen yakıt teknolojileri için hidrojeni depolamak amacıyla kullanılan çok büyük bir hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Elias vd. (2009) grafeni geri dönüşümlü olarak grafene dönüştürmek için bir hidrojen atomu akışı kullanmışlardır ve grafenin 450°C'ye ısıtılarak depolanan hidrojeni kolayca serbest bırakabildiğini bulmuşlardır (Lim vd. 2010).
5. *Zeolit*: Zeolitler, yüksek iç yüzey alanına (1000 m<sup>2</sup>/g'a kadar) sahip, sonsuz, açık ve sert 3 boyutlu yapılara sahip, hidratlanmış mikro gözenekli kristal alüminosilikatlardır (Lim vd. 2010). Zeolitler, Si ve Al atomlarının paylaşılan oksijen atomları aracılığıyla tetrahedral olarak koordine edildiği dört yüzlü bir çerçeve yapısına sahiptir. Zeolitler, katyonların, suyun ve küçük moleküllerin barınabileceği kanalları ve kafesleri olan iyi bilinen malzemelerdir. Ek olarak, yüksek termal stabilite ve iyi iyon değiştirme kapasiteleri, onları hidrojen depolama için büyük potansiyele sahip, umut verici bir ortam haline getirmektedir (Dong vd. 2007). Zeolitler doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilir. Doğal zeolitler farklı ortamlarda gelişmiş direnç ve termal stabilite sergiler (Georgiev vd. 2009). Ancak kristal boyutunda aynı olmayan safsızlıklar içerirler; bu nedenle endüstriyel uygulamalarda kullanılamazlar. Zeolitler çeşitli hammaddeler kullanılarak üretilir. Ekonomik verimliliğin gerekliliklerini karşılamak için ham maddelerin kolayca bulunabilmesi, nispeten saf, seçici ve ucuz olması gerekir. Kaolin, pirinç kabuğu külü, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, lityum cürufu ve evsel katı atık gibi hammaddeler çoğunlukla



zeolit üretimi için kullanılır. Zeolitler, solvotermal, hidrotermal, iyonotermal, alkali füzyonu, mikrodalga ve ultrason enerjisi yöntemleri gibi farklı yaklaşımlarla sentezlenebilir (Khaleque vd. 2020). Bu yaklaşımlar arasında hidrotermal proses, özellikle zeolit membranların sentezi için en yaygın kullanılanıdır. Zeolitlerin adsorplama yeteneği gibi üstün özellikleri ve çeşitli sentetik prosesleri nedeniyle zeolitler, iyi hidrojen depolama adayları olarak kabul edilir (Le vd. 2024).

6. *Metal Organik Çerçevesler (MOF)*: Metal-organik çerçeveler (MOF'ler) ayarlanabilir gözenek boyutları ve işlevsellikleri gibi nedenlerle yerleşik hidrojen depolama için en umut verici malzemelerden biridir. MOF yapılarının temel özellikleri düşük yoğunlukları, yüksek yüzey alanları, yüksek entalpileri ve büyük gözenek hacimleridir. Son zamanlarda, nanometre ölçekli gözeneklere sahip gözenekli metal-organik çerçevelerin tasarımı ve sentezine odaklanılmıştır. MOF'lar katalizden ilaç sentezi ve dağıtımına, ayırma bilimlerine, adsorpsiyona ve diğer birçok alana kadar çeşitli alanlarda potansiyel özellikler göstermektedir (Pan vd. 2003). MOF malzemelerinin hidrojen depolama ortamı olarak kullanımı ilk olarak 1999 yılında Li ve diğerleri (Li vd. 1999) tarafından rapor edilmiştir. (Lim vd. 2010).

### **2.3.2 Kimyasal hidrojen depolama**

Kimyasal hidrojen depolama, atomik hidrojenin bir malzemenin yapısına kimyasal olarak bağlanmasını içerir. Kemisorpsiyon nispeten yüksek hidrojen depolama kapasiteleriyle sonuçlanabilir, ancak hidrojen alımı ve salınım kinetiği yavaş olabilir. Hidrojenin salınması genellikle yüksek sıcaklıklar gerektirir; bu tür malzemeler, ilgili yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle geri dönüşü olmayan hidrojen alımı sergiler. Bu nedenle, kimyasal hidrojen depolama malzemeleri için hidrojen alımının/salınımının termodinamiğinin, kinetiğinin ve reaksiyon döngüsünün artırılmasına büyük önem verilmiştir.

#### **2.3.2.1 Metal hidrürler**

Metal hidrürler ağırlıkça %5-7 oranında hidrojen depolama kapasitesine sahiptirler (Schulz vd. 1999). Metal hidrürler hidrojenle güçlü bir şekilde bağlanma eğilimindedir

ve hidrojen içeriklerini serbest bırakmak için 120-200°C civarında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyarlar. Depolamada kullanılan hidrürler düşük reaktivite, yüksek güvenlik ve yüksek hidrojen depolama yoğunlukları gibi özelliklere sahip olmalıdır.  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LiBH}_4$ , amonyak boran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ), amid/imid sistemleri,  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{NH}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , ve  $\text{NaBH}_4$  şu anda ABD Enerji Bakanlığı tarafından 2015 yılı için belirlenen ağırlıkça %9 gravimetrik hedefine ulaşabilen tek hidrürlerdir (Niaz vd. 2015).

Chrysler grubu hidrojenin aynı zamanda sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) adı verilen bir kimyasal formunda katı formda depolanabileceğini öne sürmüştür ve yakın zamanda Millennium Cell adlı ABD Şirketi tarafından geliştirilen toz haline getirilmiş  $\text{NaBH}_4$  motorla çalıştırılabilen bir aracın duyurusunu yapmıştır. Sodyum bor hidrür borakstan üretilir ve çözeltinin bir katalizörden geçmesi sağlanır, böylece çözeltinin geri kalan kısmı tekrar boraksa dönerken  $\text{H}_2$  salınabilir. Sıvı sodyum bor hidrür, bir yakıt hücresinde doğrudan reaksiyona girebilme avantajını sağlayarak, platin katalizörlerine ihtiyaç duymayan daha ucuz, daha verimli ve daha güçlü yakıt hücrelerinin üretilmesine olanak sağlar. Bor ve lityum hidrürlerin birim hacim başına iyi enerji yoğunluğu olmasına rağmen, sodyum bor hidrür, lityum alüminyum hidrür ve amonyak boran, düşük reaktivite ve ağırlıkça %10'un üzerinde yüksek hidrojen depolama yoğunlukları sağlayan hidrürlerden bazılarıdır. Amin boranların bir kısmı toksiktir ve birçok polimerizasyon reaksiyonuna ve istenmeyen ara maddelere neden olduklarından hidrojen depolama malzemesi olarak daha az tercih edilirler. Öte yandan bor hidrürler, yüksek dehidrojenasyon sıcaklığı, tersinirlik olmaması, dehidrojenasyon ve hidrojenasyonun yavaş kinetiği, dehidrojenasyon sırasında diboran oluşumu gibi sınırlamalara sahiptir (Niaz vd. 2015).

**Kompleks metal hidrürler:** Kompleks metal hidrürler, alanatlar (alüminyum hidrür), bor hidrürler gibi bileşikler oluşturmak için bir metalik katyon ve anyonik grup içerir. Bu bileşikler bir alkali metal ile dört hidrojen atomu ile bağ kurabilirler (Züttel vd. 2003). Kompleks hidrürler yüksek hidrojen depolama kapasitelerinin yanı sıra düşük dehidrojenasyon basıncı ve sıcaklığı nedeniyle hidrojen depolama uygulamaları için umut verici adaylar olmuşlardır. (Srinivasan vd. 2008). Bununla birlikte, karmaşık hidrürlerin çoğu yüksek termodinamik stabiliteye ve yavaş kinetiğe sahiptir. Buna ek olarak, çoklu

çevrimlerden sonra performansları ve stabiliteleri, kullanım zorlukları ve oldukça stabil bozunma ürünleri, motorlu bir araçta hidrojenle yakıt ikmali yapmalarını sınırlayan çok zorlayıcı parametrelerdir (Ley vd. 2014).

**1. Alanatlar :** Alanatlar, M'nin alkali veya alkali toprak metalleri olabileceği genel  $MAIH_4$  formuna sahiptir. Alüminyum bazlı bileşikler, yüksek depolama kapasiteleri ve ayrıca hafif basınç ve sıcaklıklar nedeniyle hidrojen depolaması için yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Hassan vd. 2021).

**Sodyum alanatlar:** Sodyum alanatlar,  $NaAlH_4$ , %5,6'ya kadar yüksek hidrojen içeriğinin yanı sıra uygun çalışma basınçları ve sıcaklıklarına sahip mükemmel, ucuz metal hidrürlerdir. Bununla birlikte, yavaş kinetiğe, zayıf tersinirliğe, şiddetli dehidrojenasyon koşullarına, iki aşamalı ayrışma reaksiyonuna ve sırasıyla ağırlıkça %3,70 ve %1,85 hidrojen salınımına sahiptirler (Thomas vd. 2002).

**Lityum alanatlar:** Lityum alanatlar,  $LiAlH_4$ , ağırlıkça %10,6'ya kadar yüksek hidrojen kapasitelerine sahiptirler. Bununla birlikte, hidrojenasyon sırasında çok yüksek basınç ve üç aşamada meydana gelen ayrışma sırasında 673 K'ye kadar yüksek sıcaklık gerektirirler ve ayrıca termodinamik olarak çok kararsızdırlar (Vittetoe vd. 2009). Sonuç olarak, araç üstü uygulamalar için uygun değildirler.  $Li_3AlH_6$ ,  $LiAlH_4$ 'e kıyasla daha iyi termodinamik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, daha yavaş kinetiğe ve daha düşük tersinir hidrojen kapasitelerine sahiptir (Akbarzadeh vd. 2009).

**Potasyum alanatlar:** Potasyum alanatlar,  $KAlH_4$ , bir katalizöre ihtiyaç duymadan yüksek teorik hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Ancak 623 K'ye kadar yüksek sıcaklık gerektirir (Hassan vd. 2021).

**2. Bor hidrürler :**  $Mg(BH_4)_2$ ,  $LiBH_4$ ,  $NaBH_4$ , ve  $Ca(BH_4)_2$  gibi alkali geçiş metali bor hidrürler, ağırlıkça %9,6'ya kadar yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitelerine ve ayrıca ayarlanabilir özelliklere sahip kararlı hidrürlerdir (George vd. 2010). Ancak

yüksek termodinamik kararlılık, yavaş kinetik ve ayrıca istenmeyen uçucu yan ürün olan boran (metaborat) oluşumu gibi dezavantajları vardır (Choudhury vd. 2009).

**Lityum bor hidrürler:** Lityum bor hidrürler ( $\text{LiBH}_4$ ), oda sıcaklığında ağırlıkça %18,5'e kadar yüksek gravimetrik kapasiteye sahip olabilirler. Bununla birlikte,  $\text{LiBH}_4$  zor hidrojenasyon prosesine, çok yüksek aktivasyon enerjisine ve çok yüksek ayrışma sıcaklığına sahiptir ve teorik kapasitesinin %50'si civarında deneysel kapasiteye sahiptir (Hassan vd. 2021).

**Çinko bor hidrürler:** Çinko bor hidrürler  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ , ağırlıkça %8,4'e kadar yüksek teorik hidrojen depolama yoğunluklarına sahiptir. Ancak yüksek sıcaklıklarda termal bozunması yavaştır ve oda sıcaklığında kararsızdır.  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 'ye nano-Ni eklenmesi, kinetiğin daha hızlı olmasına ve aynı zamanda erime ve ayrışma sıcaklığının düşmesine yol açar (Srinivasan vd. 2008).

**Sodyum bor hidrürler:** Sodyum bor hidrürler  $\text{NaBH}_4$ , yaklaşık ağırlıkça %10,7 ve 5,72 kg  $\text{H}_2/100$  L gibi yüksek teorik hidrojen depolama kapasitelerine sahiptirler (Kojima, 2019). Hidrojen, geri dönüşü olmayan bir süreç olan hidroliz yoluyla açığa çıkar. Ayrıca, termal ayrışma süreci sırasında yakıt hücresi için toksik ve zarar veren bileşikler oluşur. Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ilavesi  $\text{NaBH}_4$ 'ü stabilize etse de kötü depolama performansına yol açar (Bonnetot vd. 2005).

**Kalsiyum bor hidrürler:** Kalsiyum bor hidrürler ( $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ), teorik olarak ağırlıkça %8,3'e oranında hidrojen içeriğine sahip malzemeler olduklarından hidrojen depolamada tercih edilebilmektedir (Kojima, 2019).

### 2.3.2.2 Nitrürler

Amit ve ikili hidrürlerden oluşan metal nitrür bazlı sistemler, uygun koşullarda hidrojen açığa çıkarabilir. Lityum amit ve lityum hidrür ( $\text{LiNH}_2 + \text{LiH}$ ) karışımları yüksek

gravimetrik hidrojen depolama yoğunluklarına sahiptir. Bununla birlikte, yüksek ayrışma sıcaklıklarına ve çok yüksek dehidrojenasyon entalpisine sahiptirler (Rusman vd. 2016).

### 2.3.2.3 Metal amin kompleksleri

Metal amin kompleksleri  $M(NH_3)_nX_m$ 'nin formu olup burada M, Mg, Ca, Cr, Ni ve Zn gibi bir katyon, X ise Cl ve  $SO_4$  gibi bir anyondur. Yüksek tersinir hidrojen depolama yoğunluklarına sahiptirler. Ancak belirli sıcaklıkta amonyak salınımı, belirli saklama kapları gerektiren güçlü bir dezavantajdır. Her hidrojen depolama malzemesi belirli uygulamalar için uygun olabilirken diğerleri için uygun olmayabilmektedir (Christensen vd. 2002).

### 2.3.2.4 Amonyak ( $NH_3$ )

Amonyak dünyada en yaygın olarak üretilen ikinci kimyasaldır. Yapımı, nakliyesi ve dağıtımıyla ilgili altyapı oldukça büyüktür (Green, 1982). Sadece sentez ve dağıtım için iyi gelişmiş bir teknolojiye sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda katalitik ayrışmada da kolaylığa sahip olma eğilimindedir (Klerke vd. 2008). Su ile karıştırılarak oda sıcaklığında ve basınçta sıvı halde saklanabilir. Sıvı formu, yalnızca hafif kriyojenik kısıtlamalarla yüksek hidrojen depolama yoğunlukları sağlar (Thomas vd. 2006). Amonyak, hiçbir zararlı atık olmadan hidrojen üretmek üzere dönüştürülebilir veya mevcut yakıtlarla karıştırılarak verimli bir şekilde yakılabilir (Feibelman vd. 2005). Alkoller ve hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında amonyağın,  $CO_2$  emisyonuna sebep olmaması gibi bir avantajı vardır. Amonyakın güvenli depolanması ise metal amin kompleksleri formunun oluşturulmasıyla gerçekleşmektedir. Amonyak normal sıcaklık ve basınçta zehirli bir gaz olup güçlü bir kokuya sahiptir, ayrışma sonrasında hidrojen gazında eser miktarda amonyak kalabilmektedir (Niaz vd. 2015).

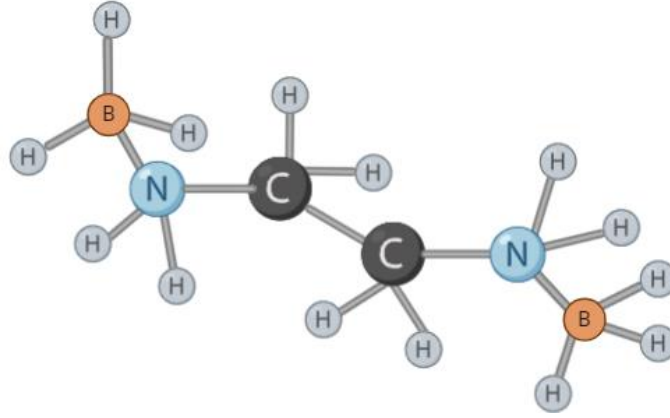
### 2.3.2.5 Amin boranlar

**Amonyak boran:** Amin boranların en basit üyesi olan amonyak boran,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  veya AB, yerleşik hidrojen depolama uygulamaları için gerekli olan istenen özelliklere sahiptir (Kang vd. 2012). AB, mobil uygulamalar için DOE depolama kapasitesi hedeflerine başarıyla ulaşmıştır. Lee ve McKee'ye (2009) göre,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  ağırlıkça %19,6'ya kadar yüksek hidrojen içeriğine sahiptir ve aynı zamanda yüksek kararlılıktadır. Ancak bazı dezavantajları vardır:

1.  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  asitlerde kolayca hidrolize uğrar
2.  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 'ün sentezi karmaşık bir işlemdir
3.  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 'ün ayrışması  $\text{B}_2\text{H}_6$  safsızlıklarının oluşumuyla sonuçlanır
4. 373 K'nin altındaki orta sıcaklıklarda ayrışma kinetiği yavaştır
5. Borazin gibi zararlı yan ürünler ortaya çıkarmaktadır

AB'nin sahip olduğu sınırlamalara bir çözüm olarak çeşitli kimyasal modifikasyonlar uygulanabilmektedir. AB'nin  $\text{BH}_3$  ve  $\text{NH}_3$  kısmını alkil zincirleriyle değiştirmek için bir AB katkı maddeleri dizisi sentezlenebilir (Mishra vd. 2021). AB'nin karbon türevi olan etilendiamin bisboran (EDAB) bu bağlamda araştırılmıştır.

**EDAB:** Hidrojen açığa çıkarmak için en yeni amin-boran türevi, ana bileşik olan amonyak-boran ile kıyaslanabilir yüksek gravimetrik hidrojen içeriği (ağırlıkça %16,1) içeren etilendiamin bisborandır ( $(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{CH}_2)_2$ ) (Engin vd. 2018). EDAB, 1960'lı yılların başlarından beri bilinmesine rağmen, kimyasal hidrojen depolama bileşiği olarak son zamanlarda ilgi görmeye başlamıştır.



Şekil 2.6 Etilendiamin Bisboranın (EDAB) moleküler yapısı

EDAB ilk olarak Kelly ve Edwards (1960) tarafından etilen diaminin diboran ile vakum ortamındaki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Molekülün uzun süreli ısıtılmasında herhangi bir uçucu safsızlığa rastlanmadığını rapor etmişlerdir. Sonrasında EDAB üretimi için, etilen diamin dihidroklorüre sodyum bor hidrür ve THF (tetrahidrofuran) eklenmesi yoluyla gerçekleştirilen daha basit bir yol bulmuşlardır.

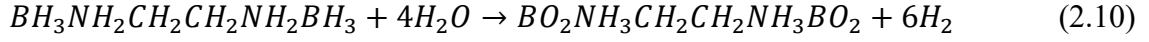
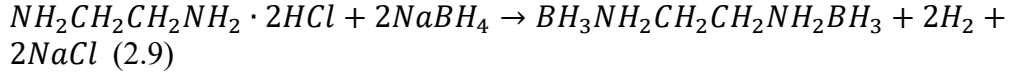
EDAB'ın moleküler ve kristal yapısı 1970'lerde analiz edilmiştir. Oda sıcaklığında beyaz görünümlü kristal bir katıdır ve havada kararlıdır. 89°C'de ayrışmaya başlayıp 2 eşdeğer mol saf hidrojen salmaktadır (Murathan 2023).

Kelly ve Edwards, EDAB'ın HCl ile hidrolizi sonucunda 6 mol H<sub>2</sub> elde edildiğini gösteren bir denklem önermişlerdir.



Günümüzde de etilendiamin dihidroklorür ve sodyum bor hidrür arasındaki reaksiyondan ılıman koşullar altında kolayca sentezlenmektedir ve AB'nin aksine yakıt hücrelerine zehirli herhangi bir uçucu bileşik açığa çıkarmamaktadır. EDAB'dan hidrojen salınımına ilişkin ilk raporlar termoliz reaksiyonlarıyla ilgilidir. Buna rağmen hidrojen üretimine dair bilgiler literatürde oldukça kısıtlıdır (Engin vd. 2018).

Yeni araştırmalar EDAB'ın hidrolizi ile hidrojen üretilmesine odaklanmıştır. Eşitlik 2.10'da gösterildiği gibi uygun katalizörlerin varlığında EDAB'ın hidrolizinden 6 mol'e kadar hidrojen gazı serbest bırakılabildiği görölmüştür (Abay vd. 2022).



Çizelge 2.2 Bazı hidrojen depolama yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Hassan vd. 2021)

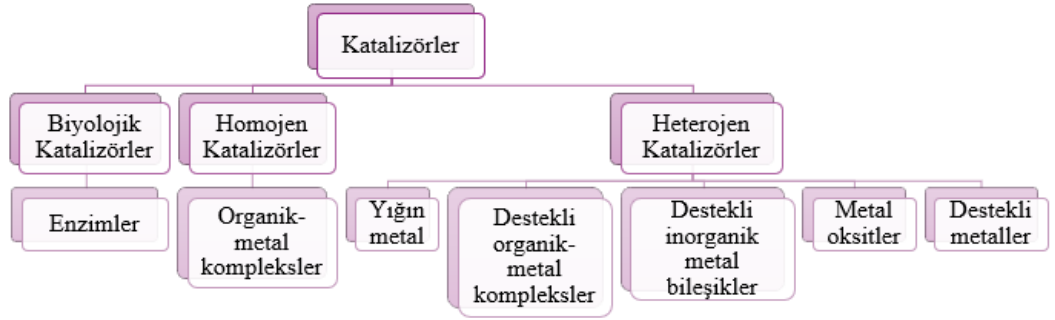
<b>Hidrojen depolama metodu</b>	<b>Avantaj</b>	<b>Dezavantaj</b>
Sıkıştırılmış gaz	Küçük ölçekte köklü teknoloji Basıncılı hidrojen depolama yöntemi hızlı bir şekilde doldurma ve boşaltma özelliğine sahiptir	Düşük ila orta düzeyde sıkıştırma (%15 kayıp) Yüksek basınçta hidrojen sağlar Güvenlik (Sızıntı) Hidrojenin yoğunluğu düşük olduğundan depolama için düşük sıcaklık veya yüksek basınç gerekir.
Sıvı Hidrojen	İyi sıkıştırma Alçak basınç Düşük basınçlı sıvı hidrojen depolama sisteminin maliyeti düşüktür. Sıvı depolama yöntemi, sıkıştırılmış gaza göre daha düşük basınç gerektirdiğinden güvenilir bir yöntemdir	%30 enerji kaybı Günler içinde kaynama Soğutma sistemlerine ihtiyaç var
Katı hal	Orta sıcaklık ve basınçlarda yüksek hidrojen yoğunluğu potansiyeli Küçük bir hacimde büyük miktarda hidrojen depolanabilir	Depolama malzemesinin ağırlığı ve hacmi



### 3. KATALİZÖR VE DESTEK MALZEMELERİ

Kataliz konusu, ilk olarak bir enzimin organik reaksiyonu 'katalize etmesi' ile ortaya atılmıştır. 1813 senesinde Thenard'ın ve 1836'da Berzelius'un bir dizi deneysel gözlemi tanımlamak için 'kataliz' kelimesini kullanmasıyla bir bilim haline gelmeye başlamıştır (Munnik vd. 2015).

Katalizörler reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürmek için kullanılan ve aktiviteleri yüzey alanının büyüklüğüne bağlı olan sistemlerdir. Katalizörlerin birçok türü vardır fakat genellikle homojen katalizör ve heterojen katalizör olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar.



Şekil 3.1 Katalizör türleri Smith ve Notheisz (1999)

#### 3.1 Homojen Katalizör

Homojen katalizörler, adından da anlaşılacağı üzere substrat ve reaksiyon bileşenlerinin aynı fazda (genellikle sıvı fazda) bulunduğu katalitik sistemlerdir. Tek faz halinde bulunmaları katalizörün geri kazanımını zorlaştırmakta ve ayırma maliyetini artırmaktadır. Bu katalizörler düşük sıcaklıklarda (<250 °C) çalışmaya uygundur çünkü termal kararlılıkları düşüktür. Ayrıca Homojen katalizörlerin aktif bölgeleri iyi tanımlanmıştır ve yüksek seçiciliğe sahiptir.

### 3.2 Heterojen Katalizör

Heterojen kataliz sistemlerinde substrat ve reaksiyon bileşenleri farklı fazlarda bulunmaktadır. Homojen karışımlardan farklı olarak katı, sıvı ve gaz halde bulunmaları mümkündür. Burada bileşenlerin farklı fazda bulunmaları katalizörün reaksiyon ortamından ayrılmasını kolaylaştırmaktadır ve maliyeti düşürmektedir. Termal kararlılıkları yüksek olduğundan yüksek sıcaklıklarda çalışılmasına (250-500 °C elverişli katalizörlerdir (Hagen, 1999).

Sıklıkla katalizör olarak kullanılan metal nanopartiküller, yüksek yüzey alanı/hacim oranlarından kaynaklanan yüksek yüzey enerjilerini azaltmak için bir araya gelme eğilimindedir. Burada topaklanma katalizörlerin aktivitesini azaltan en önemli faktördür. Bu nedenle metalik nanopartiküllerin topaklanmasının önlenmesi katalitik reaksiyonlar için oldukça önemlidir. Metalik nanopartiküllerin topaklanmasını önlemek için aktif karbon,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , karbon nanotüpler,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , indirgenmiş grafen oksit ve hidrojeller gibi destek malzemeleri metal nanokatalizörlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır (Özay vd. 2020).

### 3.1 Katalizör Destek Malzemeleri

Son yıllarda heterojen katalizörlere özel bir ilgi duyulmuştur çünkü bunlar çeşitli deneysel avantajlar (kolay ayırma, geri dönüşüm ve yumuşak çalışma koşulları) gösterirler ve bu da onları genel olarak daha verimli homojen katalizörlerden ziyade pratik uygulamalar için tercih edilir kılar. Bu bağlamda, ayarlanabilir özelliklere sahip destekli metal nanopartiküllerin (NP'ler) tasarımı, yüksek performanslı katalizörlerin hazırlanmasına yönelik devam eden araştırmaların temel taşıdır. Metal NP'leri sabitlemek için çeşitli destekler geniş çapta araştırılmıştır. Bu destekler, nihai katalitik sistemlere stabilite, yüksek yüzey alanı, tanımlanmış gözeneklilik ve nihai katalitik davranışta önemli bir rol oynayacak muhtemel metal-destek etkileşimi sağlar. Şimdiye kadar araştırılan çok çeşitli malzemeler arasında karbon, yalnızca bu özel uygulama için değil, aynı zamanda bir bütün olarak heterojen kataliz için de tartışmasız en kapsamlı şekilde incelenen destektir. Karbon malzemelerin hem bazik hem de asit ortamlara karşı yüzey

direnci, termal stabilitesi, ayarlanabilir gözenek yapısı, çoklu makroskopik şekilleri (granüller, fiberler, toz vb.), kontrol edilebilir polaritesi ve kimyasal yüzey özelliklerinin yüzey modifikasyonlarıyla değiştirilebilmesi gibi avantajları vardır (Navlani-Garcia vd. 2018).

### **3.1.2 Karbon esaslı destek malzemeleri**

Karbon bazlı malzemeler yüksek gözenekliliğe ve iyi yüzey kimyasına katkıda bulunan zengin fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Yüzeyleri hem asidik hem de bazik ortamlara karşı dirençlidir ve yapıları yüksek sıcaklıklarda stabildir. Sahip oldukları geniş yüzey alanı ve yüksek gözenekliliklerinin bir sonucu olarak destek maddesi olarak kullanıldıklarında aktif fazın, yüzeyde düzgün bir şekilde dağılmasına yardımcı olurlar (Anthonysamy vd. 2018).

Ayrıca gözenek yapıları belirli bir uygulama için gereken gözenek boyut dağılımını elde etmek amacıyla özelleştirilebilir. Gözenekli karbonlar, granüller, tozlar, lifler, kumaşlar, peletler, monolitler ve diskler gibi çeşitli makroskopik şekillerde üretilebilir. Yüzeyin kimyasal özellikleri, polariteyi ve hidrofobikliğini kontrol etmek için modifiye edilebilir (Esteves vd. 2018). Bunun yanı sıra karbon esaslı destek malzemelerine yüklenen metaller oldukça kolay bir biçimde indirgenebilmektedir.

Karbon esaslı malzemeler heterojen katalizör hazırlanmasında çok esnek özelliklere sahip olan destek malzemeleridir. Sağladıkları uygun gözenek boyutu dağılımı reaktantların ve ürünlerin yüzeye ve yüzeyden difüzyonunu oldukça kolaylaştırabilmekte ve sonuç olarak üstün bir katalizör performansı elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Karbon malzemelerle desteklenen heterojen katalizörlerin aktivitesi ve seçiciliği, aktif bölgesinin atomik yapısına bağlıdır. Aktif bölgeler, boyutları nanometreden santimetreye kadar değişen, katı bir parçacık içinde geniş bir ağ oluşturan mezogözeneklerin yüzeyine bağlıdır (Esteves vd. 2018).

Sahip oldukları bu eşsiz özellikleri nedeniyle destek malzemesi olarak katalitik uygulamalarda sıkça kullanılmaktadırlar. Özellikle yakıt hücrelerinde, sensörlerde ve güneş pili uygulamalarında katalizör desteği olarak karbon malzemeler kullanılmıştır. Karbon desteği kullanılarak oluşturulan heterojen kataliz kombinasyonu, katalizörlerin seçiciliğini artırırken aynı zamanda maliyet azaltmaktadır (Anthonysamy vd. 2018).

Katalizör desteği olarak karbon malzemeleriyle ilgili çeşitli incelemeler 90'lı yılların başlarında yayınlanmıştır ve o zamanlar yüksek yüzey alanlarından dolayı destek olarak esas olarak aktif karbon ve karbon siyahı kullanılmıştır (Esteves vd. 2018).

Son zamanlarda nanotüpler, nanolifler, grafit, aktif karbon, grafen, gözenekli karbon gibi malzemeler sıklıkla tercih edilmektedir.

Her ne kadar karbonlu malzemeler geleneksel olarak heterojen katalitik işlemlerde katalizörler için destek olarak kullanılmış olsa da kendi başlarına katalizörler olarak da kullanımları mevcuttur. Karbon nanotüpler (CNT'ler), aktif karbon (AC) ve grafen (GR), karbon bazlı destekler için en tipik seçenekler arasındadır (Anthonysamy vd. 2018).

Çizelge 3.1 Bazı karbon esaslı destek malzemeleri ve özellikleri (Lam vd. 2014)

Karbonlu Malzeme	Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Maliyet
Grafit	10-100	0.01-0.1	2.26	düşük
Karbon karası	50-200	0.05-2	>1	Yüksek
Gözenekli karbon	500-3000	0.7-2	0.5-1	yüksek
Karbon nanotüp	120-500	2.5	0.6	yüksek
Karbon aerojel	400-1000	2.6	0.5-0.7	düşük
Grafen	1500-2500	2-3.5	>1	Yüksek
Aktif karbon	1000-3500	0.6-2	0.4-0.7	düşük

### 3.1.2.1 Aktif karbon

Aktif karbon, katalizör desteği olarak kullanılmak üzere gerekli tüm özelliklere sahip bir malzemedir, ayrıca hem asidik hem de bazik ortamlarda stabilitesi yüksektir (Aksoylu vd. 1999).

Buna ek olarak termal stabilitesi, yüksek sıcaklıklarda bile yapısal bütünlüğünü korumasına olanak tanıyarak etkin bir katalizör desteği olmasını sağlar Gómez-Serrano vd. 1996).

Aktif karbon üzerinde desteklenen değerli metallerin kolayca geri kazanılabilmesi ve katalizör üreticilerinin hedeflediği amaçlara göre yapısının ve yüzey modifikasyonunun özel olarak uyarlanabilmesi gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Literatürde, metallerin yanı sıra metalik öncüller için de sabitleme bölgeleri oluşturan yüzey oksijen gruplarının, katalizör destek malzemesi olarak aktif karbonun özelliklerini baskın olarak belirlediği iyi bir şekilde tespit edilmiştir. Yüzeydeki asidik gruplar karbonun hidrofobikliğini azaltarak yüzeyin sulu metal öncüllerine erişilebilirliğini sağlarken, daha az asidik gruplar metal öncülünün veya metal parçacığının destekle etkileşimini artırır ve sonuç olarak, metalin karbon üzerindeki sinterlenme eğilimini en aza indirir. Karbon malzemelerin amfoterik karakteri, emdirme prosesini iyi yönetmektedir. Özellikle, pozitif veya negatif yüklü yüzey bölgeleri ile çözeltideki metal öncü iyonları arasındaki elektrostatik etkileşimler, yüklenebilecek metal miktarını ve bunun destek parçacıkları içindeki dağılımını belirler (Aksoylu vd. 1999).

### **3.1.2.2 Karbon nanotüpler**

Karbon nanotüpler (CNT'ler) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bir sonucu olarak son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Özellikle heterojen kataliz alanında, CNT'ler farklı katalitik reaksiyonlar için yapılandırılmış katalizör destek malzemeleri olarak ümit verici performans sergilemiştir. CNT'nin kristal doğasının bir sonucu olarak sadece çok kararlı malzemeler olduğu değil, aynı zamanda geniş yüzey alanları ve gözenek yapılarının kütle transferi ve katalitik uygulamalar için çok faydalı olduğu bildirilmektedir (de Vlieger vd. 2012).

### 3.1.2.3 Grafit

Grafit, karbonun en kararlı allotropudur ve dünya çapında büyük miktarda doğal grafit çıkarılmaktadır, ancak düşük yüzey alanı nedeniyle katalizör desteği olarak şu anda grafit çok az kullanılmaktadır. Grafitin en büyük dezavantajı, yüksek yükleme oranlarında aktif metalin yüksek dağılımını engelleyen çok düşük spesifik yüzey alanıdır (1-20 m<sup>2</sup>/g).

Ancak sahip olduğu katmanlı yapı arasına atom veya moleküllerin yerleştirilmesini kolaylaştırmaktadır. Grafit ara bileşiklerinin ısıtılması, ara katkılı türlerin buharlaşmasına neden olur ve dolayısıyla malzemenin kristalografik c eksenini boyunca önemli bir genişlemesi meydana gelir ve gözenekleri genişlemiş grafit (EG) elde edilir (Tribolet vd. 2005). EG'nin morfolojisi ve gözenek yapısı, hazırlama koşullarının modifikasyonu ile değiştirilebilir. EG, contalama, adsorpsiyon, elektromanyetik ve elektrokimyasal uygulamalar, ısı yalıtımı gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen, literatürde EG'nin katalizör desteği olarak kullanımına ilişkin sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Li vd. 2007).

### 3.1.2.4 Karbon karası

Karbon karası, genellikle dizel ve akaryakıt dahil olmak üzere petrol ürünlerinin, odunun yanması ve diğer yanma süreçlerinden kısmi yanma sonucu elde edilen, ince bölünmüş grafit karbondan oluşan bir malzemedir. Bu malzeme tarih öncesi çağlardan beri kullanılmaktadır. Yaklaşık 5200 yıllık Buz Adam mumyası Ötzi'nin vücudunda bulunan karbon dövmeleleriyle, muhtemelen dövme yapmak için kullanılan ilk pigmentlerden biri olduğu düşünülmektedir. Şu anda karbon karası, çok büyük ölçeklerde endüstriyel olarak hazırlanan nanomateryallerden biridir (Pabst vd. 2009).

Kaynak malzemelerin doğası gereği oluşan karbondaki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için ısıtma işlemi (250-500°C) kullanılır (Dementev vd. 2009). Karbon karası, toplanıp aglomeratlar oluşturabilen küresel parçacıklardan oluşur. Karbon siyahının yüksek sıcaklıklarda (800–1100°C) ve yüksek basınçta kimyasal (ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ilavesi veya

gazla (buhar/CO<sub>2</sub>) işlenmesi, aktif karbon karasının oluşumuna yol açar. Bu karbon formu, farklı mikro gözenekliliğe ve değişen BET yüzey alanına (200-1200 m<sup>2</sup>/g) sahiptir (Dicks vd. 2006).

Karbon karasının destek malzemesi olarak kullanıldığı bazı uygulamalarda yüksek asidik/alkali koşulları altında kararsız olması korozyon oluşumuna ve katalizör nanoparçacıklarının ayrılmasına neden olur (Shao-Horn vd. 2007). Bu nedenle destek malzemesi olarak karbonun diğer formlarının kullanımına ilişkin kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir (Trogadas vd. 2014).

### **3.1.2.5 Karbon arojel**

Karbon arojeller, son yıllarda literatürde büyük ilgi gören yeni gözenekli karbon malzemeleridir. Karbon arojeller monolit, boncuk, toz veya ince film formunda elde edilebilmektedirler. Mikro ve mezo gözenekli olmalarının yanı sıra sahip oldukları geniş yüzey alanlarından ötürü adsorpsiyon ve kataliz uygulamaları için umut verici malzemelerdir. Temel olarak karbon arojelleri, birbirine bağlı nano boyutlu birincil parçacıklardan oluşan bir ağ yapısına sahiptir. Gözenek yapılarıyla ilgili olarak, mikro gözenekler parçacık içi yapıyla ilişkilidir, mezo gözenekler ve makro gözenekler ise parçacıklar arası yapı tarafından oluşturulmaktadır. Bu nedenle, karbon arojellerin mikro ve mezo gözeneklerinin yoğunluğunu bağımsız olarak kontrol etmek mümkün olmaktadır. Bu konsantrasyonlar orijinal bileşenlerin doğasına, üretim ve kurutma yöntemlerine ve karbonizasyon koşullarına bağlıdır. Karbon arojellerin yapısı ve dokusu nanometre ölçeğinde tasarlanıp kontrol edilebildiği için son zamanlarda nanoyapılı karbonlar olarak sınıflandırılmışlardır (Moreno-Castilla vd. 2005).

### **3.1.2.6 Karbon nanofiber**

Karbon nanofiberler aynı zamanda grafit nanolifleri olarak da adlandırılır ve GNF'ler olarak gösterilir. Karbon nanofiberler, karbon içeren gazların belirli metal yüzeyler üzerinde ayrışmasının ürünü olan yeni malzemelerdir. CNF'ler, benzersiz yapıları

nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak uygulanmaları açısından yoğun ilgi görmektedir. Kendine özgü yapıları nedeniyle, CNF'ler esas olarak herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan katalitik destekler olarak kullanılırlar. Sahip oldukları yapı metal sabitleme için potansiyel olarak reaktif gruplar sunmaktadır (Antolini, 2009).

### **3.1.2.7 Gözenekli karbon**

Gözenekli karbonlar, yüzeylerinin hidrofobik yapısı, yüksek yüzey alanı, büyük gözenek hacimleri, kimyasal inertliği, iyi mekanik kararlılığı ve iyi termal kararlılığı nedeniyle endüstriyel adsorbanlar olarak yaygın şekilde kullanılır. Gözenekli karbonların sadece yüzeylerinde değil aynı zamanda malzemenin büyük kısmında da moleküllerle etkileşime girme yeteneklerinden dolayı yeni uygulamalarına artan bir ilgi vardır.

Gaz ayırma, su saflaştırma, katalizör desteği, kromatografi kolonları, doğal gazın depolanması ve elektrikli çift katmanlı kapasitörün elektrotları olarak kullanım gibi uygulama alanları geniştir (Sakintuna vd. 2005).

### **3.1.2.8 Grafen**

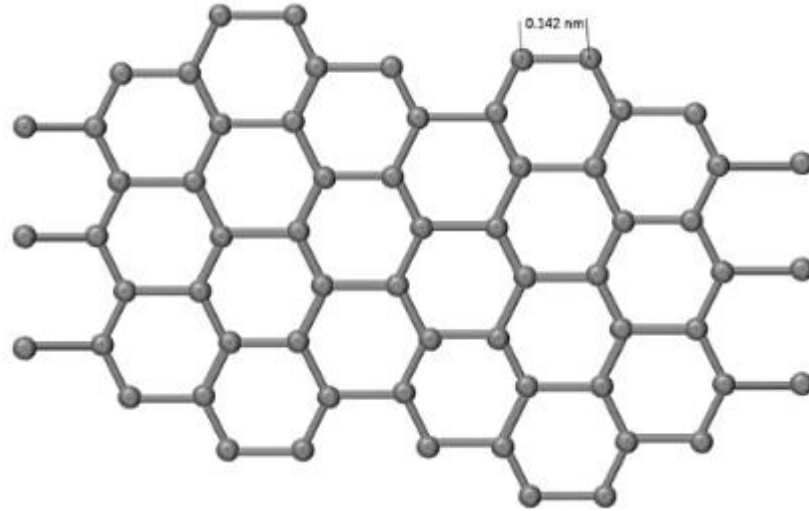
Manchester Üniversitesi'nden Andre Geim ve Konstantin Novoselov, 2004 yılında grafen bant yöntemi kullanarak keşfedilmiştir. Daha sonrasında 2010 senesinde Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmalarını sağlayan keşifleri grafen, bilim dünyasında adeta bir çığır açmıştır. Grafenin keşfinden bu yana çeşitli bilim ve mühendislik alanlarında grafen ve türevlerinin kullanılmasına karşı yoğun bir ilgi olmuştur (Razaq vd. 2022).

Grafen, altıgen bir kafes şeklinde düzenlenmiş,  $sp^2$  bağlı karbon atomlarından oluşan iki boyutlu tek bir katmandır. Bu karbon atomları, 0,142 nm uzunlukta birbirine bağlanmıştır (Kyotani vd. 2000). Grafenin tüm grafitik malzemeler için bir yapı taşı olduğu söylenebilir.

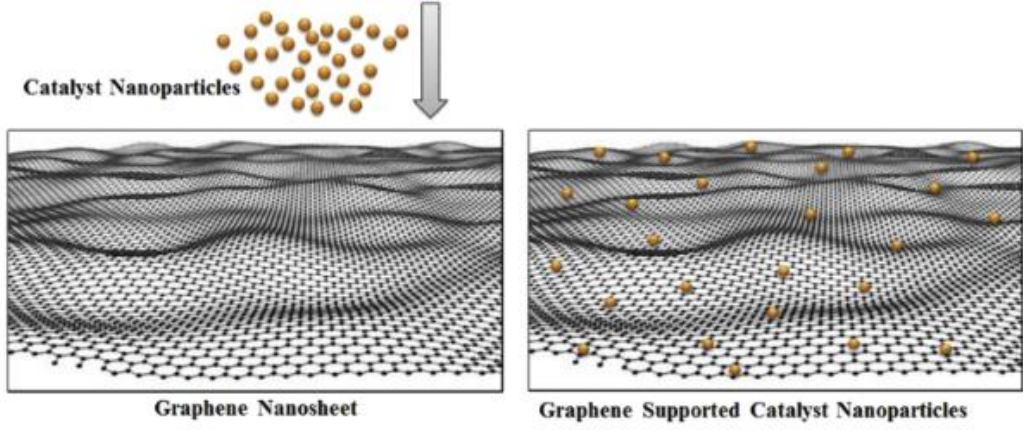


Grafene olan olağanüstü ilgi, sergilediği çeşitli mükemmel mekanik ve kimyasal özellikler göz önüne alındığında şaşırtıcı değildir. Grafen, yüksek yüzey alanı (2630 m<sup>2</sup>/g), mükemmel termal iletkenliği (5000 W/mK), oda sıcaklığında 250.000 cm<sup>2</sup>/Vs civarında yüksek elektron hareketliliği, 2 × 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> elektron yoğunluğu, çok yüksek Young modülü 1 TPa, çok yüksek ışık geçirgenliği %98 ve yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir. Tüm bu benzersiz özelliklerinden dolayı grafen, malzeme bilimi dünyasında sıklıkla “süper malzeme” veya “mucize malzeme” olarak adlandırılmaktadır. Grafenin çözünürlük ve kimyasal stabilitesi gibi bazı özellikleri -OH, -COOH gibi grupların grafen tabakalarına bağlanması sonucuyla geliştirilebilmektedir.

Grafen, tıptan elektroniğe, kompozit malzemelere vb. kadar geniş bir yelpazede potansiyel uygulama alanı bulmuştur. Üstelik, kataliz uygulamalarında, grafen kafesindeki yapısal kusurlar, grafenin lokalize özelliklerinin, sabitlenmiş metal nanopartiküller ile etkileşimleri artırabilecek yeni yüzey işlevsellikleri elde etmek için uyarlanmasını mümkün kıldığından faydalı olabilir (Phiri vd. 2017).



Şekil 3.2 Grafenin balpeteği görünümündeki yapısı (Phiri vd. 2017)



Şekil 3.3 Grafen destek üzerine katalizör nanoparçacıkların yüklenme mekanizması (Julkapli vd. 2015)

#### 4. GRAFEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

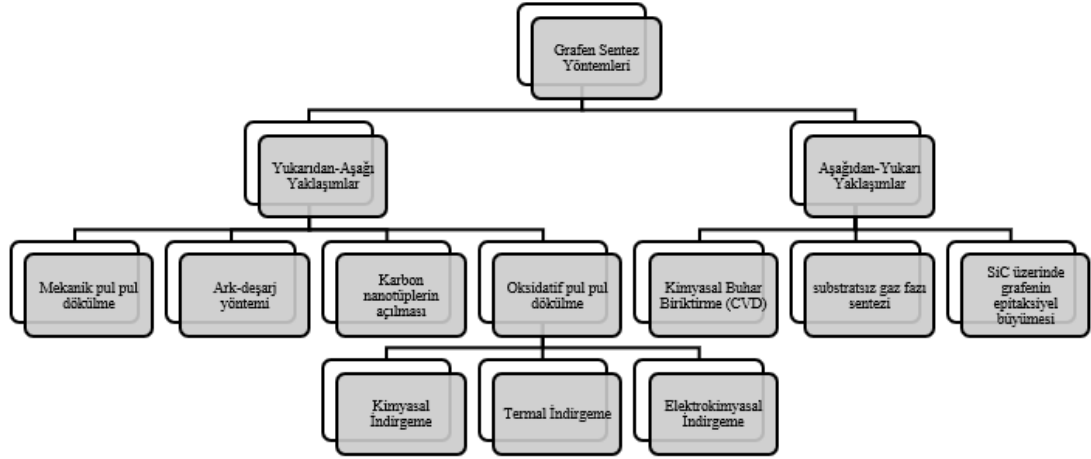
Grafenin keşfedildiğinden bu yana karşılaştığı en büyük zorluklardan biri, yalnızca yüksek kalitede grafen değil aynı zamanda büyük ölçekte de üretebilen bir üretim yöntemi bulmak olmuştur. Grafenin çeşitli endüstrilerde kullanılması için büyük ölçekli üretim yöntemlerinin bulunması gerekmektedir. Ancak günümüzde geçerli büyük ölçekli üretim yönteminin mevcut olmayışı, mükemmel özelliklerine rağmen grafenin büyük ölçekli endüstriyel uygulamasını engellemiştir.

Grafen üretilmesinde çeşitli yöntemler mevcuttur ve bu yöntemler uygulamaya ve istenilen grafen kalitesine bağlı olarak kullanılabilir (Phiri vd. 2017). Grafen üretim yöntemleri yukarıdan aşağıya yöntemler ve aşağıdan yukarıya yöntemler olmak üzere iki ana kategoriye ayrılabilir.

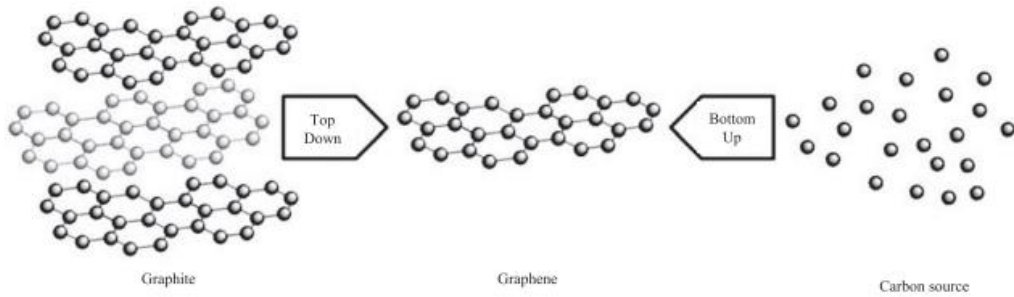
Grafit basitçe bir grafen katmanları yığıdır ve bu katmanları ayrı ayrı grafen tabakalarına ayırabilmek için Van der Waals kuvvetlerinin üstesinden gelinmesi gerekir. Bu yaklaşıma yukarıdan aşağıya yaklaşım denir. Bu yaklaşımla, tabaka ayırma sırasında meydana gelen yüzey kusurları ve ayrılan tabakaların daha sonra yeniden topaklanması gibi çeşitli zorluklar mevcuttur. Genel olarak yukarıdan aşağıya yöntemler düşük verim sunarlar (Edwards vd. 2013). Yukarıdan aşağıya yaklaşım, grafen öncülünü (grafit) bir yığından atomik katmanlara ayırmaya odaklanırken, aşağıdan yukarıya yaklaşım, karbon moleküllerini yapı taşları olarak uygular; tipik olarak bu karbon molekülleri alternatif kaynaklardan elde edilir.

Grafenin keşfinden sonra, başlangıçta uygulanan en yaygın yöntem, yüksek kaliteli, hatasız grafeni sentezlemek için grafitin mikromekanik olarak bölünmesi olmuştur. Bu yöntem aynı zamanda "selobant" çekme yöntemi de denmektedir (Novoselov vd. 2004). Kısa bir süre sonra kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi de geçerli bir alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır (Dato vd. 2008). Ancak kısa sürede bu prosedürlerin düşük bir üretim verimi sunduğu fark edilmiştir. Özellikle mikromekanik bölünme yönteminin oldukça zaman alıcı olduğu ve grafenin etkili ve tam olarak kullanılmasını engellediği görülmüştür (Verdejo vd. 2011). Mikromekanik bölünmeye alternatif olan

diğer bir yol, yüksek üretim verimini ulaşılabilir kılan, prosesi uygun maliyetli ve ölçeklenebilir hale getiren, esas olarak grafit oksit (GO) olarak grafit veya türevlerinin pul pul dökülmesidir (Park vd. 2009).



Şekil 4.1 Grafen üretim metotları (Lee vd. 2018)



Şekil 4.2 Yukarıdan-aşağı ve aşağıdan-yukarı grafen üretim yöntemleri (Lee vd. 2018)

## 4.1 Yukarıdan Aşağı Yaklaşım

### 4.1.1 Mekanik eksfoliasyon

Mekanik veya mikromekanik pul pul dökülme yöntemi grafenin tarihinde bir dönüm noktası olmuştur. 5 ila 10  $\mu\text{m}$  boyutunda yüksek kaliteli grafen filmler elde etmek için temel sentez tekniğidir. Ancak bu yöntemle elde edilen filmlerin eşit olmayan kalınlıkları, düşük verim nedeniyle yüksek üretim maliyeti, bu yöntemi seri üretim için kullanılamaz

hale getirmektedir. Bu yöntemler, bir grafen öncülünün (grafit, GO, vb.) katman katman ayrılarak grafen tabakaları oluşturduğu yukarıdan aşağıya yaklaşımın başlıca örneğidir (Geim vd. 2007).

#### **4.1.2 Grafit interkalasyonu**

Grafit ayrıca interkalasyon yoluyla grafene indirgenebilir. Grafit interkalasyon bileşikler (GIC) üretmek için grafit ara katman alanı arasına farklı kimyasal türler yerleştirilebilir. Grafit katmanları arasında bu ara katkılarının varlığı nedeniyle aralarındaki mesafe artar. Bu aynı zamanda grafenin özelliklerini de değiştirir çünkü katmanlar arası mesafenin artması, grafen katmanları arasındaki elektronik eşleşmeyi etkiler (Shams vd. 2015). Farklı ara katkılar, GIC'nin elektrik, termal ve manyetik performansa odaklanan uygulamalar için kullanılabilen farklı özelliklere sahip olmasına yol açabilmektedir (Zhan vd. 2010). Lee ve ark. (2011) bir elektrotta interkalasyon kapasitans üzerindeki etkilerini incelemiş ve GIC'nin varlığına bağlı olarak  $MnO_2$ 'nin elektro-iletkenliğinin arttığını bildirmişlerdir.

#### **4.1.3 Karbon nanotüp dilimleme**

Karbon nanotüpler aynı zamanda grafen için bir öncü olarak da kullanılmıştır. Bu yaklaşımla birkaç mikron boyutunda grafen nanoşeritleri elde edilebilmektedir. Bu tür yöntemler yüksek verim ve kaliteli grafen sunmaktadır. Teorik olarak, karbon nano tüpler kesilerek 2 boyutlu grafen tabakalar oluşturulabilir. Kısmen polimer film içine gömülü nanotüplerin plazmayla aşındırılması veya karbon nanotüplerin potasyum permanganat ve sülfürik asit içeren bir çözeltiye yerleştirilmesi gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Nanotüplerin dilimlenmesiyle yüksek kaliteli grafen elde edilebilir (Shams vd. 2015). Chen ve diğerleri (2012) endüstriyel kullanıma uygun bir nanotüp dilimleme tekniği geliştirmişlerdir. Karbon nanotüpler,  $0,06 N/cm^2$ 'lik sabit bir yük altında buzlu cam yüzey arasında aşındırılmış ve sürtünme etkisiyle grafen levhalar elde edilmiştir. (Mittal vd. 2015). Ancak bu yöntem ticari üretim için mali açıdan uygun değildir.

#### **4.1.4 Piroliz yöntemi**

Piroliz, kolay bir üretim prosesine sahiptir ancak verimi düşüktür ve nihai üründe safsızlıklar bulunmaktadır. Bu yöntemde, 1:1 mol oranındaki sodyum (2g) ve etanol (5 mL), kapalı bir reaktör kabında 220°C'de 72 saat solvotermal sentez yöntemi kullanılarak grafen elde edilmektedir.

Daha sonra hızlı bir şekilde piroliz işlemi gerçekleştirilir ve geri kalan ürün deiyonize su (100 mL) ile yıkanır. Askıya alınan katı daha sonra vakumla filtrelenir ve 100°C'deki vakumlu bir fırında 24 saat kurutulur (Biswal vd. 2013).

#### **4.1.5 Grafit oksidin indirgenmesi**

Grafen grafit oksidin indirgenmesiyle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen grafen, iletken mürekkepler ve boyalarda, polimer dolgularda, pil elektrotlarında, süper kapasitörlerde, sensörlerde vb. kullanıma uygundur. Grafit oksit, suda sonikasyon yoluyla pul pul dökülebilir ancak ortaya çıkan malzeme elektriksel olarak yalıtkandır, bu nedenle iletkenliğini yeniden sağlamak için indirgeme işlemi gerekmektedir. İndirgeme kimyasal veya termal işlemlerle gerçekleştirilebilir (Verdejo vd. 2011). Termal indirgemenin yüksek verimde indirgenmiş grafit oksit sentezinde etkili bir çözüm olduğu rapor edilmiştir (Eswaraiah vd. 2011). Kimyasal yöntemler grafitin daha düşük sıcaklıklarda ve maliyette sentezlenmesini mümkün kılarken, bu yöntemlerle elde edilen grafen yüksek yoğunlukta yüzey kusurları içermektedir. Bu yaklaşımla elde edilen grafen de düşük saflığa sahiptir (Shams vd. 2015).

#### **4.1.6 Elektrokimyasal pul pul dökülme**

Parvez vd. (2013) elektrokimyasal bir yöntem kullanarak grafiti grafitten ayırmanın ilginç bir yöntemini bildirmişlerdir. Elektrolit olarak 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi, anot olarak grafit pullar ve katot olarak platin teller kullanmışlardır. Sisteme +10 V'luk pozitif yük uygulanmış ve çözelti içinde grafit pulları çözülmeye başlamıştır. 2 dakika sonra voltaj

kesilmiş ve pul pul dökülmüş grafit materyal, vakumlu filtreleme yoluyla toplanmıştır. Numune daha sonra asidik içeriğin giderilmesini sağlamak için tekrar tekrar su ile yıkanmıştır. Elde edilen toz DMF içinde dağıtılarak ve genişletilmiş grafit tabakaları elde edilmiştir (Shams vd. 2015).

#### **4.1.7 Sonikasyon**

Yüksek kaliteli, oksitlenmemiş grafit ve grafen pulları sonikasyon ile elde edilebilir (Hernandez vd. 2008). Bu yöntem, grafen sentezine yönelik yukarıdan aşağıya yaklaşımın önemli bir örneğidir; çünkü bu yöntemde, bir öncüde bir araya toplanmış grafen katmanlarını ayırmak için ultrasonik enerji kullanılır. Ancak sonikasyon tek enerji kaynağı olduğundan bu yöntem büyük miktarda enerji gerektirir ve bu durum büyük ölçekteki üretimler için sorun oluşturabilmektedir. Ayrıca yabancı maddelerin uzaklaştırılması da bu süreçte ortaya çıkan bir sorundur. Bu teknikle elde edilen grafen, polimer dolgular, şeffaf elektrotlar ve sensörler alanında kullanılabilir (Mittal vd. 2015). Solvent destekli sonikasyon, sonikasyon yönteminin basit bir modifikasyonu ve bariz bir ileri adımdır. Grafen, grafitten bir çözücü (NMP, TEA, vb.) yardımıyla sonikasyon yoluyla elde edilir, burada grafen santrifüjleme yardımıyla grafitten ayrılabilir (Hernandez vd. 2008). Bu tür işlemlerde NMP veya başka iyonik sıvı kullanılabilir. Çözücü destekli sistemler kullanıldığında, grafen, van der Waals kuvvetleri nedeniyle sonikasyondan sonra yeniden bir araya gelme eğilimindedir. Bu tür sorunları önlemek için, sonikasyondan önce çözeltiye yüzey aktif maddeler veya dağıtıcı maddeler eklenebilir, böylece grafen tabakaları yeniden istiflenmez. Bu yöntem, kimyasal modifikasyon olmadan grafitten grafen tabakaları elde etmek için kullanılabilir. Bu yöntemin optoelektronik ve güneş panellerinde kullanım potansiyeli büyüktür (Shams vd. 2015).

#### **4.1.8 Bilyalı öğütme**

Prensip olarak bilyalı öğütme, mekanik pul pul dökülmenin bir alt kategorisidir ancak bu yöntemin birçok varyasyonu geliştirilmiştir. Bilyalı öğütme, karıştırma ve parçacık boyutunun küçültülmesi amacıyla uzun süredir kullanılmaktadır. Bilim adamları, bazen

manyetik yardım ve bazen de kimyasal veya solvent yardımı kullanarak grafen tabakalarını grafitten pul pul dökmek için bu parçacık boyutunu küçültme yaklaşımını kullanmışlardır (Shams vd. 2015). Manyetik yardım, öncüllerde bulunan metalik parçacıkların filtrelenmesini sağlarken, kimyasal yardım,  $\pi$ - $\pi$  gibi kimyasal etkileşimler kullanılarak tabakaların yeniden istiflenmesini önler. Bu tür teknikler çok sayıda katman sağlar ve yüksek üretim verimi sunmaktadır. Grafit ile karşılaştırıldığında, bu işlem kullanılarak daha geniş bir grafen yüzey alanı (153,9 m<sup>2</sup>/g) elde edilebilir (Liu vd. 2013).

#### **4.1.9 Radyasyona dayalı yöntemler**

Radyasyona dayalı yöntemler, nispeten kısa bir sürede grafen üretimi sağlar. Bu yöntemle yüksek kalitede grafen elde edilebilmektedir ancak verim düşüktür. Ayrıca, bu sürecin mali açıdan sanayileşme için uygun olmadığı bilinmektedir ve radyasyon konusundaki endişelerin bu tür yöntemlerin endüstriyel olarak kullanılmasında zorluk çıkarabileceği tahmin edilmektedir. Grafit oksit ayrıca elektron ışın ışınlamayı kullanılarak grafen tabakalarına da indirgenebilir (Pan vd. 2009). Lazerle çizme, mekanizma olarak pirolize benzer bir işlemdir. Ancak burada kullanılan enerji kaynağı lazerdir. Grafit oksit bir DVD üzerine kaplanır ve bu daha sonra filmlerin doğrudan grafene indirgemesi için bir LightScribe DVD sürücüsü içinde işlenir (El-Kady vd. 2012).

#### **4.2 Aşağıdan Yukarıya Yaklaşım**

##### **4.2.1 Metal-karbon eriyiklerinden büyüme**

Bu basit yöntemde, bir karbon kaynağı (grafit tozu vb.) bir geçiş metali ile temas ettirilir ve metali eritmeye yetecek kadar yüksek sıcaklıklarda ısıtılır. Karbon erimiş metal içinde çözünmeye başladığında, karbonun çözünlüğünü azaltmak için sıcaklık düşürülebilir ve bu da aşırı karbon çökmesine neden olur. Çökelti kalın grafit, birkaç katman grafen (FLG) ve tek katman grafen (SLG) olmak üzere farklı karbon formları verecek şekilde çıkarılabilir (Amini vd. 2010). Bu yöntemde rutenyum, iridyum, nikel ve bakır



kullanılabilmektedir ancak en iyi grafen kalitesi nikel ve bakırdan elde edilebilen grafendir (Sutter vd. 2008).

#### **4.2.2 Silisyum karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel büyüme**

Grafen, bu yöntemle elde edilebilen ince grafen filmleri ( $>50 \mu\text{m}$ ) nedeniyle, transistörlerde ve devrelerde kullanım için ideal olan SiC substratı üzerinde epitaksiyel olarak büyütülebilir. Bu yöntemde grafen, silisyum karbürün (SiC)  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla elde edilir. Bu yöntem, epitaksiyel grafenin elde edilmesine yol açarken, grafen pullarının boyutu SiC yongalarının boyutuna bağlı kalır. SiC'nin yüzeyi bu sistemde elde edilen grafenin kalınlığını, hareketliliğini ve taşıyıcı yoğunluğunu etkilemektedir (Otha vd. 2007). Bu prosedürden elde edilen grafen, pul pul dökülmüş grafenden farklı olarak zayıf anti-lokalizasyona sahip olma eğilimindedir (Morozov vd. 2006). Bu teknik, yüksek kalitede grafen sunar ancak SiC substratının pahalı olması ve düşük verim elde edilmesi nedeniyle yüksek üretim maliyetine sahiptir. Dolayısıyla bu yöntem endüstriyel üretime uygun değildir.

#### **4.2.3 Kuru buz yöntemi**

Kuru buz yöntemine göre, grafen, başka bir kuru buz (katı  $\text{CO}_2$ ) levhası ile kaplanmış bir kuru buz kabı içinde 3g Mg şeridinin yakılmasıyla elde edilebilir. Mg'nin  $\text{CO}_2$  içinde tamamen yakılması gerekir ve kalıntı, 100 mL 1 M HCl içinde gece boyunca karıştırılır. Hem Mg hem de MgO suda çözünür. Böylece karışım süzülür ve kalıntı, pH nötr hale gelene kadar deiyonize su ile yıkanır. Su içeriğini yeniden taşımak için, kalıntının gece boyunca  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakum altında kurutulması gerekir buradaki verim %92 oranındadır (Chakrabarti vd. 2011).

#### **4.2.4 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)**

Esas olarak pratikliği ve ölçeklenebilirlik kolaylığı nedeniyle biriktirmeye dayalı grafen sentezi için birçok yöntem rapor edilmiştir. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) teknikleri

ince grafen filmlerin (675 cm) oluşmasına yol açar (Mittal vd. 2015). Bu filmler boyutlarının büyük olması nedeniyle dokunmatik ekranlar, akıllı pencereler, güneş pilleri, esnek LCD ve OLED gibi uygulamalarda kullanıma uygundur. CVD yöntemleri iyi kalitede, geniş alan grafen filmlerin büyütülmesine olanak sağlar (Li vd. 2009). CVD tekniklerinin çoğu ölçeklenebilir ancak mali açıdan sürdürülemez.

Bu alternatif tekniklerdeki büyük ilerlemelere rağmen, mekanik pul pul dökülme hala en yüksek kalitede grafen tabakaları üretmektedir. Fakat yüksek verimlilikte grafen üretmekteki zorluklar, grafenin zayıf işlenebilirliği ve yüksek maliyet grafen uygulamalarını sınırlamaktadır.

Grafene alternatif olarak grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) büyük ölçeklerde düşük maliyetle daha kolay ve verimli üretim proseslerine sahip olan alternatiflerdir. Birçok uygulama alanında grafenin yerine kullanılabilirler (Haag vd. 2013).

### **4.3 Grafen Oksit (GO)**

Grafen oksit, grafit oksidin eksfoliasyon (sonikasyon) ile pul pul dökülmüş olan versiyonudur. Grafen oksidin bozulmuş grafen ağı olarak tanımlanması mümkündür. Hazırlama kolaylığı, düşük maliyetli sentez, filtrasyon yoluyla geri kazanım kolaylığı ve yüksek yüzey-hacim oranı, Dreyer ve Bielawski (2011) tarafından yapılan bir incelemede ele alındığı gibi GO'yu çok çeşitli katalitik uygulamalar için çok çekici bir malzeme haline getirmektedir. GO'nun bazal düzlemi ve kenarları, epoksi, karbonil, hidroksil ve karboksilik asitler dahil olmak üzere çeşitli oksijen fonksiyonel grupları ile dekore edilmiştir. Bu gruplar GO'ya doğal asitliği ve oksidatif, kimyasal ve katalitik aktiviteyi kazandırır. GO'nun çeşitli reaksiyonlar için katalitik olarak aktif olduğu literatürde birçok çalışmada bildirilmektedir.

### 4.3.1 Grafen oksit üretim yöntemleri

Grafit oksit, grafenden çok daha önce keşfedilmiştir. 1859'da Sri Lanka'da bol miktarda grafit Britanya'ya ulaştığında, Oxford Üniversitesi'nden Profesör Brodie, grafitin moleküler ağırlığını ölçmüştür. Potasyum klorat varlığında grafit ve dumanlı nitrik asit karışımı, üç ila dört gün boyunca 60°C'de ısıtılmıştır. Malzeme daha sonra yıkanmış ve aynı koşullar altında dört tekrara kadar yeniden oksitlenmiş ve sonunda 100°C'de kurutulduktan sonra açık sarı bir katı elde edilmiştir. Malzemenin C/H/O oranı 61.04/1.85/37.11 olarak belirlenmiştir. Malzemenin asidik ortamda değil, saf veya alkali suda dağıldığı tespit edildiğinden, Brodie (1859) malzemeyi "grafitik asit" olarak adlandırmıştır. Bu, deneysel olarak hazırlanan ilk grafit oksit örneği olarak literatüre geçmiştir (Chua vd. 2014).

1898'de Staudenmaier, potasyum kloratı küçük miktarlarda ekleyerek ve karışımı konsantre sülfürik asitle daha da asitlendirerek oksidasyon yöntemini geliştirmiştir. Staudenmaier tarafından elde edilen malzeme, Brodie tarafından hazırlanana neredeyse benzer C/O oranı vermiştir. Ancak bu yöntem, oksidasyonun dört tekrarını gerektirmediği için pratik olarak daha kullanışlıdır.

1937'de Hofmann, oksidasyon yönteminde dumanlı nitrik asit kullanımını dumansız nitrik asitle değiştirmiştir.

1958'de Hummer ve Offeman, konsantre sülfürik asit ve sodyum nitrat karışımında potasyum permanganatı oksidan olarak kullanarak güvenli bir yaklaşım sunmuşlardır. Bu yöntemde yüksek derecede aşındırıcı dumanlı nitrik asit kullanımı söz konusu olmadığı için daha güvenli bir yöntem olduğu rapor edilmiştir. Ancak dumanlı nitrik asit olmamasına rağmen, potasyum permanganat ve sodyum nitratın kombinasyonu, grafit oksidin daha yoğun oksijenli bir formunun eldesiyle sonuçlanmıştır. Bu nedenle Hummer'ın yöntemi birçok araştırmacı tarafından çok iyi karşılanmış ve benimsenmiştir.

Oksidasyon yöntemini geliştirmek amacıyla Tour, 2010 yılında nitrik asidin yerine fosforik asit kullanılan bir yöntem geliştirmiştir. Yöntemin, grafit oksidin daha oksitlenmiş bir formunu sağladığı ve üretilen grafen oksidin daha kusursuz bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Üstelik büyük ölçekli üretimlere elverişli olan bu yöntemde toksik gaz salınımı meydana gelmemektedir.

150 yıllık bir süre boyunca, daha güvenli ve daha etkili alternatifler sağlamak için grafit oksidin mevcut sentez yöntemlerine göre iyileştirmeler sürekli olarak takip edilmektedir. Bir oksidasyon işleminin etkinliği genellikle grafenin karbon/oksijen oranlarının büyüklüğu ile değerlendirilir. Bu oksidasyon yöntemlerinden elde edilen grafit oksitlerin yapısal ve elektrokimyasal özellikler açısından büyük ölçüde farklı olduğu literatürde kanıtlanmıştır (Chua vd. 2014).

Çizelge 4.1 Grafen oksit üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Feng vd. 2020)

Metot	Reaksiyon Koşulları	Özellikler	Referans
Brodie Metodu	Grafit ve $KClO_3$ 1:3 oranında karıştırılmış $HNO_3$ ile 60 °C'de 3-4 gün boyu reaksiyona girmiş	Yüksek oksidasyon seviyesi Uzun reaksiyon süresi, patlayıcı $KClO_3$ kullanımı Toksik gaz açığa çıkması	Brodie (1859)
Staudenmaier Metodu	Dumanlı $HNO_3$ ve derişik $H_2SO_4$ 1:3 oranında karıştırılmış $HClO_4$ karışıma yavaşça eklenmiş	Yüksek oksidasyon seviyesi Uzun reaksiyon süresi, patlayıcı $KClO_3$ kullanımı Toksik gaz açığa çıkması Grafit tabakalarının deformasyonu	Staudenmaier (1898)

Çizelge 4.1 Grafen oksit üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Feng vd. 2020) (devam)

Hummers Metodu	NaNO <sub>3</sub> ve grafit 1:2 oranında karıştırılır. Derişik H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> eklenerek 15 dakika beklenir. KMnO <sub>4</sub> ile 15 dakika boyu reaksiyona girer ve soğutulur. 1 saat karıştırılır ve su eklenir ve 10 dakika beklenir. Karışım parlak sarı renge gelene kadar %30'luk H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eklenir.	Daha güvenli yöntem. Tour yöntemine göre daha düşük oksidasyon seviyesi.	Hummers ve Offeman (1958)
Tour Metodu (Geliştirilmiş Hummers)	Hummers metoduna benzerdir. NaNO <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> yerine H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> kullanılır.	Daha düşük ekzotermik entalpi. Toksik gaz açığa çıkmaz. Daha hidrofilik karbon malzemesi.	Marcano vd. (2010)

#### 4.4 İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Grafen oksidin sahip olduğu oksijenli grupların azaltılması, grafenin benzersiz özelliklerinden bazılarını eski haline getirebilir. İndirgemenin ardından grafene benzer özellikler sergileyen bu malzemeye rGO adı verilmektedir. rGO oluşturmak için yaygın indirgeme yöntemleri arasında kimyasal, termal veya elektrokimyasal yöntemler bulunur.

##### 4.4.1 Kimyasal indirgeme

GO güçlü indirgeyici maddelerle kimyasal olarak indirgenebilir. Bununla birlikte, en yaygın olanı hidrazin monohidratıdır. Bunun gibi daha az reaktif kimyasalların tercih edilme sebebi çeşitli yan reaksiyonların önlenmesidir. Diğer etkili kimyasal indirgeyiciler

arasında sodyum bor hidrür, askorbik asit, üre, hidrokinon ve güçlü alkalın çözeltiler bulunur (Coxon vd. 2007).

Kimyasal indirgemenin dezavantajı, heteroatom safsızlıklarının bazal düzleme girebilmesidir. Özellikle hidrazin monohidrat gibi azotlu indirgeyicilerde azotun ortama nasıl dahil olacağı tam olarak bilinmemektedir. Olası mekanizmadan birinin, hidrazinin karbonil gruplarıyla reaksiyonu yoluyla meydana geldiğine inanılmaktadır. Bu safsızlıklar, ortaya çıkan elektronik özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir (Pei vd. 2012).

**Metal hidrürler:** Sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), sodyum hidrür ve lityum alanat gibi bileşikler güçlü indirgeyici reaktifler olarak kabul edilmiştir, ancak ne yazık ki bu indirgeyiciler, GO'nun pul pul dökülmesi ve dispersiyonu için ana çözücü olan su ile hafif ila çok güçlü bir reaktiviteye sahiptir. Son çalışmalarla  $\text{NaBH}_4$ 'ün GO'yu indirgemedi hidrazinden daha etkili olduğu gösterilmiştir (Shin vd. 2009).  $\text{NaBH}_4$  kullanımı kinetik olarak daha yavaş olmasına rağmen GO'yu etkili bir şekilde indirgediği görülmüştür.  $\text{NaBH}_4$ , C=O türlerini indirgemedi en etkili reaktiftir. Ancak epoksi gruplarının ve karboksilik asitlerin indirgenmesinde düşük ila orta derecede etkinliğe sahip olduğundan indirgemenin sonra alkol grupları kalmaktadır (Periasamy vd. 2000).

**L-Askorbik asit (C Vitamini):** Fernandez-Merino ve ark. (2010) L-Askorbik asit tarafından indirgenen GO'nun yaklaşık 12,5'lik bir C/O oranına ve 77 S/cm'lik bir iletkenliğe ulaşabileceğini ortaya çıkarmışlardır. Ek olarak L-askorbik asit hidrazinle karşılaştırıldığında toksik olmaması ve suyla  $\text{NaBH}_4$ 'e göre daha yüksek kimyasal stabilitesi nedeniyle büyük bir avantaja sahiptir. Ayrıca, kolloid durumundaki indirgeme hidrazin tarafından üretilen rGO tabakalarının topaklanmasına sebep olmaz.

**Hidroiyodik Asit:** Son zamanlarda Pei ve ark. (2010) ve Moon ve ark. (2010) GO için başka bir güçlü indirgeyici reaktif olan hidroiyodik asidi (HI) rapor etmiştir. İki bağımsız araştırma, rGO'nun C/O oranının 15 civarında olması ve rGO filmlerinin iletkenliğinin 15 civarında olmasıyla benzer indirgeme sonuçlarını rapor etmektedir. Yaklaşık 300 S/cm olup her ikisi de diğer kimyasal indirgeme yöntemleriyle elde edilenlerden çok daha

iyidir. HI ile indirgenmiş GO filmi iyi bir esnekliğe ve hatta geliştirilmiş gerilme mukavemetine sahiptir. Bu sonuçlar, HI'nin yalnızca hidrazinden daha iyi bir indirgeyici etkiye sahip olmadığını, aynı zamanda GO filmlerinin indirgenmesi için de uygun olduğunu göstermektedir (Pei vd. 2010).

Diğer indirgeyiciler arasında hidrokinon, pirogallol, sıcak güçlü alkali çözeltiler (KOH, NaOH) bulunur. Hidroksil-amin, üre ve tiyoüre kullanılmıştır. Ancak rapor edilen sonuçlara göre bu reaktifler hidrazin, NaBH<sub>4</sub> ve HI gibi güçlü indirgeyicilere göre daha düşük indirgeme potansiyeline sahiptir (Pei vd. 2012).

#### **4.4.2 Mikrodalga ve foto indirgeme**

Termal tavlama genellikle termal ışınlama yoluyla gerçekleştirilir. Alternatif olarak, mikrodalga ışınlama (MWI) ve foto ışınlama dahil olmak üzere bazı geleneksel olmayan ısıtma kaynakları termal azaltımı gerçekleştirmek için denenmiştir. MWI'nin geleneksel ısıtma yöntemlerine göre temel avantajı, maddelerin eşit ve hızlı bir şekilde ısıtılmasıdır. Grafit oksit tozlarının ticari bir mikrodalga fırında işlenmesiyle rGO, ortam koşullarında 1 dakika içinde kolaylıkla elde edilebilir (Zhu vd. 2010).

#### **4.4.3 Fotokatalist indirgemesi**

Yukarıda açıklanan fototermal indirgemedan farklı olarak GO, TiO<sub>2</sub> gibi bir fotokatalistin yardımıyla foto-kimyasal reaksiyonlarla da azaltılabilir. Son zamanlarda Williams ve ark. (2008) ultraviyole (UV) ışınlama altında TiO<sub>2</sub> parçacıklarının yardımıyla GO'nun kolloid halde azaldığını bildirmişlerdir (Pei vd. 2012).

#### **4.4.4 Solvo-termal indirgeme**

Kapalı bir kaptaki solvotermal işlem gerçekleştirilir, böylece ısıtmadan kaynaklanan basıncın artmasıyla solvent kaynama noktasının oldukça üzerindeki bir sıcaklığa getirilebilir (Demazeau vd. 1999). Hidrotermal bir prosese aşırı ısıtılmış süperkritik (SC)

su, indirgeyici madde rolünü oynayabilir ve organik solventlere yeşil bir kimya alternatifi sunabilmektedir. Buna ek olarak, fizyokimyasal özellikleri basınç ve sıcaklıktaki değişikliklerle büyük ölçüde değişebilir, bu da sudaki çeşitli iyonik bağ bölünme reaksiyonlarının katalize edilmesine olanak tanımaktadır. Zhou ve diğerleri (2009), GO indirgenmesinde yalnızca süper kritik suyun kullanılmasını önermişlerdir ve sonuç olarak GO üzerindeki fonksiyonel grupların kısmen uzaklaştığını ve karbon kafesindeki kısmen aromatik yapıların da geri kazanıldığını rapor etmişlerdir.

Ne yazık ki, bu indirgeyici ajanlar, kimyasal indirgeme sırasında rGO'nun yüzeyine ek fonksiyonel gruplar ekleyerek elektronların saçılmasına bağlı olarak tabaka direncini arttırmaktadır. Üstelik, tüm bu kimyasal indirgeyici ajanlar oldukça zehirli ve patlayıcıdır (Wang vd. 2008).

#### **4.4.5 Termal indirgeme**

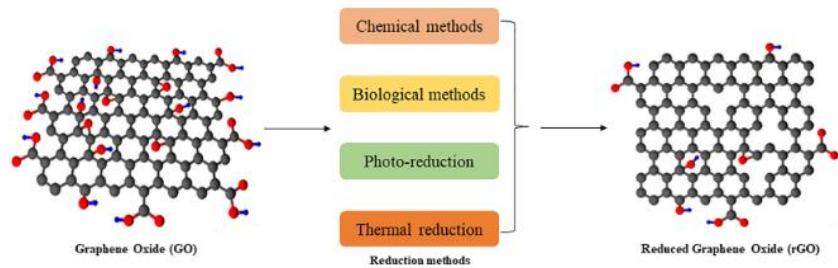
Grafen oksidin ısı ile indirgenmesine termal indirgeme adı verilir. Grafen araştırmasının ilk aşamalarında, grafen elde etmek amacıyla grafit oksidi pul pul dökmek için genellikle hızlı ısıtma ( $>2000$  °C/dak) kullanılmıştır (Wu vd. 2009). Eksfoliasyon mekanizması temel olarak grafit oksidin hızlı ısıtılması sırasında grafen tabakaları arasındaki boşluklara yayılan CO veya CO<sub>2</sub> gazlarının ani genişlemesidir. Hızlı sıcaklık artışı, karbon düzlemine bağlı oksijen içeren fonksiyonel grupların, yığılmış katmanlar arasında büyük basınç oluşturan gazlara dönüşmesine neden olur. Yüksek sıcaklıkta oksijen içeren grupların elimine edilmesi ve grafen tabakalarının ayrılması gerçekleşmektedir. Bu ikili etki, grafit oksidin termal genişlemesini büyük miktarda grafen üretmek için iyi bir strateji haline getirmektedir (Pei vd. 2012). Ancak, bu prosedürün yalnızca küçük boyutlu ve buruşuk grafen tabakaları üretmek için bulunduğu bulunmuştur. Bunun temel nedeni, oksijen içeren grupların ayrışmasının aynı zamanda karbon atomlarını da karbon düzleminden uzaklaştırmasıdır; bu da grafen tabakalarını küçük parçalara böler ve karbon düzleminin bozulmasına yol açar. Eksfoliasyon işlemi sırasında grafit oksit kütlelerinin yaklaşık %30'u kaybolur ve tabaka boyunca kafes kusurları geride kalır. Kusurlar, kaçınılmaz olarak ürünün elektronik özelliklerini etkilemektedir (Schniepp vd. 2006). Sonuç olarak, grafen levhaların elektriksel



iletkenliği, grafeninkinden çok daha düşük olan 10-23 S/cm'lik tipik bir ortalama değere sahiptir. İndirgeme esnasında film veya toz yapıdaki grafen oksit inert veya indirgeyici atmosferlerde tavlanamaktadır. Bu stratejide ısıtma sıcaklığı, indirgemenin GO üzerindeki etkisini önemli ölçüde etkiler. Schniepp ve ark. (2006) sıcaklığın 500°C'nin altında olması durumunda C/O oranının 7'den fazla olmadığını, sıcaklığın 750°C'ye ulaşması durumunda ise C/O oranının 13'ten yüksek olabileceğini bulmuşlardır. Li ve diğerleri (2009) tavlama sıcaklığı ile kimyasal yapı değişimini izlemiştir ve GO'nun iyi bir şekilde indirgenmesini sağlamak için yüksek sıcaklığın gerekli olduğunu ortaya koymuşlardır.

Tavlama sıcaklığına ek olarak tavlama atmosferi, GO'nun termal indirgenmesinde önemli bir unsurdur. Termal indirgeme genellikle vakumda veya inert veya indirgeyici atmosferde gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda oksijenin aşındırılması önemli ölçüde artacağından, tavlama sırasında oksijen gazının ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Atmosferdeki artık oksijeni tüketmek için ortama H<sub>2</sub> gibi bir indirgeyici gaz eklenmelidir. Ayrıca, hidrojenin yüksek sıcaklıklarda indirgeme kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle GO'nun indirgenmesi, H<sub>2</sub> atmosferinde nispeten düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Wu ve arkadaşları, (2009) GO'nun bir Ar/H<sub>2</sub> (1:1) karışımında 450 °C'de 2 saat boyunca iyi bir şekilde indirgenebileceğini ve sonuçta 14,9 C/O oranı ve  $1 \times 10^3$  S/cm iletkenlik elde edilebileceğini bildirmişlerdir.

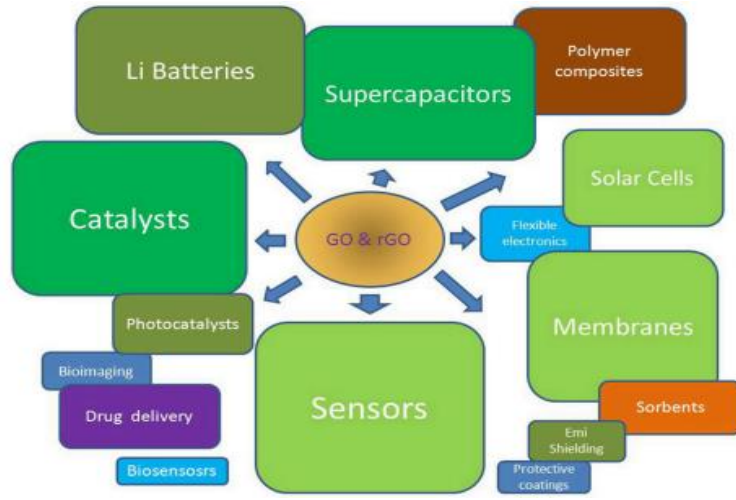
Yukarıdaki sonuçlara dayanarak, GO'nun yüksek sıcaklıkta tavlama ile indirgenmesi oldukça etkili bir yöntem olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3 Grafen oksidin indirgenmesi (Ahmed vd. 2023)

## 4.5 Grafen Oksit Bazlı Malzemelerin Uygulamaları

GO bazlı malzemelerin uygulamalarının önemli bir kısmı için kritik özellik elektrik iletkenliğidir. O/C oranı yüksek olan GO yalıtkan bir malzemedir. Bu nedenle GO'nun iletkenliğini arttırmak için kısmi restorasyonu gereklidir. Bu, malzemenin kimyasal işlevselliğinden bir miktar ödün verir. Bununla birlikte, birçok uygulamada GO'nun esas olarak kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılmaktadır (Dideikin vd. 2019). Grafen oksit bazlı malzemelerin uygulama alanları Şekil 4.4'te kısaca özetlenmiştir.



Şekil 4.4 Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin uygulama alanları (Dideikin vd. 2019)

### 4.5.1 İletken şeffaf kaplamalar

İletken şeffaf kaplamaların yapımında rGO kullanımını sıklıkla tartışılan konulardan biridir (Novoselov vd. 2012). Atomik katmanlar kalınlığındaki filmler herhangi bir hidrofilik yüzey üzerinde kolayca biriktirilebilir. Elektrik iletkenliği olan substratlarla beraber elektroforez kullanıldığında film yapısı daha pürüzsüz olabilmektedir. Hidrofobik yapıdaki substratlarda organik çözücüler içindeki dispersiyon kullanılabilir. GO filmleri rGO'ya indirgenirken substrata zarar gelmemesine dikkat edilmelidir. Bu amaçla da substrata en uygun indirgeme yöntemi seçilmelidir. GO'nun kullanılması, ekranlar, güneş pilleri ve ışıldayan ışık kaynakları için sınırsız alana sahip şeffaf grafen elektrotların

üretilmesine olanak tanır. Grafen, geleneksel şeffaf iletken kaplamalar ile karşılaştırıldığında düşük maliyetli olan çevre dostu bir malzemedir (Dideikin vd. 2019).

#### **4.5.2 Elektronik**

rGO şeffaf filmleri, karo benzeri yapıları nedeniyle benzer uygulamalar için kullanılabilir (Bae vd. 2010). Aynı zamanda rGO filmlerinin en büyük avantajı, esnek elektronik uygulamalarda önemli olan alt tabakanın deformasyonuna karşı daha iyi sürdürülebilir olmalarıdır. Yalnızca esnek ve şeffaf devre ara bağlantılarını değil aynı zamanda alan etkili transistörler (FET) ve organik ışık yayan cihazlar (OLED) gibi aktif elemanları da içeren gelecekteki elektron cihazlarında geniş uygulama alanını açar. GO'nun ilave kimyasal ile katılanması, yük taşıyıcılarının iletkenliğini artırılmasına da yardımcı olabilir. Bazı uygulamalar için ince GO filminin yapısı kritik öneme sahiptir. LED yapısına dahil edilen şeffaf elektrotlar için rGO filmlerinin katmanlar olarak kullanılması, yerel aşırı ısınmayı ve cihazların hasar görmesini önleyerek LED'lerin çıkış gücünün artırılmasına olanak tanır (Kim vd. 2014).

#### **4.5.3 Güneş pilleri**

Şeffaf rGO elektrotları, uygun fiyatlı esnek güneş pillerinin yapımında eşsiz bir malzemedir. Günümüzde GO ve rGO perovskit bazlı güneş pillerinin elektron taşıma katmanlarında yoğun bir şekilde kullanılan bileşenlerdir (Assadi vd. 2018). Ayrıca bu malzemeler, sıvı elektrolit bazlı boyaya duyarlı düşük maliyetli güneş pillerinde karşı elektrot olarak kullanılabilir (Williams vd. 2008).

#### **4.5.4 Fotokatalizörler**

Fotokataliz teknolojisi çevrenin korunması adına oldukça talep edilen ve yoğun şekilde gelişmekte olan bir teknolojidir (Ong vd. 2018). Fotokatalizörleri organik güneş pillerinin evrimleşmiş hali olarak düşünebilmek mümkündür. Fotokatalizörlerde güneşten alınan enerjinin dönüştürülerek elektrokimyasal reaksiyon gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir.

GO ve rGO burada katalizör için elektrot ve destek malzemesi olarak görev yapmaktadır (Sudha vd. 2015).

#### **4.5.5 Lityum piller**

GO ve rGO alanındaki araştırma ilgisinin bir başka odak noktası, enerji depolama sistemlerine yönelik elektrotlarla belirgin bir şekilde ilişkilidir. Bugün lityum piller maksimum enerji kapasitesine sahiptir. Geleneksel lityum-iyon şarj edilebilir pillerin çevrim ömrünü uzatmak ve elektrokimyasal performansını artırmak için anot malzemelerinin geliştirilmesi araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Dideikin vd. 2019).

#### **4.5.6 Süperkapasitörler**

Süperkapasitörler endüstri, ulaşım ve iletişim gibi birçok alanda önemli yere sahiptir. Süperkapasitörler enerjiyi, elektrot yüzeyinde biriken sıvı, katı veya iyonik sıvı elektrolit iyonlarının meydana getirdiği elektrikli çift katmanda (EDLC) depolamaktadır. Bundan dolayı buradaki elektrot malzemesinin yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip olması ve kimyasal olarak inert olması gerekir. Ek olarak maksimum sayıda şarj-deşarj döngüsü sağlamak için düşük direnç ve mekanik dayanıklılığa sahip olmalıdır. rGO, yeni nesil EDLC için elektrot malzemesi olarak iyi bir adaydır (Dideikin vd. 2019).

#### **4.5.7 Membranlar**

Gözenekli yapı, GO membran filtreleri için aynı öneme sahiptir. Günümüzde, ağır metallerin ve CO<sub>2</sub>'nin ayrılması için atık su ve gazların filtrelenmesine yönelik membran teknolojileri, çevre korumada giderek daha önemli bir rol oynamaktadır (Dideikin vd. 2019).

Grafen bazlı malzemeler arasında GO en yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahiptir (Chen vd. 2017). Grafen oksit (GO), ağır metal, boya, formaldehit, hümik asit, amonyak vb. gibi toksik bileşiklerin uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak kullanılabilir (Kavitha, 2022).

#### **4.5.8 Adsorbanlar**

Membranların yanı sıra, kimyasal olarak değiştirilmiş GO ve GO bazlı kompozitler, ağır metal iyonları dahil olmak üzere atık sudan çeşitli kirliliklerin giderilmesi için etkili adsorbanlardır. Üstelik GO bazlı adsorbanlar daha sonraki kullanım için başarıyla yeniden üretilebilir (Dideikin vd. 2019).

#### **4.5.9 Tıp ve biyoloji**

Düşük sitotoksitesi ve kimyasal olarak kolayca modifike edilebilmesi GO'nun tıp ve biyoloji gibi alanlarda kullanılmasında avantaj sağlamaktadır (Zhang vd. 2014). Son yayınlar, kanser terapisi için ilaç taşıyıcısı olarak ve ribonükleik asit (RNA) bazlı genetik kanser tedavisi için kimyasal olarak değiştirilmiş GO'nun kullanımını bildirmektedir (Ren vd. 2017).

## 5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde karbon esaslı destek maddelerinin katalitik hidroliz deneylerinde kullanımına ilişkin çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

**Rambabu vd. (2019):** Yaptıkları çalışmada hurma yağı atığı ve aktif karbonun birleşiminden elde ettikleri destek maddesi (POAC) üzerine katalizör olarak MoS<sub>2</sub> kullanarak sodyum bor hidrürün (NaBH<sub>4</sub>) hidrolizi ile hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Karbon bazlı bir destek malzemesi olan POAC'ın mezogözenekli yapısı katalizörün homojen şekilde dağılarak adsorbe olabilmelerini sağlamıştır. Böylece hidrojen üretiminde katalitik aktiviteyi artırmıştır. MoS<sub>2</sub>/POAC kompoziti, 39.1 kJ/mol'lük düşük aktivasyon enerjisi ile yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Üretilen MoS<sub>2</sub>/POAC katalizörü hidrojen üretim çalışmalarında 11 döngüde kullanılmış ancak 9. döngüden sonra katalitik aktivitede %28'lik bir azalma gözlenmiştir. Çalışmanın sonucunda geliştirilen MoS<sub>2</sub>/POAC katalizörünün yüksek adsorplama gücü ve stabilitesi sayesinde NaBH<sub>4</sub> hidroliziyle taşınabilir güç uygulamaları için hızlı hidrojen üretiminde etkili bir katalizör olduğu görülmüştür.

**Baydaroğlu vd. (2014):** NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin katalitik hidrolizinde yeni bir yöntem geliştirilmişlerdir. Co-B katalizörü, düşük maliyetli bir malzeme olmasına karşın iyi katalitik aktivite gösterdiğinden NaBH<sub>4</sub> hidrolizi için önemli bir katalizör olmuştur. Ancak ekzotermik reaksiyon esnasında Co-B katalizörlerinin aglomerasyonunun hidrojen üretim hızını sınırlayabildiği gözlemlenmiştir. Bunun üstesinden gelmek için yüksek yüzey alanına sahip karbon bazlı destek malzemeleri kullanılmış ve sonuç olarak katalizörlerin yüzeyde daha iyi dağılmasıyla yüksek katalitik aktivite sağlanmıştır. Çalışmada iki farklı kimyasal yöntemle sentezlenen aktif karbon ve karbon karası destekli Co-B katalizörleri üzerinde NaBH<sub>4</sub> hidrolizi incelenmiştir. Karbon destekli Co-B katalizörleri, reaktanlar için daha aktif alanlar yaratan iyi dağılma özelliğinden dolayı desteksiz Co-B katalizörü ile karşılaştırıldığında hidrojen üretimi için daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Karbon siyahı destekli Co-B katalizörlerin ise aktif karbon destekli katalizörlere göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına karşın daha iyi katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, indirgeme-çökeltme yöntemiyle

hazırlanan katalizörlerin emdirme yöntemiyle hazırlananlardan çok daha verimli olduğu görülmüştür. Karbon karası destekli Co-B katalizörün aktivasyon enerjisi 56.7 kJ/mol olarak hesaplanmış ve bu katalizör ile maksimum düzeyde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir.

**Wang vd. (2017):** NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde üç boyutlu grafen oksit parçacıkları (3DGO) üzerine kimyasal indirgeme ile kobalt nanoparçacıkları yüklemiştir. 3DGO yapısında katmanların arasındaki boşluk açılarak katalizör temas alanı artırılır böylece kütle aktarım hızı da buna paralel olarak artmaktadır. Co@3DGO kompozit katalizörünün diğer katalizörlere göre hidrojen üretiminde daha etkili olduğu gözlenmiştir. Katalizörün 5 döngü boyunca iyi aktivite gösterdiği görülmüştür. Co@3DGO katalizörü en yüksek katalitik aktiviteyi 40 °C'de göstermiştir. Bu sıcaklıktaki aktivasyon enerjisi 37 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Karaman (2022):** NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde katalizör olarak nikel ve kobalt yüklü üç boyutlu grafen (Ni-Co@3DG) nanoyapısını sentezlemiştir ve ilk kez NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak başarıyla kullanmıştır. Ni-Co bimetalik alaşım nanoparçacıkları için 3 boyutlu grafen mimarisinin üretilmesi, yüksek spesifik yüzey alanına sahip geniş gözenek hacmi sunmuş, böylece iyonların gözenek kanalları boyunca azaltılmış kütle aktarım direnci ile kolay hareketine izin vererek katalitik performansı kolaylaştırmıştır. Ayrıca, 3D grafen desteği, alaşım nanopartiküllerinin herhangi bir topaklanma olmadan homojen dağılmasına olanak tanımıştır. Çalışmada verimli hidrojen üretimi için optimum çalışma koşullarını belirlemek amacıyla reaksiyon sıcaklığı, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ve katalizör yükleme dahil farklı parametrelerin etkisi incelemiştir. Bu çalışmada diğerlerinden farklı olarak H<sub>2</sub> üretim oranını tahmin etmek için farklı yapay sinir ağı (YSA) modellerinin performansı değerlendirilmiştir. Karakterizasyonlar sonucunda üretilen nanokatalizörün geniş bir spesifik yüzey alanına (885 m<sup>2</sup>/g) ve düzgün şekilde dağıtılmış Ni-Co bimetalik alaşımlara sahip olduğu görülmüştür. Deneysel sonucunda NaBH<sub>4</sub> (0.5 M) hidrolizinde 25°C'de 82.65 mmol/dk.g<sub>kat</sub> hidrojen üretim hızına (HGR) ulaşılmış ve katalizörün yüksek bir aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ni-Co@ 3DG katalizörünün art arda 5 kullanımdan sonra başlangıç aktivitesinin %95,96 oranında korunduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar, YSA tahmin verilerinin ve deneysel

sonuçların uyumlu olduğunu göstermiştir. Bu durum optimize edilmiş YSA mimarisinin, katalizörün H<sub>2</sub> üretim hızının tahmini için kullanılabilceğini kanıtlamaktadır.

**Özdemir vd. (2013):** Yaptıkları çalışmada Co-B nanopartiküllerini grafen oksit üzerine NaBH<sub>4</sub> kullanarak gerçekleştirdikleri kimyasal indirgeme yoluyla yüklemişlerdir. Nanokompozitlerin katalitik aktivitesini araştırmak amacıyla NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizinde kullanmışlardır. Desteğin katalitik aktivite üzerindeki etkisi, %10 NaBH<sub>4</sub> + %5 NaOH çözeltisinin 40°C'de, 125 mg destekli kobalt-bor katalizörlerin varlığında, ağırlıkça %4 Co yüklemesiyle hidrolizi ile değerlendirilmiştir. Co-B/grafen nanokompozitleri kullanılarak maksimum 19 L H<sub>2</sub>/g.dk hidrojen üretim hızı elde edilmiştir. Grafenin destek malzemesi olarak kullanılmasının Co-B katalizörünün yüzeyinde hidratlı boratların çökmesini önlediği ve bu durumun katalizörlerin hem performansını hem de stabilitesini arttırdığı ortaya koyulmuştur. Bunun sonucunda grafen destek malzemesinin, grafit ve aktif karbon desteklere göre NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizini büyük ölçüde artırdığı rapor edilmiştir.

**Metin (2012):** Bu çalışmada kimyasal olarak türetilmiş grafen (CDG), grafen oksidin hidrazin hidrat indirgenmesiyle hazırlanmıştır ve paladyum nanopartikülleri için destek malzemesi olarak kullanılmıştır. CDG üzerinde desteklenen Pd NP'ler sırasıyla organik çözücüler ve sulu çözeltilerde amonyak boranın (AB) dehidrojenasyonu ve hidrolizinde katalizör olarak kullanılmıştır. Pd nanopartiküller, BET yüzey alanı 500 m<sup>2</sup>/g olan CDG üzerine empenye edilmişlerdir. Pd nanopartiküller kimyasal olarak türetilmiş grafen ile desteklendiğinde parçacık boyutu dağılımını ve stabilitesini koruduğu gözlemlenmiş ve AB'nin dehidrojenasyonu ve hidrolizi için oldukça aktif ve stabil bir katalizör olduğu görülmüştür. Katalizörlerin dehidrojenasyon reaksiyonunda 5. ve hidroliz reaksiyonlarında ise 10. tekrarlı deneyden sonra sırasıyla başlangıç aktivitesinin %85 ve %95'ini koruduğu sonucuna ulaşılmıştır. CDG-Pd'nin yüksek katalitik performansı, yüksek stabilitesi ve yeniden kullanılabilirliğinin onu değerli metaller arasında umut verici bir aday haline getirdiği bildirilmiştir.



**Zhang vd. (2018):** Çalışmalarında Modifiye Hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri grafen oksidi karbotermik indirgeme yoluyla nano gözenekli grafen oksit (PGO) haline getirmişlerdir. PGO'nun fiziksel yapısı ve yüzeyindeki nanogözenekler, Co nanoparçacıklarının sabitlenmesi ve dağıtılması konusunda mükemmel bir özellik sergilemiştir. Co/PGO katalizörü, NaBH<sub>4</sub>'ün katalitik hidrolizi için iyi bir katalizör performansı göstermiştir. Katalizörün ayrıca, beşinci kullanımından sonra yaklaşık %73 geri dönüşüm oranı ile iyi bir stabilite ve geri dönüştürülebilirlik sergilediği rapor edilmiştir.

**Li vd. (2019):** NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde geniş yüzey alanına sahip olmasından dolayı destek maddesi olarak grafen oksit (GO) kullanmışlardır. GO tabakalarının arasındaki boşluğu artırıp katalizör temas yüzeyini ve dolayısıyla da kütle aktarım hızını artıran 3 boyutlu grafen oksit yapısını kullanmışlardır. Co-Mo nanopartiküllerini indirgeme yoluyla 3DGO üzerine yüklemişlerdir. Co<sub>0.7</sub>-Mo<sub>0.3</sub>/3DGO katalizörü en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Hidrojen üretim hızı 7023 mL H<sub>2</sub>/g.dk olarak ölçülmüştür. Bu değer Co/3DGO katalizörünün hidrojen üretim hızından yaklaşık %60 daha fazladır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 35.6 kJ.mol<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Katalizörün 5. kullanımdan sonra hidrojen üretim hızınının 3954.8 mL H<sub>2</sub>/g.dk değerine düştüğü görülmüştür.

**Muzzio vd. (2020):** AB hidrolizinde Pt/Pd'nin Ni ile alaşımlanması sonucunda hidrojenasyon reaksiyonlarında iyi bir katalitik aktivite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Pt/Pd diğer metallerle alaşımlandığında yüzeyin elektronik ve geometrik özellikleri optimum koşullara göre ayarlanabildiğinden bu katalizörleri tercih etmişlerdir. Sentezlenen Au-Pd nanoparçacık (NP) katalizörleri AB dehidrojenasyonu için sistematik olarak incelenmiştir. Au-Pd katalizörünün 160 dk<sup>-1</sup> devir frekansı (TOF) ile daha önce çalışılmış diğer soy metal katalizörlere göre daha aktif olduğu bulunmuştur. Au-Pd katalizörünün AB hidrolizinde on defa kullanımının sonunda aktivitesini kaybetmediği ve nanopartikül yapısında herhangi bir değişiklik oluşmadığı görülmüştür.

**Engin ve Özay (2018):** Etilendiamin bisboranın katalitik hidrolizi ile hidrojen üretimi üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak p(akrilik asit-ko-vinilimidazol) hidrojel ağ yapılarına yükledikleri Cu, Co ve Ni nanopartikülleri kullanmışlardır. Katalizörün aktivite testlerinde, 5. döngünün sonunda aktivitede %15'lik bir kayıp olduğu belirlenmiştir. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjilerini, Cu, Co ve Ni hidrojel kompozit katalizörleri için sırasıyla 39,42 kJ/mol, 44,77 kJ/mol ve 47,48 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

**Önder ve Özay (2020):** EDAB'ın dehidrojenasyonunda kullanılmak üzere termik santrallerde kömürün yanması sonucu oluşan uçucu kül (FA) ile Co, Ni, Cu kompozit katalizörünü kullanmışlardır. Uçucu kül yüzeyindeki metal miktarları Cu, Co, Ni için sırasıyla 20.13, 23.18 ve 18.11 mg/g olarak belirlenmiştir. Uçucu külün herhangi bir metal için seçici olmadığı bildirilmiştir. İstenilen hidrojen hacmine uçucu kül-bakır, kobalt, nikel kompozit katalizörlerinin sırasıyla 17, 45, 65 dakikada ulaştıkları görülmüştür. En iyi katalitik aktiviteyi gösteren FA-Cu kompozit katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde aktivite kaybı olmasına rağmen hidrojen gazı üretim verimliliğinde değişiklik olmadığı tespit edilmiştir.

**Özay (2020):** Çalışmasında p(3-sülfopropil akrilat) p(SPA) hidrojel destek maddesi üzerine Pd aktif malzemesini yükleyerek kompozit katalizör sistemi elde etmiş ve bu katalizörü EDAB'ın hidrolizi deneylerinde kullanmıştır. Hidroliz reaksiyonu için 30°C'de 5.9 dk<sup>-1</sup> TOF değerine ulaşıldığı hesaplanmıştır. Suyun çözücü olduğu sulu ortamlardaki reaksiyonlar için hidrojenlerin diğer destek malzemelerine göre avantajlı olduğu bildirilmiştir. Bunun sebebinin hidrojenlerin sulu ortamda şişmesi sonucunda gözeneklerinin açılması ve böylece reaksiyon karışımının hidrojel içine difüze olabilmesi olduğu belirtilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aktivasyon enerjisi 67.79 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Xu vd. (2008):** Bu çalışmada, karbon destekli kobalt katalizörlerinin kullanımıyla NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi incelenmiştir. Desteklenen kobalt katalizörün katalitik aktivitesinin yüksek oranda kalsinasyon sıcaklıklarına bağlı olduğu bulunmuştur. Hidrojen üretim hızı, 200–400 °C aralığındaki kalsinasyon sıcaklıklarıyla artmakta iken,

500 °C'nin üzerindeki yüksek bir kalsinasyon sıcaklıklarının katalitik aktivitede belirgin şekilde düşüşe yol açtığı bildirilmiştir. XRD analizleri sonucunda katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarındaki artışla birlikte amorf Co-B'den kristalin kobalt hidroksite faz geçişi yaşadığını ortaya koyulmuştur. Ayrıca NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyon performansının değiştiği gözlemlenmiş ve daha düşük NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarında hidrojen üretim hızının arttığı belirtilmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 44,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Lin vd. (2021):** NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde, yüksek performansa sahip düşük maliyetli kobalt bazlı katalizör kullanmışlardır. Mevcut çalışmada Co@AC katalizörü piroliz yoluyla üretilmiştir. Co parçacıkların katalizörler yüzeyinde düzgün şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidroliz deneylerinin sonuçları, fabrikasyon katalizörlerin, özellikle alkali koşullar altında mükemmel katalitik aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. 30 °C'de NaBH<sub>4</sub> hidrolizi gerçekleştirildiğinde 4,9 L<sub>H<sub>2</sub></sub>/dk.g<sub>kat</sub> hidrojen üretim hızı elde edilmiş ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 35,09 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, katalizörlerdeki Co parçacıkların iyi dağılımının katalizördeki Co içeriğinin artırılmasına olanak sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak geliştirilen katalizörün NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kontrol edilebilir hidrojen üretimi için umut verici bir katalizör olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

**Peng vd. (2020):** Hidrojenin bor hidrürden hızlı salınması, bir yakıt hücresi sistemi için oldukça istenilen bir özelliktir ancak bor hidrürden hidrojen üretimi, katalizörün düşük aktivitesi ve düşük kararlılığı ile sınırlıdır. Bu nedenle gerçekleştirilen çalışmada aktif Co-B alaşımı için bir destek olarak bakteriyel selülozdan (BC) türetilmiş karbon kullanılarak basit bir tek adımlı kimyasal indirgeme yoluyla oldukça aktif bir katalizör sentezlenmiştir. BC/Co-B katalizörünün yüksek yüzey alanına (125,31 m<sup>2</sup>/g), yüksek stabiliteye ve mükemmel katalitik aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Desteklenmeyen Co-B nanokompoziti veya ticari karbon destekli Co-B ile karşılaştırıldığında, BC/Co-B katalizörünün mükemmel bir kararlılık sergilediği görülmüştür ve 56.37 kJ/mol'lük bir aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.

**Karataş ve Gülcan (2024):** EDAB hidrolizinde katalizör olarak Pd@rGO-SO<sub>3</sub>H malzemesini incelemişlerdir. Burada grafen oksidi modifiye Hummers yöntemi ile sentezlemişlerdir. Katalizör sentezinde ıslak emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemini kullanmışlardır. Pd@rGO-SO<sub>3</sub>H katalizörü, literatürde EDAB hidrolizi için en yüksek TOF değeri olarak gözlemlenen 136 dk<sup>-1</sup> değerine ulaşmıştır. Sabit katalizör ve substrat derişimlerinde aktivasyon enerjisi  $E_a = 63,35$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Pd@rGO-SO<sub>3</sub>H katalizörünün topaklanmaya sebep olmadan mükemmel stabilite sergilediği tespit edilmiştir. Tekrarlı deneyler sonucunda katalizörün 20. döngüden sonra bile katalitik etkinliğinin devam ettiğini gözlemlemişlerdir.

**Akbayrak vd. (2019):** Rodyum, rutenyum ve paladyum nanoparçacıklarını balkabağı sapından elde edilen aktif karbon (AC) üzerine emdirerek amonyum boranın (AB) hidrolizinde katalizör olarak kullanmışlardır. Balkabağı sapından elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1305 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Balkabağı sapından elde edilen aktif karbonun düşük maliyetli olması onu diğer karbon içerikleri malzemelere göre avantajlı kılmaktadır. Hidrojen üretim hızları kıyaslandığında Rh, Ru, Pd için 45 °C sıcaklıkta en yüksek hıza ulaşıldığı görülmüştür. AB hidrolizinde kullanılan Rh, Ru, Pd@AC katalizörleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 39.9 kJ/mol, 68.3 kJ/mol ve 67.5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Kullanılan katalizörlerin AB hidrolizinde yüksek oranda geri dönüştürülebilir oldukları görülmüştür. Bunun sebebinin balkabağı sapından elde edilen aktif karbonun yüksek yüzey alanı olduğu rapor edilmiştir.

Çizelge 5.1'de literatürde katalitik hidroliz deneylerinde karbon esaslı destek maddelerinin kullanıldığı bazı çalışmalar gösterilmektedir.

Çizelge 5.1 Katalitik hidroliz deneylerinde karbon esaslı destek maddelerinin kullanıldığı çeşitli çalışmalar

Kullanılan madde	Katalizör	Destek madde	Sentez yöntemi	E <sub>a</sub> kJ/mol	Referans
EDAB	Cu Co Ni	Uçucu kül (FA)	İndirgenme reaksiyonu	50.82 34.84 58.35	Önder vd. (2020)
EDAB	Ag	p(sülfopropil akrilat potasyum tuzu-co-2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit sodyum tuzu)	Absorpsiyon	43.24	Durgut vd. (2020)
EDAB	Cu Co Ni	Hidrojel ‘p(akrilik asit-ko-vinilimidazol)’	Absorpsiyon	39.42 44.77 47.48	Engin vd. (2018)
SBH	Co-Mo nanopartiküller	Grafen Oksit	İndirgenme reaksiyonu	35.6	Li vd. (2019)
SBH	Co nanoparçacık	Grafen oksit	İndirgenme reaksiyonu	55.22	Zhang vd. (2018)
AB	Co-CeOx nanokümleri	Nitrojen katkı grafen hidrojel	İndirgenme reaksiyonu	31.82	Men vd. (2018)
EDAB	Rutenyum	Hidrojel ‘2-hidroksietil nişasta-p-(2-Akrlamido-2-metil-1-propansülfonik asit)’	Absorpsiyon	38.92	Özay vd. (2020)
AB	RhNi alaşım nanokümleri	Nitrojen işlevli içi boş mezogözenekli karbonlar	Enkapsülasyon	18.6	Wei vd. (2021)
AB	RuP alaşımı nanokümleri	Nitrojen katkı içi boş mezogözenekli karbon destekler	Enkapsülasyon	36.3	Lv vd. (2021)
AB	Ru nanoparçacık	Gözenekli karbon	Adsorpsiyon	28.8	Li vd. (2021)
AB	Ru-Fe	Mikro küre tipi N katkı karbon	Emdirme-indirgeme	33.7	Zhou vd. (2020)
AB	Rh(nano) Ru(nano) Pd (nano)	Aktif karbon	Emdirme	39.9 68.3 67.5	Akbayrak vd. (2019)
AB	Ru nanoparçacıkları	CoPCP (kobalt gömülü gözenekli karbon)	İndirgeme	31.25	Cui vd. (2021)
AB MeAB EDABB	Co	Aktif karbon	Emdirme	49 30 95	Coşkuner vd. (2021)
SBH	Co	Aktif karbon	Piroliz	35.09	Lin vd. (2021)
SBH	Co-B	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	İnorganik erimiş tuz tekniği	32.7	Paksoy vd. (2021)

Çizelge 5.1 Katalitik hidroliz deneylerinde karbon esaslı destek maddelerinin kullanıldığı çeşitli çalışmalar (devam)

Kullanılan madde	Katalizör	Destek madde	Sentez yöntemi	E <sub>a</sub> kJ/mol	Referans
SBH	Co-B	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	İnorganik erimiş tuz tekniği	32.7	Paksoy vd. (2021)
SBH	Co-B nanokompozit	BS(Bakteriyel Selüloz)	Kimyasal indirgeme	56.37	Peng vd. (2020)
SBH	MoS <sub>2</sub>	POAC (Hurma yağı atığı-aktif karbon)	Hidrotermal proses	39.1	Rambabu vd. (2019)
SBH	Co	Aktif karbon	Emdirme-Kimyasal indirgeme	44.1	Xu vd. (2008)
SBH	Co-B nanokompozit	Aktif karbon	Emdirme	56.7	Baydaroğlu vd. (2014)
FA-SF karışımı	Pd/C nanokatalizör	Aktif karbon	İndirgenme reaksiyonu		Wang vd. (2014)
PBH (KBH <sub>4</sub> )	Co-B Ni-B Co-Ni-B	Aktif karbon	Emdirme-indirgenme	55.7	Xu vd. (2011)
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O) (sulu hidrazin)	Ni-Pt/CeO <sub>2</sub> nanoparçacıkları	Granüler aktif karbon	Emdirme-İndirgeme	38.72	Dai vd. (2018)

### 5.1 Grafen Oksidin Termal İndirgenmesi ile İlgili Literatür Araştırmaları

Grafen oksidin termal olarak indirgenmesi literatürde birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda sıcaklık, süre ve indirgeme atmosferi gibi termal indirgeme parametrelerinin oldukça geniş aralıklarda seçilebildiği görülmektedir.

Çizelge 5.2’de grafen oksidin termal indirgenmesinin gerçekleştirildiği çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 5.2 Grafen oksidin çeşitli çalışmalardaki termal indirgenme koşulları

<b>Referans</b>	<b>Sıcaklık</b>	<b>Süre</b>	<b>Atmosfer</b>
Saleem vd. (2018)	500 °C	2 saat	-
Gao vd (2010)	900 °C	15 dakika	vakum
Yin vd. (2011)	350	15 saat	argon
Qui vd (2014)	250	25 dakika	azot
Kumar vd (2016)	1227	20 dakika	hava
Alam vd. (2017)	350	10 dakika	hava
Açık vd (2011)	600	1 saat	vakum
Dolbin vd (2016)	900	1 saat 30dk	Ar
Cuong vd (2010)	700	1 saat	vakum
Le vd (2011)	200	1 saat	azot
Zheng vd (2012)	1050	30 saniye	-
McAllister vd (2006)	1050	30 saniye	argon
Zhao vd (2017)	700	5 saat	-

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

Hidrojen kaynağı olarak seçilen EDAB'ın hidrolizi kesikli reaktörde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Hidroliz reaksiyonlarında katalizör olarak Pd@rGO<sub>H</sub>, Pd@rGO<sub>T</sub>, Co@rGO, Pd/Co@rGO, Pd@AC, Co@AC, Pd/Co@AC kullanılmıştır.

Deneysel çalışmanın ilk basamağında destek maddeleri sentezlenmiş, ardından sentezlenen destek maddelerine katalizör aktif maddelerinin emdirilmesi sonucunda heterojen katalizör sistemleri elde edilmiştir. Daha sonrasında EDAB bileşiği de sentezlenerek hidroliz deneylerine başlanmıştır.

Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonları FTIR, BET, SEM, EDX, XRD, XPS analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

### 6.1 Destek Maddeleri ve Katalizörlerin Sentezi

#### 6.1.1 Grafen Oksit (GO) sentezi

Bu çalışmada grafen oksidin sentezi iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerden ilki günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan "Hummers Metodu" olup diğer yöntem ise "Tour Metodu"dur. Grafen oksit sentezinde iki farklı yöntem kullanılması ile deneysel çalışmaya yenilik katmak, hangi yöntemin daha verimli sonuçlar verdiğini incelemek ve Tour metodunun kullanımının yaygınlaştırılmasına katkıda bulunmak amaçlanmaktadır.

##### 6.1.1.1 Hummers metodu ile grafen oksit Sentezi

Hummers metodu ile grafen oksit sentezinin adımları aşağıdaki gibidir:

1. 1000 ml hacme sahip tek cam ağızlı balon, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki bir buz banyosu içerisine yerleştirildi. Balonun içerisine 75 mL % 96,4'lük soğutulmuş



sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) koyulur ve üzerine 3 gram toz grafit ( $<20 \mu m$ , Sigma-Aldrich) ilave edildi.

2. Karışım grafit homojen şekilde dağılına dek karıştırılır. Bu aşamada oluşan çözeltinin rengi koyu yeşile dönmüştür. Bu aşamadan itibaren grafit plakaların arasına sülfürik asit girmeye başlamıştır.

3. Karışım soğuduktan sonra üzerine oldukça yavaş ve dikkatli bir biçimde 9 gram potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) eklendi. Burada potasyum permanganatın yavaş eklenmesinin sebebi oluşan reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon olması ve karışımın patlama riski barındırmasıdır.

4. Potasyum permanganat eklenmesi ile karışım pembemsi bir renk almaya başladı ve ekzotermik reaksiyondan ötürü balonun içerisinde duman oluştuğu gözlemlendi. Bu kimyasallar eklendikten sonra 30 dakika boyunca karışmaları beklenildi. Sürenin sonunda sodyum nitrat ( $NaNO_3$ ) da karışıma eklendi ve bu ekleden sonra da 5 dakika daha karıştırma işlemi yapıldı.

5. Bu aşamadan sonra cam balon reaktör buz banyosundan çıkarıldı ve oda sıcaklığında 30 dakika daha karışması sağlandı.

6. Bekleme süresi bittikten sonra çözeltiye sülfürik asit miktarının 3 katı olan distile su yavaş yavaş ilave edildi. Bu deneyde 75 mL sülfürik asit kullanıldığı için eklenen distile su miktarı 145 mL'dir. Saf su ilave edilirken de ekzotermik bir reaksiyon oluştuğu için ilk 15 ml'lik su damlalar halinde oldukça yavaş bir biçimde reaktöre eklendi. Bu esnada reaktör içerisinde mor renkli duman çıkışı gözlemlendi. 15 mL'den sonra çözeltinin ısınması azalmıştır. Saf su ilave edildiğinde yüzeyde kaynama meydana gelirse, ilave durdurulmalıdır.

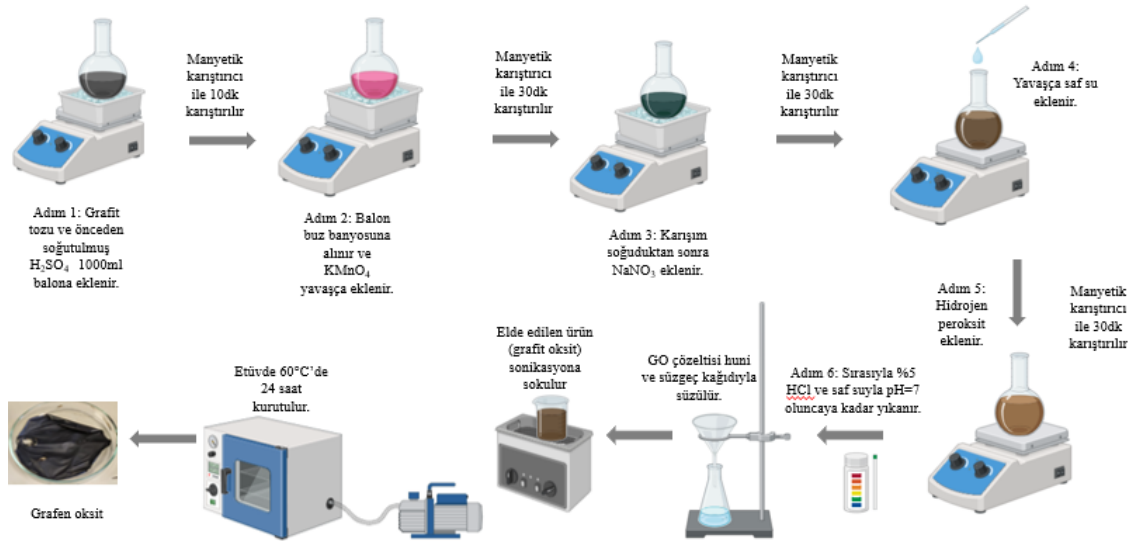
7. Bu aşamadan sonra, grafit tabakaları arasına sülfürik asit ve potasyum permanganatın yerleştirilmesi neredeyse tamamlanmış olur. Bir diğer tabirle grafit artık grafit oksit olmaya başlamış demektir.

8. Distile su ilavesi bittikten sonra 30 dakika daha beklenir. Daha sonra çözeltiyi seyreltmek için, eklenen saf suyun 3 katı kadar saf su ilave edildi. Bu deneyde daha sonra eklenen damıtılmış su miktarı 450 mL'dir.

9. Seyreltilmiş çözeltiye sülfürik asit miktarının 1/3'ü kadar %30 hidrojen peroksit ilave edildi. Bu esnada çözelti üzerinde sarı kabarcıklar gözlemlendi. Sentez aşaması bu noktada sonlandırılıp filtreleme aşamasına geçildi.

10. Hazırlanan çözelti bir huni ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzölmeye başlandı. İlk süzme adımından sonra çözeltinin içerisinde sülfat iyonu kalmaması adına %5'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi ile yıkama gerçekleştirildi. 3 defa %5'lik HCl yıkamasının ardından sonra filtre kağıdında kalan grafen oksitte sülfat olup olmadığını görmek için huninin ağzından baryum klorür (BaCl<sub>2</sub>) çözeltisine birkaç damla damlatıldı. Çökelme meydana gelirse sülfatın bitmediği ve çökelme olmayana kadar asitle yıkamaya devam edilmesi gerektiği anlamına gelir.

11. BaCl<sub>2</sub> testi sonucunda sülfat olmadığı sonucuna varıldığında artık sentezlenen grafen oksit pH=7 oluncaya dek deiyonize su ile yıkandı. Kalan malzeme süzgeç kağıdından sıyırılır ve grafit oksidin grafen oksite tam dönüşümünü gerçekleştirmek adına sonikasyona tabi tutuldu. Bu işlemin ardından etüvde 50 °C'de 24 saat kurutularak sentez tamamlandı (Hummers vd. 1958).



Şekil 6.1 Hummers yöntemi ile grafen oksit sentezi basamakları

### 6.1.1.2 Tour metodu ile grafen oksit sentezi

Tour metodu ile grafen oksit sentezinin basamakları aşağıdaki şekildedir:

1. Reaksiyonu düşük sıcaklıkta tutmak ve oksidasyon aşaması sırasındaki gaz çıkışını önlemek amacıyla buz banyosuna yerleştirilen 1000 ml'lik bir behere hacimce 9:1

oranında  $H_2SO_4$  (360 ml) ve  $H_3PO_4$  (40 ml) eklendi. Bu iki asit ekzotermik reaksiyon açığa çıkardığından eklemeler yapılmadan önce asitleri soğutmak ve yavaşça ekleme yapmak oldukça önem taşımaktadır.

2. Hazırlanan asit karışımı içerisine 3 gram grafit tozu (Sigma-Aldrich) ve 18 gram  $KMnO_4$  (Sigma-Aldrich) oldukça yavaş bir biçimde azar azar eklendi.

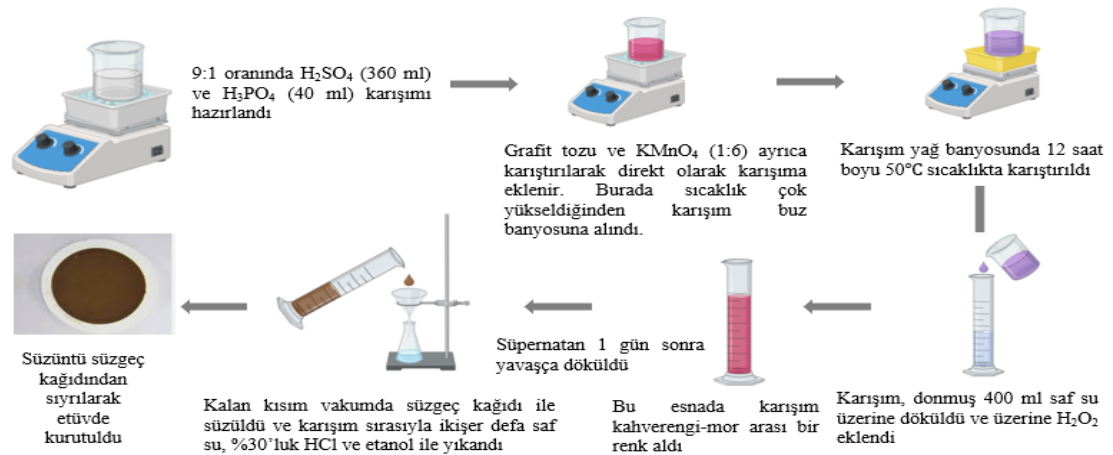
3. Meydana gelen karışımın patlama tehlikesi geçtikten sonra bir yağ banyosuna alınarak 12 saat boyu  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta karıştırıldı.

4. Sürenin sonunda önceden hazırlanmış olan 400 ml'lik donmuş saf su üzerine karışım dökülür ve karıştırıldı. Bu esnada buzlar oluşan reaksiyon ekzotermik olduğu için hızla erir ve karışımın rengi kahverengi iken içerisinde morluklar görülmeye başlandı.

5. Ardından % 35'lik 3 ml  $H_2O_2$  karışıma ilave edilip ve 2 gün beklenildi.

6. Bekleme sonunda karışımın üzerindeki süpernatant yavaşça dökülüp ve geride kalan kısım süzgeç kağıdı ile süzülür. Bu aşamada karışım oldukça asidik olduğu için süzgeç kağıdında yırtılmalar meydana gelebileceğinden dikkatli olunmalıdır.

7. Daha sonrasında her birinden 2 defa 200 ml olmak üzere deiyonize su, % 30'luk HCl ve etanol (%99) ile yıkama gerçekleştirildi. Böylece  $pH=7$  değerine ulaştı. Tour metodundan elde edilen süzuntu Hummers metodunda elde edilenden farklı olarak altın sarısı bir renktedir. Yine bu sentezin sonunda da süzuntünün sonikasyon işlemine sokulmasıyla grafit oksitten grafen oksite dönüşüm tamamlanmış oldu ve malzeme  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulularak sentez tamamlandı.



Şekil 6.2 Tour yöntemi ile grafen oksit sentez basamakları

### 6.1.1.3 Grafen oksidin saflaştırılma işlemi

1. Grafen oksit üzerine saf su ilave edilerek 1 saat boyu sonikasyon işlemine tabi tutuldu.
2. Sonikasyonun ardından grafen oksit çözeltisi pipet yardımıyla alınarak santrifüj işlemi uygulandı.
3. Santrifüj adımından sonra, grafen oksit içerisinde kalan grafitik oksit oluşumları dibeye çökerek ayrıştı. Üstte kalan suda çözülmüş kısım ise saf grafen oksit olarak elde edildi.

### 6.1.1.4 Termal indirgeme ile indirgenmiş grafen oksit eldesi

Grafen oksit kuvars kayıkçık üzerine dikkatlice koyuldu. Ardından kayıkçık, kuvars tüp içerisine yerleştirildi. Tüpün ağzı sıkıca kapatılıp kılcal borular yardımıyla He ve H<sub>2</sub> gazları ile kuvars tüp arasında bağlantı hattı oluşturuldu. Gazların akış hızları akış ölçer yardımıyla ayrı ayrı ölçüldü. Gaz akışı He 25 ml/dk H<sub>2</sub> 25 ml/dk olmak üzere toplamda 50 ml/dk olarak ayarlandı. Grafen oksit tüp fırına yerleştirildikten sonra sıcaklık 550 °C'ye ayarlandı ve 2 saat boyunca grafen oksidin indirgenmesi işlemi gerçekleştirildi. İndirgeme sonucunda grafen oksidin kahverengi olan renginin siyaha, film yapısının ise toz yapıya dönüşmesi gözlemlendi. İndirgeme tamamlandıktan sonra tüp fırın ve gaz tüpleri dikkatli bir şekilde kapatılıp kuvars boru soğuduktan sonra indirgenmiş grafen oksit numune kabına yerleştirildi.

### 6.1.2 Aktif Karbon sentezi

Bu çalışmada kullanılan aktif karbon Pavlonya odunundan elde edilmiştir. Adsorban Pavlonya odunundan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile kimyasal aktivasyon yoluyla hazırlanmıştır. Aktivasyon sıcaklığı 300 °C-600 °C aralığında ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pavlonya talaş oranı (emprenye oranı) 4/1 olarak belirlenmiştir. Aktivasyonun ilk adımında K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> distile su içerisinde çözüldürülecek ve ağaç talaşı ile karıştırılacaktır. Daha sonra karışım süzülüp kalan katı kısım kurutulacaktır. İkinci adımda emdirilen numune 10°C/dk'lık ısıtma hızında 150 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı altında karbonizasyon (aktivasyon) sıcaklığına kadar ısıtılacaktır ve kurutulacaktır. Elde edilen

katı safsızlıkları uzaklaştırmak için pH=7 civarına gelinceye kadar sıcak ve soğuk damıtılmış su ile sırayla yıkanır. Daha sonra aktif karbon 110°C'de kurutulup desikatörde saklanır.

## **6.2 rGO Destekli Katalizörlerin Hazırlanması**

### **6.2.1 Pd/rGO katalizörünün sentezi**

Paladyum klorür ( $\text{PdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisinden yüklenen Pd/rGO oranı % 5 olacak şekilde gerekli miktarda alınarak bir behere boşaltıldı. Daha sonrasında üzerine kurutulmuş GO numunesi eklenerek elde edilen karışım manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 100°C'de sürekli olarak cam baget yardımıyla kuruluğa kadar karıştırıldı. Tam kuruluk sağlanması adına çözelti 24 saat etüvde 100 °C'de kurutuldu. Etüvden çıkarılan malzeme beherin dibinde kahverengi bir tabaka halinde elde edildi. Bu aşamadan sonra termal indirgeme yapılarak katalizör sentezi tamamlandı.

### **6.2.2 Co/rGO katalizörünün sentezi**

Kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisinden yüklenen Co/rGO oranı % 5 olacak şekilde gerekli miktarda alınarak bir behere boşaltıldı. Daha sonrasında üzerine kurutulmuş GO numunesi eklenerek elde edilen karışım manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 100°C'de sürekli olarak cam baget yardımıyla kuruluğa kadar karıştırıldı. Tam kuruluk sağlanması adına çözelti 24 saat etüvde 100°C'de kurutuldu. Etüvden çıkarılan malzeme beherin dibinde kahverengi bir tabaka halinde elde edildi. Bu aşamadan sonra termal indirgeme yapılarak katalizör sentezi tamamlandı.

### **6.2.3 PdCo@rGO Katalizörünün Sentezi**

Bu sentezde paladyum klorür ( $\text{PdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltilerinden Pd/rGO oranı %2,5 ve Co/rGO oranı %2,5 olacak miktarda alındı. Daha sonrasında üzerine kurutulmuş GO numunesi eklenerek elde edilen karışım manyetik

karıştırıcı ısıtıcıda 100 °C’de sürekli olarak cam baget yardımıyla kuruluğa kadar karıştırıldı. Tam kuruluk sağlanması adına çözelti 24 saat etüvde 100 °C’de kurutuldu. Etüvden çıkarılan malzeme beherin dibinde kahverengi bir tabaka halinde elde edildi. Bu aşamadan sonra termal indirgeme yapıldı ve katalizör sentezi tamamlanmış oldu.

### **6.3 Aktif Karbon (AC) Destekli Katalizörlerin Hazırlanması**

#### **6.3.1 Pd@AC Katalizörünün Sentezi**

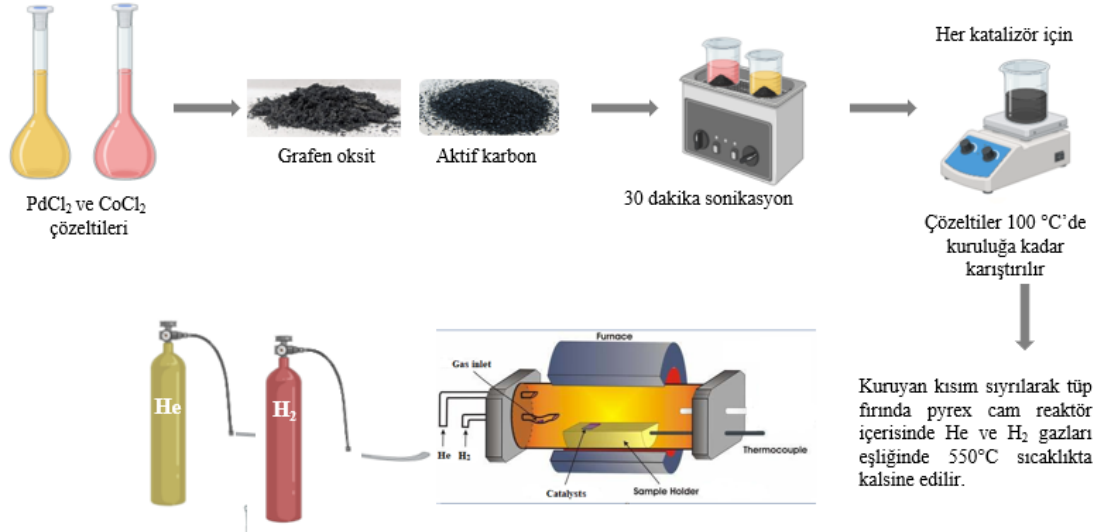
Aktif karbon hidrofobik yapılı bir malzeme olduğundan emdirme proseslerinde karıştırma işlemi yapılırken reaktörün çeperlerine yapışmaktadır. Bu durum da emdirme işleminin doğru şekilde yapılamamasına yol açmaktadır. Bunun önüne geçmek amacıyla aktif karbona ön işlem yapılarak hidroksil (OH-) molekülünün bağlanması sağlanmalıdır ki böylece malzeme hidrofilik özellik kazanabilmektedir. Bu çalışmada hidroksil grubu kaynağı olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) kullanılmıştır. Sodyum hidroksit ve etanol aktif karbon üzerine eklenerek bir süre mekanik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından aktif karbon etüvde 100 °C’de 12 saat kurutuldu. Kurutma sonunda paladyum klorür (PdCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) çözeltisinden yüklenen Pd/AC oranı % 5 olacak şekilde gerekli miktarı alınarak emdirme işlemi yapıldı ve işlemden sonra malzeme kurutuldu. Sonrasında 550 °C sıcaklıkta 2 saat He (25 ml/dk) ve H<sub>2</sub> (25 ml/dk) gazları eşliğinde termal indirgeme işlemi yapılarak katalizör sentezi tamamlandı.

#### **6.3.2 Pd@AC katalizörünün sentezi**

Aktif karbonun yapısına hidrofilik özellik katmak için gerçekleştirilen ön işlemlerin ardından kobalt klorür (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) çözeltisinden Co/AC oranı % 5 olacak miktarda alınmış ve beherin içerisinde aktif karbon numunesinin üzerine ilave edildi. Daha sonra emdirme işlemi yapıp işlemden sonra malzeme kurutuldu. 550 °C sıcaklıkta 2 saat He (25 ml/dk) ve H<sub>2</sub> (25 ml/dk) gazları eşliğinde termal indirgeme işlemi yapılarak katalizör sentezi tamamlandı.

### 6.3.3 PdCo@AC katalizörünün sentezi

Ön işlem görmüş aktif karbona paladyum klorür ( $\text{PdCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ve kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltileri Pd/AC oranı %2,5 ve Co/AC oranı %2,5 olacak miktarda ilave edildi. Ardından emdirme işlemi yapıldı ve malzeme kurutuldu. Daha sonra  $550\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat He (25 ml/dk) ve  $\text{H}_2$  (25 ml/dk) gazları eşliğinde termal indirgeme işlemi yapıp katalizör sentezi tamamlandı.

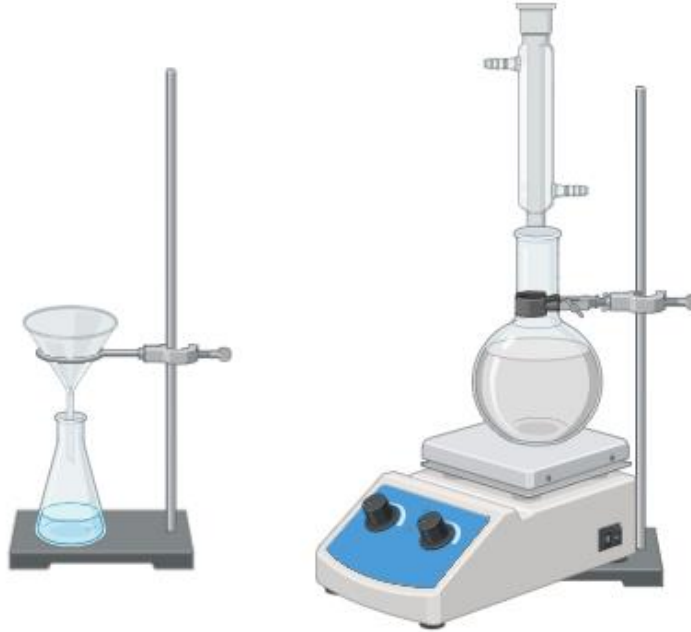


Şekil 6.3 Katalizörlerin emdirme-indirgeme yöntemi ile sentezi

### 6.4 EDAB'ın Sentezi

Bu çalışmadaki hidrojen kaynağımız olan EDAB oldukça pahalı bir malzeme olduğundan laboratuvar koşullarında sentezlenerek kullanılmıştır. Sentez için etilen diamin diklorür (Sigma-Aldrich %99 saflık), tetrahidrofur (THF, Sigma-Aldrich), sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ , Fluka) kimyasalları ve deiyonize su kullanılmıştır. 500 ml hacminde tek ağızlı bir balon reaktörün içerisine Etilen diamin diklorür tuzu (11,39 mmol), sodyum borhidrür (22,78 mmol) ve 230 ml THF eklenerek geri soğutucu eşliğinde manyetik karıştırıcı üzerinde karışmaları sağlandı. Reaksiyon oda sıcaklığında 1000 rpm karışma hızında gerçekleşip ve 4 saat sürmüştür. Sentez sonunda karışım süzgeç kağıdı yardımıyla süzölmüştür. Filtre kağıdında kalan beyaz katı EDAB 20 ml hekzan ile üç defa yıkanarak

safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Ardından vakum etüvde 40 °C sıcaklıkta kuruyana kadar bekletilmiştir. Elde edilen ürünün saflığı, eşit miktarda ticari EDAB (Sigma-Aldrich %98 saflık) kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz deneyleri yardımıyla tayin edilmiştir.



Şekil 6.4 EDAB sentez düzeneği

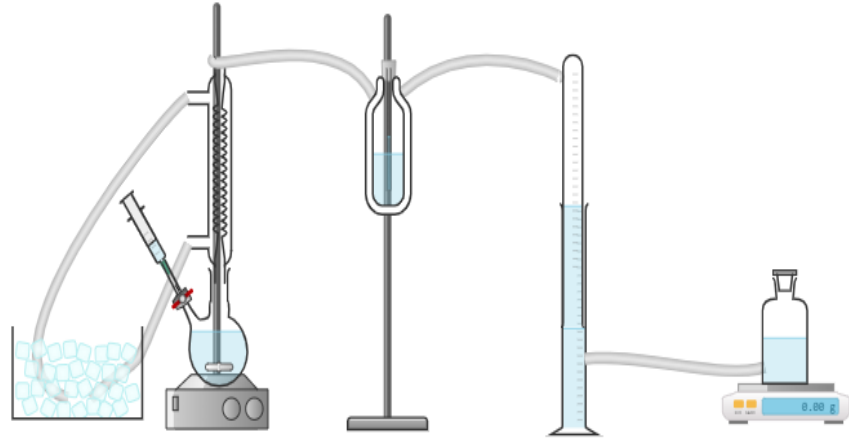
### 6.5 EDAB'ın Katalitik Hidrolizi

EDAB'ın hidrolizi için deney parametreleri sıcaklık (50 °C, 70 °C), EDAB derişimi (0.02 M, 0.03 M) katalizör desteği türü (indirgenmiş grafen oksit, aktif karbon) ve destek maddesi sentez yöntemi (Hummerts ve Tour metotları) olarak seçilmiştir.

Hidroliz deneylerini gerçekleştirmek adına öncelikle 2.5 ml suda istenilen derişimleri sağlayacak ağırlıkta EDAB tartılmıştır. Daha sonra EDAB'ın suda çözünebilmesini kolaylaştırmak adına sonikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. 50 ml'lik balon reaktöre 0,02 gram katalizör, manyetik balık ve 2,5 ml su ilave edilmiştir. Reaktörün istenilen sıcaklığa gelmesi adına manyetik karıştırıcı ısıtıcı tabla ve su banyosu kullanılmıştır. Reaktörün bir boynu geri soğutucu sistemine, diğer boynu ise enjeksiyonun yapılacağı septum



portuna bağlanmıştır. Reaktörden çıkan gazın içindeki safsızlıkların giderilmesi adına 0,1 M HCl çözeltisi içeren yıkama şişesi boru yardımıyla sisteme bağlanmıştır. Sıcaklık koşulu sağlandıktan sonra sistemde kaçak kontrolleri yapılarak deneylerin hata payını minimuma indirilmek amaçlanmıştır. Bu nedenle her bir değişken koşulunda tüm katalizörler ile yapılan deneyler üçer defa tekrar edilmiştir. Çıkan gazın hacmini gözlemlemek adına gaz büret sistemi kullanılmıştır, bu sistem de içerisinde su bulunan bir rezervuara bağlıdır. Üretilen hidrojen miktarı (ml) verileri 5 saniyede bir kaydedilmiştir.



Şekil 6.5 EDAB'ın katalitik hidrolizinde kullanılan deney düzeneği

## **7. BULGULAR**

### **7.1 FTIR Analizleri**

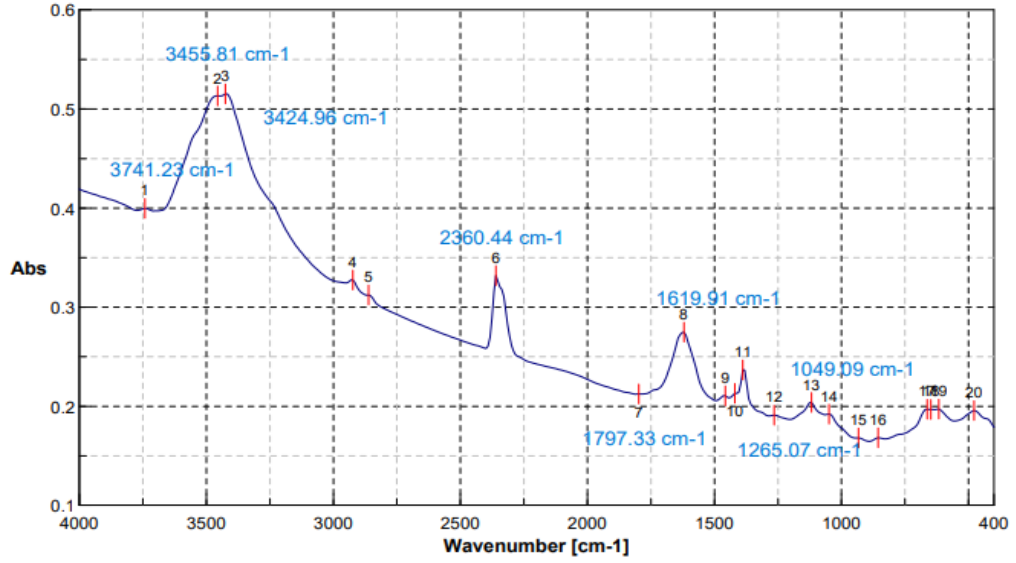
Katalizörlerin yapısındaki fonksiyonel grupları, bağlanma yerlerini incelemek amacıyla FTIR analizi kullanılmıştır. Analiz için ilk olarak numunelerden oldukça az bir miktarı spatül üzerine alınmıştır. Alınan numune, etüvde kurutulup nemi uzaklaştırılmış olan 0,1 gram potasyum bromür (KBr) üzerine ilave edilmiştir. KBr ve numune agat havanda dikkatli bir şekilde ezilerek sonrasında toz pelet kalıbına dökülerek hidrolik prese yerleştirilmiştir. Preslenen numune pelet kıvamına geldikten sonra FTIR cihazına koyularak ve analiz yapılmıştır. Analizler Jasco FT-IR 480+ marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

#### **7.1.1 Grafen oksit numunelerinin FTIR analizi sonuçları**

Bu çalışmada grafen oksit Hummers metodu ve Tour metodu olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında bu iki yöntemin kullanımının grafen oksit üzerindeki etkilerini görebilmek amaçlanmıştır.

#### **Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin FTIR sonuçları**

Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksidin (GO<sub>H</sub>) FTIR spektrumu Şekil 7.1 ve Çizelge 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 GO<sub>H</sub> için FTIR spektrumu

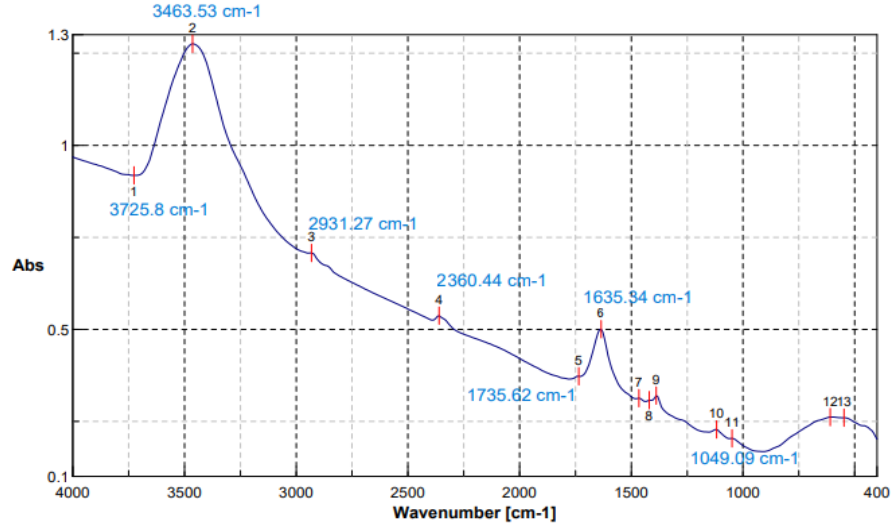
Çizelge 7.1 GO<sub>H</sub> FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel gruplar	Dalga boyu	Literatür (cm <sup>-1</sup> )
-OH gerilme bandı	3741 3455 3424	3420
C=N=O	2360	2360
C=O gerilme bandı	1797	1720-1740
C=C sp <sup>2</sup> gerilmeleri	1619	1590-1620
C-O gerilmeleri	1265 (epoksi) 1049 (alkoksi)	1250

3741 cm<sup>-1</sup>, 3455 cm<sup>-1</sup> ve 3424 cm<sup>-1</sup> bantlarındaki gerilmenin -OH gerilmesine ait olduğu söylenebilir. 1797 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen gerilmenin C=O karbonil gerilme bandına ait olduğu görülmektedir. 1619 cm<sup>-1</sup>'deki gerilmenin C=C sp<sup>2</sup> gerilmesi olup grafitik bazal düzleme ait olduğu tahmin edilmektedir. 1265 cm<sup>-1</sup> bandındaki esnemenin epoksiden, 1049 cm<sup>-1</sup> bandındaki esnemenin ise alkoksi C-O esnemesinden kaynaklandığı söylenebilir (Marcano vd. 2010). Sentezlenen malzemede görülen karakteristik pikler grafen oksidin karakteristik grupları ile uyum içindedir. Daha destekleyici sonuçlar elde etmek için ayrıca XRD, SEM-EDX, TEM ve XPS analizleri gerçekleştirilmiştir.

## Tour metodu ile üretilen grafen oksidin FTIR sonuçları

Tour metodu kullanılarak sentezlenen grafen oksidin FTIR pikleri şekil 7.2’de görüldüğü gibidir.



Şekil 7.2 GO<sub>T</sub> için FTIR spektrumu

3756.55 ve 3463,53  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler -OH gerilmesini temsil etmektedir. 1635,34  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C grafitik bazal düzlemi temsil eden oksitlenmemiş C-C bağları bulunmaktadır. 1249,65  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise karboksilik asitte bulunan C-O gerilmesinin bandı görülmektedir. 1110,8  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-OH gerilmesi mevcuttur (Marcano vd. 2010).

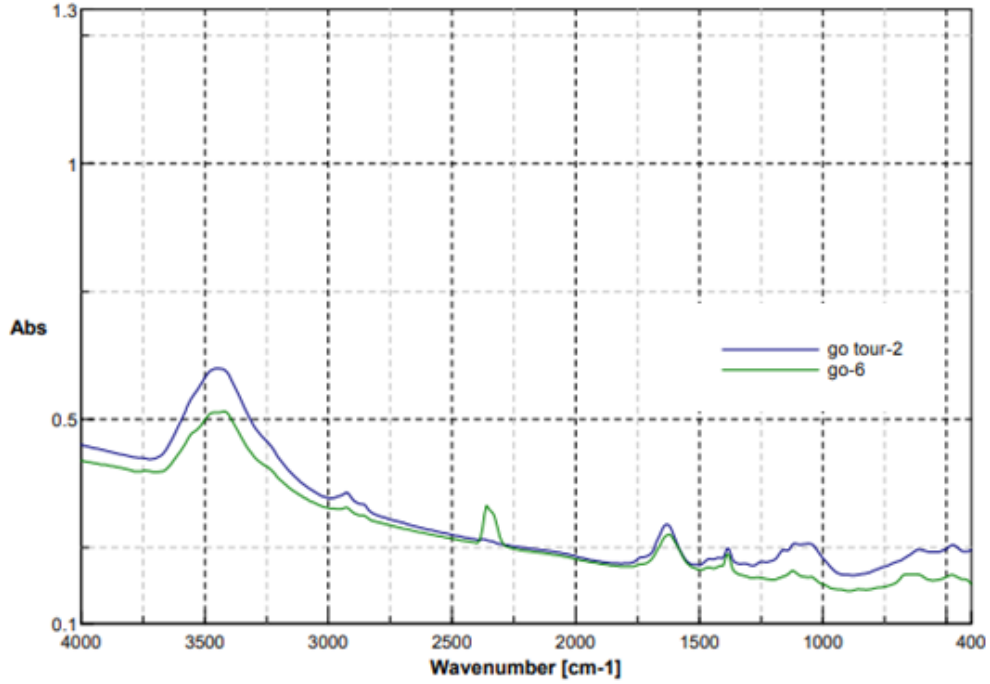
Çizelge 7.2 GO<sub>T</sub> FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar

Fonksiyonel gruplar	Dalga boyu	Literatür ( $\text{cm}^{-1}$ )
-OH gerilme bandı	3756,55 3448,1	3420
C=C $\text{sp}^2$ gerilmeleri	1635	1590-1620
C-O gerilmeleri	1249,65 (epoksi)	1250

FTIR analizi sonuçlarına bakılarak Hummers ve Tour metodları kullanılarak üretilen grafen oksitlerin literatüre uyumlu sonuçlar verdikleri görülmüştür.

## GO<sub>H</sub> ve GO<sub>T</sub> FTIR Sonuçlarının Kıyaslanması

Hummers ve Tour yöntemleri ile sentezlenen grafen oksitlerin FTIR spektrumları tek bir grafik halinde Şekil 7.3'te verilmiştir.

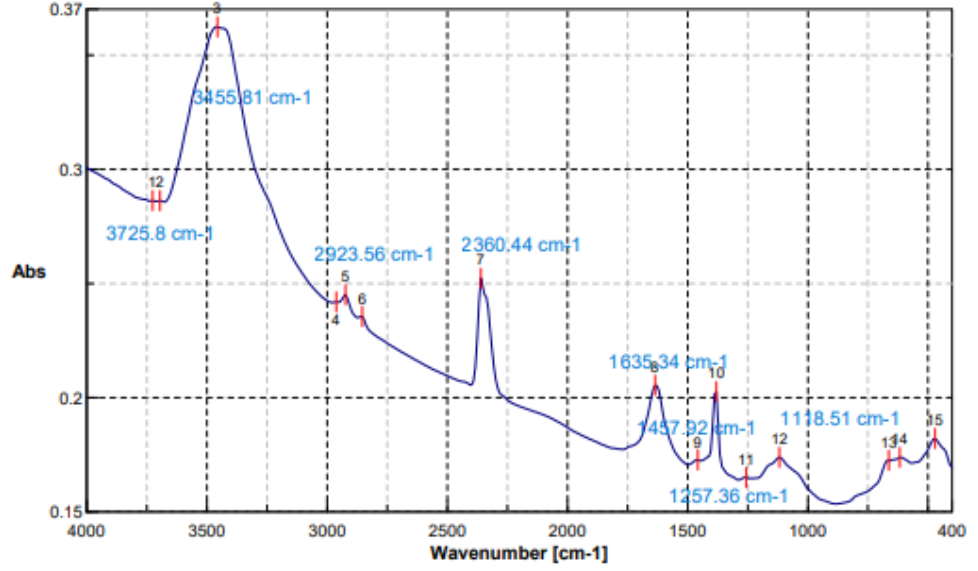


Şekil 7.3 GO<sub>H</sub> ve GO<sub>T</sub> için FTIR sonuçlarının karşılaştırılması

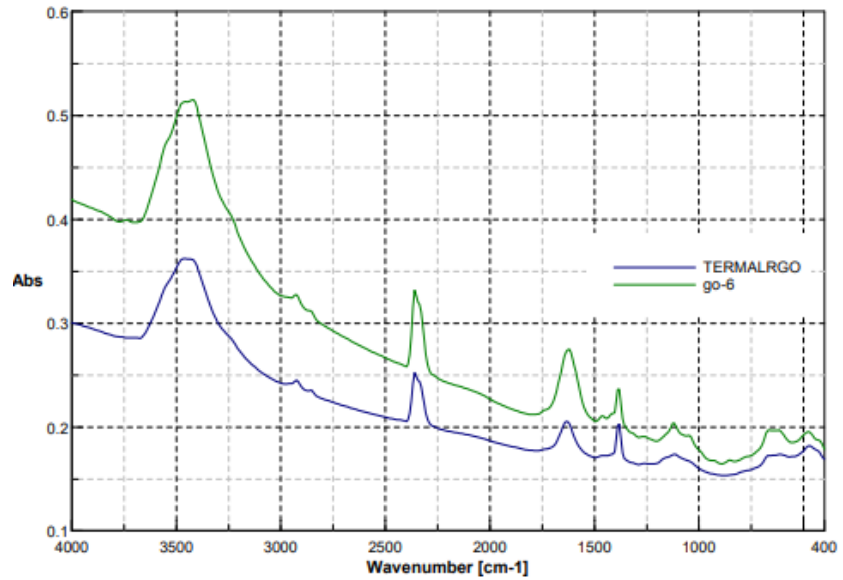
GO<sub>T</sub> ve GO<sub>H</sub> için FTIR sonuçları kıyaslandığında genel anlamda benzer karakteristik piklere sahip oldukları gözlemlenmiştir. Ancak GO<sub>T</sub> numunesinde oksijenli grup piklerinin daha keskin olduğu görülmektedir. Bu duruma istisna olarak GO<sub>H</sub> için 2360 cm<sup>-1</sup>'de CO<sub>2</sub> etkileşimi bulunmaktadır. Marcano vd. (2010) GO<sub>T</sub> sentezinde fosforik asit kullanılmasıyla grafitik bazal düzlemde oluşan fosfat gruplarının etkisiyle GO<sub>T</sub>'nin daha düzenli yapıya sahip olacağını rapor etmişlerdir. FTIR spektrumunda gözlenen minimal farklılıkların Hummers yöntemiyle grafen oksit üretimi sırasındaki yıkama ve filtreleme aşamalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

### 7.1.2 Termal indirgenmiş grafen oksit için FTIR analizi

Grafen oksidin 2 saat boyunca He-H<sub>2</sub> ortamında 550 °C sıcaklıkta termal indirgenmesiyle elde edilen rGO'nun FT-IR spektrumları görülmektedir.



Şekil 7.4 rGO<sub>H</sub> için FTIR spektrumu

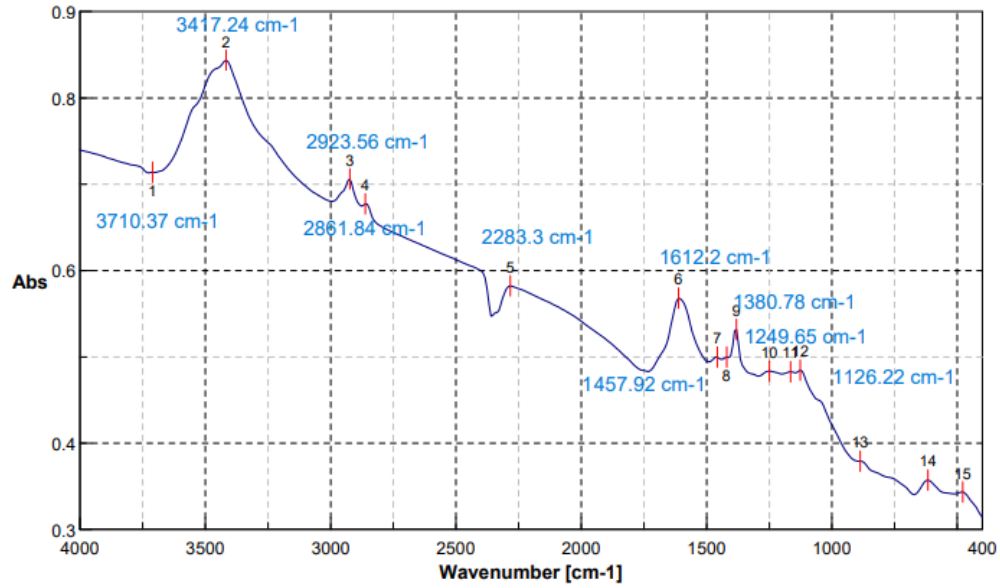


Şekil 7.5 GO<sub>H</sub> ve rGO<sub>H</sub> FTIR sonuçlarının karşılaştırılması

Termal indirgemenin sonrasında -OH grubunun yoğunluğunun azalması sonucunda 3455,81  $\text{cm}^{-1}$  gerilmesinin şiddeti düşer. rGO filmlerinde 1735  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilme C=O gruplarının halen bulunduğunu göstermektedir. 1257  $\text{cm}^{-1}$ 'de epoksi C-O'nun, 1118  $\text{cm}^{-1}$ 'de alkoksi gruplarının yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar, GO kağıdının termal indirgenmesi yoluyla rGO oluşumunu doğrulamaktadır, ancak oksijen içeriğini daha da azaltmak için indirgeme işleminin iyileştirilmesi gerekmektedir (Fitriawati vd. 2017).

### 7.1.3 Aktif karbon için FTIR sonuçları

Şekil 7.6'da ve Çizelge 7.3'te Pavlonya odunundan sentezlenen aktif karbonun FTIR analizi sonuçları görülmektedir.



Şekil 7.6 Aktif karbon numunesinin FTIR sonuçları

Çizelge 7.3 Aktif karbon FTIR analizinde görülen fonksiyonel gruplar (Terzyk vd. 2001)

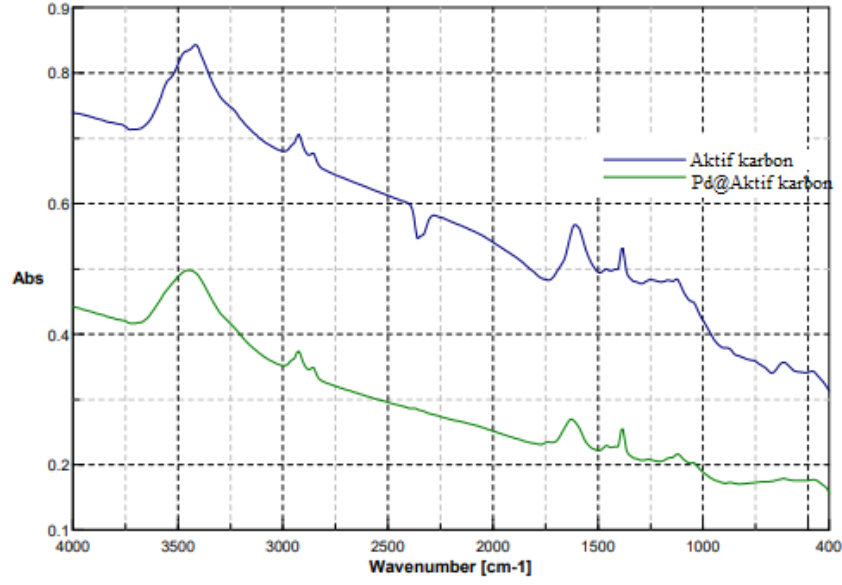
Dalga boyu	Literatür (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel gruplar
3710,37 3417,24	3700 3550	O-H gerilmeleri
2923,56 2861,84	2921,88 2852,74	C-H gerilmeleri
1612,2	1629,33	C=C gerilmeleri (keton)
1457,92	1458,80	C-H gerilmeleri
1249,65 1164,79 1126,22	1243,13 1157,69 1111,98	C-O (ester) C-O (eter) C-O (alkol) gerilmeleri

3710,37 cm<sup>-1</sup> ve 3417,2 cm<sup>-1</sup> bandında gözlenen gerilmeler O-H gruplarına aittir. 2923,56 cm<sup>-1</sup> ve 2861,84 cm<sup>-1</sup> gerilmeleri ise C-H gruplarından kaynaklanmaktadır. 1612,2 cm<sup>-1</sup>'de ise aktif karbonun karakteristik piklerinden biri olan C=C etkileşimlerine ait olup 1249,65 cm<sup>-1</sup>, 1164,79 cm<sup>-1</sup>, 1126,22 cm<sup>-1</sup> gerilmeleri ise C-O etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Terzyk vd. 2001). Sonuçlar literatür ile büyük bir uyum içindedir.

#### **Aktif karbon ve Pd@AC katalizörlerinin FTIR sonuçlarının karşılaştırması**

Şekil 7.7'de aktif karbon (AC) ve Pd@AC numunelerinin FTIR analizi sonuçlarının karşılaştırması gösterilmektedir.





Şekil 7.7 AC ve Pd@AC katalizörlerinin FTIR sonuçlarının karşılaştırılması

Pd@AC katalizörü hazırlanırken yapılan ön işlemler ve emdirme-indirgeme prosesi sonucunda FTIR sonuçlarında da çeşitli farklılıklar meydana gelmiştir. Aktif karbonun üretimi esnasında azot ortamında aktivasyon işlemi gerçekleştirildiğinden N=C=O grupları (izosiyanat) oluşmuş  $2283 \text{ cm}^{-1}$  bandında bir gerilme (Zhai vd. 2021) gözlenmiştir ancak termal indirgeme ve yapılan ön işlemler sonrasında Pd@AC katalizöründe bu pikin tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Ayrıca kimyasal modifikasyon ve ısıl işlem sonucunda  $1612,2 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen C=C gruplarını temsil eden pikin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

## 7.2 XRD Analizleri

XRD analizi katalizörün kristal yapısının incelenmesi ve kimyasal faz bileşiminin karakterizasyonunu yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu çalışmada XRD analizleri ODTÜ Merlab bünyesinde yaptırılmıştır.

Numunelerin kristal boyutlarının hesaplanmasında Denklem 1'de verilen Scherrer eşitliği kullanılmıştır.

$$tc = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Burada;

t c : Kristal büyüklüğü (kalınlığı)

K : Scherer sabiti

$\lambda$ : Dalga boyu

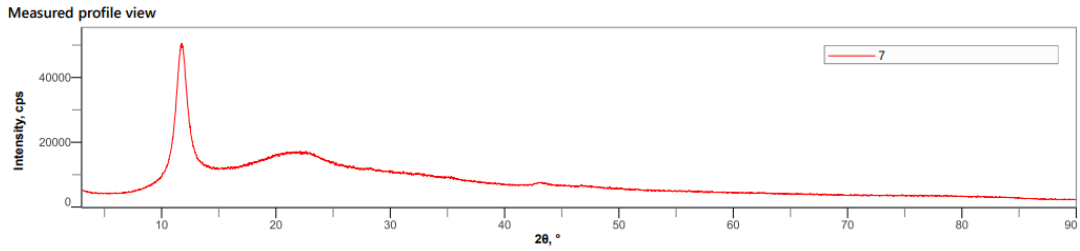
$\beta$  : kırınım tepe genişliği (FWHM)

$\theta$ : Bragg açısı

d: Düzlemler arası mesafedir. (Tiyek vd. 2016)

### 7.2.1 GO<sub>H</sub> katalizörü için XRD sonuçları

Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin XRD deseni Şekil 7.8’de görülmektedir.



Şekil 7.8 GO<sub>H</sub> numunesi için XRD deseni

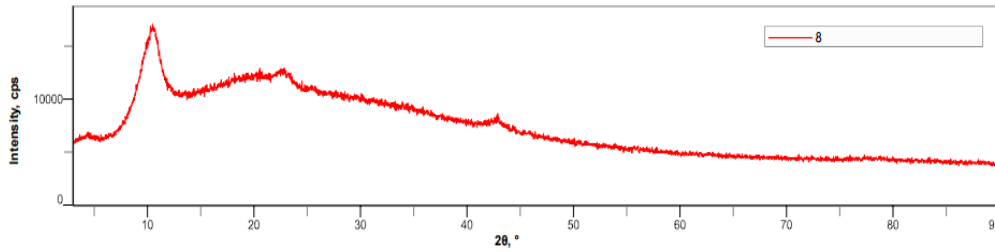
Düzlem (d) arası mesafenin 7,5 Å olduğu ve  $2\theta = 11,73^\circ$ ’de geniş bir kırınım zirvesine ulaştığı görülmektedir. Grafen oksitteki düzlemler arası mesafe karbon tabakası yapısında oksijen fonksiyonlu grupların ve su moleküllerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır (Marcano vd. 2010).

$2\theta = 21,94^\circ$ ’te bulunan küçük tepe noktası ve (002) düzleminde bulunan 4,05 Å düzlem mesafesi grafen oksit içerisinde hala bulunan grafitik yapıdan ileri gelmektedir (Sibirian vd. 2018).

GO<sub>H</sub> numunesi için kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve 40,3 Å olarak bulunmuştur.

### 7.2.2 GO<sub>T</sub> katalizörü için XRD sonuçları

Tour yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin XRD deseni Şekil 7.9'daki gibidir. XRD analizi grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin kristalite yapısını ve katmanlar arası boşluğunu belirlemek için kullanılmıştır.

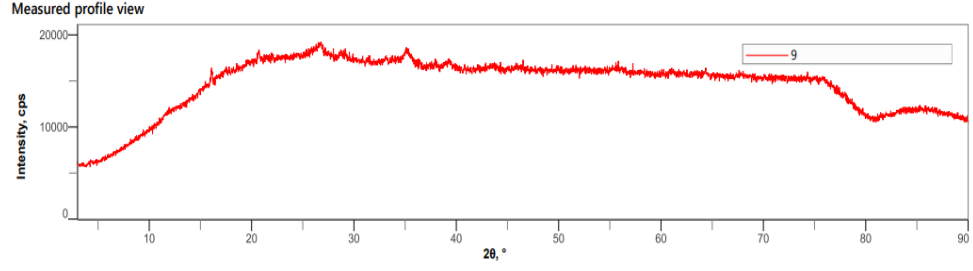


Şekil 7.9 GO<sub>T</sub> katalizörü için XRD deseni

Şekilden görüldüğü üzere Tour yöntemi ile üretilen GO için  $d=8.364$  Å katmanlar arası mesafede  $2\theta$  pikinin  $10,569^\circ$ 'de oluştuğu görülebilir.  $16,39^\circ$  gözlenen pik katmanlar arası mesafenin genişliğine ve oksijenli grupların varlığına işaret etmektedir.  $3,876$  Å katmanlar arası mesafede  $2\theta= 22,93$  gözlenen pik başlangıç maddesi olan grafitin yapıdaki varlığına işaret etmektedir. GO<sub>T</sub> numunesi için kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmış ve  $20,56$  Å olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatür ile uyum içinde olup her iki yöntemde de grafitin grafen oksite dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

### 7.2.3 Termal indirgenmiş GO için XRD sonucu

Termal indirgenmiş grafen oksit numunesinin XRD sonuçları Şekil 7.10'da gösterildiği gibidir.



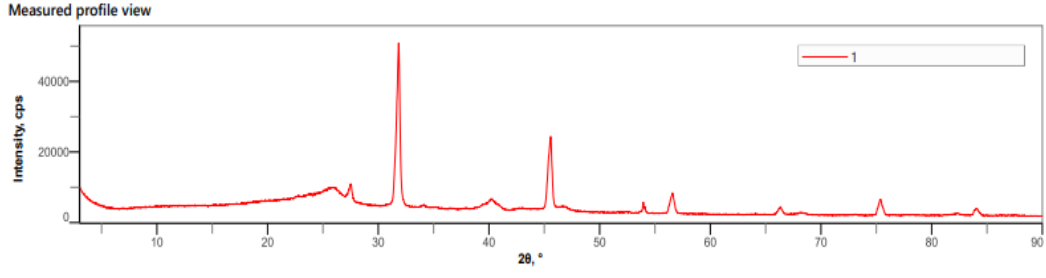
Şekil 7.10 rGO katalizörü için XRD deseni

Termal indirgeme sırasında oksijen içeren fonksiyonel gruplar önemli ölçüde ortadan kaldırılır. rGO için  $2\theta = 26,81^\circ$ 'de görülen tepe noktası (002) düzlemini temsil etmektedir. Bu, grafenin  $\pi$ -konjuge yapısının üretilen rGO'da önemli ölçüde restore edildiğini göstermektedir. Ayrıca rGO'nun d aralığı (katmanlar arası mesafesi)  $7,573 \text{ \AA}$  'den  $4,75 \text{ \AA}$  'ye düşmüştür ve bu durum oksijen içeren fonksiyonel grupların verimli bir şekilde uzaklaştırıldığını kanıtlamaktadır (Hidayah vd. 2017). Termal indirgenmiş grafen oksit numunesi için kristal boyutu  $20,9 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 7.2.4 Pd@rGO katalizörü için XRD sonucu

Pd@rGO katalizörü için gözlemlenen  $40,24^\circ$ ,  $46,67^\circ$ ,  $68,21^\circ$ ,  $82,35^\circ$  kırınım zirveleri sırasıyla Pd (111), Pd (200), Pd (220), Pd (311) Miller indislerine karşılık gelmektedir. GO'ya karşılık gelen tepe noktası azalmış olup rGO'nun (002) Miller Endeksi'ne karşılık gelen  $2\theta=23.7^\circ$ 'deki kırınım zirvesi, rGO'daki grafit tabakasının ( $d=3.75 \text{ \AA}$ ) ara katman mesafesine atfedilir (Wei vd. 2015) ve bu da GO'nun indirgenme işlemini doğrulamaktadır (Galvan vd. 2019).  $31.849$  ve  $34.04^\circ$  civarında gözlenen zayıf kırınım zirvelerinin  $\text{KMnO}_4$ 'ün indirgenmesi sırasında kalan mangan oksitten kaynaklanıyor olabileceği söylenebilir (Jamil vd. 2017)  $2\theta=31.849-34.04$  piklerinin ise ortamdaki paladyum oksitten kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Arora vd. 2019).

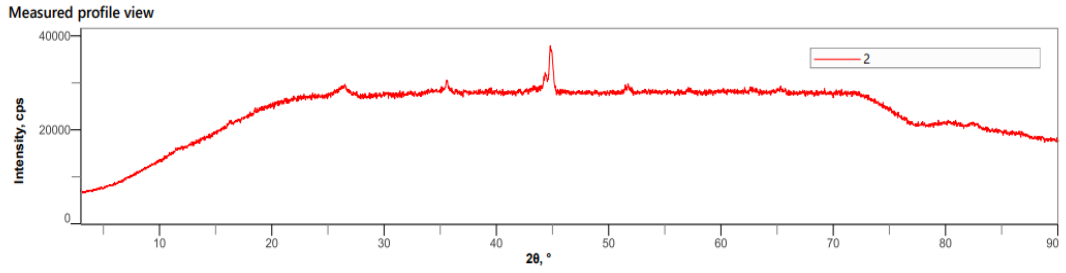
Pd@rGO katalizörü için ortalama kristal boyutu  $234.731 \text{ \AA}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.11 Pd@rGO katalizörü için XRD deseni

### 7.2.5 Co@rGO katalizörü için XRD sonucu

Co@rGO katalizörünün XRD deseni Şekil 7.12’de gösterilmiştir.



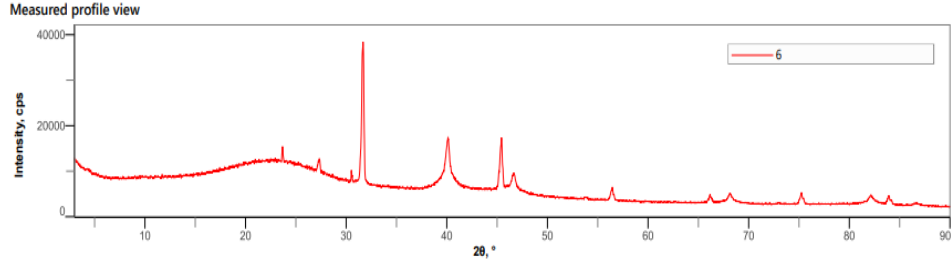
Şekil 7.12 Co@rGO katalizörü için XRD deseni

26,34° civarında bulunan karakteristik tepe noktası indirgenmiş grafen oksit ile ilişkilendirilebilir ve (002) düzlemine karşılık gelmektedir. Co metalinin  $Co^{+2}$ ’den Co’a başarılı şekilde indirgenmesiyle birlikte (111) düzleminde adına 44,32° ve 44,79° keskin bir tepe noktaları oluşmuştur. Co metalinin (200) düzlemlerini temsil eden 51,7° tepe Co iyonlarının tamamen Co metaline dönüştüğünü göstermektedir (Cao vd. 2023). 34,6 ve 35,55° zirvelerinin ortamdaki safsızlıklardan ( $ZnO$ ,  $Mn_2O_3$ ) kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Co@rGO numunesi için ortalama kristal boyutu 245,5 Å olarak hesaplanmıştır.

Tüm numuneler için, GO'nun grafen için 11°deki kırınım zirvesi kaybolur; bu, GO tabakasının indirgeme prosedürü sırasında tamamen rGO'ya indirgenmiş olduğunu gösterir.

## 7.2.6 Pd@AC katalizörü için XRD sonucu

Şekil 7.13'te Pd@AC katalizörünün XRD modelini görülmektedir.



Şekil 7.13 Pd@AC katalizörü için XRD deseni

AC'nin XRD modeli,  $2\theta = 23,64^\circ$ 'de ( $d=3,7591 \text{ \AA}$ ) geniş bir zirveye sahiptir ve bu zirve amorf karbon yapısını temsil etmektedir.  $30,05^\circ$ 'te gözlenen oldukça keskin pik aktif karbonun doğasından kaynaklanmaktadır.

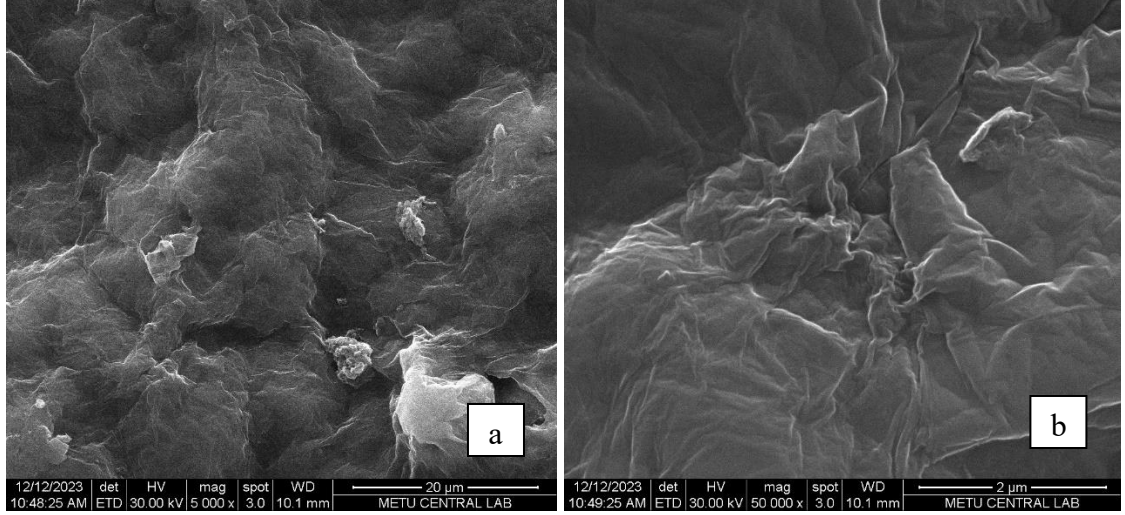
Pd@AC katalizörü, (111), (200), (220), (311) ve (222)' e karşılık gelen  $2\theta$   $40,06^\circ$ ,  $46,57^\circ$ ,  $68,07^\circ$ ,  $82,08^\circ$ ,  $86,67^\circ$ 'de beş karakteristik tepe noktasıyla Pd'nin indirgeme yoluyla aktif karbon üzerine katkıldığını göstermektedir (Karaoğlu vd. 2022). Katalizör için ortama kristal boyutu  $429 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur.

## 7.3 SEM Analizi Sonuçları

SEM katalizörün yüzey topografyasının belirlenmesinde kullanılmaktadır. SEM'de görüntü, numunenin yüzey alanı üzerinde tarama yapan odaklanmış elektron ışını ile oluşturulur. SEM analizleri ODTÜ Merlab bünyesinde yaptırılmıştır.

### 7.3.1 GO<sub>H</sub> numunesi için SEM görüntüleri

Şekil 7.14'te GO<sub>H</sub> numunesi için a)  $20 \mu\text{m}$  b)  $1 \mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

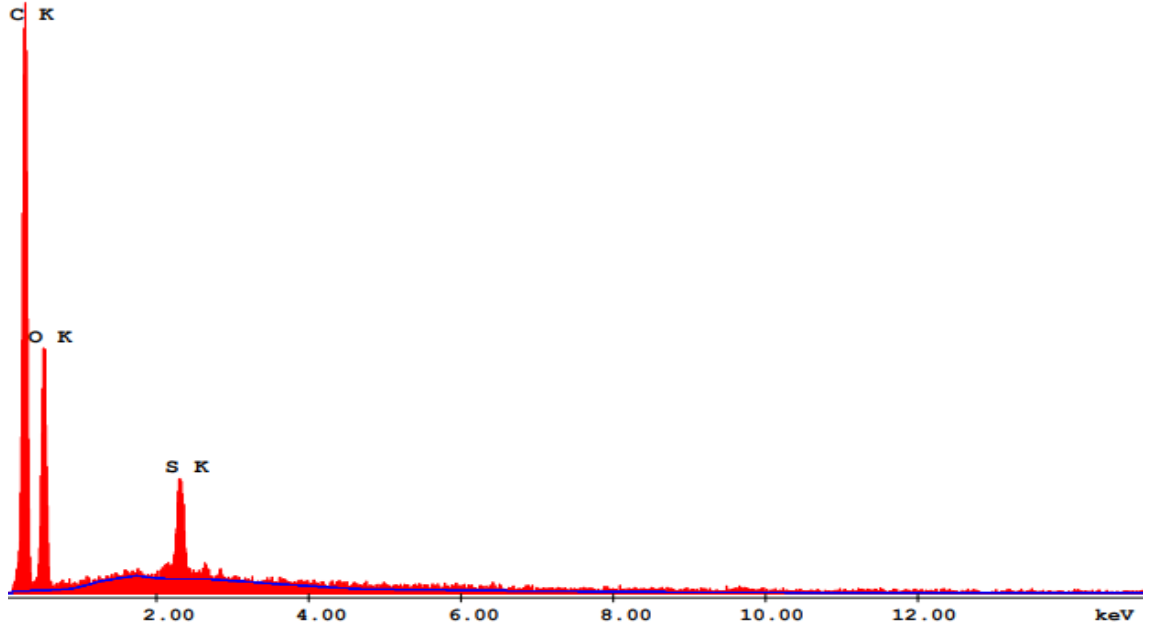


Şekil 7.14 GO<sub>H</sub> numunesi için a)20 µm b)1 µm büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Hummers yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin yapısındaki oksijenli fonksiyonel grupların karbon atomlarıyla kovalent bağlanmaları sonucunda sp<sup>2</sup> konjuge sistemini bozmalarının sonucunda numunenin oldukça dalgalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Laçın 2022). Yapıda bulunan epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel grupların çok miktarda bulunması yüzeyde kırışıklıklar ve kusurların oluşmasına yol açmıştır. Grafitin oksitlenmesi esnasında katmanları arasındaki mesafe artmış ve mikro yapı tahrip edilmiştir bu da kırışıklıkların sebebi olarak açıklanabilir (Gong vd. 2015).

GO<sub>H</sub> için EDX analizi sonuçları ise Şekil 15'te görüldüğü gibidir. C/O oranlarına bakıldığında başarılı bir grafen oksit sentezi gerçekleştirildiği ve yapının homojen olduğu söylenebilir. Burada bulunan S, sentez esnasında kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten gelmektedir.

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	68.03	74.43	0.3581	1.0051	0.5237	1.0003
O K	30.30	24.89	0.0442	0.9910	0.1471	1.0000
S K	1.67	0.68	0.0154	0.9511	0.9663	1.0000
Total	100.00	100.00				

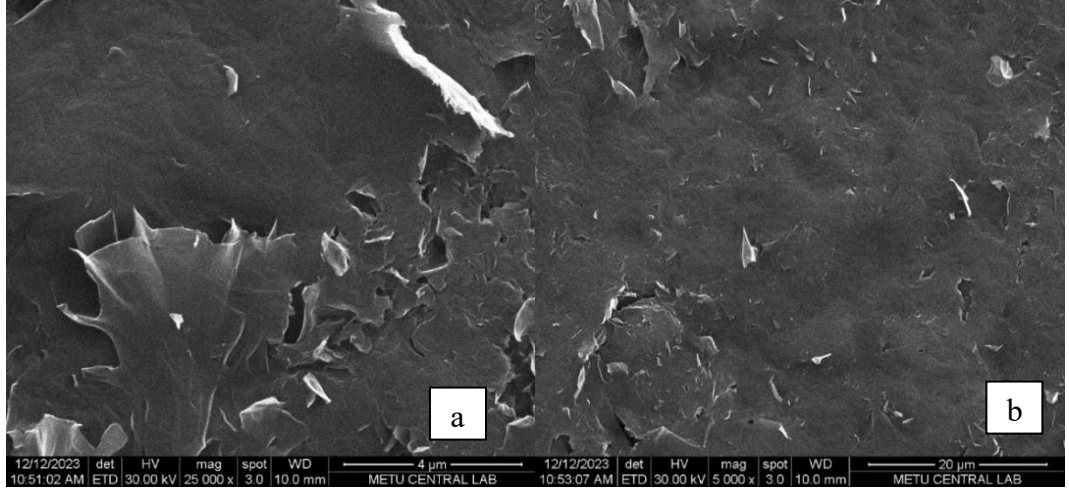


Şekil 7.15 GO<sub>H</sub> numunesi için EDX analizi sonuçları

### 7.3.2 GO<sub>T</sub> numunesi için SEM görüntüleri

Şekil 7.16'da GO<sub>T</sub> numunesi için a) 4  $\mu$  m b) 20  $\mu$  m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.



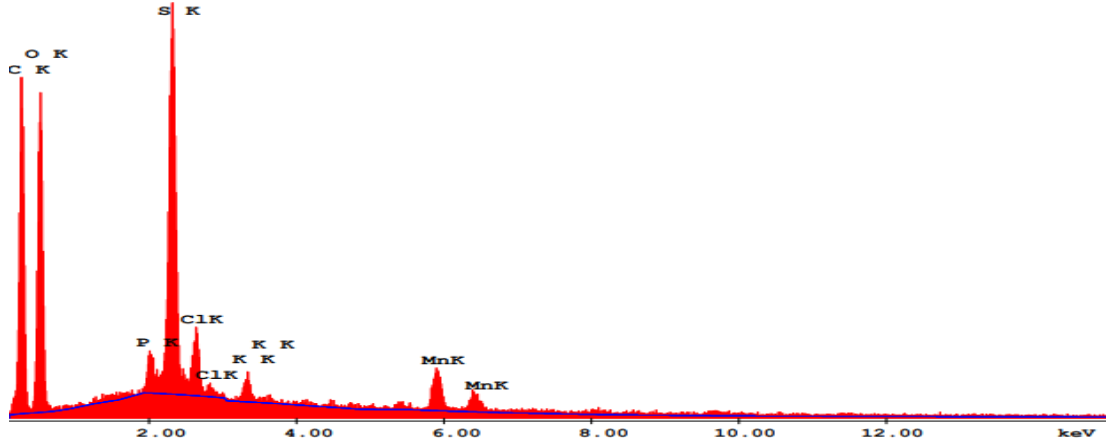


Şekil 7.16 GO<sub>T</sub> numunesi için a) 4  $\mu$  m b) 20  $\mu$  m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

GO<sub>H</sub> için SEM görüntüleri incelendiğinde oldukça dalgalı, buruşuk ve katlanmış bir yapı görülürken GO<sub>T</sub> için ultra ince film morfolojisi ve daha pürüzsüz bir yapı gözlemlenmiştir. GO<sub>T</sub> yapısında nispeten daha fazla oksijenli grup bulundurmasından ötürü yapısının daha az kusurlu olduğu söylenebilir. Ayrıca bu durum GO<sub>T</sub>'nin GO<sub>H</sub>'ye göre daha hidrofilik bir yapıda olduğunu göstermektedir (Yadav ve Lochab 2019).

Ayrıca parçacık boyutlarının da daha küçük olduğu ve bu durumun aglomerasyonu kolaylaştırdığı söylenebilir.

GO<sub>T</sub> numunesi için EDX sonuçları incelendiğinde numunede safsızlıklar olduğu görülmektedir. P, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ten, S H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten, Cl HCl'den, K ve Mn ise KMnO<sub>4</sub>'ten kaynaklı olarak analiz sonuçlarında yer almaktadır. Bu durum Tour metoduyla sentezlenen grafen oksidin yıkama prosesinin safsızlıkları uzaklaştırmada yetersiz kalabildiğini göstermektedir.

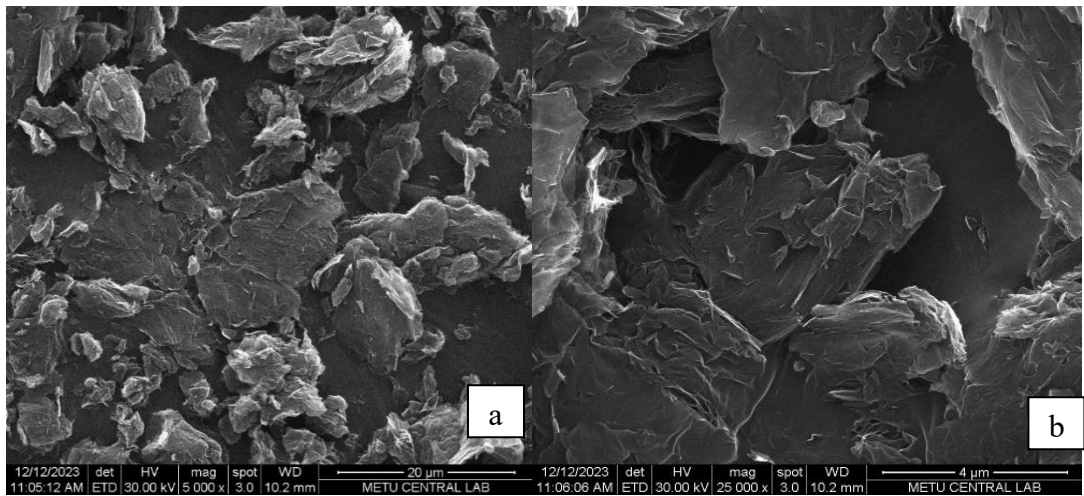


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	57.31	66.99	0.1760	1.0117	0.3035	1.0003
O K	33.36	29.28	0.0515	0.9975	0.1547	1.0001
P K	0.68	0.31	0.0054	0.9321	0.8485	1.0087
S K	5.57	2.44	0.0496	0.9572	0.9280	1.0023
Cl K	1.05	0.42	0.0087	0.9171	0.8958	1.0012
K K	0.45	0.16	0.0040	0.9078	0.9822	1.0016
Mn K	1.57	0.40	0.0138	0.8446	1.0428	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.17 GO<sub>T</sub> numunesi için EDX analizi sonuçları

### 7.3.3 Termal indirgenmiş grafen oksit numunesi için SEM görüntüleri

Şekil 7.18’de termal rGO numunesi için a)20  $\mu$  m b) 4  $\mu$  m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri gösterilmektedir.

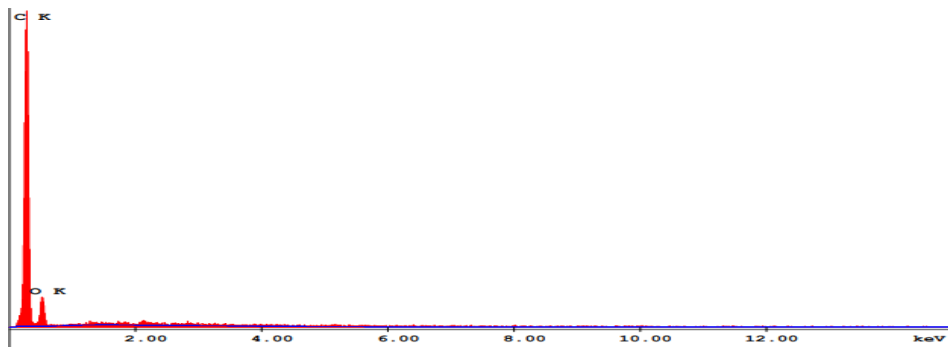


Şekil 7.18 Termal rGO numunesi için a)20  $\mu$  m b) 4  $\mu$  m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Termal indirgenmiş grafen oksidin SEM görüntülerinde yüzey topoğrafyası dalgalı bir yapı göstermekte ve katmanları iç içe geçmiş durumdadır. Ayrıca oksijenli grupların azaltılması sonucu grafen oksitte bulunan karbon katmanlarının birbirinden uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Yapısındaki van der Waals bağları membranöz bir görünüme sahip olmasına neden olur ve yarı saydam bir yapıya sahip olduğu söylenebilir (Gul vd. 2023).

rGO'daki grafen tabakalarının arasındaki mesafenin açılmasıyla beraber van der Waals etkileşimlerinin kuvveti artmış ve yüzey daha hidrofobik bir hale gelmiştir. Bu sayede tabakalar arasına metal partiküllerinin yüklenmesi kolaylaşmıştır (Aslam vd. 2016). Mao vd. (2012) yaptıkları çalışmada termal pul pul dökülmenin gerçekleşmesi için eşik sıcaklığının 550 °C olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada da termal indirgeme işleminin 550 °C sıcaklıkta yapılması karbon katmanları üzerindeki boşluğun genişlemesine ve hacimsel bir genişlemeye bağlı olarak yüzey alanında büyük bir artışa sebep olmaktadır (Sengupta vd. 2018)

Şekil 7.19'da termal indirgenmiş grafen oksit numunesinin EDX sonuçlarından görüldüğü üzere, yapıda C ve O dışında herhangi bir grup bulunmamaktadır. Ayrıca C/O oranına bakıldığında bu oranın oldukça arttığı görülmektedir. Sonuç olarak termal indirgemenin grafen oksidin indirgenmesinde işlevsel bir yol olduğu görülmektedir.

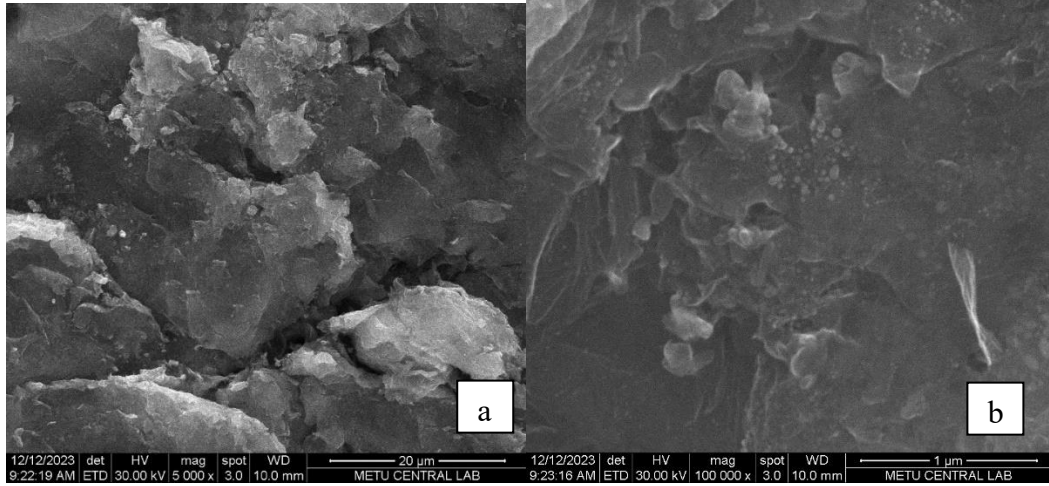


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	84.76	88.10	0.6694	1.0021	0.7880	1.0001
O K	15.24	11.90	0.0187	0.9881	0.1240	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.19 Termal rGO numunesi için EDX analizi sonuçları

### 7.3.4 Pd@rGO katalizörü için SEM görüntüleri

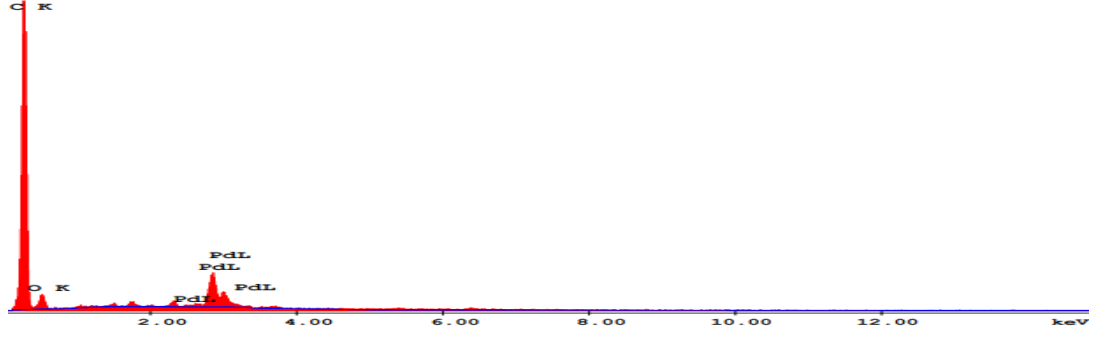
Şekil 7.20’de Pd@rGO katalizörü için a)20  $\mu\text{m}$  b) 1  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.20 Pd@rGO katalizörü için a)20  $\mu\text{m}$  b) 1  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Pd@rGO katalizörünün SEM görüntülerinde paladyum nanoparçacıklarının indirgenmiş grafen oksit desteği üzerine düzgün şekilde dağıldığı görülmektedir ve bu durum emdirme prosesinde paladyumun grafen oksit çözeltisi içerisinde eşit şekilde karıştırıldığını ve yayıldığını gösterir. Pd parçacıklarının grafen matrisindeki dağılım kalitesi, nanokompozitteki hidrojen depolamasını önemli ölçüde etkiler. Parçacıklar grafenin yüzeyindeki kenarlara, kusurlara ve fonksiyonel gruplara bağlanmış olabilir. Bu etkileşim, Pd nanoparçacıklarını daha da stabilize etmiş ve grafen yüzeyinde parçacık toplanmasını etkili bir şekilde önlemiş olabilir (Rout vd. 2019).

Şekil 7.21’de Pd@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları görülmektedir. EDX analizlerine bakıldığında, Pd@rGO katalizöründeki Pd nanopartiküllerinin ağırlıkça %5 oranında olduğu görülmektedir. Bu durum %5’lik Pd yüklemesi prosesinin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

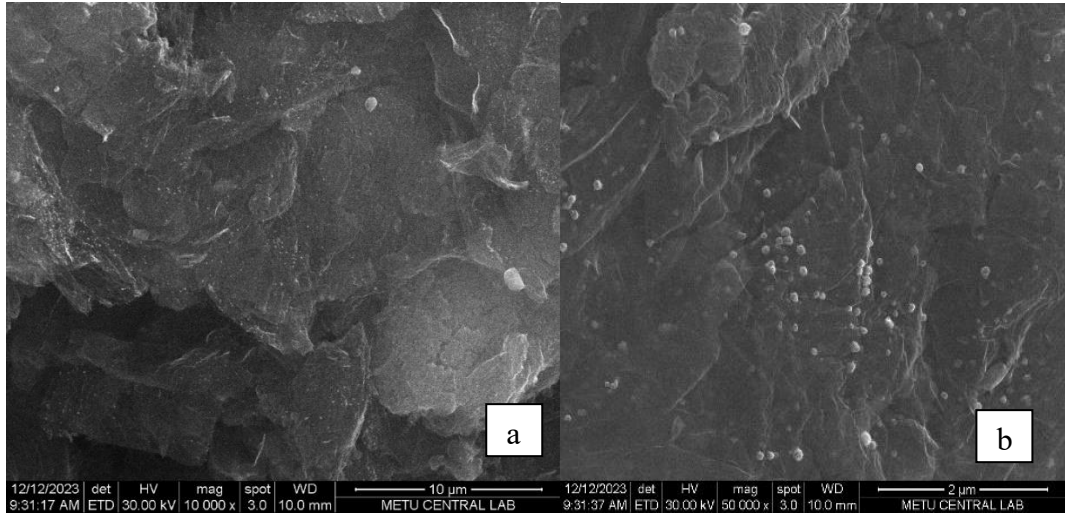


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	86.15	92.33	0.7200	1.0096	0.8278	1.0001
O K	8.76	7.05	0.0100	0.9954	0.1147	1.0000
PdL	5.09	0.62	0.0554	0.7737	1.4083	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.21 Pd@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları

### 7.3.5 Co@rGO katalizörü için SEM görüntüleri

Şekil 7.22'de Co@rGO katalizörü için a)10  $\mu$ m b)2  $\mu$ m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir.



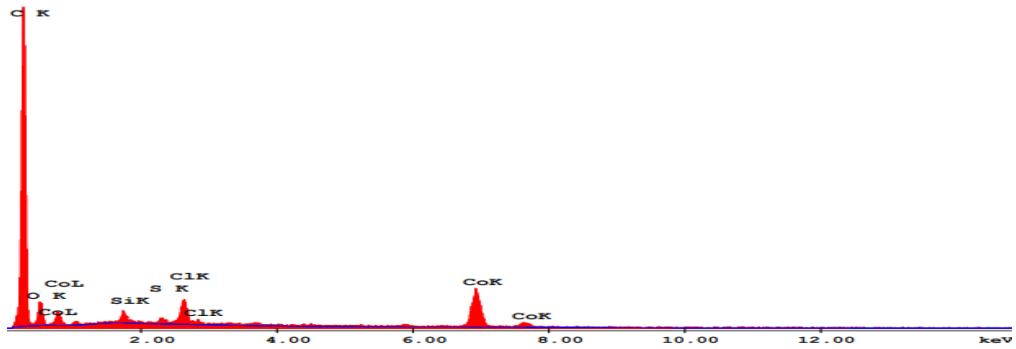
Şekil 7.22 Co@rGO katalizörü için a)10  $\mu$ m b)2  $\mu$ m büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Her iki görüntü de Co nanopartiküllerin grafen yüzeyinde iyi bir şekilde bir araya gelmesi ve düzgün dağılımı ile pul pul dökülmüş grafen nano tabaka yapısını açıkça göstermektedir.

GO'nun rGO'ya indirgenmesi sırasında, pul pul dökülmüş oksijenli fonksiyonel grupların (karbonil, karboksilik asit ve epoksitler gibi), giderilmesi sonucu oluşan boşluklar, kusurlar ve delikler Co nanopartiküllerin yüklenmesi için sabitleme bölgeleri olarak görev yapmışlardır (Krishna vd. 2016).

GO'nun ince tabaka yapısının ve kırışıklıklarının indirgeme işleminden sonra daha da arttığı görülmektedir (Gao vd. 2019).

Şekil 7.23'te Co@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları verilmiştir. EDX analiz sonuçlarına bakıldığında Co nanopartiküllerin de istenildiği gibi ağırlıkça %5 oranında yüklendiği görülmektedir. Cl ve S elementlerinin grafen oksit sentezinden ve Co yüklenmesi sırasında kullanılan  $CoCl_2$  çözeltilisinden ötürü oluştuğu düşünülmektedir. Si elementinin ise kullanılan cam malzemelerinin yüzeyinin aşınması sonucunda ortama dahil olmuş olabileceği tahmin edilmektedir.

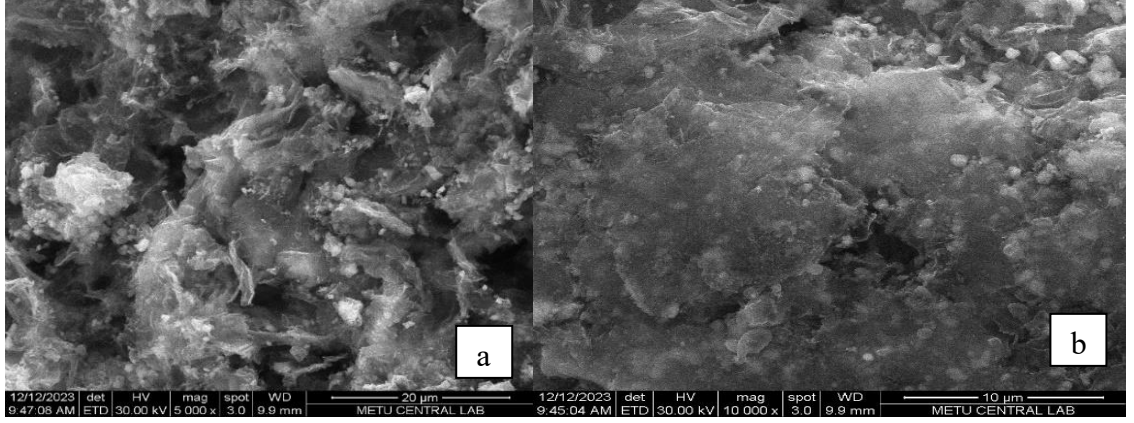


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	84.29	90.91	0.4657	1.0092	0.5474	1.0001
O K	9.07	7.34	0.0109	0.9951	0.1213	1.0001
Si K	0.44	0.20	0.0032	0.9607	0.7651	1.0008
S K	0.22	0.09	0.0021	0.9550	0.9627	1.0027
Cl K	0.99	0.36	0.0092	0.9150	1.0136	1.0015
Co K	4.99	1.10	0.0442	0.8430	1.0500	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.23 Co@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları

### 7.3.6 PdCo@rGO katalizörü için SEM görüntüleri

Şekil 7.24'te PdCo@rGO katalizörü için a) 20  $\mu\text{m}$  b)10  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir.



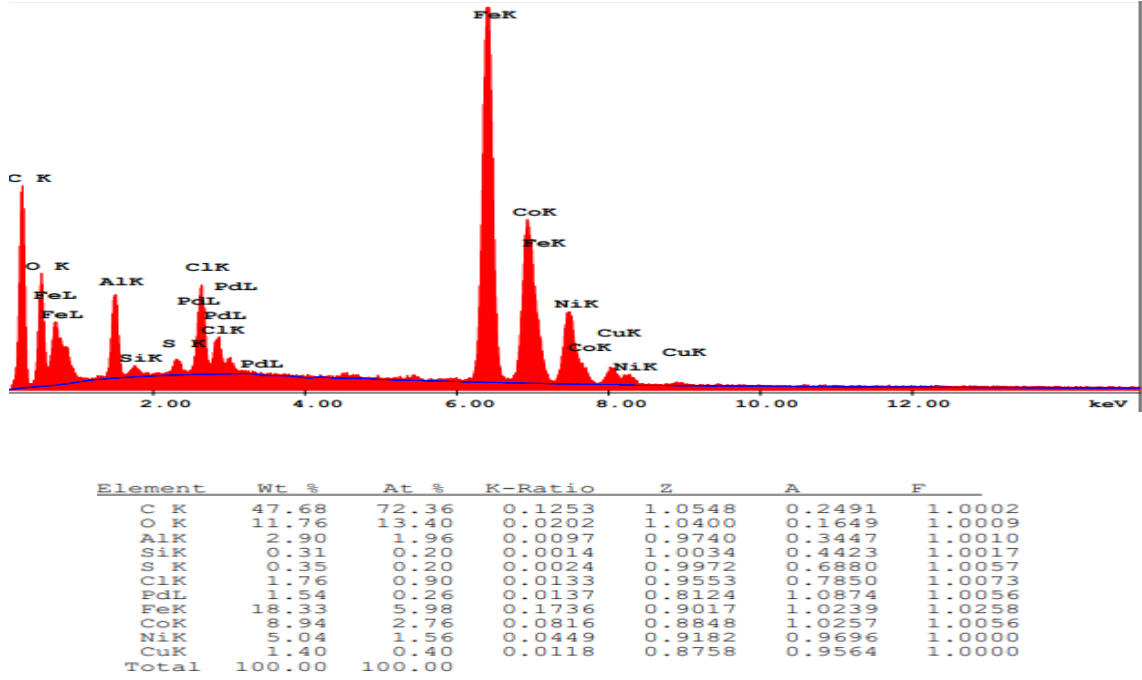
Şekil 7.24 PdCo@rGO katalizörü için a) 20  $\mu\text{m}$  b)10  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

SEM görüntüsünde Pd ve Co nanoparçacıklarının rGO yüzeyindeki kırışıklıklara oldukça homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Görüntünün yakınlştırılmasıyla birlikte Pd ve Co parçacıklarının küresel bir yapıya sahip oldukları anlaşılmaktadır (Hanifah vd. 2019).

Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörünün yapısında çok sayıda kırışıklık ve dalgalanma bulunmaktadır. Bu pürüzlü ve kusurlu yapı oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Grafen oksidin indirgenmesi sonucu oluşan bu kusurlu yapılar Pd ve Co nanoparçacıklarının destek yüzeyine tutunmasına yardımcı olmaktadır (Ng vd. 2019).

Bu homojen dağılımın paladyum ve kobalt nanopartiküllerinin emdirme-indirgeme yöntemi ile katalizör yüzeyine yüklenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 7.25'te PdCo@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları verilmiştir. EDX görüntülerine bakıldığında kullanılan ekipmanlardan kaynaklanan safsızlıkların bulunduğu görülmektedir.

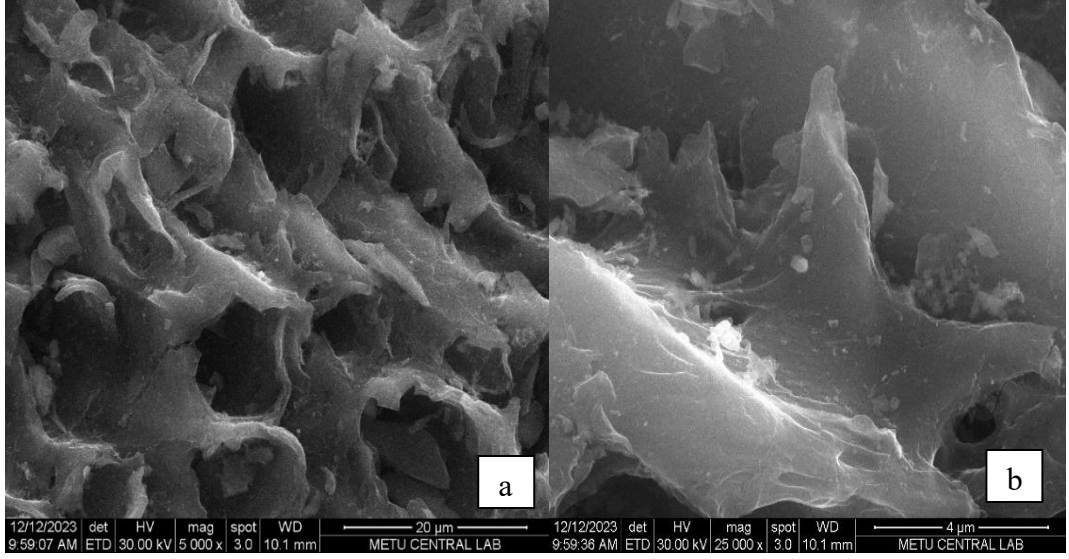


Şekil 7.25 PdCo@rGO katalizörü için EDX analizi sonuçları

### 7.3.7 Pd@AC katalizörü için SEM görüntüleri

Şekil 7.26'da Pd@AC katalizörü için a) 20  $\mu\text{m}$  b) 4  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

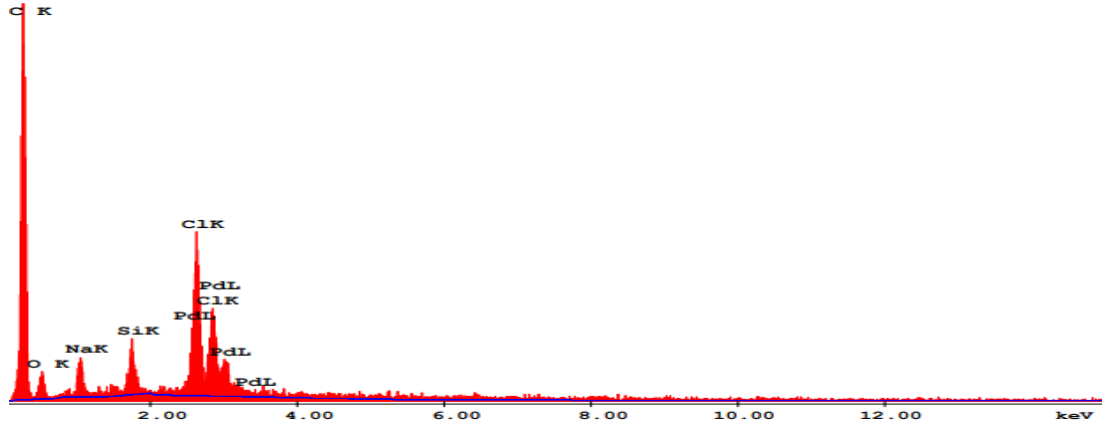




Şekil 7.26 Pd@AC katalizörü için a) 20  $\mu\text{m}$  b) 4  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Paladyum nanopartiküllerinin aktif karbonun bal peteği görünümlü gözeneklerine homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Burada, aktif karbona çeşitli ön işlemler uygulanması sonucu yüzeyinin daha hidrofilik hale getirilmesi (Palliyarayıl vd. 2020) ve böylece emdirme prosesinde daha homojen bir karıştırma sağlanması oldukça önemlidir.

Şekil 7.27 Pd@AC katalizörü için EDX analizi sonuçları görülmektedir. Ön işlemlerde NaCl bileşiğinin kullanılmasının bir sonucu olarak EDX analizlerinde elementel olarak Na ve Cl metalleri görülmektedir. Pd nanopartikülleri ise yine istenilen şekilde ağırlıkça %5 oranında başarılı bir şekilde katalizör yüzeyine yüklenmiştir.

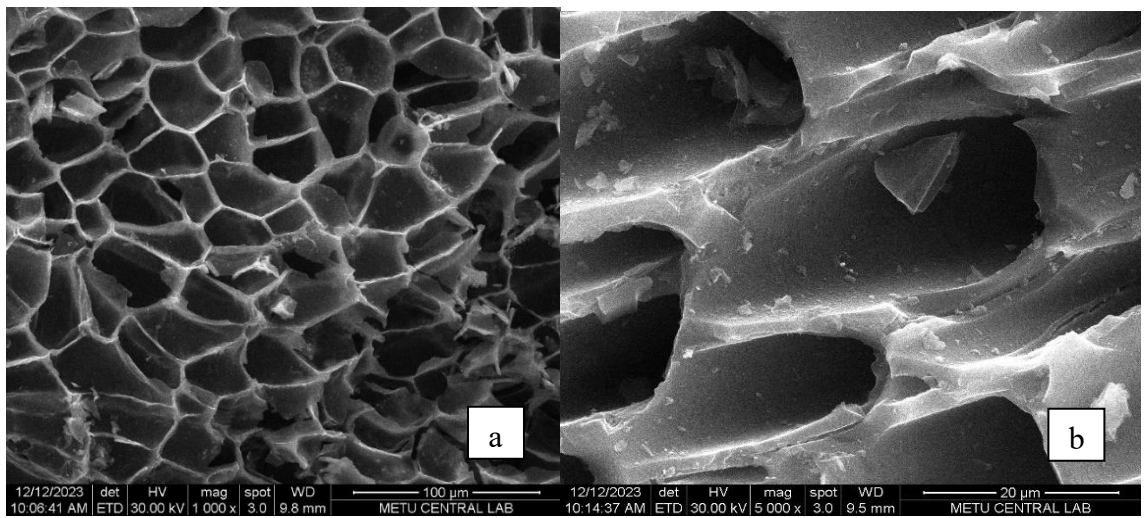


Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	82.09	91.15	0.3529	1.0144	0.4238	1.0001
O K	6.18	5.15	0.0070	1.0001	0.1134	1.0001
NaK	2.07	1.20	0.0067	0.9397	0.3433	1.0007
SiK	1.10	0.52	0.0083	0.9655	0.7804	1.0042
ClK	3.60	1.35	0.0339	0.9195	1.0135	1.0103
PdL	4.96	0.62	0.0501	0.7777	1.2983	1.0000
Total	100.00	100.00				

Şekil 7.27 Pd@AC katalizörü için EDX analizi sonuçları

### 7.3.8 PdCo@AC katalizörü için SEM görüntüleri

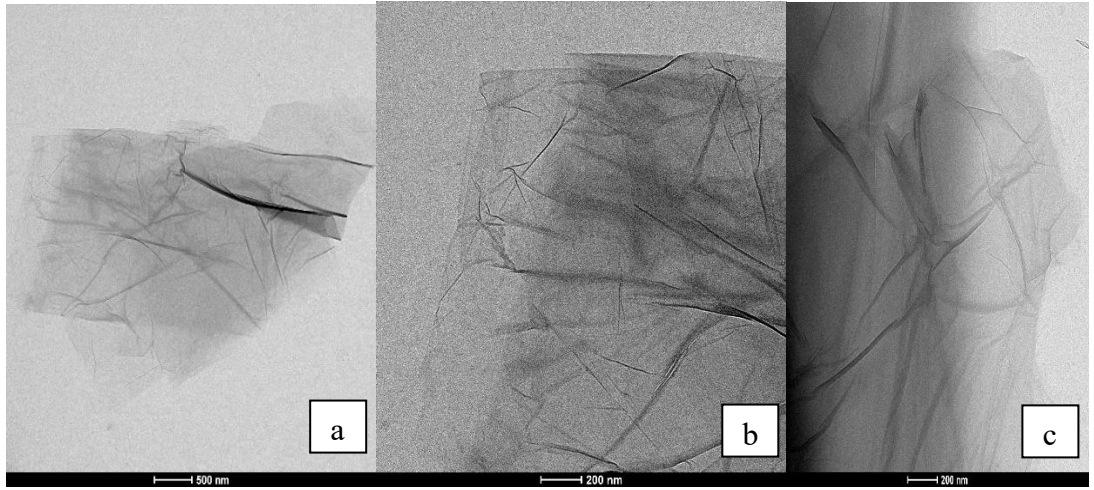
Şekil 7.28 PdCo@AC katalizörü için a)100  $\mu\text{m}$  b)20  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 7.28 PdCo@AC katalizörü için a)100  $\mu\text{m}$  b)20  $\mu\text{m}$  büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



GO<sub>H</sub> için TEM görüntülerinde oldukça saydam ve kırışık bir yapı gözlemlenmektedir. Gözlemlenen kırışıklıklar, grafen oksidin yüzey alanını artırmaktadır. Numunenin şeffaf görüntüsü katmanların birbirinden iyi şekilde ayrılıp eksfoliasyona uğramasından ve oksidasyon seviyesinin yani oksijenli grup varlığının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu oksijenli grupların (epoksi, hidroksil) varlığı da grafitin başarılı bir biçimde oksitlenmesiyle grafen oksit elde edildiğinin bir kanıtıdır (Krishnamoorthy vd. 2013).



Şekil 7.30 GO<sub>H</sub> numunesi için a)500 nm b,c)200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri

#### 7.4.2 GO<sub>T</sub> numunesi için TEM görüntüleri

Şekil 7.31 GO<sub>T</sub> numunesi için a)600 nm b) 200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntülerini göstermektedir.



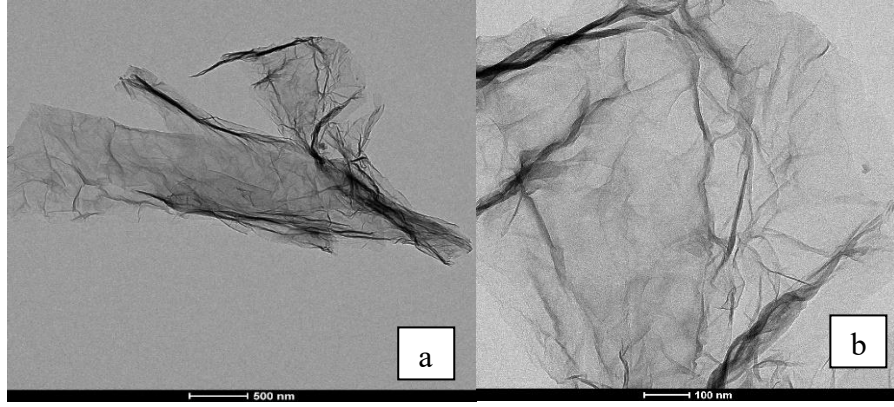
Şekil 7.31  $GO_T$  numunesi için a)600 nm b) 200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri

Tour yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin TEM görüntüleri incelendiğinde, Hummers yöntemiyle üretilen grafen oksite göre daha az kırışık ve pürüzsüz bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıdaki kırışıklığın azalması sonucunda malzemenin yüzey alanının  $GO_H$ 'ya göre nispeten daha düşük olacağı öngörülmektedir (Panwar vd. 2015).

500 nm'deki görüntü incelendiğinde  $GO_H$ 'de gözlemlenen TEM görüntülerine kıyasla koyu bölgenin daha yoğun olduğu anlaşılmaktadır. Buradan yola çıkarak oksijenli grup varlığının  $GO_T$  için daha fazla olduğu söylenebilir (Hofer vd. 2019). Dolayısıyla oksijenli grup varlığı arttıkça grafen oksidin yapısının daha düzenli hale geldiği görülmektedir.

#### 7.4.3 Termal rGO numunesi için TEM görüntüleri

Şekil 7.32'de termal rGO numunesi için a)500 nm b)100 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 7.32 Termal rGO numunesi için a)500 nm b)100 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri

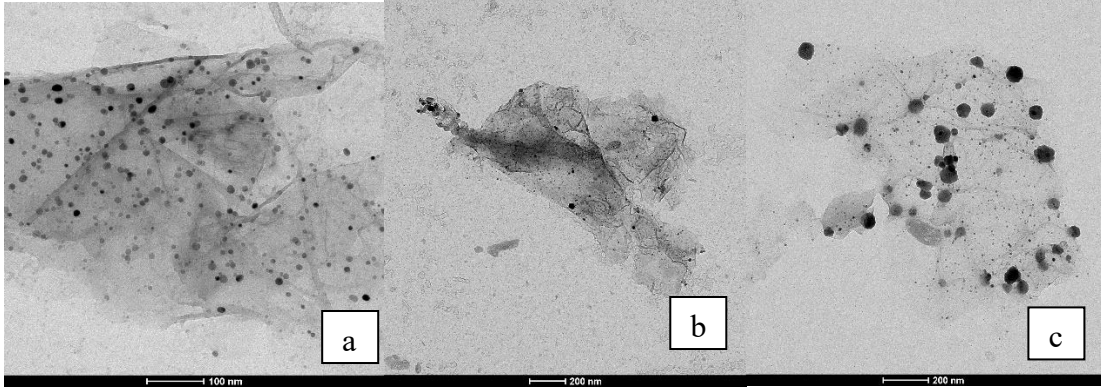
rGO numunesinin görüntülerindeki şeffaflık indirgeme sonucunda katmanların birbirinden ayrılmasıyla meydana gelen yüksek yüzey alanını temsil etmektedir (Stobinski vd. 2014). İndirgeme ile katmanlarda pul pul dökülme meydana gelmiştir ve böylece ince bir film yapısı oluşmuştur.

Grafen oksidin termal olarak indirgenmesi esnasında eksfoliasyona uğramış tabakaların çok sayıda kusur, yüksek Yüzey-hacim oranı ve termodinamik kararsızlığa sahip oldukları görülmüştür. Bu kararsızlık nedeniyle de daha iyi bir stabilite için Van der Waals etkileşimi yoluyla birbirleriyle bağlanma eğilimi gösterirler. Buradaki itici güç yapıdaki kusurlar ve bir kısmı yapıdan uzaklaşan oksijenli gruplardır. Sonuç olarak katmanlar arasında kısmi kimyasal bağlar veya hidrojen bağları oluşabilmektedir (Mikhailov 2011).

rGO numunesinin oldukça buruşmuş bir poşete benzer yapı gösterdiği görülmektedir. Bu yapı grafen tabakalarının yeniden istiflenmesini engellemektedir. Sonuç olarak GO'nun iyi bir şekilde pul pul dökülmesi sonucunda indirgenmiş grafen oksit elde edildiği görülmektedir (Mokhtar vd. 2017).

#### 7.4.4 Pd@rGO katalizörü için TEM görüntüleri

Şekil 7.33'te Pd@rGO katalizörü için a)100 nm b,c)200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 7.33 Pd@rGO katalizörü için A)100 nm B,C)200 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri

Şekil 7.32’de Pd@rGO katalizörü için farklı büyütme oranlarında elde edilen TEM görüntüleri gösterilmektedir.

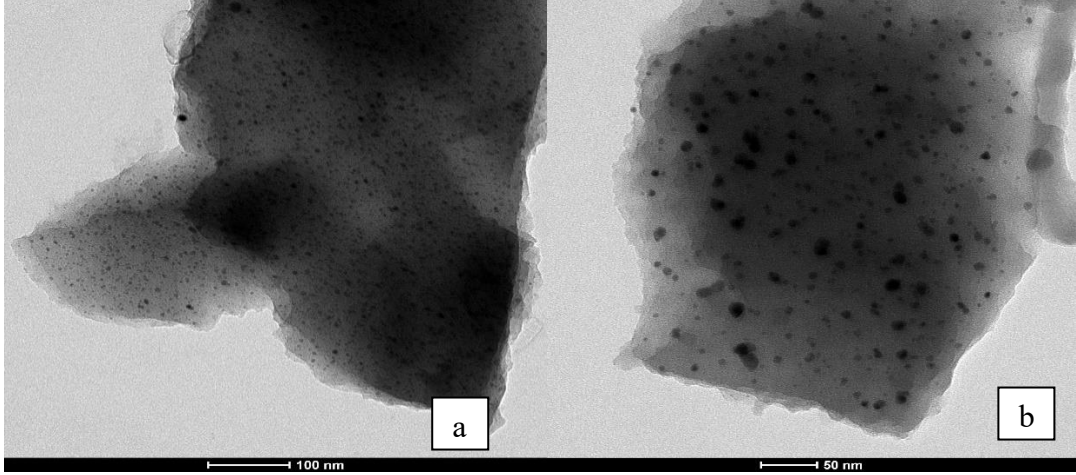
Görüntüdeki siyah noktalar paladyum nanopartikülleridir. rGO’nun yapısındaki kırışıklıkların TEM görüntüleri Pd nanopartiküllerinin rGO katalizörü üzerine oldukça homojen şekilde dağıldıklarını doğrulamaktadır. Bunun sebebinin paladyum nanopartiküllerinin katalizöre yüklenmesi sırasında uygulanan emdirme prosesinde manyetik balık kullanmadan cam baget yardımıyla sürekli olarak karıştırılması olabileceği düşünülmektedir.

Parçacıkların homojen dağılıp aglomerasyona uğramamaları aynı zamanda indirgenmiş grafen oksidin sahip olduğu yüksek yüzey alanıyla da ilişkilendirilebilir. rGO yapısına bakılacak olursa tabakaların çarşaf gibi katlandığı görülmektedir. Bu da grafene oldukça benzer bir yapıda indirgenmiş grafen oksit sentezlendiğinin bir göstergesidir. Paladyum nanopartikülleri küresel şekle sahip olup parçacık boyut dağılımı değişiklik göstermektedir (Kakaei ve Rahnavardi 2021).

Yapılan hesaplamalar sonucunda Pd@rGO katalizörü için ortalama parçacık boyutu 70.46708 nm olarak bulunmuştur.

#### 7.4.5 PdCo@AC katalizörü için TEM görüntüleri

Şekil 7.34'te PdCo@AC katalizörü için a)100 nm b)50 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri görülmektedir.



Şekil 7.34 PdCo@AC katalizörü için a)100 nm b)50 nm büyütme oranlarındaki TEM görüntüleri

TEM görüntüleri paladyum ve kobalt nanoparçacıkların aktif karbon desteği üzerine oldukça homojen biçimde dağıldığını doğrulamaktadır. Bunun sebebinin emdirme esnasında katalizör yüzeyine metallerin eş zamanlı olarak yüklenmesi ve her iki metal nanoparçacığın da manyetiklikten etkilenmemesi adına karıştırma esnasında yalnızca cam baget kullanılması olabileceği düşünülmektedir. Elde edilen yapıda AC yüzeyinin ideal bir destek formu oluşturduğu söylenebilir.

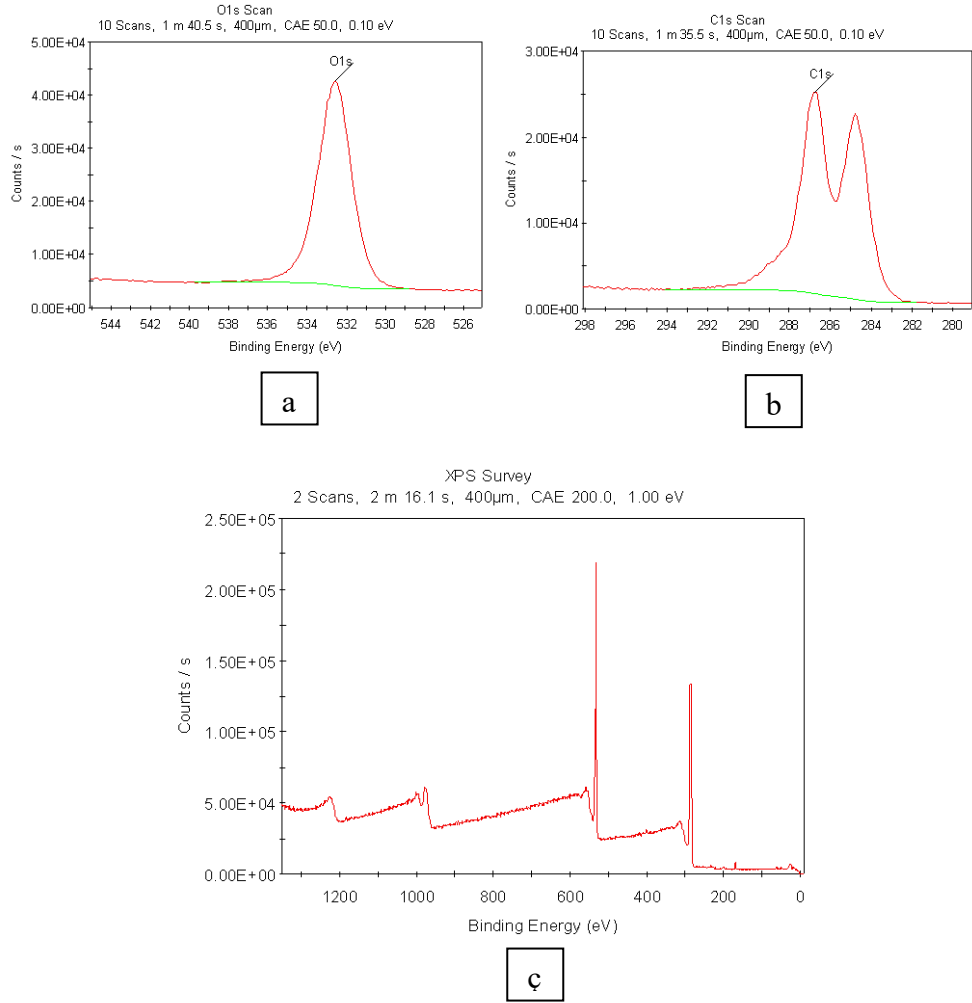
#### 7.5 XPS Analizi Sonuçları

XPS analizi yüzeyi direkt olarak karakterize etmektedir. Yüzeydeki atomik bileşimlerin ve bağların incelenmesine olanak tanımaktadır. XPS analizleri ODTÜ Merlab'da yaptırılmıştır.



### 7.5.1 GO<sub>H</sub> numunesinin XPS analizi sonuçları

Şekil 7.35'te GO<sub>H</sub> numunesi için a)O1s, b)C1s c)Genel XPS taraması sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.35 GO<sub>H</sub> numunesi için A)O1s, B)C1s C)Genel XPS taraması sonuçları

Sentezlenen GO'ların kimyasal durumlarını, fonksiyonel grupların doğasını ve yüzey element bileşimlerini araştırmak için XPS spektrumları kaydedilmiştir. GO örneklerinin XPS araştırmaları, tüm örneklerde C1'ler ve O1'ler çekirdek seviyelerinin varlığını göstermektedir. Fonksiyonel gruplar XPS spektrumunun C1'ler ve O1'ler çekirdek seviyelerinin evrimsizleştirilmesi yoluyla daha da analiz edilmiştir.

Karbon oksijen içeren grupların tayin edilmesi için C1s piklerinin durumu incelenmiştir. C1s için 284.78 eV'de aromatik (C=C/C-C), 286,78ev'de C-O 286.68 eV'de epoksi (C-O) bağına ait ve 288.88 eV'de C=O gözlenen küçük pik 289.68 eV COOH gruplarını göstermektedir. O1 bölgesi benzer şekilde ~530,8 O-C=O, 531,8 eV C=O 532,58 eV'de C-O etkileşimlerini vermektedir Yoo ve Park (2019).

Hummers numunesi için oksijen ve karbon atomik yüzdeleri sırasıyla %30,33 ve 69.67 olarak bulunmuştur. Bulunan C/O yüzdeleri literatürde görülen grafen oksit içerikleriyle orantılı olduğundan sentezin başarılı biçimde gerçekleştiği kanıtlanmaktadır.

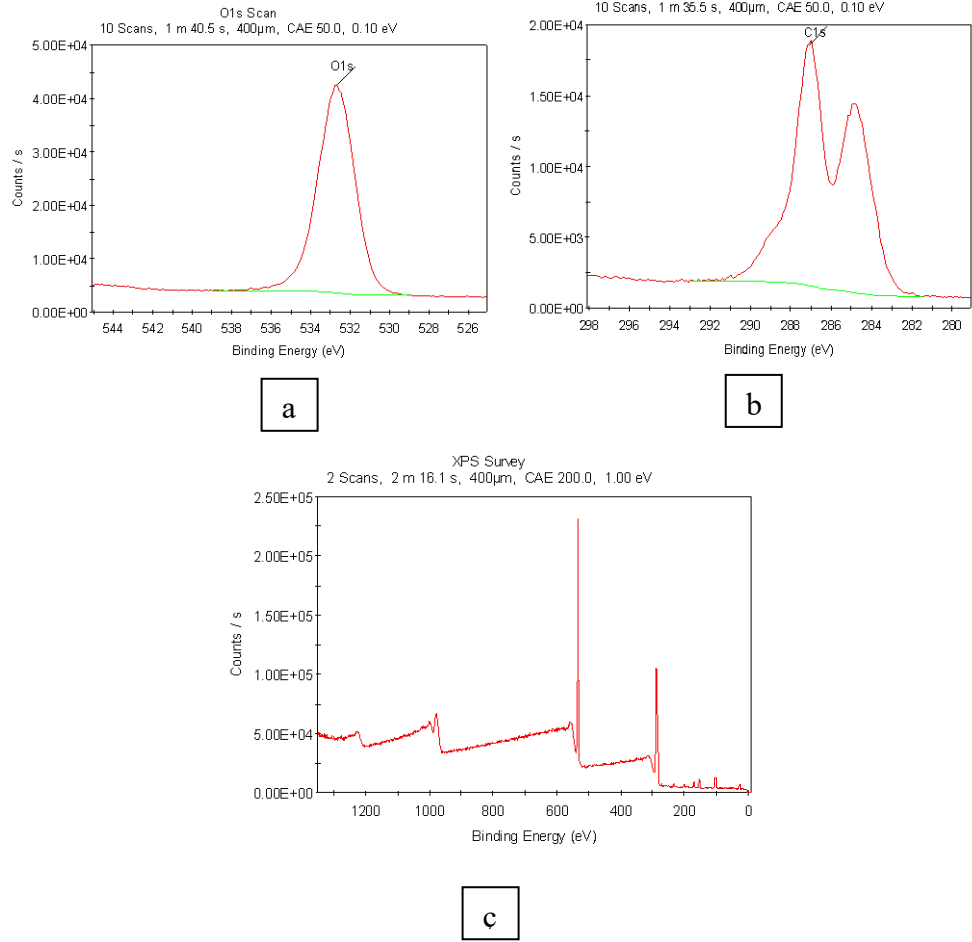
Çizelge 7.4 GO<sub>H</sub> numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler

Tarama	%Atomik Oran
C1s	69.67
O1s	30.33

XPS analizinde görülen bağlar ve FTIR analiz sonuçlarının birbiri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

### 7.5.2 GOT numunesinin XPS analizi sonuçları

Şekil 7.36'da GO<sub>T</sub> numunesi için a) O1s, b) C1s ve c) Genel XPS taraması sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 7.36 GO<sub>T</sub> numunesi için a)O1s, b)C1s ve c) Genel XPS taraması sonuçları

O1 bölgesinde görülen 532.68 zirvesi C-OH bağlarını simgelemektedir. C1s için de 284.8, 285.8, 287 eV sırasıyla C=C, C-O, C=O gruplarını temsil ettiği görülmektedir. (Marcano vd. 2010). Tour yöntemiyle sentezlenen grafen oksidin XPS analizinde oksijen içeriğinin %37.21 ve karbon içeriğinin %62.79 olduğu görülmüştür (Yadav vd. 2019).

Çizelge 7.5 GO<sub>T</sub> numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler

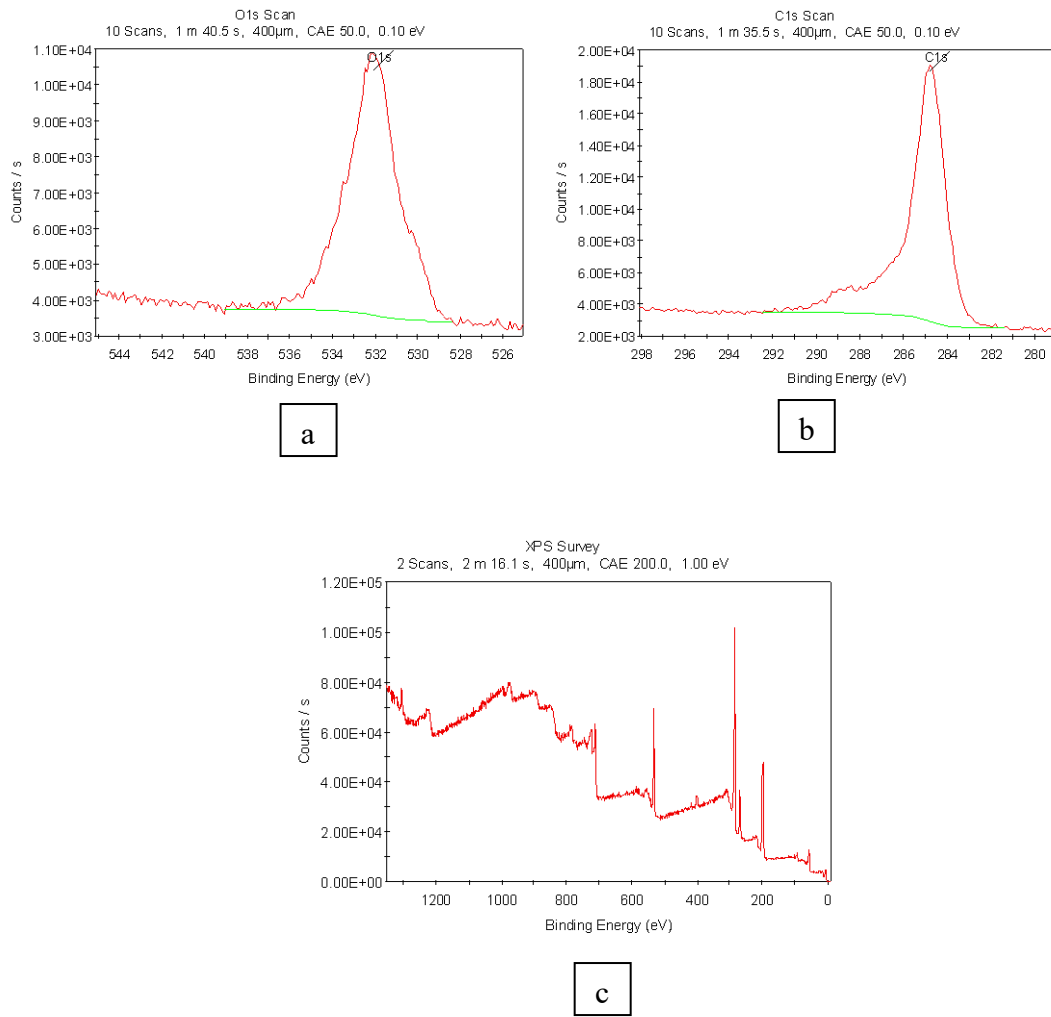
Tarama	%Atomik Oran
C1s	62.79
O1s	37.21

GO<sub>H</sub> ile kıyaslanacak olursa GO<sub>T</sub> için oksidasyon derecesinin bazal düzlemde daha yüksek olması (Marcano vd. 2010) kullanılan reaktiflerin ve reaksiyon koşullarının interkalasyon etkisini doğrular. XPS'den elde edilen fonksiyonel grupların varlığı ve

doğası da FTIR çalışmalarıyla iyi bir uyum içindedir. Buradan yola çıkarak  $GO_T$  ve  $GO_H$  numunelerinin oldukça başarılı sentezlendiği ve literatür ile uyum içinde sonuçlar verdiği görülmektedir.

### 7.5.3 Termal $rGO_H$ numunesinin XPS analizi sonuçları

Şekil 7.37'te Termal  $rGO_H$  numunesi için a) O1s b) C1s ve c) Genel XPS taraması spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 7.37 Termal  $rGO_H$  numunesi için a) O1s b) C1s ve c) Genel XPS taraması spektrumları

Çizelge 7.6 Termal rGO<sub>H</sub> numunesi için XPS analizinde görülen atomik bileşimler

Tarama	%Atomik Oran
C1s	80.18
O1s	19.82

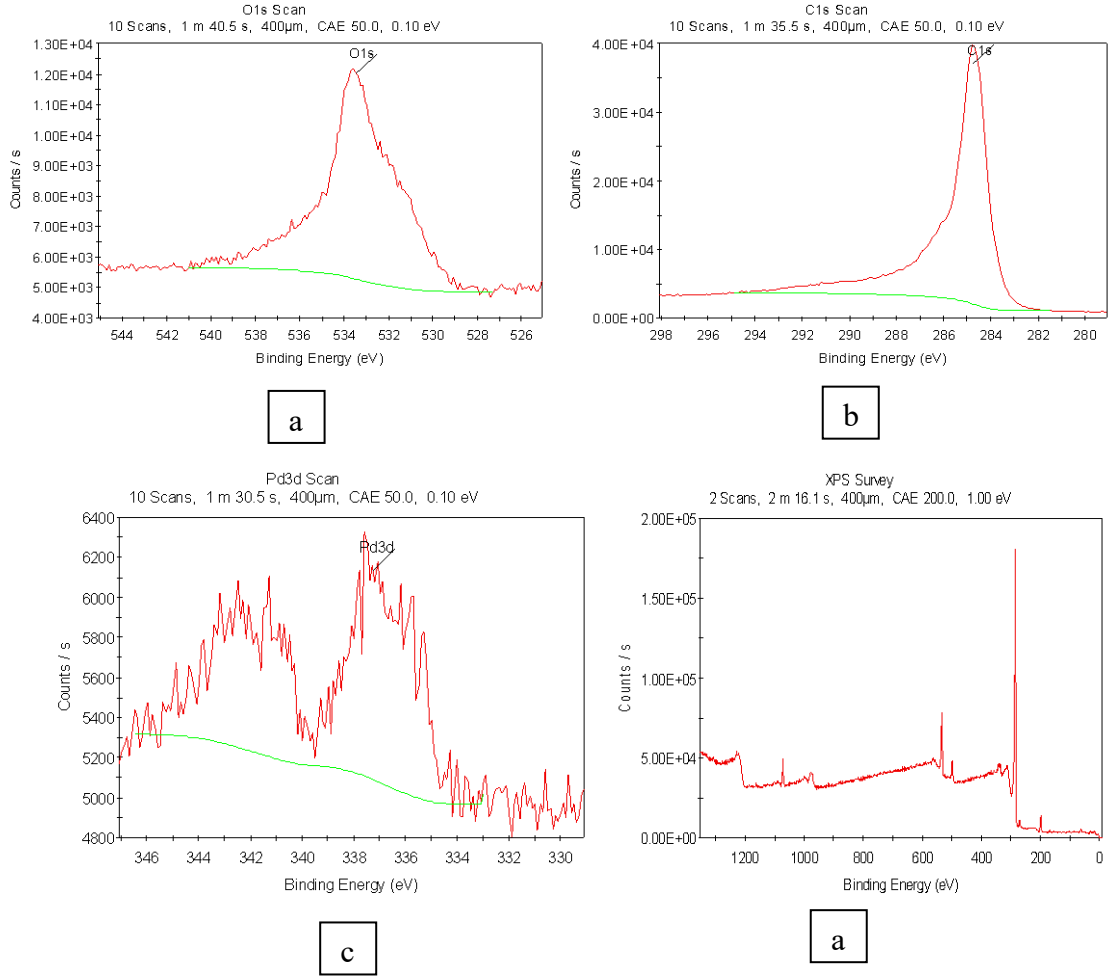
C1 spektrumunda rGO için farklı karbon hibritlerine (sp<sup>2</sup> ve sp<sup>3</sup>) karşılık gelen 284.58, 285.48, 286.58, 288.38, 289.68 eV'de gözlenen belirgin zirveleri görülmüştür. 284.78 eV zirvesi grafenin yapısında bulunan temel karbon bağlarından kaynaklanmaktadır. O1s için ise 530.28, 531.28 tepe noktaları C=O (karboksilik asit) 532.48 eV ise C-O (epoksi) gruplarını göstermektedir. O1 spektrumunda bu zirvelerin varlığı, oksijen ve/veya sudan gelen hidrojenin karbon ile etkileşimi yoluyla hidrojen bağlarının oluşması yoluyla suyun istiflenmiş karbon katmanlarına dahil edilmesinden kaynaklanmış olabilir.

C ve O atomik konsantrasyonları sırasıyla %80,18 ve %19,82 olarak bulunmuştur rGO'da oksijenin atomik konsantrasyonunun %19,82 olarak bulunmasının rGO'da kalan karboksil fonksiyonel grupların fraksiyon miktarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Literatüre göre karboksil (C=O) gruplarının termal indirgeme yönteminde kimyasal indirgeme yöntemine göre daha başarılı şekilde ortadan kaldırıldığı rapor edilmiştir (Rozada vd 2015). GO'nun termal indirgenmesinde 550°C ve üzeri sıcaklıkların kullanılması maksimum miktarda oksijen içeren fonksiyonel grup elimine edilmesini sağlayabilir, ancak daha yüksek sıcaklıklar rGO yapısını deformasyona uğratmaktadır. Burada rGO için bulunan yüksek C/O oranı ve herhangi bir safsızlığa rastlanmaması indirgeme sıcaklığı olarak 500-550 °C'nin ideal bir seçim olduğunun kanıtıdır (Kumar vd. 2020).

#### 7.5.4 Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü için XPS analizi sonuçları

Şekil 7.38'de Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Genel XPS taraması spektrumları gösterilmektedir.

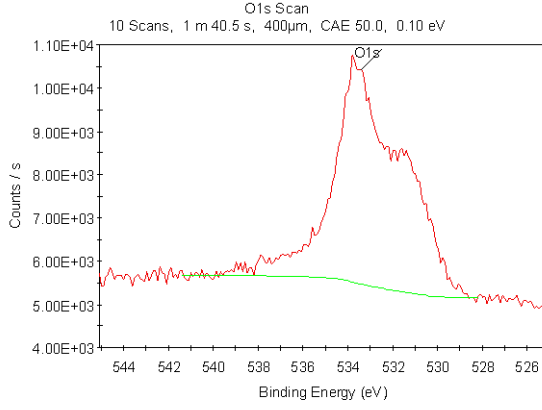


Şekil 7.38 Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Genel XPS taraması spektrumları

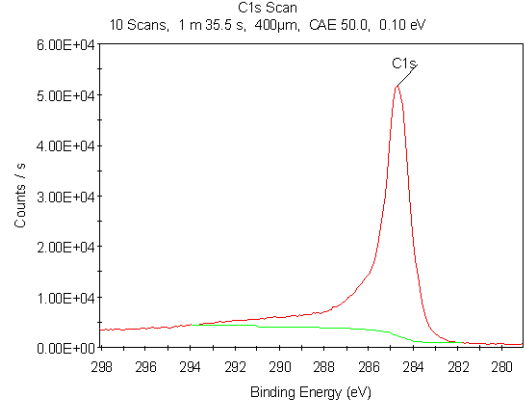
rGO'da sentezlenen çeşitli türlerde heteroatomların ve farklı bağlanma konfigürasyonlarının gözlemlenmesi amacıyla XPS yöntemi kullanılmıştır. Şekilde yaklaşık 284,73 eV'de bir C1s zirvesini, yaklaşık 533.45 eV'deki O1s bölgesinin, her numune için yüzeye bağlanan yüksek oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğunu ve son olarak bir Pd3d zirvesini gösterir. Pd@rGO için yaklaşık 337.25 eV'dir (Kakaei ve Rahnavardi 2021).

### 7.5.5 Pd@rGO<sub>T</sub> katalizörü için XPS analizi sonuçları

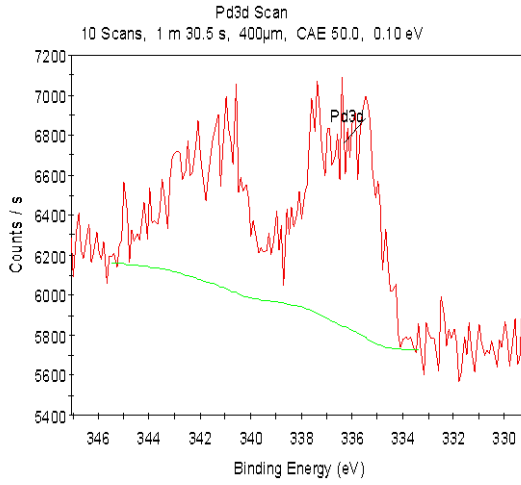
Şekil 7.39'da Pd@rGO<sub>T</sub> numunesi için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Genel XPS taraması spektrumları gösterilmektedir.



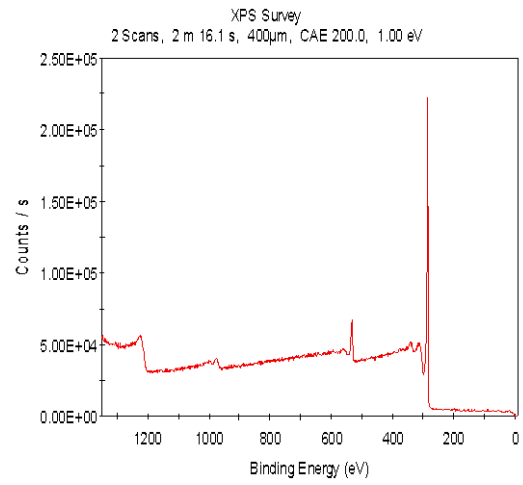
a



b



c



d

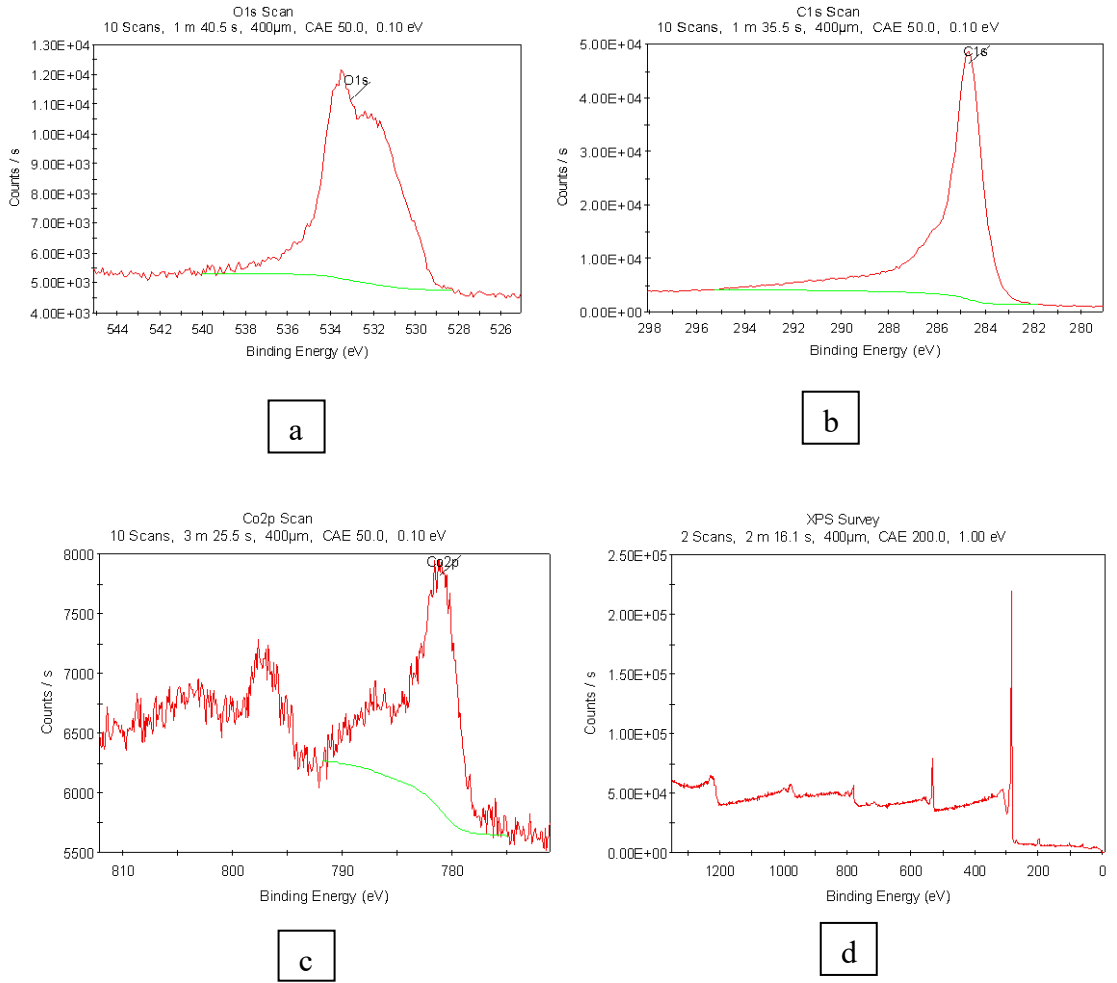
Şekil 7.39 Pd@rGO<sub>T</sub> numunesi için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Genel XPS taraması spektrumları

C1s spektrumu için 284.68 eV'de gözlemlenen zirve grafenin yapısındaki karbonların sp<sup>2</sup> etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. 288.28, 288.78, 289,48 ve 290.28 eV bantlarında gözlemlenen zirvelerin varlığı O-C=O karboksil gruplarının varlığına işaret etmektedir. O1s spektrumu incelendiğinde ise 531.38, 531.58 eV ve 533.08 ve 533.38 eV zirvelerinin sırasıyla karbonil ve alkoksi oksijen gruplarına ait olduğu söylenebilir. Pd3d taraması için 340.38, 340.58, 340.98 eV zirvelerinin Pd 3d<sub>3/2</sub> (Pd<sup>+2</sup>) iyonuna ait olduğu söylenebilmektedir. 334.98, 335.48, 335.88, 336.18, 336.38, 336.58 eV değerlerinde gözlemlenen yoğun pikler ise Pd 3d<sub>5/2</sub> Pd<sup>0</sup> metaline aittir. Buradan yola çıkarak yüzeyde elementel paladyum yoğunluğunun çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durum paladyum iyonlarının indirgenmesinin başarısını açıklamaktadır. Ancak XPS

sonuçlarında Cl elementinin gözlenmesi daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi emdirme-indirgeme prosesinde kullanılan  $\text{PdCl}_2$  çözeltisinden gelen Cl elementinin ortamdaki olarak uzaklaştırılmadığını göstermektedir.

### 7.5.6 Co@rGO katalizörü için XPS analizi sonuçları

Şekil 7.40'ta Co@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c)Co2p d)Genel XPS taraması spektrumları görülmektedir.



Şekil 7.40 Co@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c)Co2p d)Genel XPS taraması spektrumları

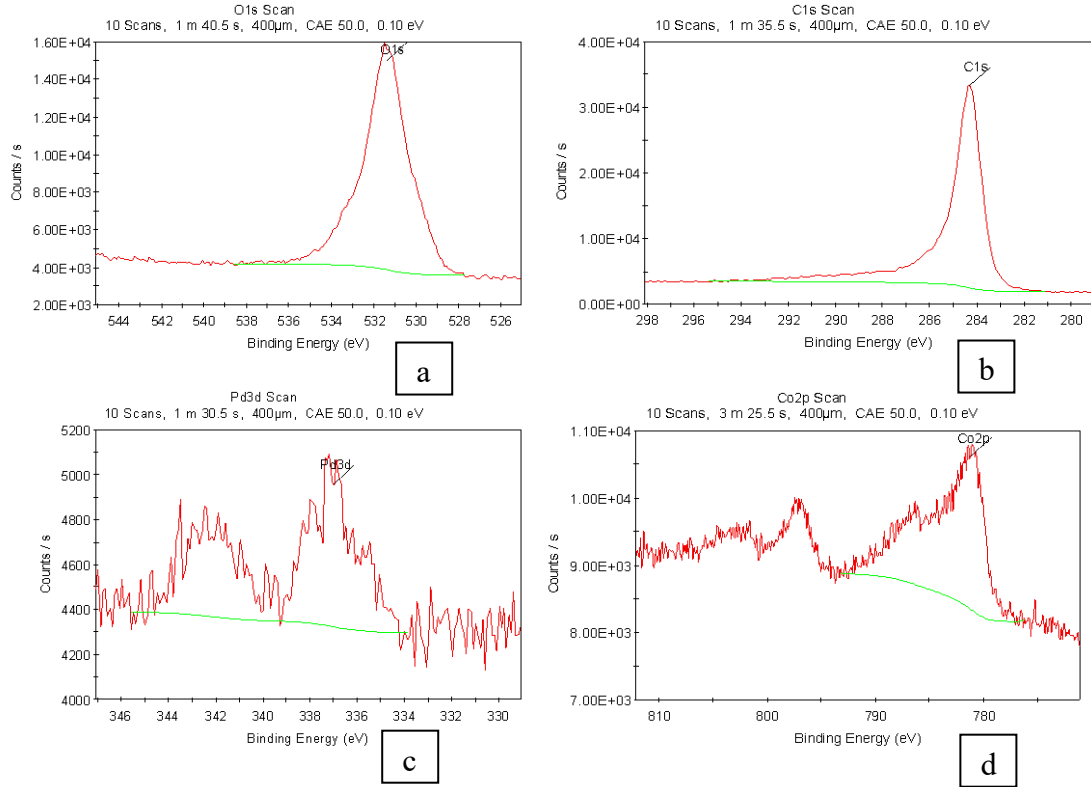
Co@rGO nanokompozitinin yüzey element bileşimini analiz etmek için XPS analizi yapılmıştır. C,O ve Co elementlerinin yanında Cl elementinin de varlığı, emdirme indirgeme prosesinde kullanılan  $\text{CoCl}_2$  çözeltisinin bir sonucudur. C1s taramasında



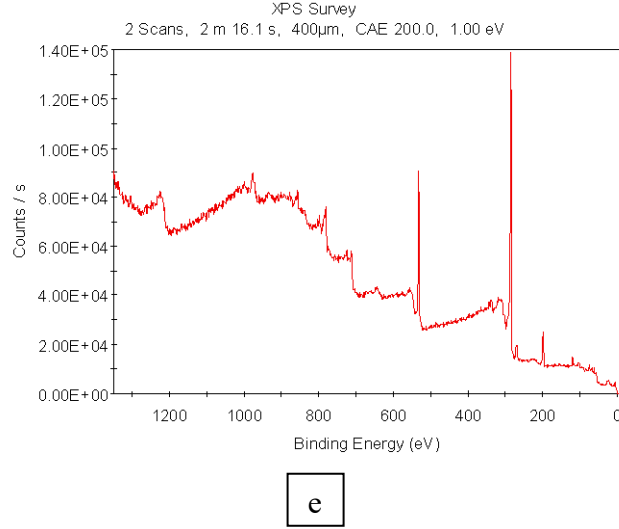
287.68, 287.98, 288.48, 290.08 eV bantlarında gözlenen pikler C=O karbonil gruplarını ve O-C=O karboksil gruplarını temsil etmektedir. 284.68 eV zirvesi ise grafenin karakteristik piklerinden olan C=C  $sp^2$  etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. O1s'te gözlenen 531.68 ve 533.48 eV zirveleri karbonil ve alkoksi gruplarını temsil etmekte olup rGO'nun artık oksijeninden kaynaklanmış olabilirler. Co2p'de 780.18 bandında Co2p<sub>3/2</sub> ( $Co^{+2}$ ) ve 795.08 eV'de Co 2p<sub>1/2</sub> ( $Co^{+2}$ ) zirveleri çok keskin olmaksızın gözlemlenmiştir. Bu durum indirgeme esnasında ortamda az miktarda  $Co^{+2}$  iyonu kaldığının göstergesidir. 793.18 ve 778.38 eV'de gözlenen keskin zirveler ise Co(0)'ı temsil etmektedir (Liu vd. 2015). Böylece XPS analizi, bileşik içindeki Co elementinin durumunun çoğunlukla sıfır değerlikli olduğunu açığa çıkarmıştır ve indirgenmenin başarılı olduğunu kanıtlamıştır.

### 7.5.7 PdCo@rGO katalizörü için XPS analizi sonuçları

Şekil 7.41'de PdCo@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c) Pd3d d)Co2p e)Genel XPS taraması spektrumları verilmiştir.



Şekil 7.41 PdCo@rGO katalizörü için A)O1s B)C1s C) Pd3d D)Co2p E)Genel XPS taraması spektrumları



Şekil 7.41 PdCo@rGO katalizörü için a)O1s b)C1s c) Pd3d d)Co2p e)Genel XPS taraması spektrumları

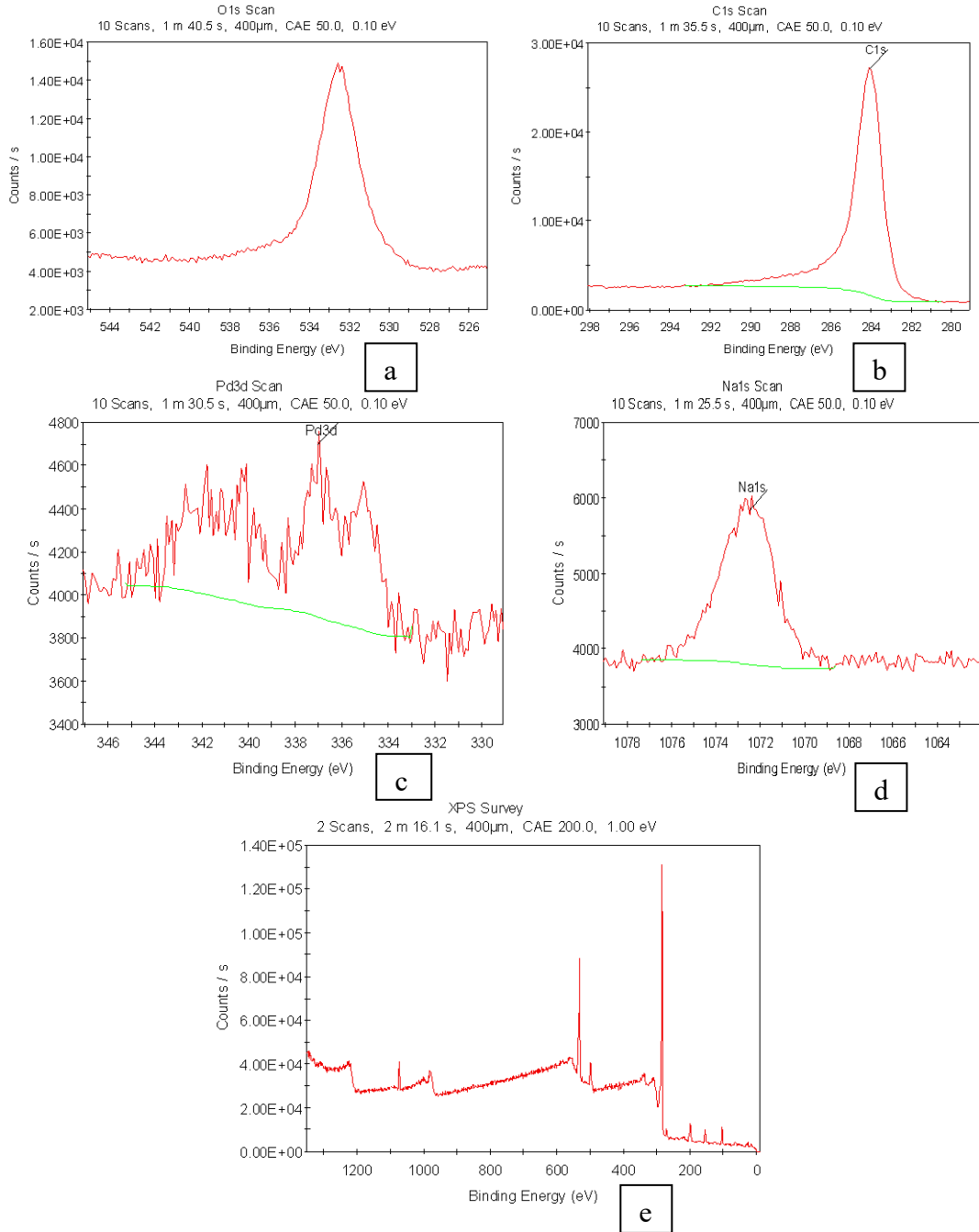
Pd3d seviyesinin XPS spektrumları, Pd 3d<sub>3/2</sub> ve Pd 3d<sub>5/2</sub> bileşenlerine ayrıştırılmıştır. ~335.28, 335.48 (Pd<sup>0</sup>) ve ~341.38, 341.88 (Pd<sup>+2</sup>) eV'deki tepe noktaları, sırasıyla Pd 3d<sub>5/2</sub> ve Pd 3d<sub>3/2</sub>'nin yörüngeleriyle ilişkilidir (Hosseini vd. 2012). Pd3d XPS analizinde görüldüğü üzere Pd<sup>0</sup> zirvelerinin yoğunlukları Pd<sup>+2</sup>'ye oldukça yüksektir.

Co2p seviyesi için 798,18, 798,48, 798,68 eV zirveleri Co2p<sub>3/2</sub> (Co<sup>+2</sup>) iyonlarını simgelemektedir. 795,28, 795,48, 795,88 eV'de Co 2p<sub>1/2</sub> (Co<sup>+2</sup>) zirveleri gözlenmektedir. 793,18, 793,48, 793,98 (Co 2p<sub>1/2</sub>) ve 778.48, 778,98 (Co 2p<sub>3/2</sub>) eV zirveleri ise metalik Co (Co<sup>0</sup>)'a aittir. (Liu vd. 2015).

Ayrıca paladyum-kobalt metallerinin emdirmesi ve indirgeme işleminden sonra karbon oranı % 69,67'den % 77,38'e yükselmiş, oksijen oranı % 30,33'ten % 17,12'ye düşmüştür. Bu sonuçlar indirgenmenin başarılı biçimde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. EDX ve XPS analizlerinde eser miktarda Cl safsızlığına rastlanmıştır, bu durum emdirme prosesinde kullanılan PdCl<sub>2</sub> ve CoCl<sub>2</sub> çözeltilerinden gelmektedir.

## 7.5.8 Pd@AC katalizörü için XPS analizi sonuçları

Şekil 7.42'de Pd@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Na1s e) Genel XPS taraması spektrumları verilmiştir.



Şekil 7.42 Pd@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Na1s e) Genel XPS taraması spektrumları

Pd@AC katalizörleri üzerindeki Pd nanopartiküllerinin kimyasal durumları XPS aracılığıyla analiz edilmiştir.

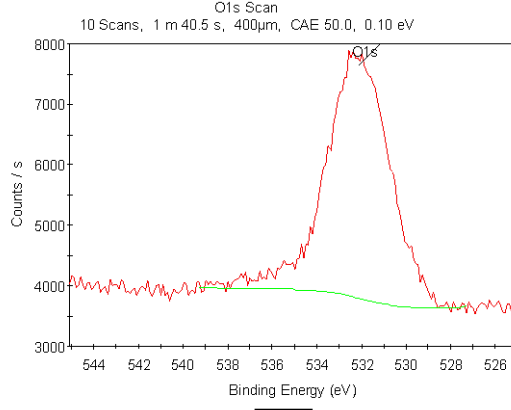
C1s için 284,08 eV zirvesi C-C/C=C bağlarını temsil etmektedir. 286,78 eV'de hidroksil veya eter gruplarından kaynaklanan C-O, 287,48 ve 287,98 eV'de gözlemlenen zirveler C=O, 290,18 eV'de ise O-C=O grupları görülmektedir. Bu zirveler aktif karbonun literatür ile uyumlu şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

Pd3d spektrumları, metalik Pd<sup>0</sup> ve katyonik Pd<sup>+2</sup>'nin Pd/AC katalizörlerinin yüzeyinde bir arada var olduğunu göstermiştir. Metalik Pd<sup>0</sup>'ın Pd<sup>+2</sup> katyonlarına göre biraz daha yoğun olduğu görülmektedir. Pd3d'nin bağlanma enerjileri, sırasıyla metalik Pd<sup>0</sup> ve Pd<sup>+2</sup> (PdO) türlerine karşılık gelen yaklaşık 335,88, 336,68 eV ve 337,28 eV'de Pd/AC katalizöründeki Pd<sup>0</sup> fraksiyonu, Pd/rGO katalizörlerindeki daha düşüktür (Li vd. 2022).

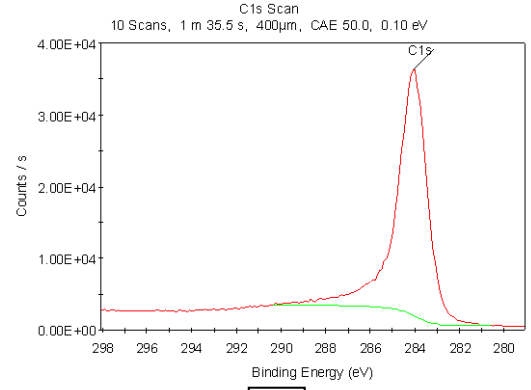
Analizde gözlenen Na1s zirveleri, aktif karbonun emdirme prosesinin kolaylaştırılması için gerekli olan hidrofilik grupların bağlanması sırasında kullanılan NaOH kimyasalından kaynaklanmaktadır.

### **7.5.9 PdCo@AC katalizörü için XPS analizi sonuçları**

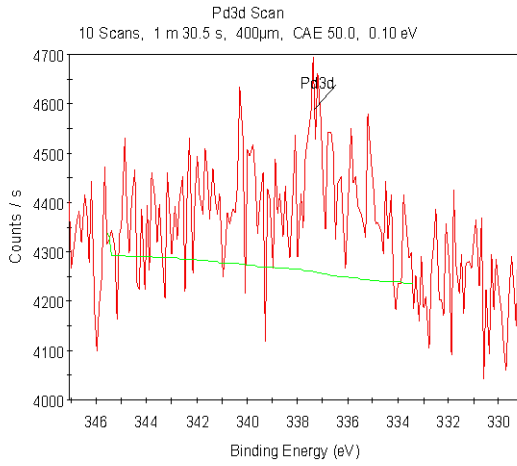
Şekil 7.43'te PdCo@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Co2p e)Na1s f) Genel XPS taraması spektrumları gösterilmektedir.



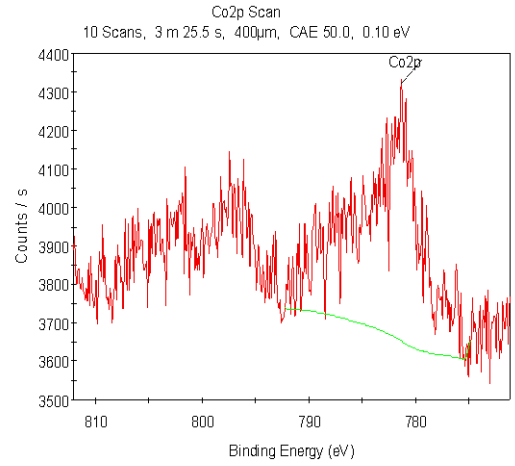
a



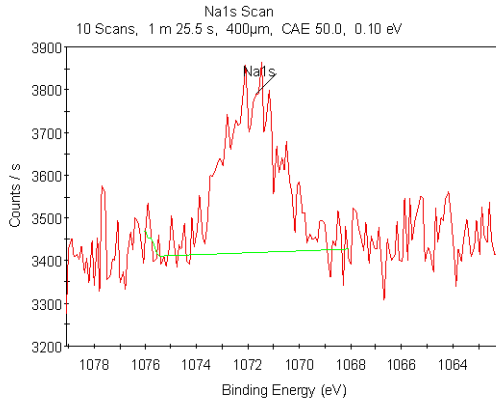
c



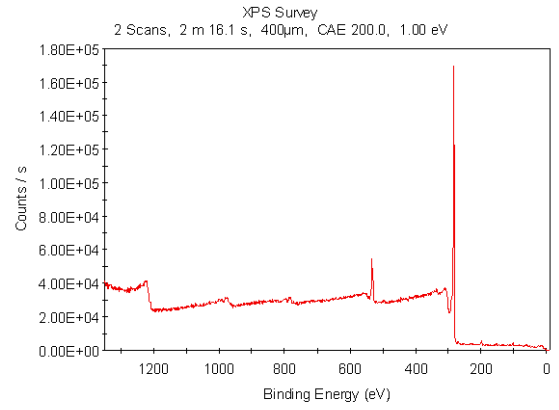
c



d



e



f

Şekil 7.43 PdCo@AC katalizörü için a)O1s b)C1s c)Pd3d d)Co2p e)Na1s f) Genel XPS taraması spektrumları

335,18 eV bağlanma enerjisinde Pd3d5/2 metalik Pd<sup>0</sup>, 340,28 ve 341,08 Pd3d3/2 (Metalik Pd) 336,68 ve 338,08 eV’de Pd 3d5/2 (Pd<sup>+2</sup>), 341,68 ve 348,18 eV bağlanma enerjilerinde

Pd 3d<sup>3/2</sup> (Pd<sup>+2</sup>) gözlenmiştir. Metalik Pd(0) zirvelerinin Pd(+2) zirvelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. 793.88 ve 794.68 ev bağlanma enerjilerinde Co 2p<sup>1/2</sup> (Metalik Co) pikleri bulunmaktadır. 778 eV civarındaki pikler ise Co 2p<sup>3/2</sup> (Metalik Co) etkileşimlerini göstermektedir. 780,28 ve 780,58 eV zirveleri ise Co 2p<sup>3/2</sup> (Co<sup>+2</sup>) gruplarını temsil etmektedir. 781,58'deki ve 797,48 eV'deki zirve metalik Co<sup>0</sup>'ı temsil eder. 803,28 ve 785,68 eV Co<sup>+2</sup> temsil eder. Pik yoğunluklarının karşılaştırılması paladyumunun çoğunlukla oksit (PdO) formunda olduğu ve Co'nun çoğunlukla metalik formda olduğu görülmektedir. Çevresel oksijenin oksidasyonu yüzeyde kimyasal absorpsiyona neden olabileceğinden dolayı düşük miktarda oksidasyon pikleri meydana gelebilir (Şen vd. 2020). Pd@AC katalizöründe olduğu gibi PdCo@AC katalizöründe de yüzey modifikasyonundan kaynaklanan Na 1s zirveleri görülmektedir.

#### 7.6 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Yüzey Analizi Sonuçları

BET analizleri NOVA 2200e cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüzey analizinde önce, numuneler gözeneklerinin açılması adına degas işlemine tabi tutularak yüzeylerine adsorplanan safsızlıkların uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin BET analizi sonuçlarının SEM görüntülerinde incelenen yüzey topografyalarıyla uyumlu sonuçlar verdikleri görülmüştür.

Tüm katalizörler için BET analizi sonuçları Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7.7 BET analizi sonuçları

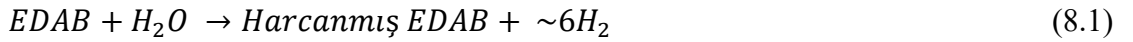
Malzeme	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
Grafen Oksit (Hummers)	216.76
Grafen Oksit (Tour)	27.66
Pd@rGO <sub>H</sub>	464.76
Co@rGO	154.99
PdCo@rGO	115.61
Pd@AC	578.41
PdCo@AC	201.00

## 8. BULGULAR

### 8.1 EDAB'ın Hidroliz Deneyi Sonuçları

Gaz büret sisteminde gerçekleştirilen hidroliz deneyleri sonucunda açığa çıkan hidrojen gazının hacmi belirli zaman aralıklarında ölçülmüştür. Gaz hacminden hidrojen mol sayılarının hesaplanabilmesi amacıyla ideal gaz denklemini kullanılmıştır. Bu değerler ekler kısmında yer almaktadır.

EDAB'ın hidrolizi sonucunda açığa çıkması beklenen mol sayısı Eşitlik (8.1)'den 6 mol olarak hesaplanmaktadır.



Tez kapsamında EDAB'ın hidrolizinde destek maddesi türü, destek maddelerinin üretim yöntemleri, reaksiyon sıcaklığı ve EDAB başlangıç derişimi parametreleri incelenmiştir.

### 8.2 rGO Destekli Katalizörler için EDAB Hidrolizi

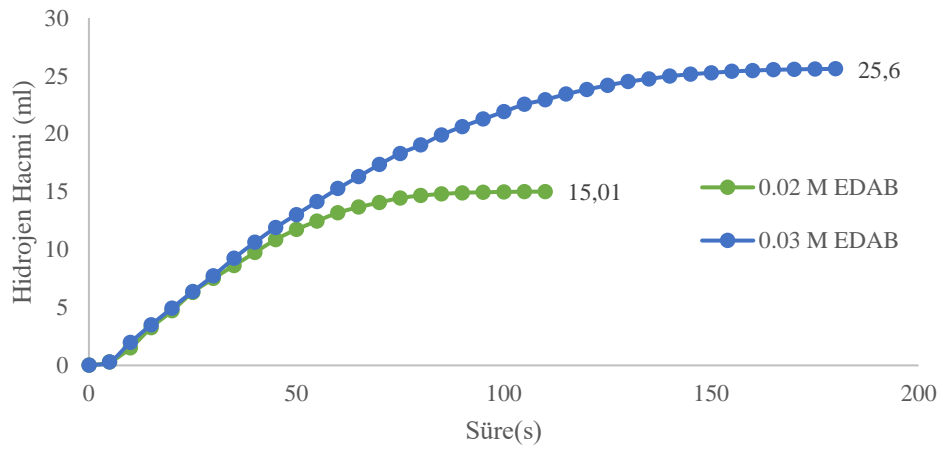
Emdirme-termal indirgeme yöntemiyle sentezlenen Pd@rGO, Co@rGO, PdCo@rGO katalizörlerinin deney sonuçları bu başlık altında verilmiştir.

#### 8.2.1 Pd@rGO katalizörü için EDAB hidrolizi

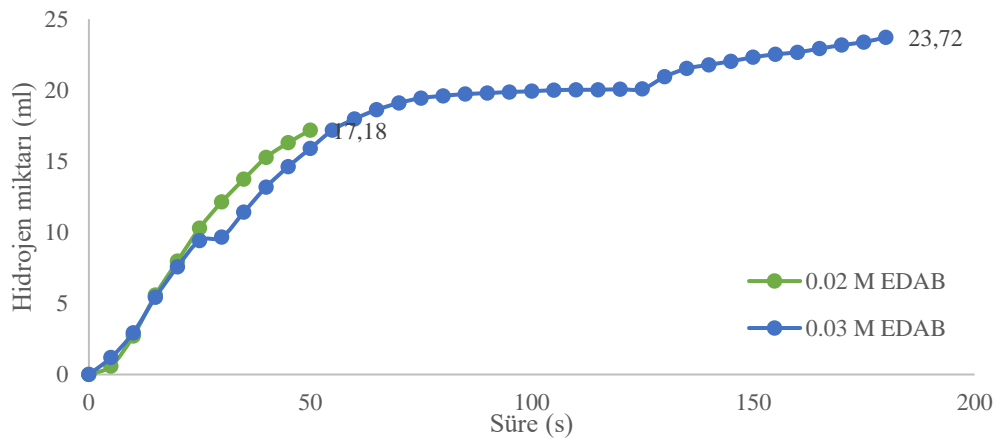
Çalışma kapsamında Pd@rGO katalizörü GO<sub>H</sub> ve GO<sub>T</sub> destek malzemeleri kullanılarak sentezlenmiştir. Ancak Pd@rGO<sub>T</sub> katalizörü ile yapılan deneyler sonucunda bu katalizörün oldukça düşük bir katalitik aktivite gösterdiği gözlemlendiğinden bu katalizörde yukarıda bahsedilen parametreler incelenmemiştir ve elde edilen deney sonuçları yalnızca sonuçlar kısmında değerlendirilmiştir.

### 8.2.1.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi

EDAB başlangıç derişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisini gözlemek adına 50°C ve 70°C reaksiyon sıcaklığında katalizör miktarı sabit tutularak (0.02 g) 0.02 M ve 0.03 M olmak üzere iki farklı EDAB derişiminde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan hidroliz deneylerinde üretilen hidrojen hacimlerinin zamana karşı grafikleri Şekil 9.1’de gösterilmiştir.



Şekil 8.1 Pd@rGO katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi



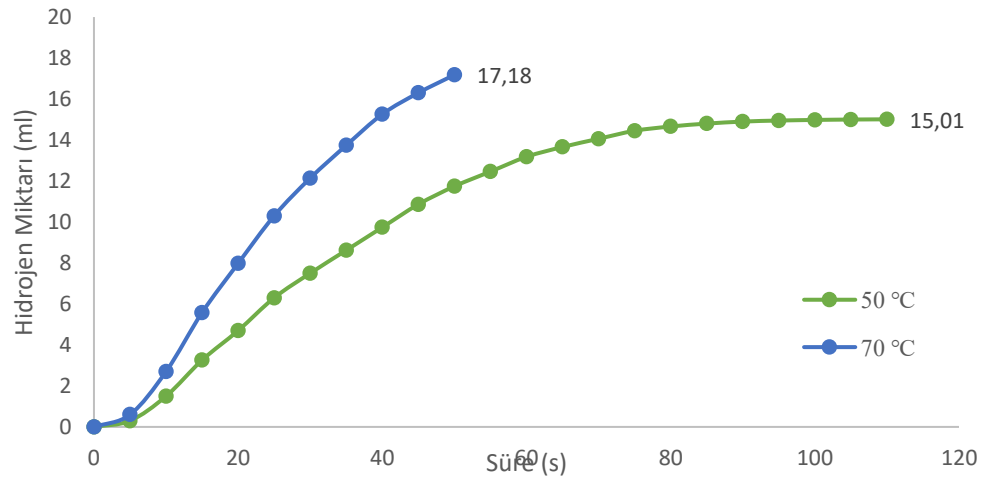
Şekil 8.2 Pd@rGO katalizörü için 70 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi



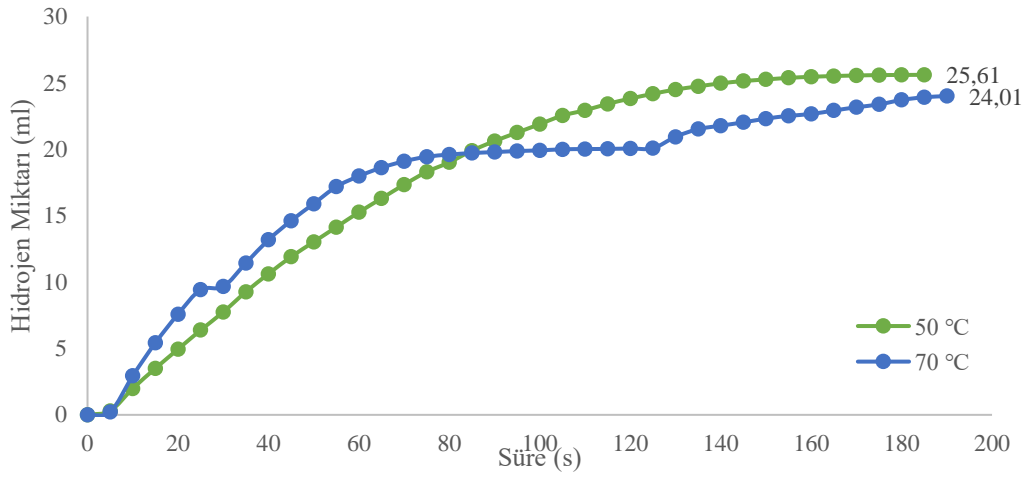
Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü için Şekil 8.1 50 °C sıcaklıkta EDAB başlangıç derişiminin artması reaksiyon süresini yaklaşık 70 saniye uzatırken üretilen H<sub>2</sub> miktarını 10 ml artırmıştır. 70 °C sıcaklıkta ise derişimin artması reaksiyon süresini 3,6 kat artırmıştır ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını 6,5 ml artırmıştır.

### 8.2.1.2 Reaksiyon Sıcaklığının Hidroliz Deneylerine Etkisi

Sıcaklığın hidrojen üretimine etkisini incelemek için 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarında 0,02 g katalizör kullanılarak 0,02 M ve 0,03 M EDAB başlangıç konsantrasyonlarında hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8.3 Pd@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi



Şekil 8.4 Pd@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi

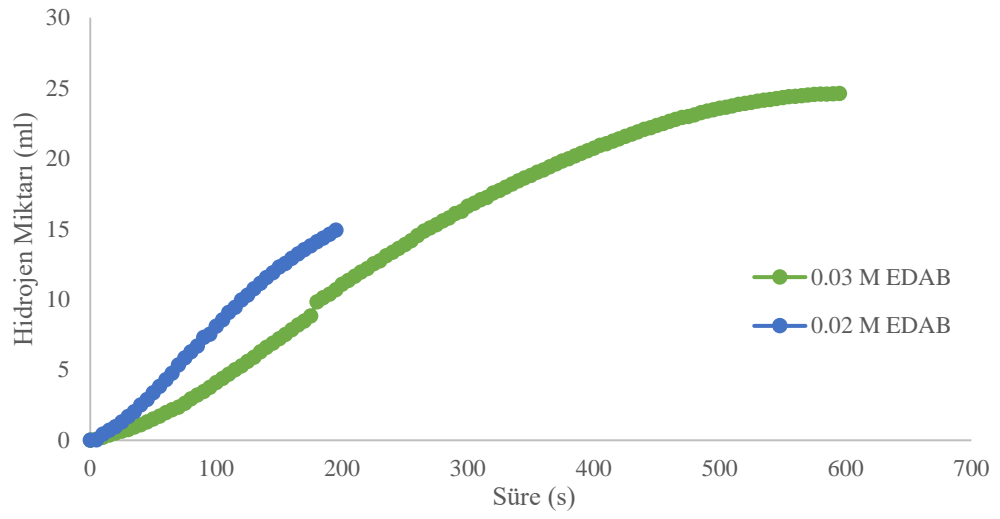
0.02 M EDAB için hidroliz deneylerinde Sıcaklığın artırılması reaksiyon süresini yaklaşık 2 kat kısaltırken üretilen H<sub>2</sub> miktarını 2 ml artırmıştır. 0.03 M EDAB kullanıldığında ise reaksiyon sıcaklığının artması deney süresinin kısılmasında belirgin bir fark yaratmamıştır, hatta üretilen H<sub>2</sub> miktarını yaklaşık 2 ml azaltmıştır.

## 8.2.2 Co@rGO katalizörü için EDAB hidrolizi

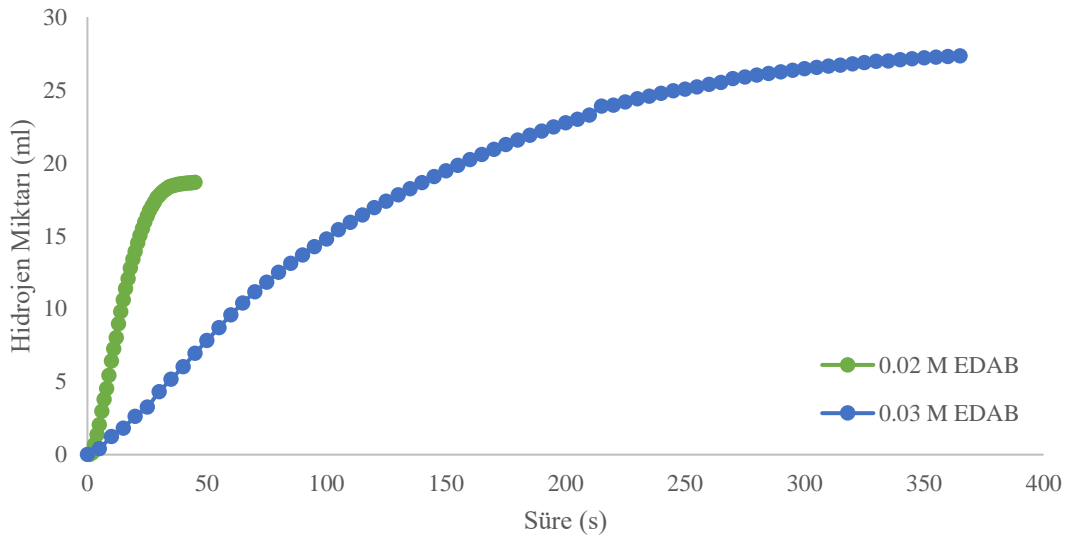
Emdirme-termal indirgeme yöntemiyle sentezlenen Co@rGO<sub>H</sub> katalizörünün deney sonuçları bu başlık altında incelenmiştir.

### 8.2.2.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi

50 °C’de EDAB başlangıç derişiminin artırılması reaksiyon süresini 3 kat artırmış ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını 10 ml artırmıştır. 70 °C’de ise derişimin artması reaksiyon süresini yaklaşık 9 kat artırırken üretilen H<sub>2</sub> miktarının 9 ml artmasına yol açmıştır.



Şekil 8.5 Co@rGO katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

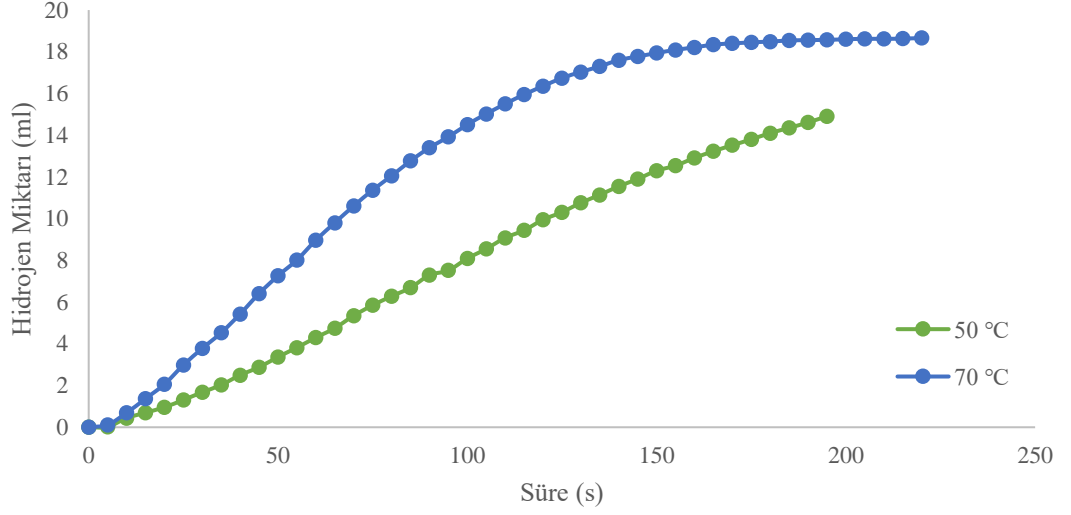


Şekil 8.6 Co@rGO katalizörü için 70 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

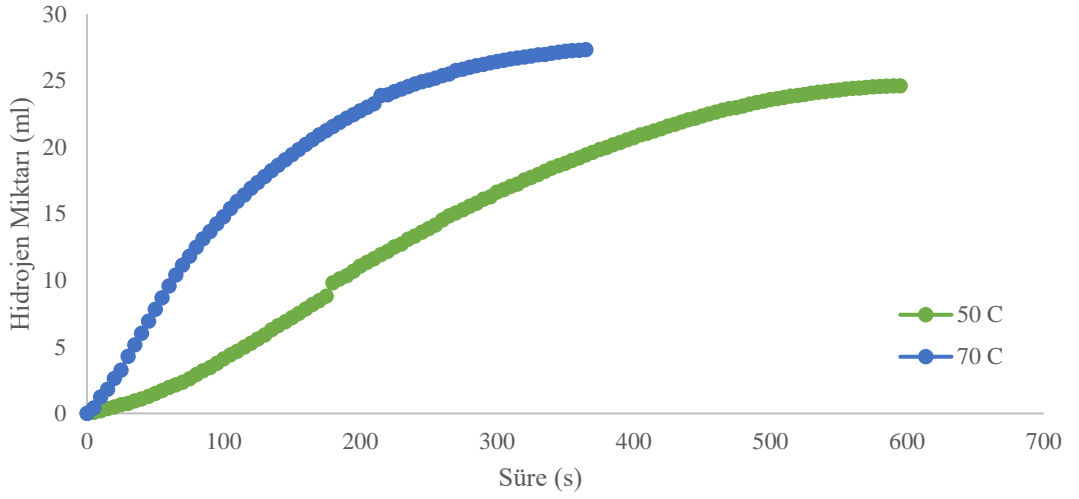
### 8.2.2.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi

0.02 M EDAB için sıcaklığın artırılmasının reaksiyon süresine olumlu bir etkisi olmamıştır ancak H<sub>2</sub> üretim miktarının yaklaşık 4 ml artmasına sebep olmuştur. 0.03 M

EDAB için ise sıcaklık artışı reaksiyon süresini 1.6 kat kısaltırken H<sub>2</sub> üretim miktarını 3 ml artırmıştır.



Şekil 8.7 Co@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi

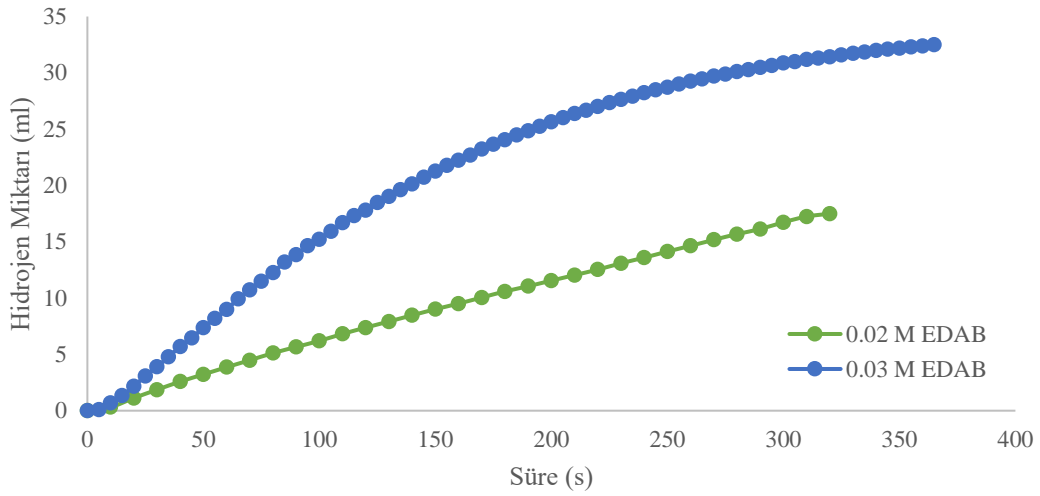


Şekil 8.8 Co@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi

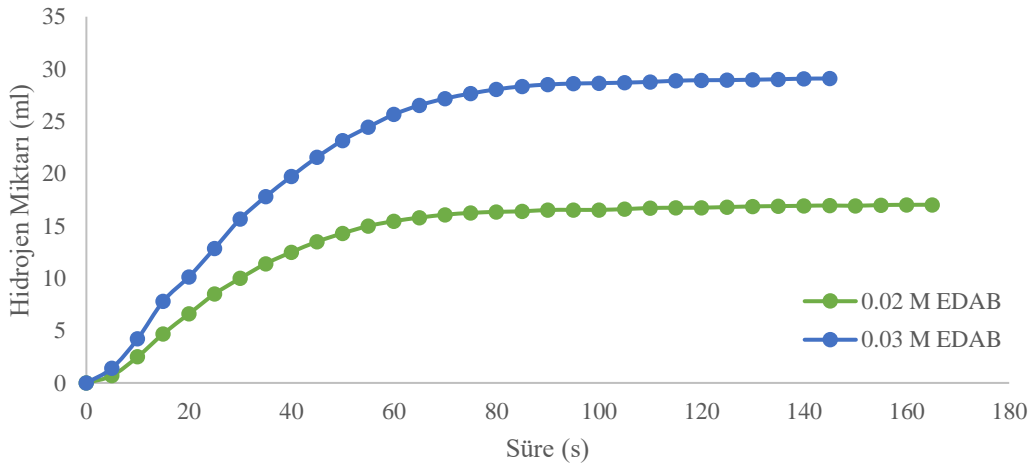
## 8.2.3 PdCo@rGO katalizörü için EDAB Hidrolizi

### 8.2.3.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi

50 °C için EDAB başlangıç derişiminin artırılması reaksiyon süresini 45 s artırmıştır ve H<sub>2</sub> üretim miktarını 15 ml artırmıştır. 70 °C için ise EDAB derişiminin artırılması reaksiyon süresini 20 s kısaltırken üretilen H<sub>2</sub> miktarını 12 ml artırmıştır.

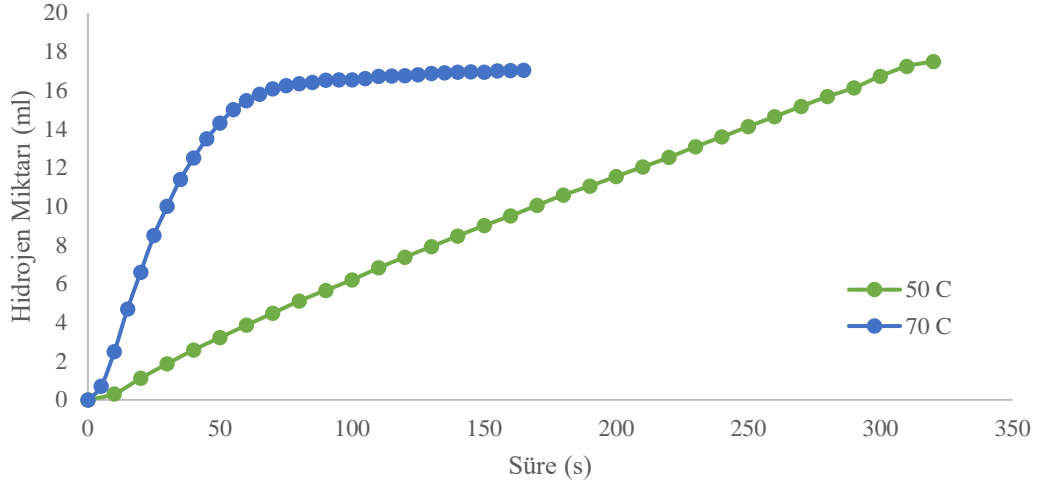


Şekil 8.9 PdCo@rGO katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

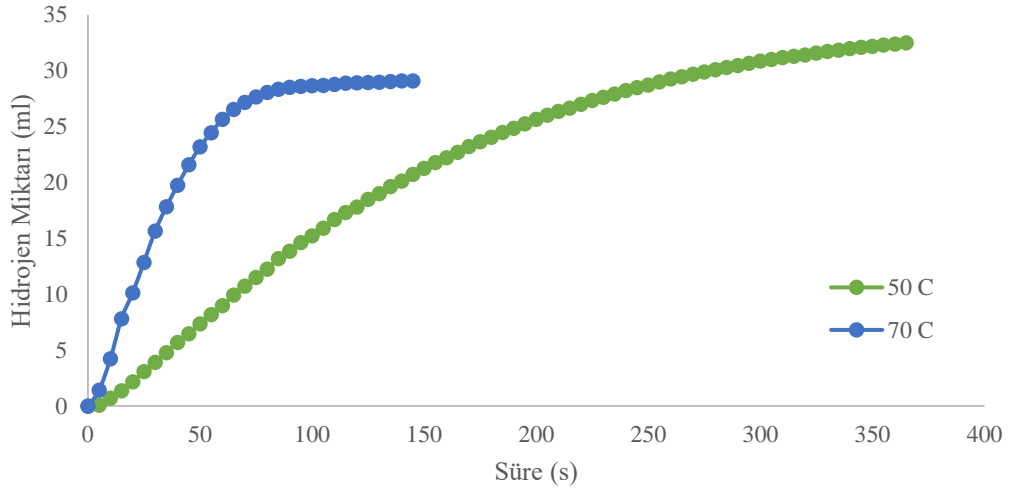


Şekil 8.10 PdCo@rGO katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

### 8.2.3.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi



Şekil 8.11 PdCo@rGO katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi



Şekil 8.12 PdCo@rGO katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi

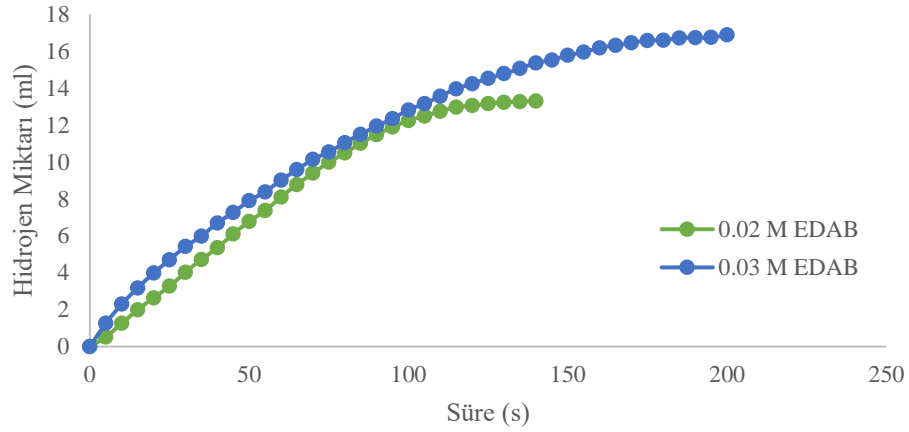
0,02 M EDAB için sıcaklığın artırılması reaksiyon süresini yaklaşık 2 kat kısaltıp üretilen H<sub>2</sub> miktarına bariz bir etki göstermemiştir. 0,03 M EDAB için sıcaklık artışı reaksiyon süresini yaklaşık 2,5 kat kısaltmış olup hidrojen üretim miktarını 3 ml düşürmüştür.

### 8.3 Aktif Karbon (AC) Destekli Katalizörler için EDAB Hidrolizi

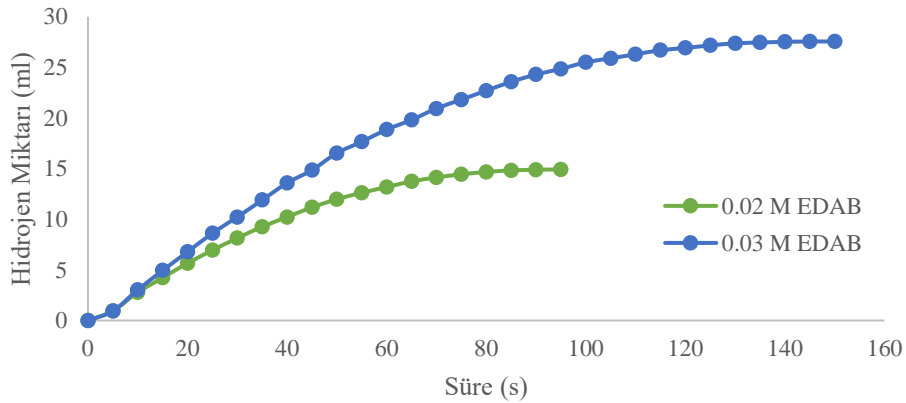
Pd@AC, PdCo@AC katalizörleri EDAB hidrolizinde beklenen değerlerde sonuç vermesine karşın Co@AC katalizörü hidroliz reaksiyonlarında katalitik aktivite sergilememiştir.

#### 8.3.1 Pd@AC katalizörü için EDAB hidrolizi

##### 8.3.1.1 EDAB başlangıç derişiminin hidroliz deneylerine etkisi



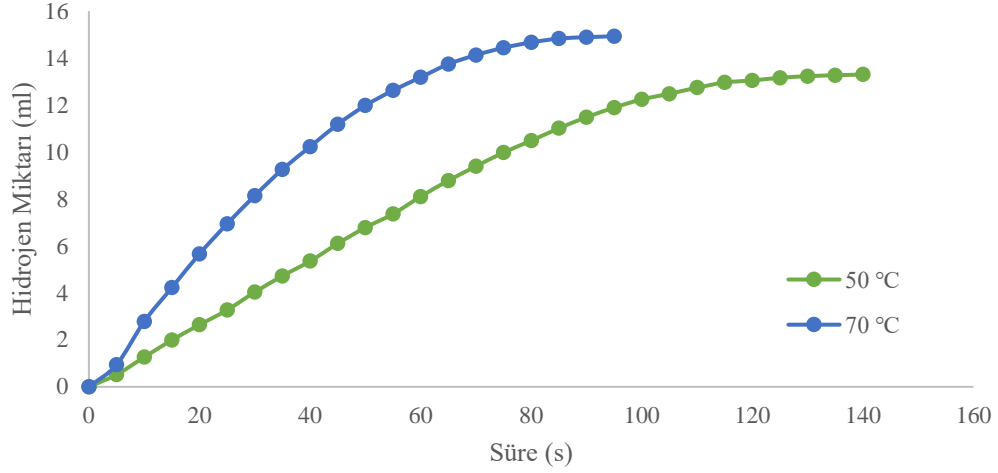
Şekil 8.13 Pd@AC katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi



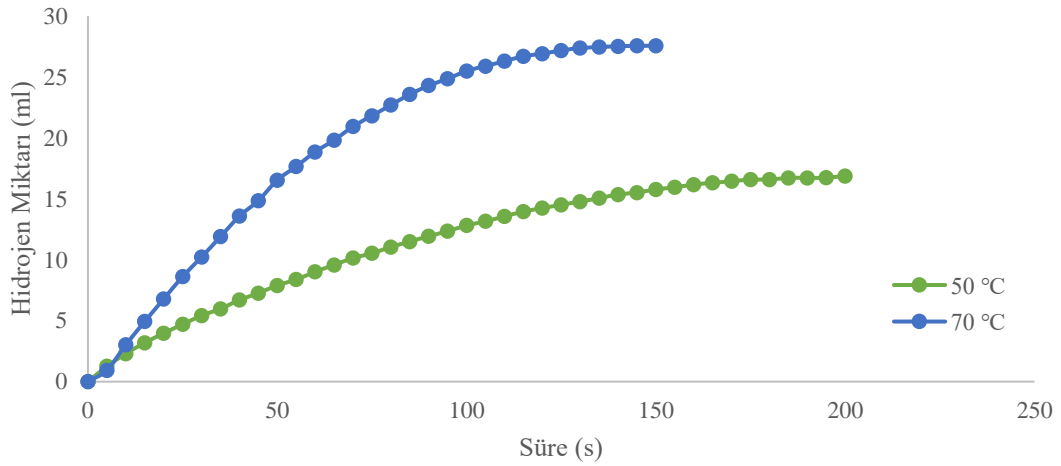
Şekil 8.14 Pd@AC katalizörü için 70 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

50 °C için EDAB başlangıç derişiminin artırılması reaksiyon süresini 1 dakika artırmış ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını yaklaşık 4 ml artırmıştır. 70 °C için de aynı şekilde reaksiyon süresi yaklaşık 1 dakika artmış olup üretilen H<sub>2</sub> miktarı yaklaşık 13 ml artmıştır.

### 8.3.1.2 Reaksiyon sıcaklığının hidroliz deneylerine etkisi



Şekil 8.15 Pd@AC katalizörü için 0,02 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi



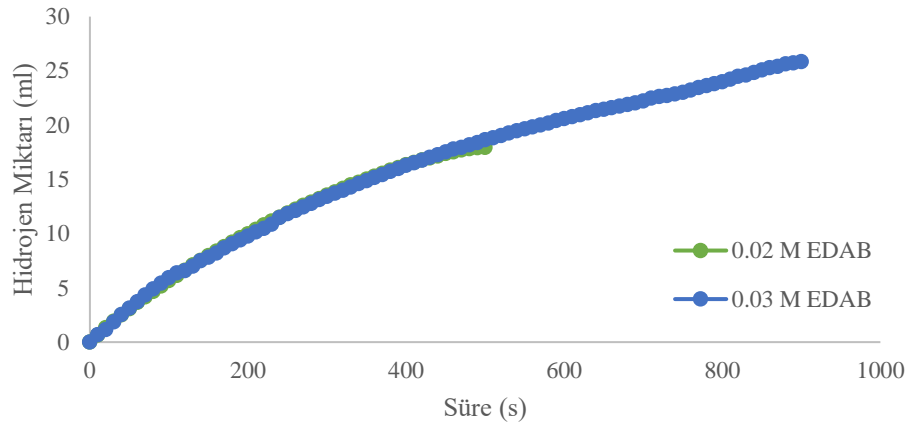
Şekil 8.16 Pd@AC katalizörü için 0,03 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi



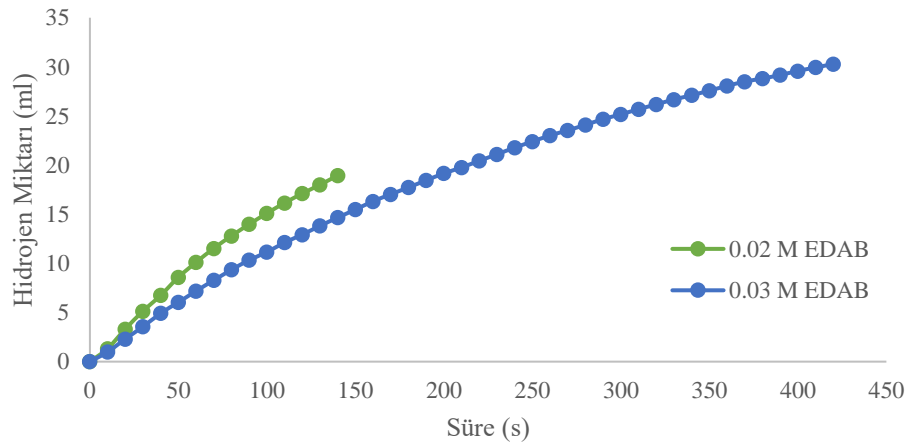
0,02 M EDAB için sıcaklığın artırılması deney süresini 45 saniye kısaltmış ve üretilen H<sub>2</sub> miktarı üzerinde belirgin bir etkiye sebep olmamıştır. 0,03 M EDAB için ise sıcaklık artışı reaksiyon süresini 50 s kısaltmış ve üretilen H<sub>2</sub> miktarının yaklaşık 10 ml artmasına sebep olmuştur.

### 8.3.2 PdCo@AC katalizörü için EDAB hidrolizi

#### 8.3.2.1 Edab başlangıç derişiminin etkisi



Şekil 8.17 PdCo@AC katalizörü için 50 °C sıcaklıkta 0.02 M ve 0.03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

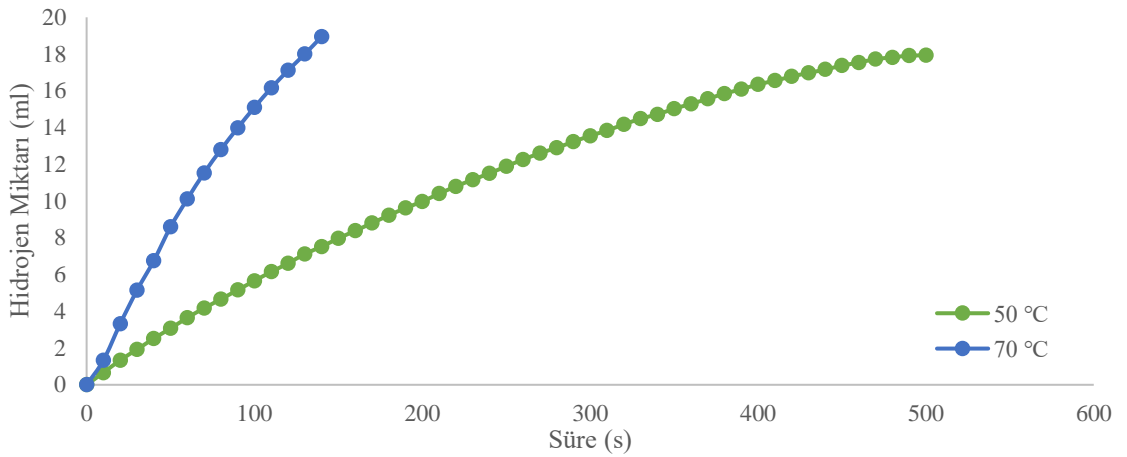


Şekil 8.18 PdCo@AC katalizörü için 70 °C sıcaklıkta 0,02 M ve 0,03 M EDAB başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi

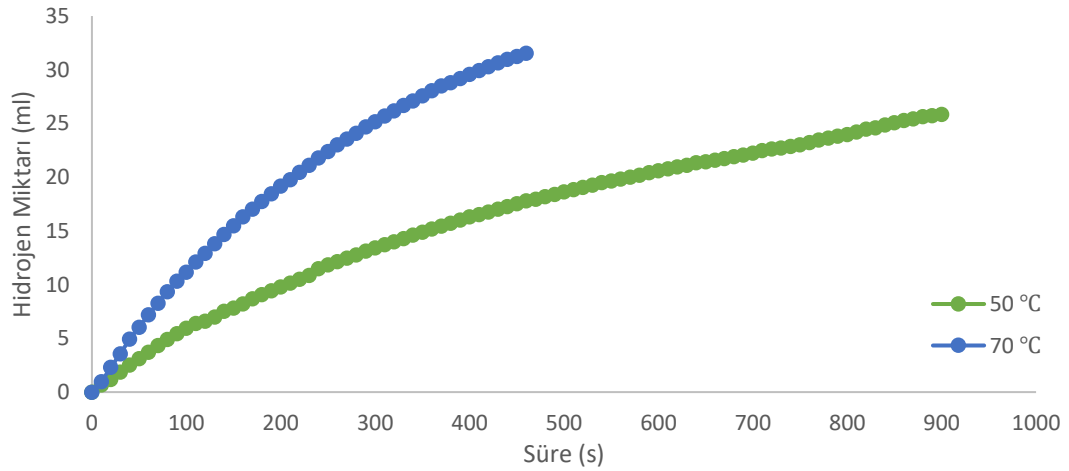
50 °C için EDAB başlangıç derişiminin artırılması reaksiyon süresini yaklaşık 2 kat artırmıştır ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını 7 ml artırmıştır. 70 °C’de ise derişim artışı reaksiyon süresini 3,6 kat artırmış ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını 11 ml artırmıştır.

### 8.3.2.2 Sıcaklığın etkisi

0,02 M EDAB için sıcaklığın artırılması reaksiyon süresini yaklaşık 3,5 katına çıkarırken üretilen H<sub>2</sub> miktarını yalnızca 2 ml artırmıştır. 0,03 M EDAB içinse sıcaklık artışı reaksiyon süresini yaklaşık yarıya düşürmüştür ve üretilen H<sub>2</sub> miktarını 6 ml artırmıştır.



Şekil 8.19 PdCo@AC katalizörü için 0.02 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi



Şekil 8.20 PdCo@AC katalizörü için 0.03 M EDAB derişiminde 50 °C ve 70 °C reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim miktarına etkisi

#### 8.4 EDAB'ın Katalitik Hidrolizinde Kullanılan Katalizörlerin Kinetik Parametreleri ve Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Kinetik parametrelerin bulunması adına 0,02 M EDAB başlangıç derişiminde 25 °C 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda Pd@rGO ve PdCo@rGO katalizörleri kullanılarak hidroliz deneyleri yapılmıştır. Reaksiyon mertebesinin integral metoduyla bulunması için kullanılan eşitlikler şu şekildedir:

$$-r_{EDAB} = kC_{EDAB}^n C_{H_2O}^m$$

$$k' = k C_{H_2O}^m$$

$$-r_{EDAB} = k' C_{EDAB}^n \quad ve \quad -r_{EDAB} = -\frac{dC_{EDAB}^n}{dt}$$

n=0 varsayımı yapılırsa;

$$-\frac{dC_{EDAB}^n}{dt} = k'$$

$$-dC_{EDAB}^n = k' \times dt$$

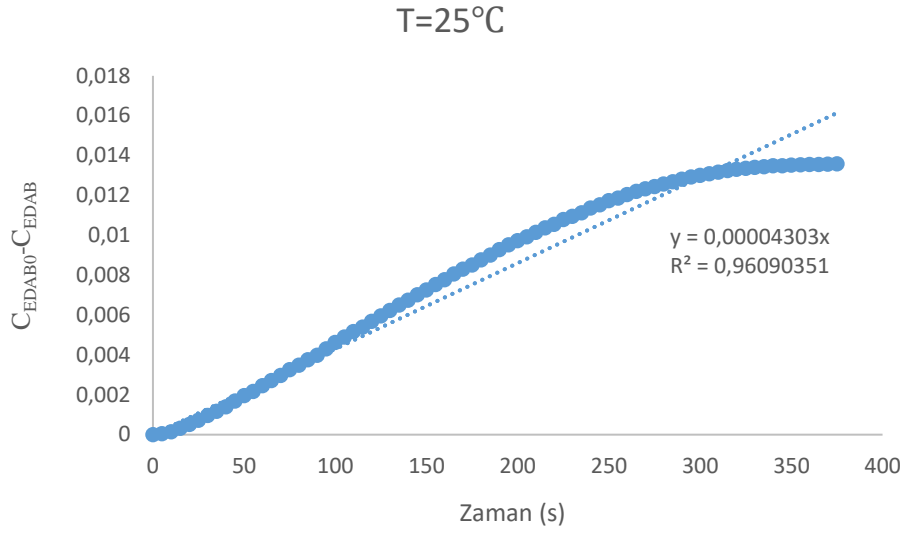
$$-\int dC_{EDAB} = k' \times \int dt$$

Sınır koşulları  $t = 0 \rightarrow C_{EDAB} = C_{EDAB_0}$

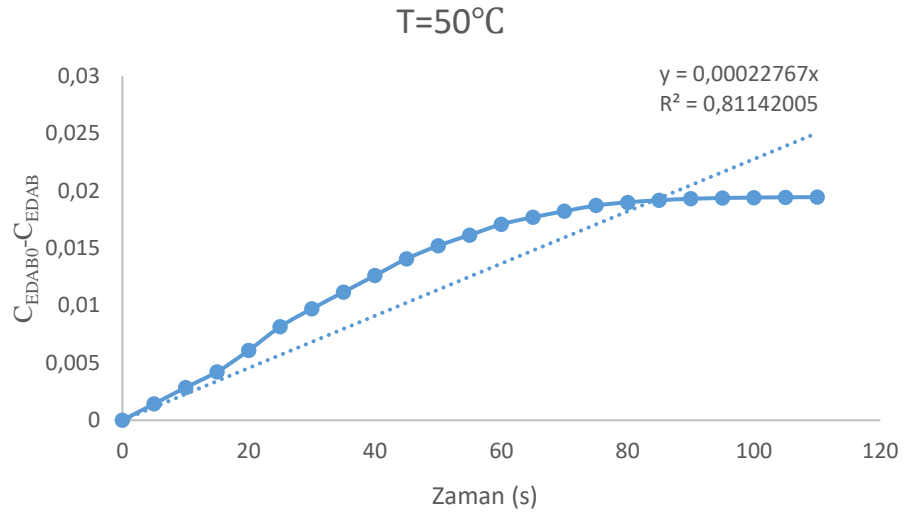
$$(C_{EDAB_0} - C_{EDAB}) = k \times t$$

Burada k değerinin bulunması için zamana karşı  $(C_{EDAB_0} - C_{EDAB})$  değerleri grafiğe geçirilerek eğim hesaplanır. Grafiğin  $R^2$  değeri '1' değerine yakınsa n=0 varsayımı kabul edilebilir.

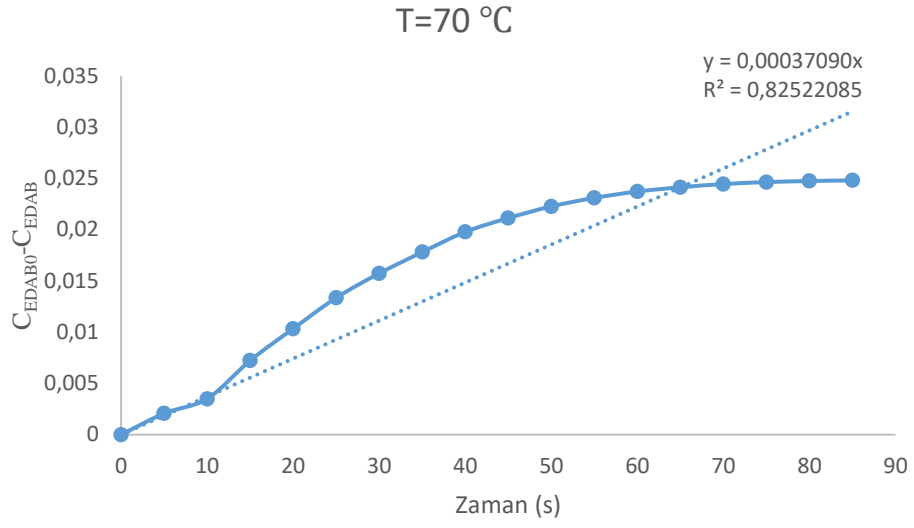
Pd@rGO katalizörünün 25 °C, 50 °C, 70 °C sıcaklıklarında n=0 mertebe varsayımı için  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 8.21 Pd@rGO katalizörü için T=25°C'de n=0 mertebesi grafiği



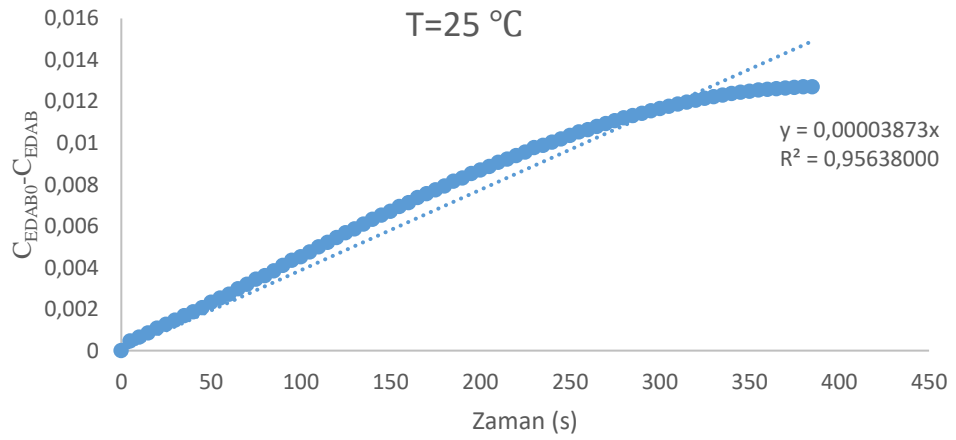
Şekil 8.22 Pd@rGO katalizörü için T=50°C'de n=0 mertebesi grafiği



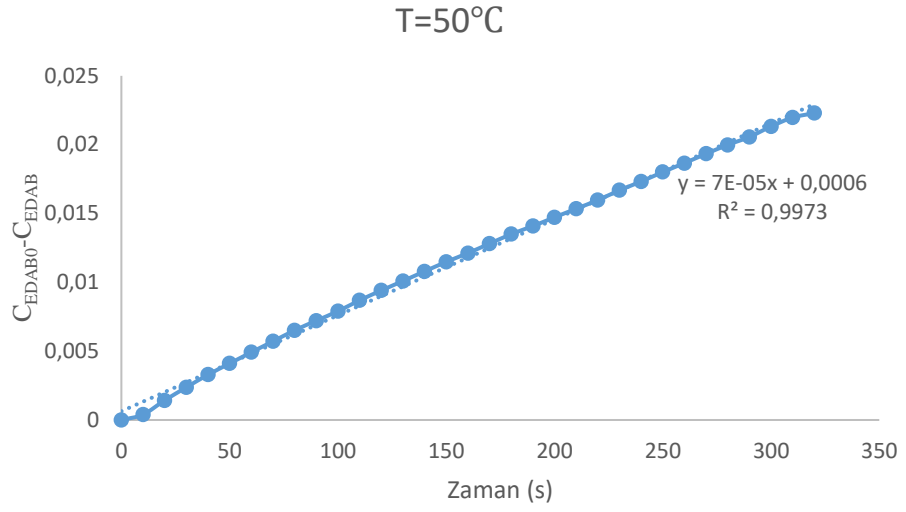
Şekil 8.23 Pd@rGO katalizörü için T=70°C'de n=0 mertebesi grafiği

Grafiklerden anlaşılacağı üzere Pd@rGO katalizörü için n=0 varsayımı yapıldığında her üç sıcaklıkta  $R^2$  değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum n=0 varsayımını doğrulamaktadır. Benzer şekilde PdCo@rGO katalizörü için de tepkime mertebesi incelenmiştir.

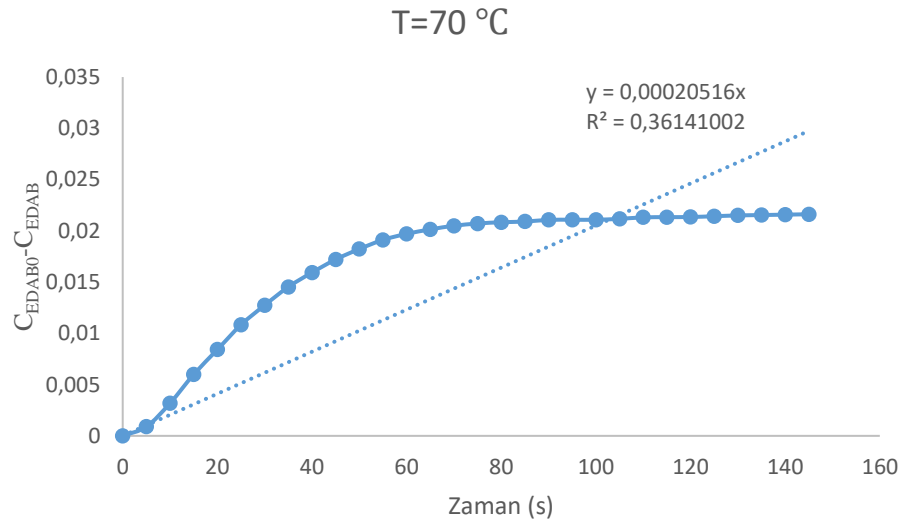
PdCo@rGO katalizörünün 25 °C, 50 °C, 70 °C sıcaklıklarında n=0 mertebeye varsayımı için  $R^2$  değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 8.24 PdCo@rGO katalizörü için T=25 °C'de n=0 mertebesi grafiği



Şekil 8.25 PdCo@rGO katalizörü için T=50 °C’de n=0 mertebesi grafiği



Şekil 8.26 PdCo@rGO katalizörü için T=70 °C’de n=0 mertebesi grafiği

PdCo@rGO katalizörü için de n=0 varsayımının  $R^2$  değerlerine bakıldığında büyük ölçüde doğru olduğu söylenebilmektedir. Ancak n=1 ve n=2 varsayımları da yapılarak  $R^2$  değerlerinin incelenmesi varsayımın doğruluğunu daha net şekilde kanıtlayacağından bu varsayımlar için de hesaplamalar yapılmıştır.

n=1 varsayımı yapılırsa;

$$-\frac{dC_{EDAB}}{dt} = k' C_{EDAB}$$

$$-\frac{dC_{EDAB}}{C_{EDAB}} = k' dt$$

$$-\int \frac{dC_{EDAB}}{C_{EDAB}} = k' \times \int dt$$

$$-\ln(C_{EDAB}) = (k' \times t) + c_1$$

Sınır koşulları  $t = 0 \rightarrow C_{EDAB} = C_{EDAB_0} \rightarrow c_1 = -\ln(C_{EDAB_0})$

$$-\ln(C_{EDAB}) = (k' \times t) - \ln(C_{EDAB_0})$$

$$-\ln(C_{EDAB}) + \ln(C_{EDAB_0}) = (k' \times t)$$

$$\ln \frac{(C_{EDAB_0})}{(C_{EDAB})} = (k' \times t)$$

k değerinin bulunması için  $\ln \frac{(C_{EDAB_0})}{(C_{EDAB})}$  değerlerinin zamana karşı grafiğe geçirilmesi gerekmektedir. Buradaki eğim k değerini temsil etmektedir. Varsayımın doğruluğunu kontrol etmek için  $R^2$  değerinin “1”e yakınlığı incelenmelidir.

n=2 varsayımı için hesaplamalar yapılırsa:

$$\frac{1}{C_{edab}} - \frac{1}{C_{edab_0}} = (k' \times t)$$

Zamana karşı  $(\frac{1}{C_{edab}} - \frac{1}{C_{edab_0}})$ ' nin değişimi grafiğe geçirilip eğim hesaplandığında bu değer k' değeri olur.

Pd@rGO katalizörü için n=1 varsayımı yapıldığında 25 °C, 50 °C ve 70 °C için R<sup>2</sup> değerleri sırasıyla 0.994, 0.985 ve 0.7677 olarak hesaplanmıştır. PdCo@rGO katalizörü için ise bu değerler sırasıyla 0.997, 0.974, 0.899 olarak bulunmuştur.

n=2 varsayımı yapıldığında 25 °C, 50 °C ve 70°C için R<sup>2</sup> değerleri Pd@rGO katalizörü için sırasıyla 0,977, 0,807 ve 0,0186 olarak hesaplanırken PdCo@rGO katalizörü için sırayla 0,989, 0,858, 0,077 olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlardan yola çıkarak Pd@rGO ve PdCo@rGO katalizörlerinin her ikisinin de n=0 mertebesinde bir reaksiyon kinetiğine sahip olduğu söylenebilmektedir.

#### 8.4.1 Katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması

Pd@rGO ve PdCo@rGO katalizörleri için 25 °C, 50 °C ve 70°C sıcaklıklarda 0,02 M EDAB başlangıç derişiminde yapılan deneyler sonucunda aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır:

$$k = A * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

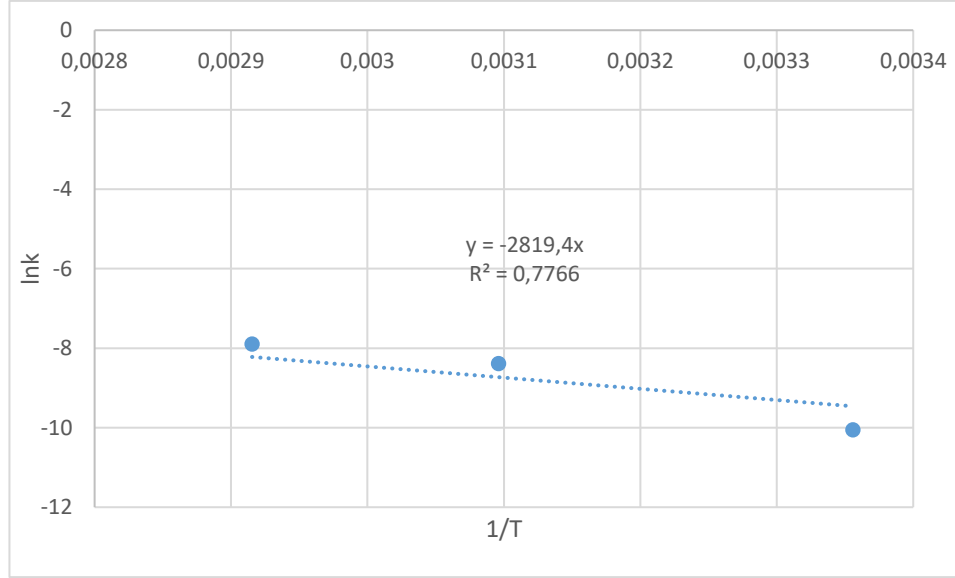
$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$

Burada lnk'ya karşılık  $\frac{1}{T}$  grafiği çizilir. Denklemin kayması lnA ve eğimi  $-\frac{E_a}{R}$  değerleridir. Pd@rGO katalizörü için 25 °C, 50 °C ve 70°C sıcaklıklarında ulaşılan k değerleri Çizelge 8.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 8.1 Pd@rGO katalizörü için üç sıcaklıkta lnk ve 1/T değerleri

T °C	T (K)	1/T	k(L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	lnk
25	298	0.00335570	0.00004303	-10.0536
50	323	0.00309598	0.00022767	-8.38761
70	343	0.00291545	0.00037090	-7.89958





Şekil 8.27 Pd@rGO katalizörü için Arrhenius grafiği

$$E_a = -Eğim \times R$$

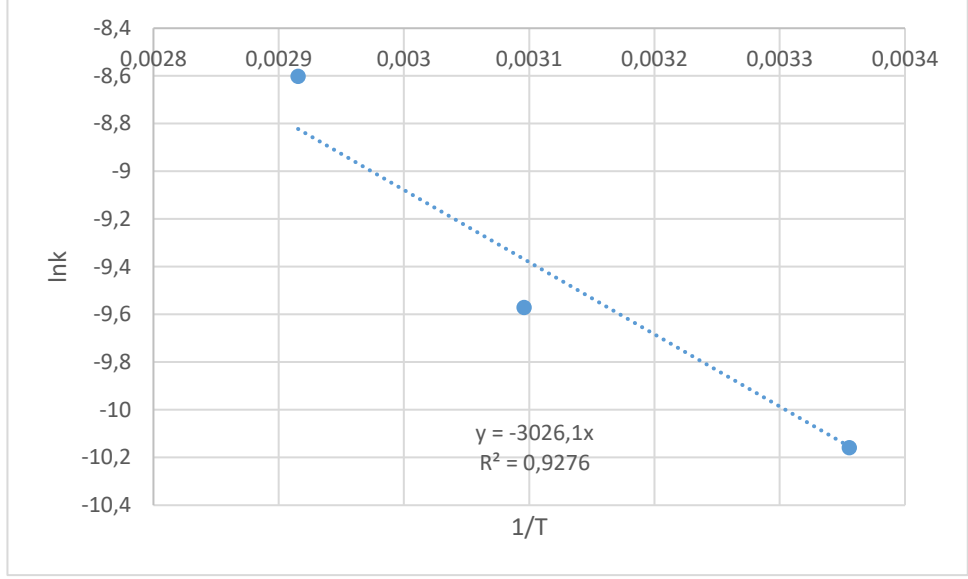
$$E_a = -(-2819,4) \times 8,314 \frac{J}{mol.K}$$

$E_a = 23,44 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

PdCo@rGO katalizörü için 25 °C, 50 °C ve 70°C sıcaklıklarında ulaşılan k değerleri Çizelge 8.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 8.2 PdCo@rGO katalizörü için üç sıcaklıkta lnk ve 1/T değerleri

T °C	T (K)	1/T	k(L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	lnk
25	298	0.00335570	0.00003873	-10.1588
50	323	0.00309598	0.00006971	-9.57116
70	343	0.00291545	0.00018366	-8.60242



Şekil 8.28 PdCo@rGO katalizörü için Arrhenius grafiği

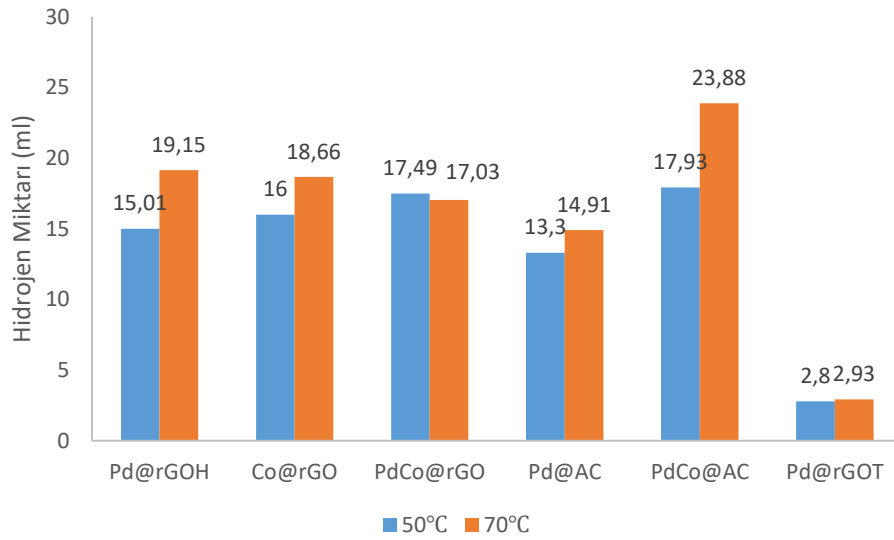
$$E_a = -Eğim \times R$$

$$E_a = -(-3026,1) \times 8,314 \frac{J}{mol.K}$$

$E_a = 25,16 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

## 9. SONUÇ VE ÖNERİLER

EDAB'ın katalitik hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizörler (Pd@rGO, Co@rGO, PdCo@rGO, Pd@AC, Co@AC, PdCo@AC) ile EDAB başlangıç derişimi (0,02 M, 0,03M) ve sıcaklık (50-70 °C) parametreleri incelenmiştir. Bu katalizörlerin dışında Pd@rGO<sub>T</sub> katalizörünün de EDAB hidrolizindeki etkisi test edilmiştir. Hidroliz deneyleri sonucunda açığa çıkan H<sub>2</sub> (ml) miktarı sıcaklık ve EDAB başlangıç derişimine karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 9.1'de gösterilmiştir. rGO<sub>H</sub> rGO<sub>T</sub>

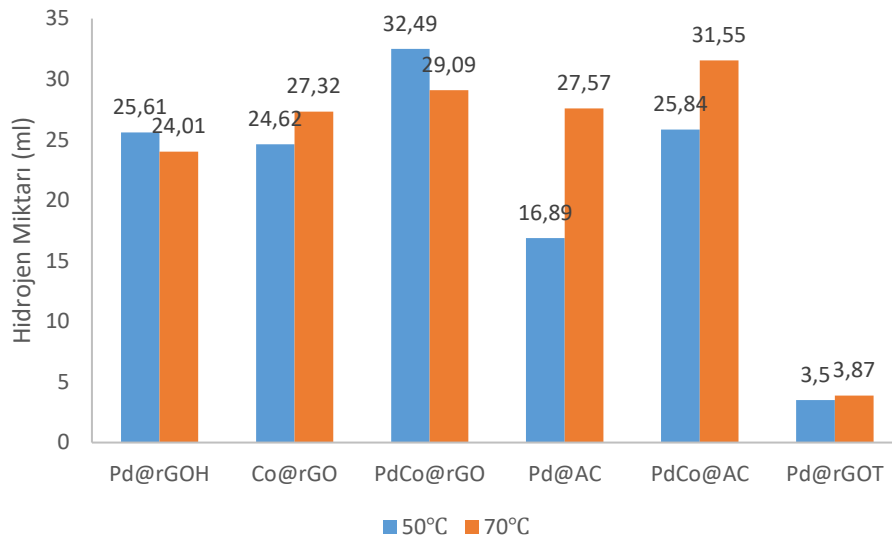


Şekil 9.1 0.02 M EDAB derişimi için hidroliz sonuçları

Şekil 9.1'de gösterilen 0,02 M EDAB derişimi hidroliz sonuçlarında Pd@rGOH katalizörü 70 °C'de 95 sn'de reaksiyonu tamamlamış olup en hızlı katalitik aktiviteye sahip olan katalizör olmuştur. En uzun süren reaksiyon süresi ise 520 sn olup bu sonuç 50 °C'de PdCo@AC katalizöründe alınmıştır. Bu reaksiyon süresine karşın üretilen en yüksek H<sub>2</sub> (mL) miktarı yine bu katalizörde gözlemlenmiştir. PdCo@AC katalizörü 50 °C'de 17,93 ml, 70 °C'de ise 23, 88 ml H<sub>2</sub> açığa çıkarmıştır. Pd@rGO<sub>T</sub> katalizörü beklenenin aksine oldukça düşük bir katalitik aktivite göstermiştir. Katalizörün SEM görüntülerine bakıldığında oldukça az kusurlu bir yapıya sahip olması ve bunun metal parçacıkların katalizör yüzeyinde topaklanmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde katalizörün BET yüzey alanı ölçüldüğünde oldukça düşük bir yüzey alanına sahip

olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar katalizörün düşük katalitik aktivitesinin sebebi olarak yorumlanabilmektedir.

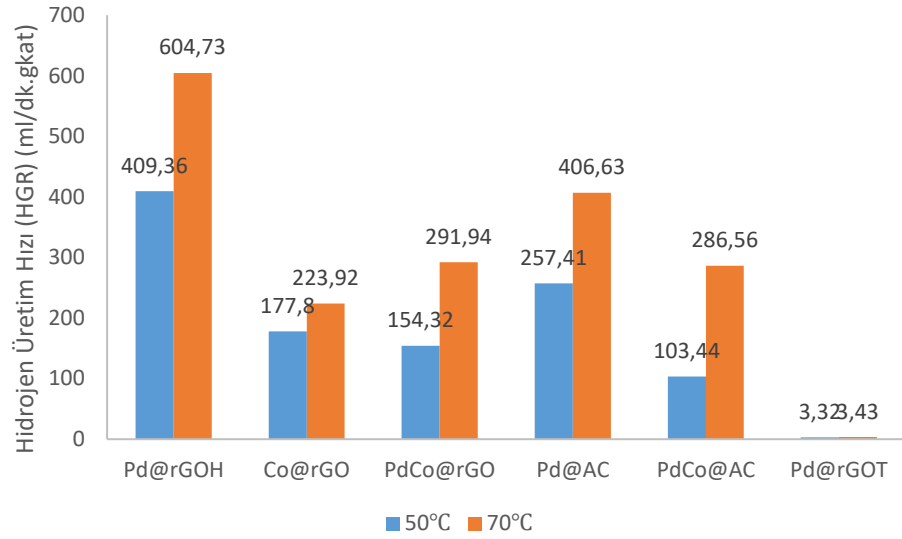
0.02 M EDAB hidrolizinde PdCo@rGO katalizörü hariç bütün katalizörlerde sıcaklığın 50 °C'den 70 °C'ye artırılmasının katalitik aktiviteyi olumlu şekilde etkilediği görülmektedir. PdCo@rGO katalizörü için sıcaklığın katalitik aktivite üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 9.2 0.03 M EDAB derişimi için hidroliz sonuçları

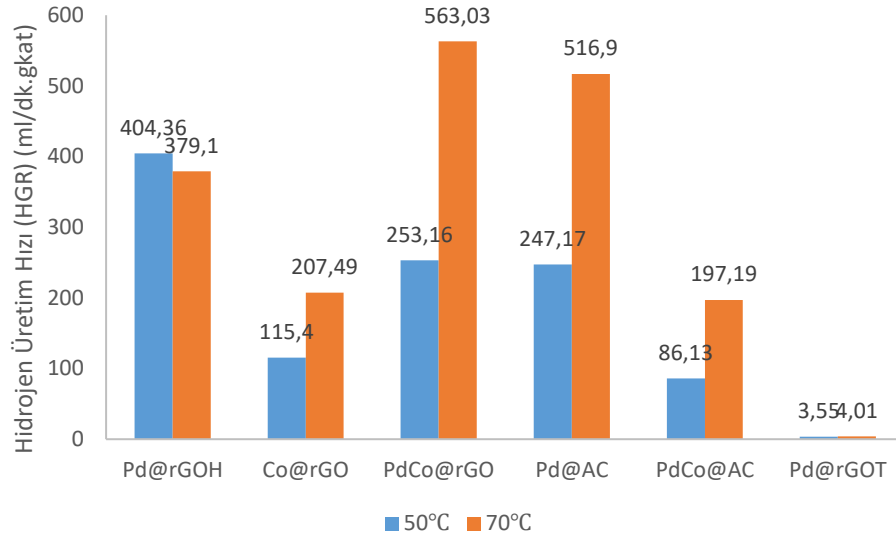
Şekil 9.2'de 0.03 M EDAB derişimi hidroliz sonuçları görülmektedir. PdCo@rGO<sub>H</sub> katalizörü 50 °C 'de 155 sn'de reaksiyonu tamamlamış olup en hızlı katalitik aktiviteye sahip olan katalizördür. En uzun süren reaksiyon süresi ise 900 sn olup bu sonuç 50 °C'de PdCo@AC katalizöründe alınmıştır. Üretilen en yüksek H<sub>2</sub> miktarı 50 °C sıcaklıkta PdCo@rGO katalizöründe 32,49 ml olarak ölçülmüştür. 70 °C'de ise PdCo@AC katalizörü 31,55 ml H<sub>2</sub> açığa çıkarmıştır.

0,03 M EDAB hidrolizinde Pd@rGO ve PdCo@rGO katalizöründe sıcaklık artışı olumsuz bir etkiye sebep olurken diğer katalizörlerde katalitik aktivite olumlu yönde etkilenmiştir.



Şekil 9.3 0.02 M EDAB derişiminde hesaplanan HGR değerleri

Şekil 9.3'te 0,02 M EDAB derişiminde hesaplanan hidrojen üretim hızı (HGR) değerleri görülmektedir. En yüksek hidrojen üretim hızı (HGR) 70 °C'de Pd@rGO<sub>H</sub> katalizöründe 604,73 ml/dk.g<sub>kat</sub> olarak hesaplanmıştır. Aynı şekilde 50 °C için de Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü 409,36 ml/dk.g<sub>kat</sub> olarak bulunmuştur. En yüksek H<sub>2</sub> üretim miktarına sahip olan PdCo@AC katalizörü uzun süren reaksiyon süresinden ötürü 103,44 ml/dk.g<sub>kat</sub> ile en düşük HGR değerine sahip olmuştur. 0.02 M EDAB hidrolizinde sıcaklığın 50 °C'den 70 °C'ye artırılması tüm katalizörlerde olumlu bir etkiye sahip olmuştur. PdCo@AC katalizöründe sıcaklık artışı HGR değerini 2,77 kat artırdığından sıcaklık artışının HGR miktarı üzerindeki etkisi en belirgin şekilde bu katalizörde gözlemlenmiştir.



Şekil 9.4 0.03 M EDAB derişiminde hesaplanan HGR değerleri

Şekil 9.4'te 0,03 M EDAB hidrolizindeki HGR değerleri görölmektedir. Buradaki en yüksek HGR değeri 70 °C'de PdCo@rGO katalizöründe 563,03 ml/dk.gkat olarak hesaplanmıştır. 50 °C'de ise Pd@rGO<sub>H</sub> katalizörü 404,36 ml/dk.gkat hidrojen üretim hızıyla bu sıcaklıkta bariz şekilde en yüksek HGR değerine sahip olmuştur. En düşük HGR değeri bu derişimde de sahip olduğu uzun reaksiyon sürelerinden ötürü PdCo@AC katalizörü olmuştur. 50 °C ve 70 °C sıcaklık değerleri için bu katalizör sırasıyla 86,13 ve 197,19 ml/dk.gkat HGR değerleri göstermiştir. 0.03 M EDAB derişiminde sıcaklık artışı Pd@rGOH katalizörü hariç HGR değerlerinde olumlu etki göstermiştir. PdCo@AC katalizöründe sıcaklık artışı HGR değerinin yaklaşık 2,3 kat artmasına yol açmıştır. PdCo@AC katalizörü için benzer etki 0,02 M EDAB kullanıldığında da görölmüştür.

Yapılan deneyler sonucunda EDAB'ın katalitik hidrolizinde seçilen destek maddesi türü, EDAB başlangıç derişimi, sıcaklık, destek maddesi üretim yöntemi ve yüklenen katalizör aktif maddesinin etkisinin oldukça önemli olduğu açıkça görölmektedir.

50 °C'de 0,03 M EDAB başlangıç derişiminde PdCo@rGO katalizöründe 385 sn'de 32,49 ml H<sub>2</sub> açığa çıkararak üretilen en yüksek H<sub>2</sub> miktarına ulaşılmıştır. 0,02 M EDAB hidrolizinde ise en yüksek H<sub>2</sub> miktarı PdCo@AC katalizöründe 70 °C'de 250 sn'de 23,88

ml olarak bulunmuştur. Bütün katalizörlerde gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarının sıfıncı mertebeden olduğu görülmüştür.

Son dönemde yapılan çalışmalardan biri olan Pd@rGO-SO<sub>3</sub>H (Karataş ve Gülcan 2024) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen EDAB hidrolizinde aktivasyon enerjisi  $E_a = 63.35$  kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu tez çalışmasında ise Pd@rGO katalizörü için üç sıcaklıkta ( $T=25,50,70$ ) hesaplanan aktivasyon enerjisi 23,44 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PdCo@rGO katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 25,16 kJ/mol bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar literatürde daha önceden gerçekleştirilen çalışmalara kıyasla daha yüksek hidrojen üretimine ve daha düşük aktivasyon enerjilerine ulaşıldığını göstermektedir. Bu durumun birkaç sebebinin olduğu düşünülmektedir. İlk olarak destek maddesi olarak kullanılan grafen oksit ve aktif karbonun FTIR analizleri ile başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir. BET analizlerinde destek malzemelerinin ölçülen yüksek yüzey alanları, mezogözeneklilikleri ve bunların yanı sıra SEM görüntüleri incelendiğinde sahip oldukları kusurlu, kırışık yapının metal katalizörlerin yüklenmesinde oldukça olumlu etkiye sahip olduğu söylenebilir. Gerçekleştirilen emdirme ve termal indirgeme prosesleri sayesinde oksijenli grupların başarılı bir şekilde herhangi bir zararlı kimyasal kullanmaksızın ortadan kaldırılması ve yapının sıcaklık sayesinde daha da deforme olmasıyla beraber yüklenen metal katalizörlerin topaklanma olmaksızın yüzeye yüklendiği TEM görüntülerinde de açıkça görülmektedir ve sonuç olarak bu olumlu özelliklerin katalitik aktivitenin artmasında oldukça etkili olduğu düşünülmektedir.

## 9.1 Öneriler

1. Laboratuvar ortamında sentezlenen EDAB'ın daha yüksek saflıklarda üretilmesi için çalışmalar yapılabilir.
2. Hidroliz sonucu üretilen gazların içeriğini ölçmek gaz kromatografisi (GC) sistemi deney sistemine bağlanabilir.
3. Pd yerine daha uygun fiyatlı metal katalizörler kullanılarak hem fiyat hem performans arttırılabilir.
4. Grafen oksit üretiminden sonra kurutma işleminde freeze-dry cihazı kullanılarak daha kısa sürede düşük sıcaklıklarda kurutma gerçekleştirilebilir.
5. Termal indirgeme işleminin daha kısa sürede gerçekleştirilmesi için çalışmalar yapılabilir.
6. Katalizör emdirme prosesi mekanik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilebilir.
7. Hidroliz sonucu ortamda kalan harcanmış EDAB'ın kimyasal bileşimi analiz edilerek hidroliz reaksiyonundan maksimum verim alınabilmesi için çalışmalar yapılabilir.
8. BET yüzey alanlarının artması için degas süresi artırılarak (10+ saat) malzemenin gözeneklerine adsorplanan moleküller daha iyi şekilde uzaklaştırılabilir.
9. Aktif karbonun hidrofiliğini artırmak için yüzey alanını minimum seviyede düşürecek çeşitli ön işlemler araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- Abay, B., Rakap, M. 2022. Hydrogen liberation from ethylenediamine bisborane hydrolysis by platinum nanoparticles. *Int J Hydrogen Energy*. 47, 18396-18403.
- Acik, M., Lee, G., Mattevi, C., Pirkle, A., Wallace, R. M., Chhowalla, M., ... & Chabal, Y. (2011). The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(40), 19761-19781.
- Ahluwalia RK, Hua TQ, Peng J-K, Lasher S, McKenney K, Sinha J. 2010. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *Int J Hydrogen Energy*, 35:4171–4
- Ahmed, A., Singh, A., Young, S. J., Gupta, V., Singh, M., & Arya, S. (2023). Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 165, 107373.
- Akbarzadeh AR, Wolverton C, Ozolins V. First-principles determination of crystal structures, phase stability, and reaction thermodynamics in the Li-Mg-Al-H hydrogen storage system. *Phys Rev B* 2009;79(18):184102.
- Akbayrak S., Özçifçi Z., Tabak A., (2019), Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane, *Journal of Colloid and Interface Science*, 324-332
- Aksoylu, A. E., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, M. F. R., & Figueiredo, J. L. (2001). The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. *Carbon*, 39(2), 175–185.
- Alam, S. N., Sharma, N., & Kumar, L. (2017). Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO). *Graphene*, 6(1), 1-18.
- Ameen, F., Karimi-Maleh, H., Darabi, R., Akin, M., Ayati, A., Ayyildiz, S., ... & Sen, F. (2023). Synthesis and characterization of activated carbon supported bimetallic Pd based nanoparticles and their sensor and antibacterial investigation. *Environmental Research*, 221, 115287.
- Amini, S., Garay, J., Liu, G., Balandin, A. A., & Abbaschian, R. (2010). Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts. *Journal of Applied Physics*, 108(9).
- Anthony SBI, Afandi SB, Khavarian M, Mohamed ARB. A review of carbon-based and non-carbon-based catalyst supports for the selective catalytic reduction of nitric oxide. *Beilstein J Nanotechnol*. 2018 Feb 27;9:740-761. doi: 10.3762/bjnano.9.68. PMID: 29600136; PMCID: PMC5852466.

- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1–24. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.030
- Arora, K., Srivastava, S., Solanki, P., & Puri, N. K. (2019). Electrochemical Hydrogen Gas Sensing Employing Palladium Oxide/Reduced Graphene Oxide (PdO-rGO) Nanocomposites. *IEEE Sensors Journal*, 1–1.
- Aroutiounian VM, Arakelyan VM, Shahnazaryan GE. 2005. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Sol Energy*, 78(5):581–90.
- Aslam, M., Kalyar, M. A., & Raza, Z. A. (2016). Synthesis and structural characterization of separate graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets. *Materials Research Express*, 3(10), 105036
- Assadi MK, Bakhoda S, Saidur R, Hanaei H. Recent progress in perovskite solar cells. *Renewable Sustain Ener Rev.* (2018) **81**:2812–22. doi: 10.1016/j.rser.2017.06.088
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol.* (2010)
- Barba, R. 2004. An in-depth analysis of a prototypical giant H II region: NGC 604. HST Proposal ID #10419: 10419. [Bibcode:2004hst..prop10419B](#).
- Baydaroglu, Ferhat; Özdemir, Ercan; Hasimoglu, Aydin (2014). An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co–B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1516–1522
- Bénard, P.; Chahine, R. 2007. Storage of Hydrogen by Physisorption on Carbon and Nanostructured Materials. *Scr. Mater.*, 56, 803–808.
- Biswal, M., Banerjee, A., Deo, M., & Ogale, S. *Energy Environ. Sci.* 6, 1249 (2013).
- Bonnetot B, Laversenne L. Hydrogen storage using borohydrides. *Entropy* 2005; 184:183.
- Bostwick, A., Ohta, T., McChesney, J. L., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (2007). Renormalization of graphene bands by many-body interactions. *Solid State Communications*, 143(1-2), 63-71.
- Boyang Cui, Guiming Wu, Shujun Qiu, Yongjin Zou, Erhu Yan, Fen Xu, Lixian Sun, Hailiang Chu (2021). Ruthenium Supported on Cobalt-Embedded Porous Carbon with Hollow Structure as Efficient Catalysts toward Ammonia-Borane Hydrolysis for Hydrogen Production. *Advanced Sustainable Systems* Volume 5, Issue 10, October 2021

- Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.
- C Peng., T Li., Y Zou., C Xiang., F Xu., J Zhang., L Sun., (2021) Bacterial cellulose derived carbon as a support for catalytically active Co-B alloy for hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 666-675
- C. White, R. Steeper, A. Lutz The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review *Int J Hydrogen Energy*, 31 (10) (2006), pp. 1292-1305
- Cao, K., Yang, X., Zhang, Y., Wen, J., Chen, J., Hou, X., ... & Xue, W. (2023). Preparation of magnetic three-dimensional porous Co-rGO aerogel for enhanced microwave absorption. *Carbon*, 208, 111-122.
- Chakrabarti, A., Lu, J., Skrabutenas, J. C., Xu, T., Xiao, Z., Maguire, J. A., & Hosmane, N. S. (2011). Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9491-9493.
- Chen L, Shi G, Shen J, Peng B, Zhang B, Wang Y, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing. *Nature* (2017) 550:380–3. doi: 10.1038/nature24044
- Chen, J., Chen, L., Zhang, Z., Li, J., Wang, L., & Jiang, W. (2012). Graphene layers produced from carbon nanotubes by friction. *Carbon*, 50(5), 1934-1941.
- Choudhury P, Srinivasan SS, Bhethanabotla VR, Goswami Y, McGrath K, Stefanakos EK. Nano-Ni doped Li–Mn–B–H system as a new hydrogen storage candidate. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(15):6325–34.
- Christensen CH, et al. Metal ammine complexes for hydrogen storage. *J Mater Chem* 2005;15(38):4106–8.
- Coxon JM, Townsend MAE. Computational study on the ring-opening reaction of protonated oxirane and methylpropene. *Tetrahedron* 2007;63(25):5665–8.
- Cuong, T. V., Pham, V. H., Tran, Q. T., Chung, J. S., Shin, E. W., Kim, J. S., & Kim, E. J. (2010). Optoelectronic properties of graphene thin films prepared by thermal reduction of graphene oxide. *Materials Letters*, 64(6), 765-767.
- Das, L. M. (2016). Hydrogen-fueled internal combustion engines. In *Compendium of hydrogen energy* (pp. 177-217). Woodhead Publishing.
- Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z., Phillips, J., & Frenklach, M. (2008). Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano letters*, 8(7), 2012-2016.
- de Vlieger, D. J., Thakur, D. B., Lefferts, L., & Seshan, K. (2012). Carbon nanotubes: A promising catalyst support material for supercritical water gasification of biomass waste. *ChemCatChem*, 4(12), 2068-2074.

- Demazeau G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. *J Mater Chem* 1999;9(1):15–8.
- Dementev N et al. Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air. *J Mater Chem* 2009;19(42): 7904–8.
- Demirbaş, A., (2009), *Green Energy and Technology, Biohydrogen Future For Engine Fuel Demands*, London, Springer.
- Dhirendra Kumar Mishra, Basudhrity Banerjee, Gopal Pugazhenth, and Tamal Banerjee Metal-Free, Ionic Liquid-Mediated Hydrogen Release from Amine Borane Complexes: An Experimental and Density Functional Theory Investigation *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021** 60 (27), 9764-9776
- Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *J Power Sources* 2006;156(2):128–41.
- Dideikin, A. T., & Vul', A. Y. (2019). Graphene oxide and derivatives: the place in graphene family. *Frontiers in Physics*, 6, 149.
- Dillon AC, Heben MJ. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Appl Phys A* 2001;72:133–42.
- Dillon, A., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., & Heben, M. J. (1997). Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 386(6623), 377-379.
- Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40(34), 11094-11111.
- Dolbin, A. V., Khlistyuck, M. V., Esel'son, V. B., Gavrilko, V. G., Vinnikov, N. A., Basnukaeva, R. M., ... & Benito, A. M. (2016). The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials. *Applied Surface Science*, 361, 213-220.
- Dong, J.; Wang, X.; Xu, H.; Zhao, Q.; Li, J. Hydrogen Storage in Several Microporous Zeolites. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, 32, 4998–5004.
- Dreyer DR, Bielawski CW (2011) Carbocatalysis: heterogeneous carbons finding utility in synthetic chemistry. *Chem Sci* 2:1233. doi:10.1039/c1sc00035g
- Durgut, S., & Ozay, H. (2020). Ag(0) Nanocatalyst Stabilized with Networks of p(SPA-co-AMPS) for the Hydrogen Generation Process from Ethylenediamine Bisborane Hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 17649–17661
- Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1), 38-51.

- Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., ... & Novoselov, K. S. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323(5914), 610-613.
- El-Kady, M. F., Strong, V., Dubin, S., & Kaner, R. B. (2012). Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 335(6074), 1326-1330.
- Engin, M. and Ozay, O. (2018). The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel-supported metallic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15083-15094.
- Esteves, L. M., Oliveira, H. A., & Passos, F. B. (2018). Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 65, 1-12.
- Eswaraiah, V., Aravind, S. S. J., & Ramaprabhu, S. (2011). Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(19), 6800-6803.
- Feibelman 2005 Peter J. Feibelman; Thoughts on Starting the Hydrogen Economy. *Physics Today* 1 June 2005; 58 (6):1314. <https://doi.org/10.1063/1.1996455>
- Feng, J., Ye, Y., Xiao, M., Wu, G., & Ke, Y. (2020). Synthetic routes of the reduced graphene oxide. *Chemical Papers*, 74(11), 3767–3783
- Fernandez-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, Martinez-Alonso A, et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 2010;114(14):6426–32.
- Ferreira-Aparicio, P., Benito, M. J., & Sanz, J. L. (2005). New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers. *Catalysis Reviews*, 47(4), 491-588.
- Fremaux, S., Beheshti, S. M., Ghassemi, H., & Shahsavan-Markadeh, R. (2015). An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 91, 427-432.
- Galvan, V., Glass, D. E., Baxter, A. F., & Prakash, G. S. (2019). Reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity toward formate electrooxidation in an alkaline medium. *ACS Applied Energy Materials*, 2(10), 7104-7111
- Gao, L., Zhuge, W., Feng, X., Sun, W., Sun, X., & Zheng, G. (2019). Co/rGO synthesized via the alcohol-thermal method as a heterogeneous catalyst for the highly efficient

- oxidation of ethylbenzene with oxygen. *New Journal of Chemistry*, 43(21), 8189-8194.
- Gao, X., Jang, J., & Nagase, S. (2010). Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 832-842.
- García, L. 2015. Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks. In *Compendium of hydrogen energy* (pp. 83-107). Woodhead Publishing
- Geim, A. K., & MacDonald, A. H. (2007). Graphene: exploring carbon flatland. *Physics today*, 60(8), 35-41.
- George L, Saxena SK. Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(11):5454–70.
- Georgiev, D.; Bogdanov, B.; Angelova, K.; Markovska, I.; Hristov, Y. Synthetic Zeolites-Structure, Clasification, Current Trends In Zeolite Synthesis. In Proceedings of the International Scientific Conference, Stara Zagora, Bulgaria, 4–5 June 2009
- Gómez-Serrano, V., et al. (1996). Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon. *Water Research*, 30(7), 1691-1698
- Gong, K., Pan, Z., Korayem, A. H., Qiu, L., Li, D., Collins, F., ... & Duan, W. H. (2015). Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(2), A4014010.
- Gong, Y., Li, D., Fu, Q., & Pan, C. (2015). Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(5), 379-385.
- Green Jr, L. (1982). An ammonia energy vector for the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 7(4), 355-359.
- Gul, W., Akbar Shah, S. R., Khan, A., Ahmad, N., Ahmed, S., Ain, N., ... & Khan, R. (2023). Synthesis of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) and their application as nano-fillers to improve the physical and mechanical properties of medium density fiberboard. *Frontiers in Materials*, 10, 1206918.
- H. B. Murathan Et Al. , "Hydrogen generation from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane using Ni/NixBy-Zr and Pd-Ni/NixBy-Zr as highly active catalysts," *Environmental Progress and Sustainable Energy* , vol.42, no.4, 2023
- Haag, D., & Kung, H. H. (2013). Metal Free Graphene Based Catalysts: A Review. *Topics in Catalysis*, 57(6-9), 762–773.

- Hagen J., 1999. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 4-14
- Hanifah, M. F. R., Jaafar, J., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., Rahman, M. A., Yusof, N., & Aziz, F. (2019). One-pot synthesis of efficient reduced graphene oxide supported binary Pt-Pd alloy nanoparticles as superior electro-catalyst and its electro-catalytic performance toward methanol electro-oxidation reaction in direct methanol fuel cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 793, 232-246.
- Hao Dai, Yu-Ping Qiu, Hong-Bin Dai, and Ping Wang (2018) Ni–Pt/CeO<sub>2</sub> Loaded on Granular Activated Carbon: An Efficient Monolithic Catalyst for Controlled Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018, 6, 8, 9876–9882
- Hassan vd 2021 Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A., & Hissel, D. (2021). Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311. doi:10.1016/j.rser.2021.111311
- Hassan, I. A., Ramadan, H. S., Saleh, M. A., & Hissel, D. (2021). Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111311.
- Haussinger, P., R. Lohmüller, A. M. Watson. 1989. “Hydrogen” in Ullmann’s *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5 A13, 297-442. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9), 563-568.
- Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U., & Lee, H. C. (2017, October). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1892, No. 1). AIP Publishing.
- Hofer, C., Skákalová, V., Görlich, T., Tripathi, M., Mittelberger, A., Mangler, C., ... & Meyer, J. C. (2019). Direct imaging of light-element impurities in graphene reveals triple-coordinated oxygen. *Nature Communications*, 10(1), 4570.
- Hofmann, U., & König, E. (1937). Untersuchungen über graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 234(4), 311-336.
- Hosseini, M. G., Hosseinzadeh, F., Zardari, P., & Darbandi, M. (2021). Pd–Co nanoparticles decorated on different carbon based substrates as electrocatalyst for O<sub>2</sub> reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(56), 28513-28526.

- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Functionalized graphene and graphene oxide: materials synthesis. *J Am Chem Soc*, 80, 1339-1344. Introduction to Carbon Technologies (Eds: H. Marsh, H. E. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso), University of Alicante Press, Alicante 1997, p. 35.
- Ishaq, H., Dincer, I., & Crawford, C. (2022). A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264.
- Jamil, A., Mustafa, F., Aslam, S., Arshad, U., & Ahmad, M. A. (2017). Structural and optical properties of thermally reduced graphene oxide for energy devices. *Chinese Physics B*, 26(8), 086501.
- Jin, H., Lee, Y. S., & Hong, I. (2007). Hydrogen adsorption characteristics of activated carbon. *Catalysis today*, 120(3-4), 399-406.
- Jin, M., Jeong, H. K., Kim, T. H., So, K. P., Cui, Y., Yu, W. J., ... & Lee, Y. H. (2010). Synthesis and systematic characterization of functionalized graphene sheets generated by thermal exfoliation at low temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(27), 275402.
- Kakaei, K., & Rahnavardi, M. (2021). Synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide and its decoration with high efficiency palladium nanoparticles for direct ethanol fuel cell. *Renewable Energy*, 163, 1277-1286.
- Kang X-D, Luo J-H, Wang P. Efficient and highly rapid hydrogen release from ballmilled 3NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>/MMgH<sub>3</sub> (M= Na, K, Rb) mixtures at low temperatures. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(5):4259–66.
- Karaman, O. (2022). Three-dimensional graphene network supported nickel-cobalt bimetallic alloy nanocatalyst for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride and developing of an artificial neural network modeling to forecast hydrogen production rate. *Chemical Engineering Research and Design*, 181, 321-330.
- Karaoğlu, K., Özçifçi, Z., Çalışkan, M., Baran, T., & Akçay, H. T. (2022). Catalytic activity of palladium doped activated carbon from waste coffee on some environmental pollutants. *Materials Chemistry and Physics*, 282, 125857.
- Karataş, Y., & Gülcan, M. (2024). Enhancing the catalytic activity of Pd nanoparticles in the hydrolysis of ethylenediamine-bisborane through sulfonation of graphene oxide as a solid support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 67, 506-515.
- Kavitha, C. (2022). A review on reduced Graphene oxide hybrid nano composites and their prominent applications. *Materials Today: Proceedings*, 49, 811-816.
- Kelly, H. C.; Edwards, J. O. Ethane 1,2-Diamineborane. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4842–4846.



- Khaleque, A.; Alam, M.M.; Hoque, M.; Mondal, S.; Haider, J.B.; Xu, B.; Jahir, M.A.H.; Karmakar, A.K.; Zhou, J.L.; Ahmed, M.B.; et al. Zeolite Synthesis from Low-Cost Materials and Environmental Applications: A Review. *Environ. Adv.* **2020**, *2*, 100019.
- Kim YS, Joo K, Jerng S-K, Lee J, Moon D, Kim J, et al. Direct integration of polycrystalline graphene into light emitting diodes by plasma -assisted metal-catalyst-free synthesis. *ACS Nano* (2014) **8**:2230–6. doi: 10.1021/nn405477f
- Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., & Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, *18*(20), 2304-2310.
- Kohli DK, Khardekar RK, Singh R, Gupta PK. Glass microcontainer based hydrogen storage scheme. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;*33*(1): 417e22.
- Kojima Y. Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers. *Int J Hydrogen Energy* 2019;*44*(33):18179–92.
- Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. *Renew Sustain Energy Rev* 2008;*12*(2):553–63.
- Krishna, R., Fernandes, D. M., Dias, C., Freire, C., Ventura, J., & Titus, E. (2016). Facile synthesis of Co/RGO nanocomposite for methylene blue dye removal. *Materials Today: Proceedings*, *3*(8), 2814-2821.
- Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, *53*, 38-49.
- Kumar, P. V., Bardhan, N. M., Chen, G. Y., Li, Z., Belcher, A. M., & Grossman, J. C. (2016). New insights into the thermal reduction of graphene oxide: Impact of oxygen clustering. *Carbon*, *100*, 90-98.
- Kumar, P., Divya, N., & Ratan, J. K. (2021). Study on the physico-chemical properties of reduced graphene oxide with different degrees of reduction temperature. *Journal of the Iranian Chemical Society*, *18*, 201-211.
- Kyotani, T. (2000). Control of pore structure in carbon. *Carbon*, *38*(2), 269-286.
- Laçın, Ö. (2022). Yeni Bir Yaklaşımla Elde Edilen Grafen Oksit Sentezlerinde SEM ve TEM Analizleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (39), 76-79.
- Lam, E., & Luong, J. H. (2014). Carbon materials as catalyst supports and catalysts in the transformation of biomass to fuels and chemicals. *ACS catalysis*, *4*(10), 3393-3410.

- Le, L. T., Ervin, M. H., Qiu, H., Fuchs, B. E., & Lee, W. Y. (2011). Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. *Electrochemistry Communications*, 13(4), 355-358.
- Le, T. H., Kim, M. P., Park, C. H., & Tran, Q. N. (2024). Recent Developments in Materials for Physical Hydrogen Storage: A Review. *Materials*, 17(3), 666
- Lee TB, McKee ML. Mechanistic study of LiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub> formation from (LiH) 4+ NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> and subsequent dehydrogenation. *Inorg Chem* 2009;48(16):7564–75.
- Lee, H., Kang, J., Cho, M. S., Choi, J. B., & Lee, Y. (2011). MnO<sub>2</sub>/graphene composite electrodes for supercapacitors: the effect of graphene intercalation on capacitance. *Journal of Materials Chemistry*, 21(45), 18215-18219.
- Lee, X. J., Hiew, B. Y. Z., Lai, K. C., Lee, L. Y., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Rigby, S. (2018). Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- Ley MB, et al. Complex hydrides for hydrogen storage—new perspectives. *Mater Today* 2014;17(3):122–8.
- Li X, Wang H, Robinson JT, Sanchez H, Diankov G, Dai H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *J Am Chem Soc* 2009;131(43):15939–44.
- Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *nature*, 402(6759), 276-279.
- Li, W., Han, C., Liu, W., Zhang, M., & Tao, K. (2007). Expanded graphite applied in the catalytic process as a catalyst support. *Catalysis today*, 125(3-4), 278-281
- Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., ... & Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *science*, 324(5932), 1312-1314.
- Li, Y., Hou, X., Wang, J., Feng, X., Cheng, L., Zhang, H., & Han, S. (2019). Co-Mo nanoparticles loaded on three-dimensional graphene oxide as efficient catalysts for hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Li, Y., Xiong, F., Wang, Z., Yan, J., Wang, S., Zhang, Z., & Jing, X. (2022). High-Performance Pd/AC Catalyst for Meropenem Synthesis Based on Selective Surface Modification of Activated Carbon. *Catalysis Letters*, 1-12.
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., & Daud, W. W. (2010). Solid-state materials and methods for hydrogen storage: a critical review. *Chemical Engineering &*

*Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 33(2), 213-226.

- Lin, F., Zhang, A., Zhang, J., Yang, L., Zhang, F., Li, R., & Dong, H. (2021). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis promoted by MOF-derived carbon supported cobalt catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 626, 127033.
- Liu, G., Wang, L., Wang, B., Gao, T., & Wang, D. (2015). A reduced graphene oxide modified metallic cobalt composite with superior electrochemical performance for supercapacitors. *RSC Advances*, 5(78), 63553-63560.
- Liu, L., Xiong, Z., Hu, D., Wu, G., & Chen, P. (2013). Production of high quality single- or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane. *Chemical communications*, 49(72), 7890-7892.
- Lv H., Wei R., Guo X., Sun L., Liu B., (2021). Synergistic Catalysis of Binary RuP Nanoclusters on Nitrogen-Functionalized Hollow Mesoporous Carbon in Hydrogen Production from the Hydrolysis of Ammonia Borane, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12, 696–703 5:574–8. doi: 10.1038/nnano.2010.132
- Manna, J. (2024). Hydrogen economy and international hydrogen strategies. In *Towards Hydrogen Infrastructure* (pp. 3-38). Elsevier.
- Mao, S., Pu, H., & Chen, J. (2012). Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *Rsc Advances*, 2(7), 2643-2662.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. (2007). Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of materials*, 19(18), 4396-4404.
- McCay, M. H., & Shafiee, S. (2020). Hydrogen: An energy carrier. In *Future energy* (pp. 475-493). Elsevier.
- Medvedev 2006 Medvedev EF. Use of structural criteria for calculating oxide glass compositions for hydrogen microcontainers (A review). *Glass and Ceramics* 2006;63:222e6.
- Men, Y., Su, J., Huang, C., Liang, L., Cai, P., Cheng, G., & Luo, W. (2018). Three-dimensional nitrogen-doped graphene hydrogel supported Co-CeO<sub>x</sub> nanoclusters as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Chinese Chemical Letters*.29, 1671-1674

- Meng, Y., Sun, Q., Zhang, T., Zhang, J., Dong, Z., Ma, Y., ... & Yu, J. (2023). Cobalt-promoted noble-metal catalysts for efficient hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, *145*(9), 5486-5495.
- Metin, Ö., Kayhan, E., Özkar, S., & Schneider, J. J. (2012). Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, *37*(10), 8161-8169.
- Mikhailov, S. (Ed.). (2011). *Physics and applications of graphene: Experiments*. BoD–Books on Demand.
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of industrial and engineering chemistry*, *21*, 11-25.
- Mokhtar, M., El Enein, S. A., Hassaan, M., Morsy, M., & Khalil, M. (2017). Thermally reduced graphene oxide: synthesis, structural and electrical properties. *Int. J. Nanoparticles Nanotechnol*, *3*(1), 8.
- Momirlan, M., & Veziroglu, T. N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International journal of hydrogen energy*, *30*(7), 795-802.
- Moon K, Lee J, Ruoff RS, Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat Comm* 2010;1(1):73–8.
- Moradi, R., & Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(23), 12254-12269.
- Moreno-Castilla, C., & Maldonado-Hódar, F. J. (2005). Carbon aerogels for catalysis applications: An overview. *Carbon*, *43*(3), 455–465. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.02
- Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Jiang, D., & Geim, A. K. (2006). Strong suppression of weak localization in graphene. *Physical review letters*, *97*(1), 016801.
- Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Diez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, *32*(1), 15-20.
- Muzzio M., Lin H., Wei K., Guo X., Yu C., Yom T., Xi Z., Yin Z., Sun S., (2020) Efficient Hydrogen Generation from Ammonia Borane and Tandem Hydrogenation or Hydrodehalogenation over AuPd Nanoparticles, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8, 2814-2821

- Navlani-García, M., Mori, K., Kuwahara, Y., & Yamashita, H. (2018). Recent strategies targeting efficient hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over carbon-supported catalysts. *NPG Asia Materials*, 10(4), 277–292.
- Ng, J. C., Tan, C. Y., Ong, B. H., Matsuda, A., Basirun, W. J., Tan, W. K., ... & Yap, B. K. (2019). Rapid Nucleation of Reduced Graphene Oxide-Supported Palladium Electrocatalysts for Methanol Oxidation Reaction. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 19(11), 7236-7243.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H. (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.
- Nikolaidis, P., & Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature* (2012) 490:192–200.doi: 10.1038/nature11458
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- Onder, A., & Ozay, O. (2020). Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11651-11661.
- Ong CB, Ng LY, Mohammad AW. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable Sustain Energy Rev.* (2018) **81**:536–51. doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020
- Ozay, H., Ilgin, P., & Ozay, O. (2020). Hydrogen production via copper nanocatalysts stabilized by cyclen derivative hydrogel networks from the hydrolysis of ammonia borane and ethylenediamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.04.194
- Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K., & Ozay, O. (2020). Pd nanoreactors with excellent catalytic activity supported in p(SPA) hydrogel networks for hydrogen production from ethylenediamine bisborane. *Renewable Energy*, 155, 500–512.
- Ozdemir K. O., Hasimoglu, A., & Sems Ahsen, A. (2013). Synthesis of graphene-based Co-B catalyst via simultaneous chemical reduction for hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(6).
- Pabst, M. A., Letofsky-Papst, I., Bock, E., Moser, M., Dorfer, L., Egarter-Vigl, E., & Hofer, F. (2009). The tattoos of the Tyrolean Iceman: a light microscopical, ultrastructural and element analytical study. *Journal of Archaeological Science*, 36(10), 2335-2341

- Paksoy A., Kurtoglu S.F., Dizaji A.K., Altıntaş Z., Khoshsima S., Uzun A. and Balci Ö., (2021) “Nanocrystalline cobalt-nickel-boron (metal boride) catalyst for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 7974-7988
- Palliyarayil, A., Prakash, P. S., Nandakumar, S., Kumar, N. S., & Sil, S. (2020). Palladium nanoparticles impregnated activated carbon material for catalytic oxidation of carbon monoxide. *Diamond and Related Materials*, 107, 107884.
- Pan, D., Wang, S., Zhao, B., Wu, M., Zhang, H., Wang, Y., & Jiao, Z. (2009). Li storage properties of disordered graphene nanosheets. *Chemistry of materials*, 21(14), 3136-3142.
- Pan, L., Liu, H., Lei, X., Huang, X., Olson, D. H., Turro, N. J., & Li, J. (2003). RPM-1: A recyclable nanoporous material suitable for ship-in-bottle synthesis and large hydrocarbon sorption. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(5), 542-546.
- Panwar, V., Chattree, A., & Pal, K. (2015). A new facile route for synthesizing of graphene oxide using mixture of sulfuric–nitric–phosphoric acids as intercalating agent. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 73, 235-241.
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4), 217-224.
- Parvez, K., Li, R., Puniredd, S. R., Hernandez, Y., Hinkel, F., Wang, S., ... & Mullen, K. (2013). Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS nano*, 7(4), 3598-3606
- Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., & Miotello, A. (2008). Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 287-292.
- Pei S, Zhao J, Du J, Ren W, Cheng H-M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* 2010;48(15):4466–74.
- Pei, S., & Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), 3210–3228.
- Peng, C., Li, T., Zou, Y., Xiang, C., Xu, F., Zhang, J., & Sun, L. (2021). Bacterial cellulose derived carbon as a support for catalytically active Co–B alloy for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 666-675.
- Periasamy M, Thirumalaikumar M. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis. *J Organometallic Chem* 2000;609(1–2):137–51.

- Perkasa, M. B., Syakir, N., Aprilia, A., Safriani, L., Saragi, T., Hidayat, S., ... & Nugroho, A. (2017, May). Thermal Reduction Study of Graphene Oxide Paper. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 196, No. 1, p. 012027). IOP Publishing
- Phiri, J., Gane, P., & Maloney, T. C. (2017). General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. *Materials Science and Engineering: B*, *215*, 9-28.
- Qi, X., Gao, C., Zhang, Z., Chen, S., Li, B., & Wei, S. (2012). Production and characterization of hollow glass microspheres with high diffusivity for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy*, *37*(2), 1518-1530.
- Qiu, Y., Guo, F., Hurt, R., & Külaots, I. (2014). Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: mechanism and safety implications. *Carbon*, *72*, 215-223.
- Rambabu, K.; Hai, Abdul; Bharath, G.; Banat, Fawzi; show, Pau Loke (2019). Molybdenum disulfide decorated palm oil waste activated carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, [44\(28\)](#), 14406-14415
- Razaq A, Bibi F, Zheng X, Papadakis R, Jafri SHM, Li H. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*. 2022; 15(3):1012. <https://doi.org/10.3390/ma15031012>
- Ren L, Zhang Y, Cui C, Bi Y, Ge X. Functionalized graphene oxide for anti-VEGF siRNA delivery: preparation, characterization and evaluation *in vitro* and *in vivo*. *RSC Adv.* (2017) *7*:20553–66. doi: 10.1039/C7RA00810D
- Rodriguez, N. M., Chambers, A., & Baker, R. T. K. (1995). Catalytic engineering of carbon nanostructures. *Langmuir*, *11*(10), 3862-3866.
- Rout, D. R., Senapati, P., Sutar, H., Sau, D. C., & Murmu, R. (2020). Graphene oxide (GO) supported palladium (Pd) nanocomposites for enhanced hydrogenation. *Graphene*, *8*(3), 33-51.
- Rozada, R., Paredes, J. I., López, M. J., Villar-Rodil, S., Cabria, I., Alonso, J. A., ... & Tascón, J. M. (2015). From graphene oxide to pristine graphene: revealing the inner workings of the full structural restoration. *Nanoscale*, *7*(6), 2374-2390.
- Rusman NAA, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41(28):12108–26
- Sakintuna, B., & Yürüm, Y. (2005). Templated porous carbons: a review article. *Industrial & engineering chemistry research*, *44*(9), 2893-2902.

- Saleem, H., Haneef, M., & Abbasi, H. Y. (2018). Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204, 1-7.
- Schniepp HC, Li J-L, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 2006;110(17):8535-9
- Schulz 1999 Schulz R, Huot RJ, Liang G, Boily S, Van Neste A. Structure and hydrogen sorption properties of ball milled Mg dihydride. *Mater Sci Forum* 1999;312-314:615-22
- Sen, B., Acidereli, H., Karaman, N., & Sen, F. (2020). Monodisperse palladium-cobalt alloy nanocatalyst supported on activated carbon (AC) as highly effective catalyst for the DMAB dehydrocoupling. *Scientific reports*, 10(1), 11755.
- Shams, S. S., Zhang, R., & Zhu, J. (2015). Graphene synthesis: a review. *Materials Science-Poland*, 33(3), 566-578.
- Shao-Horn Y et al. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top Catal* 2007;46(3-4):285-305
- Sharon, M., Soga, T., Afre, R., Sathiyamoorthy, D., Dasgupta, K., Bhardwaj, S., ... & Jaybhaye, S. (2007). Hydrogen storage by carbon materials synthesized from oil seeds and fibrous plant materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4238-4249.
- Shin H-J, Kim KK, Benayad A, Yoon S-M, Park HK, Jung I-S, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* 2009;19(12):1987-92.
- Shindo, K., Kondo, T., Arakawa, M., & Sakurai, Y. (2003). Hydrogen adsorption/desorption properties of mechanically milled activated carbon. *Journal of alloys and compounds*, 359(1-2), 267-271.
- Siburian, R., Sihotang, H., Raja, S. L., Supeno, M., & Simanjuntak, C. (2018). New route to synthesize of graphene nano sheets. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(1), 182.
- Smith, G. V., & Notheisz, F. (1999). *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*. Academic Press.
- Srinivasan S, Escobar D, Goswami Y, Stefanakos E. Effects of catalysts doping on the thermal decomposition behavior of Zn (BH4) 2. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33(9):2268-72.
- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.



- Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., ... & Bieloshapka, I. (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 195, 145-154.
- Sudha D, Sivakumar P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chem Eng Process Process Intensification* (2015) 97:112–33. doi: 10.1016/j.cep.2015.08.006
- Sutter, P. W., Flege, J. I., & Sutter, E. A. (2008). Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature materials*, 7(5), 406-411.
- Takagi, H., Hatori, H., & Yamada, Y. (2004). Hydrogen adsorption/desorption property of activated carbon loaded with platinum. *Chemistry letters*, 33(9), 1220-1221.
- Terzyk, A. P. (2001). The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177(1), 23-45.
- Thomas GJ, Gross KJ, Yang NYC, Jensen C. Microstructural characterization of catalyzed NaAlH<sub>4</sub>. *J Alloys Compd* 2002;330:702–7.
- Thomas, George. "Potential roles of ammonia in a hydrogen economy." [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3\\_paper.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_paper.pdf) (2006).
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M. H., Ersoy, M. S., Karataş, Ş., & Yazıcı, M. (2016). Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Young*, 100000(13000), 0-56.
- Tribolet, P., & Kiwi-Minsker, L. (2005). Carbon nanofibers grown on metallic filters as novel catalytic materials. *Catalysis today*, 102, 15-22.
- Trogadas, P., Fuller, T. F., & Strasser, P. (2014). Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion. *Carbon*, 75, 5–42. doi:10.1016/j.carbon.2014.04
- Usman, M. R. (2022). Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112743.
- Vasiliev, L. L., Kanonchik, L. E., Kulakov, A. G., Mishkinis, D. A., Safonova, A. M., & Luneva, N. K. (2007). New sorbent materials for the hydrogen storage and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 5015-5025.
- Vegge vd 2008 Vegge, T., Sørensen, R. Z., Klerke, A., Hummelshøj, J. S., Johannessen, T., Nørskov, J. K., & Christensen, C. H. (2008). Indirect hydrogen storage in metal ammines. In *Solid-State Hydrogen Storage* (pp. 533-564). Woodhead Publishing.

- Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J., & Lopez-Manchado, M. A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3301-3310.
- Vittetoe AW, et al. Destabilization of LiAlH<sub>4</sub> by nanocrystalline MgH<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(5):2333–9
- Wang, J., Ke, D., Li, Y., Zhang, H., Wang, C., Zhao, X., ... & Han, S. (2017). Efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride catalyzed by cobalt nanoparticles supported on three-dimensional graphene oxide. *Materials Research Bulletin*, 95, 204-210.
- Wei, R., Chen Z., Lv H., Zheng X., Ge X., Sun L., Song K., Kong C., Zhang W., Liu B., (2021) Ultrafine RhNi Nanocatalysts Confined in Hollow Mesoporous Carbons for a Highly Efficient Hydrogen Production from Ammonia Borane, *Inorganic Chemistry*, 60, 6820-6828
- Wei, Z., Pan, R., Hou, Y., Yang, Y., & Liu, Y. (2015). Graphene-supported Pd catalyst for highly selective hydrogenation of resorcinol to 1, 3-cyclohexanedione through giant  $\pi$ -conjugate interactions. *Scientific reports*, 5(1), 15664.
- West, J. B. (2014). Henry Cavendish (1731–1810): hydrogen, carbon dioxide, water, and weighing the world. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 307(1), L1-L6.
- Williams G, Seger B, Kamat PV. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* 2008;2(7):1487–91
- Wu Z-S, Ren W, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* 2009;47(2):493–9
- Xu D., Dai P., Liu X., Cao C., Guo Q., (2008) Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 182, 616-620
- Xu D., Guo Q., (2008) Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 182, 616-620
- Yadav, N., & Lochab, B. (2019). A comparative study of graphene oxide: Hummers, intermediate and improved method. *FlatChem*, 13, 40-49.
- Yin, K., Li, H., Xia, Y., Bi, H., Sun, J., Liu, Z., & Sun, L. (2011). Thermodynamic and kinetic analysis of lowtemperature thermal reduction of graphene oxide. *Nano-Micro Letters*, 3, 51-55.
- Yoo, M. J., & Park, H. B. (2019). Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. *Carbon*, 141, 515-522.

- Zang Z, Zeng X, Wang M, Hu W, Liu C, Tang X. Tunable photoluminescence of water-soluble AgInZnS–grapheneoxide (GO) nanocomposites and their application in vivo bioimaging. *Sens Actuators B* (2017) **252**:1179–86. doi: 10.1016/j.snb.2017.07.14
- Zhai, P., Shi, C., Zhao, S., Liu, W., Wang, W., & Yao, L. (2021). Thermal decomposition of ammonium perchlorate-based molecular perovskite from TG-DSC-FTIR-MS and ab initio molecular dynamics. *RSC advances*, *11*(27), 16388-16395
- Zhan, D., Sun, L., Ni, Z. H., Liu, L., Fan, X. F., Wang, Y., ... & Shen, Z. X. (2010). FeCl<sub>3</sub>-based few-layer graphene intercalation compounds: single linear dispersion electronic band structure and strong charge transfer doping. *Advanced Functional Materials*, *20*(20), 3504-3509.
- Zhang L-N, Deng H-H, Lin F-L, Xu X-W, Weng S-H, Liu A-L, et al. *In situ* growth of porous platinum nanoparticles on graphene oxide for colorimetric detection of cancer cells. *Anal Chem.* (2014) **86**:2711–8. doi: 10.1021/ac404104j
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International journal of hydrogen energy*, *41*(33), 14535-14552.
- Zhang, H., Feng, X., Cheng, L., Hou, X., Li, Y., & Han, S. (2018). Non-noble Co anchored on nanoporous graphene oxide, as an efficient and long-life catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.
- Zhao, J., Li, Y., Wang, Y., Mao, J., He, Y., & Luo, J. (2017). Mild thermal reduction of graphene oxide as a lubrication additive for friction and wear reduction. *RSC advances*, *7*(3), 1766-1770.
- Zhechkov, L., Heine, T., & Seifert, G. (2006). Physisorption of N<sub>2</sub> on graphene platelets: An ab initio study. *International journal of quantum chemistry*, *106*(6), 1375-1382.
- Zheng, D., Tang, G., Zhang, H. B., Yu, Z. Z., Yavari, F., Koratkar, N., ... & Lee, M. W. (2012). In situ thermal reduction of graphene oxide for high electrical conductivity and low percolation threshold in polyamide 6 nanocomposites. *Composites Science and Technology*, *72*(2), 284-289.
- Zhou D., Huang X., Wen H., Shen R., Liu Y., Guo X., Li B., (2020) Ru–Fe nanoalloys supported on N-doped carbon as efficient catalysts for hydrogen generation from ammonia borane, *Sustainable Energy & Fuels* *7*, 3677-3686
- Zhou Y, Bao Q, Tang LAL, Zhong Y, Loh KP. (2009) Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chem Mater*; *21*(13):2950–6

Zhu Y, Murali S, Stoller MD, Velamakanni A, Piner RD, Ruoff RS. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* 2010;48(7):2118–22.

Züttel A, Wenger P, Rentsch S, Sudan P, Mauron P, Emmenegger C. LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material. *J Power Sources* 2003;118(1–2):1–7.

## **EKLER**

**EK 1 Paladyum ve Kobalt Metallerinin Y¼klenme Hesabı**

**EK 2 Eşdeğer Mol Hidrojenin ¼rnek Hesaplaması**

## EK 1 Paladyum ve Kobalt Metallerinin Yükleme Hesabı

$2,4 \times 10^{-4}$  g/ml PdCl<sub>2</sub> çözeltisi kullanılarak grafen oksit ve aktif karbon destek malzemelerine ayrı ayrı ağırlıkça %5 oranında Pd yüklemesi yapılmıştır.

Burada yapılan hesaplama şu şekildedir:

$$\frac{x_{g Pd}}{X_{g Pd} + 0,3 g Destek Malzemesi} = 0,05$$

$$0,05x + 0,015 = x$$

$$0,95x = 0,015$$

$x = 0,016$  g Pd'ye ihtiyaç duyulmaktadır.

$$1ml PdCl_2 \qquad 2,4 \times 10^{-4} g Pd$$

$$x ml PdCl_2 \qquad 0,016 g Pd$$

---

$x = 65,8$  ml PdCl<sub>2</sub> çözeltisi eklenmelidir.

Kobalt yüklemesi için ise 5,0034 g CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O içeren 250 ml'lik çözelti kullanılmıştır. Aynı şekilde destek malzemelerine ağırlıkça %5 oranında Co yüklemek için yapılan hesaplama şu şekildedir:

$$Cl=35,43 \text{ g/mol}$$

$$Co=58,93 \text{ g/mol}$$

$$M_A CoCl_2=129,83 \text{ g/mol}$$

$$\frac{x_{g Co}}{X_{g Co} + 0,6 g Destek Malzemesi} = 0,05$$

$$0,05x + 0,03 = x$$

$$0,95x = 0,03$$

$x = 0,0316 \text{ g Co'ya ihtiyaç duyulmaktadır.}$

250 ml  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5,0034 g Co

$x \text{ ml CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0,0316 g Co

---

$x = 2,8 \text{ ml CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılmalıdır.

PdCo@rGO ve PdCo@AC bimetalik katalizörleri için ise  $2,4 \times 10^{-4} \text{ g/ml PdCl}_2$  ve 5,0034 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içeren 250 ml'lik çözeltileri kullanılarak Pd ve Co metallerinin herbirinden ağırlıkça %2.5 oranında alınarak destek maddeleri üzerine yüklenmiştir. Burada yapılan hesaplama şu şekildedir:

$$\frac{x_{g \text{ Pd}}}{X_{g \text{ Pd}} + 0,3 \text{ g Destek Malzemesi}} = 0,025$$

$$0,025x + 0,0075 = x$$

$$0,975x = 0,0075$$

$x = 0,008 \text{ g Pd'ye ihtiyaç duyulmaktadır.}$

1ml  $\text{PdCl}_2$

$2,4 \times 10^{-4} \text{ g Pd}$

$x \text{ ml PdCl}_2$

0,008 g Pd

---

$x = 32,9 \text{ ml PdCl}_2$  çözeltisi eklenmelidir.

$$\frac{x_{g \text{ Co}}}{X_{g \text{ Co}} + 0,3 \text{ g Destek Malzemesi}} = 0,025$$

$$0,025x + 0,0075 = x$$

$$0,975x = 0,0075$$

$x = 0,008 \text{ g Co'ya ihtiyaç duyulmaktadır.}$

250 ml  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5,0034 g Co

$x$  ml  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0,008 g Co

---

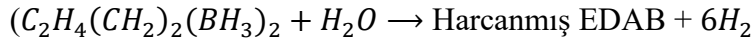
$x = 0.4$  ml  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılmalıdır.



## EK 2 Eşdeğer Mol Hidrojenin Örnek Hesaplaması

0.02 M EDAB başlangıç derişiminde 0.0088 g EDAB 2.5 ml saf su içerisinde çözünerek içerisinde 2.5 ml saf su bulunan balon reaktöre eklenmiştir.

0.03 M EDAB başlangıç derişiminde ise 0.0135 g EDAB 2.5 ml saf su içerisinde çözünerek içerisinde 2.5 ml saf su bulunan balon reaktöre eklenmiştir.



0.02 M EDAB derişimi için mol sayısı:

$$n_{EDAB} = \frac{0,0088 \text{ g EDAB}}{87,7 \frac{\text{g}}{\text{mol}} EDAB} = 1,0034 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Teorik olarak oluşması beklenen  $H_2$  molü:

$$n_{H_2} = n_{EDAB} \times 6 = 6,0205 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

Teorik olarak oluşması beklenen  $H_2$ 'nin laboratuvar koşullarında kapladığı hacmi ideal gaz yasasından hesaplanmıştır;

İdeal gaz yasası:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Laboratuvar koşulları;

T = 298 K, P=0,95 atm (Ankara için)

$$0,95 \times V_{H_2} = (6,0205 \times 10^{-4}) \times 0,082 \times 298$$

$$V_{H_2} = 0,01548 \text{ L} = 15,48 \text{ ml}$$

Teorik olarak oluşması beklenen hidrojen hacmi 15,48 ml'dir.

Hidrojen hacmi kesikli gaz büret sisteminde ölçülmüştür. Laboratuvar koşulları (T,P) esas olarak alınmıştır.

### Eşdeğer mol H<sub>2</sub> hesabı

Oluşan H<sub>2</sub> gazının eşdeğer molü ideal gaz yasası kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değer toplam EDAB molüne oranlandığında eşdeğer H<sub>2</sub> bulunmuş olur.

Reaksiyon sonucu oluşan H<sub>2</sub>'nin molü:

$$\text{Eşdeğer mol } H_2 = \frac{\text{Oluşan } H_2 \text{ molü}}{\text{Başlangıç EDAB molü}}$$

15 ml H<sub>2</sub> oluşması durumunda eşdeğer mol H<sub>2</sub> miktarı

$$0,95 \times \frac{15 \text{ ml}}{1000} = n_{H_2} \times 0,082 \times 298$$

$$n_{H_2} = 5,832 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

$$\text{Eşdeğer mol } H_2 = \frac{5,832 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2}{1,0034 \times 10^{-4} \text{ mol teorik } H_2} = 5,81 \text{ mol } H_2$$

### Harcanan EDAB molü hesabı

$$n_{EDAB \text{ harcanan}} = \frac{n_{H_2}}{\text{Teorik } H_2 / \text{mol EDAB}}$$

Reaksiyon devam ederken herhangi bir saniyede 15 ml H<sub>2</sub> üretildiği esnada harcanan EDAB molü aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$0,95 \times \frac{15}{1000} = n_{H_2} \times 0,082 \times 298$$

$$n_{H_2} = 5,832 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{EDAB \text{ harcanan}} = \frac{5,832 \times 10^{-4}}{6/1}$$

$$n_{EDAB \text{ harcanan}} = 9,719 \times 10^{-5} \text{ mol EDAB bulunur.}$$

**Kalan EDAB mol sayısı:**

$$n_A \text{ kalan} = n_{A_0} - n_{A \text{ harcanan}}$$

$$n_{EDAB \text{ kalan}} = n_{EDAB_0} - n_{EDAB \text{ harcanan}}$$

$$\begin{aligned} n_{EDAB \text{ kalan}} &= 1,0034 \times 10^{-4} \text{ mol EDAB} - 9,719 \times 10^{-5} \text{ mol EDAB} \\ &= 3,15 \times 10^{-6} \text{ mol EDAB} \end{aligned}$$

**Kalan EDAB derişimi:**

**Toplam çözeltili miktarı: 5 ml**

$$(EDAB_{\text{kalan}}) = \frac{n_{EDAB \text{ kalan}} (\text{mol})}{V (\text{litre})} = \frac{3,15 \times 10^{-6} \text{ mol}}{5/1000} \text{ mol/L}$$

$$(EDAB_{\text{kalan}}) = (C_A) = 6,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$