

Atıf İçin: Karataş, Y. ve Rüzgar, A. (2023). Poli(N-vinil-2-pirolidon) ile Kararlaştırılmış Ru-Fe Nanokümelerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Metilamin-Boran'ın Hidroliz Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 1142-1154.

To Cite: Karataş, Y. & Rüzgar, A. (2023). Synthesis, Identification of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Stabilized Ru-Fe Nanoclusters and Investigation of the Catalytic Activity of Methylamine-Borane in the Hydrolysis Reaction. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(2), 1142-1154.

Poli(N-vinil-2-pirolidon) ile Kararlaştırılmış Ru-Fe Nanokümelerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Metilamin-Boran'ın Hidroliz Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin Araştırılması

Yaşar KARATAŞ¹, Adem RÜZGAR^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Katalizör
- Enerji
- Hidrojen

Anahtar Kelimeler:

- Metilamin-Boran
- PVP
- Nanoküme
- Hidrojen
- Hidroliz

ÖZET:

Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile kararlaştırılmış Ru-Fe nanoparçacıkları (Ru-Fe@PVP) yaygın olarak kullanılan bir alkol indirgeme tekniği ile sentezlendi. Sentezlenen nanoparçacıklar SEM, SEM/EDX, UV/Vis teknikleriyle karakterize edildi. Hazırlanan nanoparçacıklar katı halde hidrojen depolayan önemli bir bor-azot (B-N) türevi olan metilamin-boranın hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanıldı. TOF değeri (38.4 1/min) ve aktivasyon enerjisi (87.7 kJ/mol) olarak hesaplanan iki metalli nanoparçacıklar bu özellikleri ile verimli bir katalitik sistem olarak değerlendirildi. Katalizör ve substrat derişimlerinin katalitik tepkime üzerindeki etkilerinin araştırılması sonucu tepkimenin hız ifadesinin; katalizör derişimine göre 0.5 mertebeden, substrat derişimine göre ise 1.7 mertebeden ilerlediği tespit edildi.

Synthesis, Identification of Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Stabilized Ru-Fe Nanoclusters and Investigation of the Catalytic Activity of Methylamine-Borane in the Hydrolysis Reaction

Highlights:

- Catalyst
- Energy
- Hydrogen

Keywords:

- Methylamine-Borane
- PVP
- Nanocluster
- Hydrogen
- Hydrolysis

ABSTRACT:

Ru-Fe nanoparticles (Ru-Fe@PVP) stabilized with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) were synthesized by a widely used alcohol reduction technique. The synthesized nanoparticles were characterized by SEM, SEM/EDX, UV/Vis techniques. The prepared nanoparticles were used as a catalyst in the production of hydrogen from the hydrolysis reaction of methylamine-borane, an important boron-nitrogen (B-N) derivative that stores hydrogen in solid state. Bimetallic nanoparticles, which were calculated as TOF (38.4 1/min) and activation energy (87.7 kJ/mol), were evaluated as an efficient catalytic system with these properties. As a result of the investigation of the effects of catalyst and substrate concentrations on the catalytic reaction, it was determined that the rate expression of the reaction progressed from 0.5 order according to the catalyst concentration and 1.7 order according to the substrate concentration.

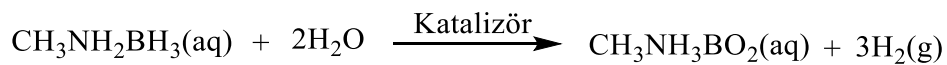
¹Yaşar KARATAŞ (Orcid ID: 0000-0002-9171-7781), Adem RÜZGAR (Orcid ID: 0000-0001-6922-043X), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Adem RÜZGAR, e-mail: aruzgar@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Son yüzyılda hem nüfus ve sanayileşme hızla artmış hem de toplumların tüketim alışkanlıkları büyük ölçüde değişmiştir. Bu değişimler insan yaşamında birçok alanı derinden etkilemiştir. Bu alanların başında enerji ve enerji kaynakları gelmektedir. İhtiyaç duyulan enerjinin önemli bir kısmının fosil yakıtlardan sağlanması; su, toprak ve hava kirliliğine neden olmakta bu durum başta insan sağlığı olmak üzere birçok alanda oldukça ciddi sorunlara yol açmaktadır (Zhan ve ark., 2019; Dutta ve ark., 2021; Barapati ve ark., 2022; Sharma ve ark., 2022). Bu sorunların önüne geçilebilmesi amacıyla “alternatif enerji kaynakları” temalı birçok araştırma-uygulama çalışması yapılmaktadır (Qiu ve ark., 2017). Bu çalışmalarda bilim insanlarının dikkatini çeken enerji kaynaklarının başında yüzyılın enerji kaynağı olarak da ifade edilen hidrojen enerjisi gelmektedir (Hanley ve ark., 2018; Çelebi ve ark., 2022).

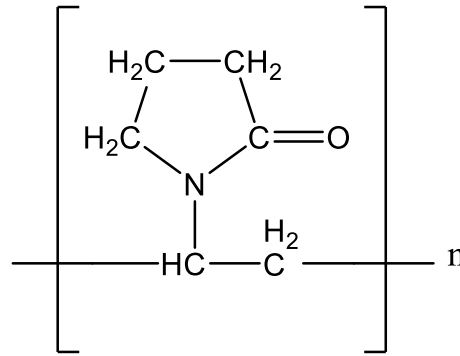
Hidrojenin hem üretim hem de tüketim sürecinde çevreye veya insan sağlığına zararlı atıklar oluşmaz. Farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilen hidrojenin yakılması sonucu elde edilen enerji de oldukça yüksektir. Bütün bu avantajlarına rağmen hidrojen henüz günlük hayatta kullanılabilir bir enerji kaynağı olarak yaygınlaşmamıştır. Bunun en temel nedeni hidrojenin taşınması ve depolanmasında karşılaşılan sorunlardır (Li ve ark., 2022; Schrottenboer ve ark., 2022; Tarhan ve ark., 2021). Hidrojenin gaz halinde taşınması oldukça yüksek basınç, sıvı halde taşınması ise oldukça düşük sıcaklık gerektirmektedir. Ayrıca gaz veya sıvı fazda hidrojen depolanması ve taşınması güvenlik, verimlilik ve maliyet açısından da önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bütün bu nedenlerle katı fazda yapısında hidrojen bulduran başka bir ifade ile hidrojen deposu olarak kullanılabilen malzemelerle yapılan çalışmaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Katı fazda yapısında hidrojen bulduran malzemelerin başında karbon nanotüpler, zeolitler, metal hidrürler (LiBH₄, NaBH₄, vb.), B-N bileşikler (NH₃BH₃, N₂H₄BH₃, NH₃B₃H₇ vb.) ve organik polimerler gelmektedir. Bu malzemeler içerisinde yüksek hidrojen yoğunlukları, çevreci ve zararsız kimyasallar olmaları nedeniyle amin-boranlar ve türevleri hidrojen üretimi adına ümit veren bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadır (Karataş ve ark., 2022; Dayan ve ark., 2022; Zhou ve ark., 2021). Hidroliz, termoliz veya hidrotermoliz yöntemleri ile hidrojen elde edilebilen bu bileşiklerden metilamin-boran (MeAB) yüksek hidrojen yoğunluğuna rağmen üzerinde yeterince çalışma yapılmamış bir bileşik olarak dikkat çekmektedir. MeAB yapısında ağırlıkça % 11,1 oranında hidrojen barındırmaktadır. MeAB yapısındaki bu hidrojen organik çözücüler vasıtasıyla katalitik dehidrojenasyon, su içerisinde hidroliz ve çözücü kullanılmadan termoliz yöntemleriyle üretilebilir (Gülcan ve Karataş, 2017; Yang ve ark., 2013; Cao ve ark., 2014, Söğüt ve ark., 2019). Yapılan çalışmalar bu yöntemlerde hedeflenen verimlilik seviyesine hidroliz aşamasında uygun katalizör sistemlerinin kullanılması sonucu ulaşılabileceğini ortaya koymuştur (Prabu ve ark., 2022). MeAB'nin metal katalizli hidrolizi sonucu arzu edilen oranlarda yüksek saflıkta H₂ kolaylıkla elde edilebilmektedir. MeAB'nin katalitik hidrolizi için yapılan çalışmalar, uygun bir katalitik sistem kullanılarak oda sıcaklığında 1 mol MeAB'den 3 mol H₂ salınabileceğini ortaya koymuştur.



MeAB'nin diğer hidrojen kaynaklarına göre önemli bir diğer avantajı ise hidrojen eldesinin makul sıcaklıklarda ve yüksek verimle gerçekleştirilebilmesidir (Abay ve Rakap, 2020). Bütün bu özellikleri ile MeAB hidrojen enerjisi teknolojileri adına umut verici bir bileşik olarak değerlendirilmektedir.

Fakat yapılan çalışmalar hidroliz sürecinin istenen hızda ve verimlilikte gerçekleştirilebilmesinin büyük oranda uygun katalizör/destek sistemlerinin hazırlanmasına bağlı olduğunu ortaya koymuştur (Wen ve ark., 2020). Bu süreçte iki temel amaca ulaşılması hedeflenmektedir. Bu amaçlar verimli ve çevreci bir katalizörün seçimi ve katalizör ömrünü kısaltarak performansın düşmesine neden olan topaklaşma gibi sorunları önleyebilecek yüksek yüzey alanına sahip destek materyallerinin belirlenmesi şeklinde özetlenebilir.

Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) geçiş metali nanoparçacıklarının kararlaştırılmasında kullanılan yüksek stabiliteye sahip organik bir polimerdir. Birçok polar çözücüde çözünebilir PVP aynı zamanda oldukça non-iyonik bir karaktere sahiptir. Bütün bu özelliklere ek olarak katalizör ömrünü kısaltan topaklanmaya karşı yüksek koruyucu bir fonksiyona da sahiptir (Umegaki ve ark., 2009).



Şekil 1. Poli (N-vinil-2-pirolidon) bileşiğinin molekül yapısı (Umegaki ve ark., 2009)

PVP'nin nanopartikülleri nasıl stabilize ettiği molekül yapısı ile açıklanabilir. PVP, yapısındaki NC=O bölgelerinin çoklu koordinasyonu yoluyla oldukça geniş bir yüzey alanı oluşturur. Oluşturulan bu yüzey modifikasyonu ile metal nanopartiküller mükemmel bir dağılım gösterir, böylece nano yapılarda yüzey atomlarının oranının artması ve katalitik etkinliğin yükselmesi sağlanır (Wei, ve ark., 2022).

Bu avantajları nedeniyle PVP'nin kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları gama ışınması ile gümüş nanopartiküllerin üretimi (Nikolic ve ark., 2023) NH_3BH_3 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi (Chu ve ark., 2019) terminal alkinler ve azitler arasındaki "klik" tepkimeleri (Sarkar ve ark., 2008), Pechmann tepkimesi yoluyla metilkumarin türevi bileşiklerin sentezi (Li ve ark., 2016), tekstil kaynaklı atıksuların temizlenmesi (Hafez ve ark., 2005), antikanserojen özelliklere sahip ilaç etken maddelerinin sentezi (Nasari ve ark., 2020), sentetik polimer uygulamaları ve hidrojel üretimi (Fahmy ve ark., 2020-Fahmy ve ark., 2009) şeklinde sıralanabilir.

Bu çalışmada, MeAB'nin hidrolizinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmak üzere oda koşullarında PVP ile stabilize edilmiş Ru-Fe nanoparçacıkları hazırlanmış ve tanımlanmıştır. Literatürde MeAB hidrolizi için Rh/graphene (Shen ve ark., 2015), Co- Al_2O_3 NPs (Baguç ve ark., 2019), Ru-Rh@PVP NPs (Taçyıldız ve ark., 2019), Cu/nano-MIL-101 (Baguç ve ark., 2018), Ru/MCM-41 (Wen ve ark., 2015), Rh/nano-ZrO₂ (Kanat ve ark., 2015), Cu@Co core-shell NPs (Du ve ark., 2013) gibi katalizör sistemleri kullanılmıştır. Bununla birlikte ekonomik, çevreci ve verimli katalizör sistemlerinin geliştirilmesine dönük ihtiyaç ve çalışmalar devam etmektedir. Yapılan çalışma çerçevesinde hem ekonomik, çevreci, verimli bir katalizör sisteminin sentezlenmesi hem de sentezlenen katalizör sisteminin tekrar kullanılabilirlik performansının oldukça yüksek olması hedeflenmiş bu amaçla metal olarak rutenyum ve demir; destekleyici olarakta Poli(N-vinil-2-pirolidon)

(PVP) kullanılmıştır. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar ekonomik, çevreci, verimli ve tekrar kullanılabilirlik performansının yüksek olduğu bir katalizör sistemine ulaşıldığını ortaya koymuştur.

Ru-Fe@PVP nanokatalizörü alkol indirgeme tekniği ile hazırlanmış ve SEM, SEM/EDX, UV/Vis yöntemleri ile tanımlanmıştır. Ru-Fe@PVP nanokatalizörü, MeAB'nin hidrolizi tepkimesinde oda koşullarında 38.4 dak^{-1} başlangıç devir frekansı (TOF) ile etkin bir katalizör olduğu görülmüştür. Ayrıca katalitik sistemin MeAB'nin hidrolizinde başlangıç etkinliğinin 5. döngü sonunda %68.2'sini koruduğu ve %94.5'lik bir dönüşüm sağladığı görülmüştür.

MATERYAL VE METOT

Rutenyum (III) klorür trihidrat ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve etanol Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edildi. Saf su, su arıtma sistemi (Milli Q-pure WS) ile damıtıldı. SEM analizi Zeiss Sigma 300 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile UV analizi Shimadzu UV-3600 UV-Vis spektrofotometre cihazı ile yapıldı. Çalışmada kullanılan cam malzemeler ve manyetik karıştırma çubukları yıkandıktan sonra saf su ve aseton ile durulandı, ardından $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutuldu.

Ru-Fe@PVP Nanoparçacıklarının Hazırlanması

Ru-Fe@PVP nanoparçacıkları, PVP'nin hem kararlaştırıcı hem de indirgeyici ajan olarak görev yaptığı bir alkol indirgeme yöntemiyle hazırlandı. İlk olarak, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25 mL etanol içinde 0.125 mmol) ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 mL su içinde 0.125 mmol) çözeltileri karıştırıldı ve poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP, 2.5 mmol) bu çözeltiye eklendi. Daha sonra karıştırılan solüsyon 90°C 'de 2 saat reflaks edildi. Elde edilen Ru-Fe@PVP nanoparçacıklarının oda sıcaklığında kahverengimsi siyah renkte ve yüksek stabilitede olduğu gözlemlendi.

PVP ile Kararlaştırılmış Ru-Fe (0) Nanokümlerinin MeAB'nin Hidrolizi Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin MeAB Derişimine Bağlı Olarak İncelenmesi

MeAB derişiminin hidroliz tepkimesine katalitik etkisini anlamak için katalizör derişimi (3 mM) ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı MeAB derişimlerinde (100 mM, 150 mM, 200 mM, 250 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu amaçla ilk olarak 3 mL (3 mM) Ru-Fe@PVP, 1 mL saf su tepkime kabı içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye (298 K) ayarlanarak termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra tepkime kabı içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 200 mM MeAB eklendi. Tepkime kabı kapatıldıktan sonra 750 rpm hızında tepkime başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu hareket ettirmesi periyodik olarak takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer MeAB derişimleri için de yukarıdaki süreç aynen uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler incelendi.

PVP ile Kararlaştırılmış Ru-Fe (0) Nanokümlerinin MeAB'nin Hidrolizi Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin Katalizör Derişimine Bağlı Olarak İncelenmesi

Katalizör derişiminin hidroliz tepkimesine katalitik etkisini anlamak için MeAB derişimi (200 mM) ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı Ru-Fe@PVP katalizörü derişimlerinde (1 mM, 2 mM, 3 mM, 4 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. 3 mL (3 mM) Ru-Fe@PVP, 1 mL saf su ve magnet tepkime kabı içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye (298 K) ayarlanarak termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra tepkime kabı içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 200 mM MeAB eklendi. Tepkime kabı kapatıldıktan sonra 750 rpm hızında tepkime başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu hareket ettirmesi

periyodik olarak takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer Ru-Fe@PVP derişimleri (1 mM, 2 mM ve 4 mM) için de yukarıdaki süreç aynen uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler incelendi.

PVP ile Kararlaştırılmış Ru-Fe (0) Nanokümelerinin MeAB'nin Hidrolizi Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin Sıcaklığa Bağlı Olarak İncelenmesi

Sıcaklık değişiminin MeAB'nin hidrolizi tepkimesindeki katalitik etkisini inceleyebilmek amacıyla katalizör (3 mM) ve substrat (200 mM) derişimi çalışılan tüm sıcaklıklar için sabit tutularak 293 ile 308 K sıcaklık aralığında katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. 3 mL (3 mM) Ru-Fe@PVP, 1 mL saf su ve mağnet tepkime kabı içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 25 C°'ye (298 K) ayarlanarak termal denge için yaklaşık 15 dakika beklendi. Daha sonra Schlenk içerisine 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan MeAB (200 mM) eklendi. Tepkime kabı kapatıldıktan sonra 750 rpm hızında reaksiyon başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu hareket ettirmesi periyodik olarak takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer sıcaklıklar (293 K, 303 K ve 308 K) için de sirkülatör istenilen sıcaklığa getirildikten sonra yukarıdaki süreç aynen uygulanarak her bir sıcaklık için katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.

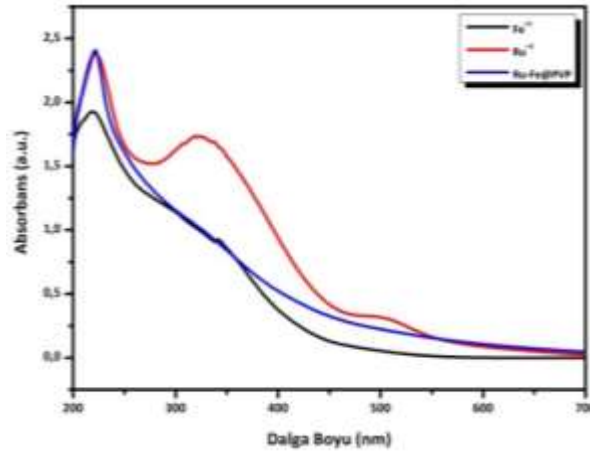
PVP ile Kararlaştırılmış Ru-Fe (0) Nanokümelerinin MeAB'nin Hidrolizi Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

3 mL (3 mM) Ru-Fe@PVP katalizörü ceketli Schlenk'e konulduktan sonra tepkime kabı içerisine mağnet ve 1 mL saf su konulup sirkülatör sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanarak katalitik tepkime kabına 1 mL saf su içerisinde çözülmüş olan 200 mM MeAB eklendi. Tepkime kabı kapatıldıktan sonra 750 rpm hızında tepkime başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu hareket ettirmesi periyodik olarak takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Tepkime tamamen bittikten sonra 1mL su içerisinde 200 mM MeAB çözünerek tekrardan sisteme eklenerek açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi periyodik olarak takip edilerek gerekli veriler elde edildi. Bu işlemler, toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde tekrarlandı.

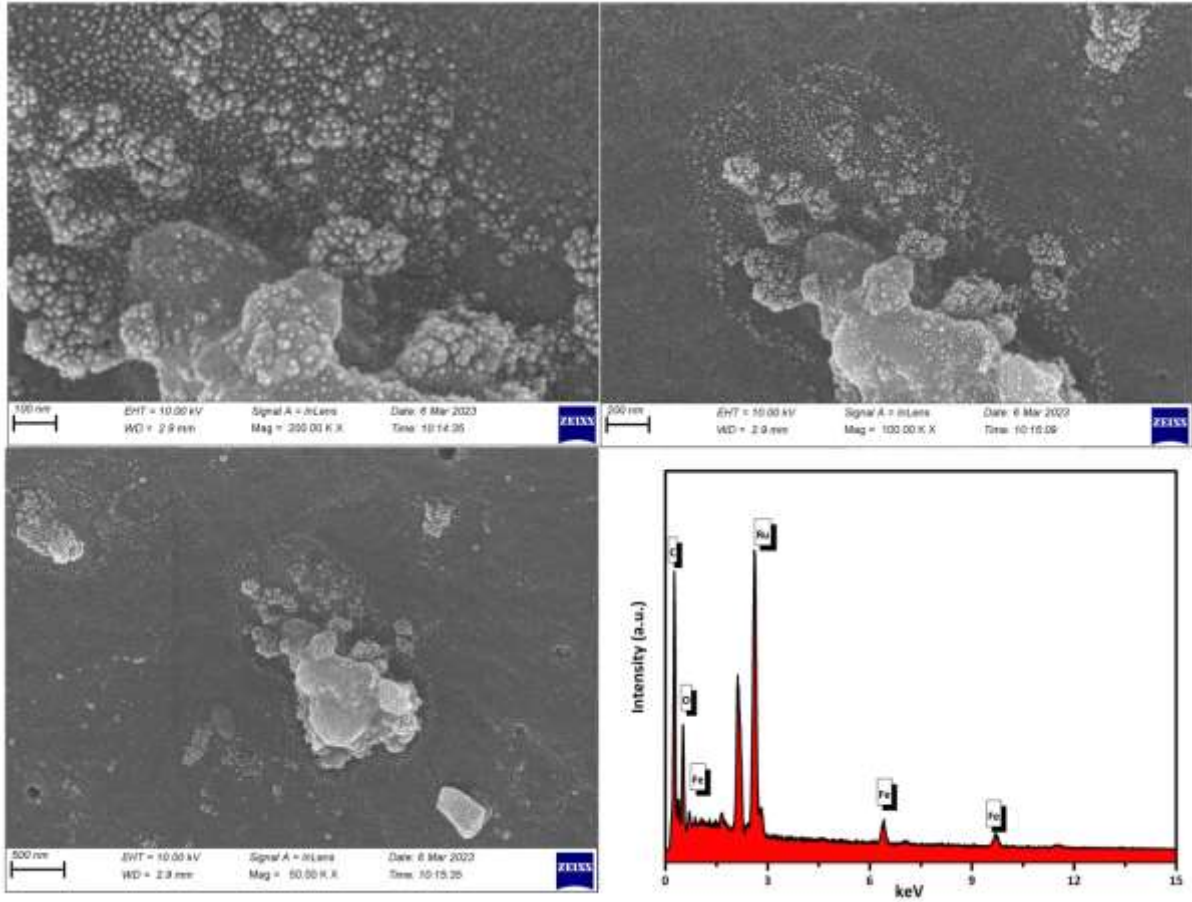
BULGULAR VE TARTIŞMA

Ru-Fe@PVP nanoparçacıkları, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının, etanol-su karışımının kaynama sıcaklığında PVP varlığında bir alkol indirgeme yöntemiyle indirgenmesinden hazırlandı. PVP, kararlaştırıcı ve indirgeyici ajan olarak 2 saat reflakstan sonra, çözeltilinin rengi kahverengimsi siyaha döndü, bu değişiklik Ru^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının iki metalli nanopartiküller oluşturmak üzere Ru(0) ve Fe(0)'a indirgendiği şeklinde yorumlanabilir. Tepkime sürecine ait UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumlarının izlenmesi, bu dönüşümü takip etmenin en iyi yoludur. Şekil 2'de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının PVP tarafından indirgenmesi ve Ru-Fe nanoparçacıklarının oluşumu sırasındaki spektral değişim görülmektedir. Ru^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarındaki d-d geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları, Ru^{3+} ve Fe^{3+} metalleri PVP tarafından kararlaştırıldıktan sonra başka bir ifade ile Ru(0) ve Fe(0) oluşumundan sonra tamamen kaybolur. Bu değişim Ru^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının tamamen indirgendiğini göstermektedir.

Morfolojik olarak PVP ile kararlaştırılmış Ru-Fe katalizörünün incelenmesi amacıyla SEM ve SEM-EDX analizleri de yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 3'de verilmiştir. Farklı çözünürlükte ve büyütme oranlarında alınan SEM görüntülerinden Ru-Fe metallerinin kararlaştırıcı malzemesi olan PVP'nin yüzeyine homojen olarak dağıldığı görülmektedir (Cetin ve ark., 2019).



Şekil 2. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun sulu çözeltileri ile Ru-Fe@PVP nanoparçacıklarının UV-Vis absorpsiyon spektrumları

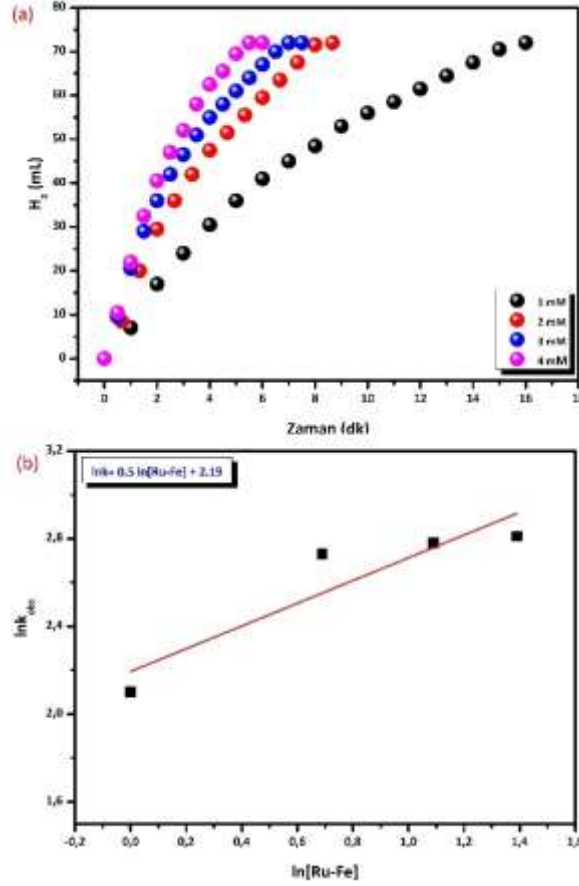


Şekil 3. Ru-Fe@PVP nanoparçacıklarına ait farklı nm'lerde alınmış SEM görüntüleri ve SEM-EDX analizi

Ayrıca SEM-EDX analizi sırasında yapılan haritalandırmada hem Ru-Fe metallerinin (Şekil 3) hem de destek malzemesinde bulunan C, O elementlerinin varlığı açıkça anlaşılmaktadır (Nishimura ve ark., 2016)

Ru-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde, tepkime hızına katalizör derişiminin etkisini incelemek için, MeAB derişimi (200 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde Ru-Fe@PVP nanokatalizör kullanımıyla MeAB'nin hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 4 (a)'da farklı derişimlerde Ru-Fe@PVP nanokatalizörü ($[\text{Ru-Fe}] = 1 \text{ mM}, 2 \text{ mM}, 3 \text{ mM}$ ve 4 mM) varlığında katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazın

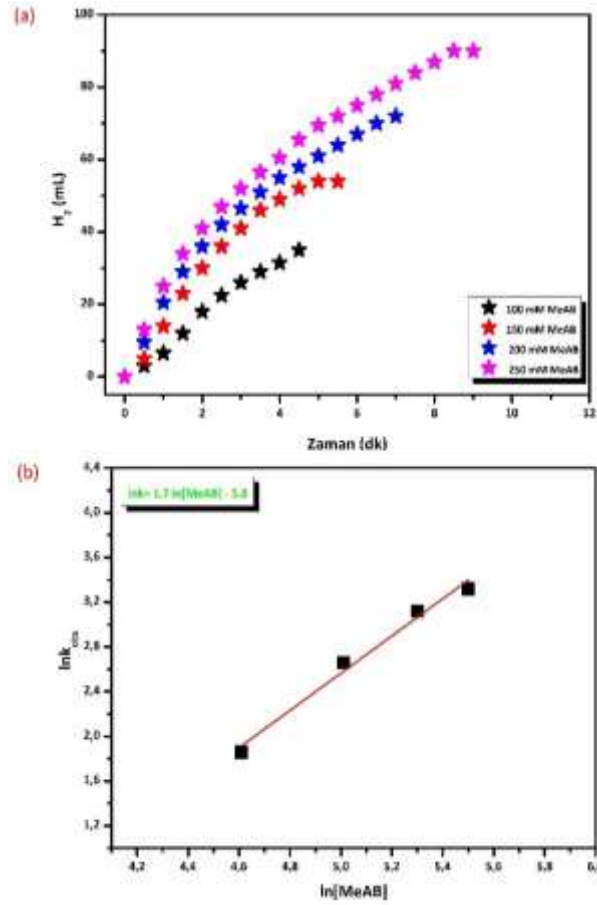
MeAB gaz hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Şekil 4 (b)'de ise her bir nanokatalizör derişimi için başlangıç tepkime hızları (k) göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [\text{Ru-Fe}]$ grafiğinden $y = 0.5 x + 2.19$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin katalizör derişimine göre yaklaşık 0.5 mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4. Farklı derişimlerde Ru-Fe@PVP ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H₂) gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının katalizör derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 0.5 x + 2.19$)

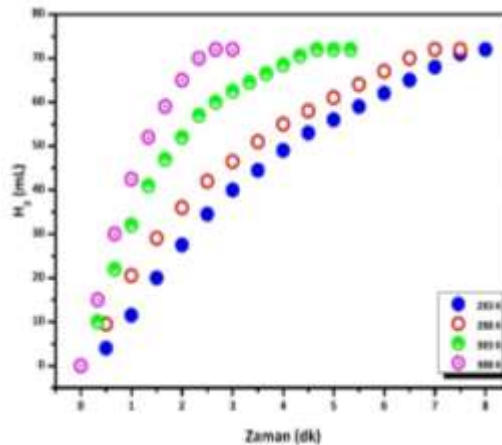
Ru-Fe@PVP ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde tepkime hızına substrat derişiminin etkisini incelemek amacıyla, katalizör derişimi (3 mL, 3 mM) sabit tutularak farklı derişimlerde MeAB kullanılarak katalitik hidroliz tepkimesi 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 5 (a)'da farklı derişimlerde ([MeAB] = 100 mM, 150 mM, 200 mM ve 250 mM) substrat kullanılarak katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazının gaz hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Şekil 5 (b)'de ise her bir substrat derişimi için başlangıç hızları göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [\text{MeAB}]$ grafiğinden $y = 1.7 x - 5.8$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Bu da hidroliz tepkimesinin MeAB derişimine göre 1.7 mertebeden ilerlediğini göstermektedir.

Ru-Fe@PVP nanokatalizörü varlığında MeAB'nin hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisini hesaplamak amacıyla farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.



Şekil 5. Farklı derişimlerde MeAB kullanılarak Ru-Fe@PVP ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinde (a) açığa çıkan gazın (H_2) gaz hacmine karşı zaman grafiği, (b) başlangıç hızlarının MeAB derişimine karşı logaritmik grafiği ($y = 1.7x - 5.8$)

Şekil 6'da farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazının hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Beklenildiđi gibi katalitik hidroliz tepkime hızının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür (Karatás ve ark., 2020).



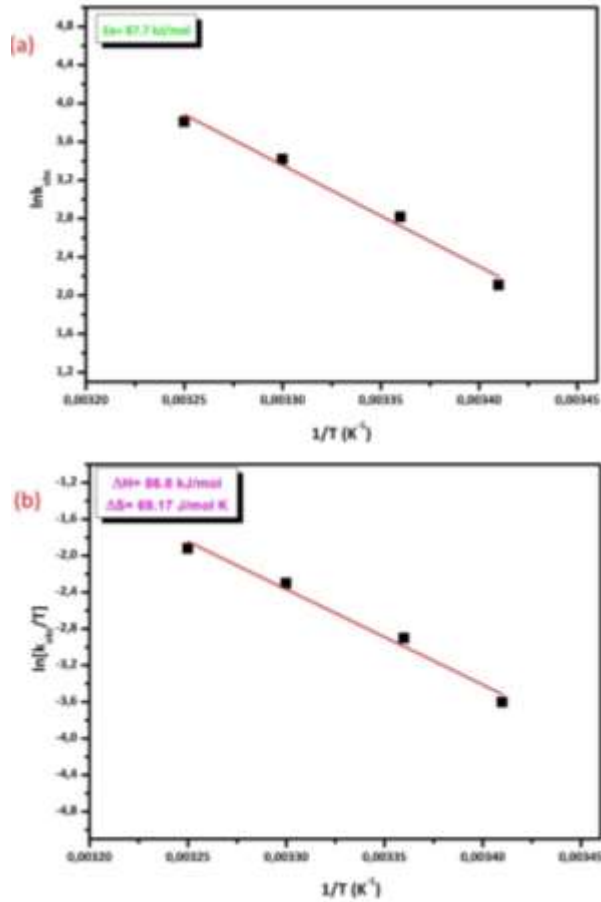
Şekil 6. Ru-Fe@PVP ile katalizlenen MeAB'nin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan gazın (H_2) gaz hacmine karşı zaman grafiği

Tepkime hızlarındaki bu değişimin Arrhenius ve Eyring denklemleri yardımıyla ilgili eğrilere (Arrhenius ve Eyring eğrileri) dönüştürülmesi sonucu sırasıyla aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{Arrhenius denklemi})$$

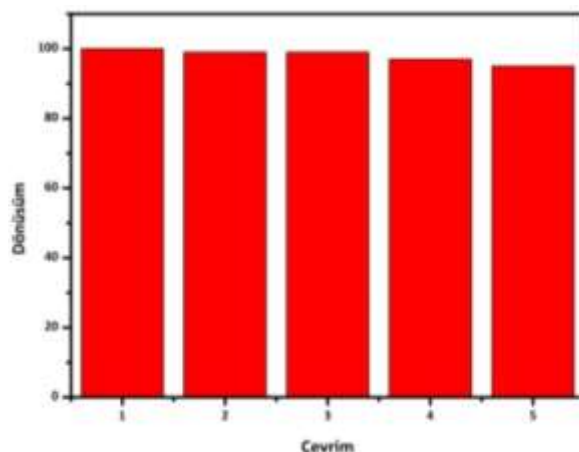
$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{Eyring denklemi})$$

Şekil 7 (a) ve (b)'de verilen Arrhenius ve Eyring eğrilerinin eğimleri ve sapma değerleri yukarıda gösterilen eşitliklerde yerine konduğunda, Ru-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 87.7$ kJ/mol; aktivasyon entalpisi, $\Delta H^\ddagger = 86.8$ kJ/mol ve aktivasyon entropisi, $\Delta S^\ddagger = 69.17$ J/mol×K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7. Ru-Fe@PVP ile katalizlenen MeAB'nin hidroliz tepkimesine ilişkin (a) Arrhenius, (b) Eyring-Polanyi eğrileri

PVP ile kararlaştırılmış Ru-Fe (0) nanokümlerinin MeAB'nin hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi sonucunda hazırlanan katalizörün 5 çevrim sonunda aktif bir katalizör olduğu ve dönüşümün 5. çevrim sonunda yüzde 94.5 olduğu tespit edilmiştir Şekil (8).(Cao ve ark.,2014)



Şekil 8. PVP ile kararlaştırılmış Ru-Fe (0) nanokümlerinin MeAB'ın hidrolizi tepkimesinde tekrar kullanılabilirlik grafiği

SONUÇ

Tablo 1: MeAB'nin hidrolizi için kullanılan katalizörler ve TOF değerleri

Katalizör	TOF	Tepkime türü	Referans
Rh/graphene	146.0	MeAB Hidroliz	(Shen ve ark., 2015)
Co-Al ₂ O ₃ NPs	5.0	MeAB Hidroliz	(Baguç ve ark., 2019)
Ru-Rh@PVP NPs	206.2	MeAB Hidroliz	(Taçyıldız ve ark., 2019)
Cu/nano-MIL-101	4.28	MeAB Hidroliz	(Baguç ve ark., 2018)
Ru/MCM-41	47.60	MeAB Hidroliz	(Wen ve ark., 2015)
Rh/nano-ZrO ₂	17.52	MeAB Metanoliz	(Kanat ve ark., 2015)
Cu@Co core-shell NPs	8.4	MeAB Hidroliz	(Du ve ark., 2013)
Bu çalışma	38.4	MeAB Hidroliz	

MeAB'nin hidrolizi için katalizör olarak Ru-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanması, karakterizasyonu ve kullanılmasına ilişkin çalışma, aşağıdaki sonuçlara ve öngörülere yol açmıştır:

Ru-Fe@PVP nanoparçacıkları, karşılık gelen rutenyum ve demir tuzlarının bir alkol indirgeme yöntemiyle birlikte indirgenmesinden kolayca hazırlanmıştır. Elde edilen Ru-Fe@PVP nanoparçacıkları Tablo 1'de verilen diğer katalizör sistemleri ile karşılaştırılmış ve MeAB'nin hidrolizinden hidrojen üretimi için verimli, ekonomik ve çevreci bir katalizör olarak rapor edilmiştir. MeAB'nin hidrolizi için ortalama TOF (38.4 mol H₂ (mol cat 1/min) olarak bulunmuş, katalitik hidrolizi için aktivasyon enerjisi 87.7 ± 2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışma ve hesaplamalarla MeAB'nin Ru-Fe@PVP nanoparçacıkları varlığında katalitik hidrolizi için entalpi ve entropi değerleri sırasıyla $\Delta H^\ddagger=86.8$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger= 69.17$ J/mol K olarak hesaplanmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

Abay B., Rakap M. (2020). Eco-Friendly Synthesis of Carboxymethyl Cellulose-Stabilized Ru_{0.57}Co_{0.43} Nanoclusters as Extremely Efficient and Durable Catalysts for Hydrolytic Dehydrogenation of Methylamine Borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (43), 16197-16204.

- Baguc, I. B., Ertas, I. E., Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Kaya, M. (2018). Nanocrystalline metal organic framework (MIL-101) stabilized copper Nanoparticles: Highly efficient nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane. *Inorganica Chimica Acta*, 483, 431-439.
- Baguc, I. B., Yurderi, M., Bulut, A., Celebi, M., Kanberoglu, G. S., Zahmakiran, M., Kaya M., Aydemir M., Durap F., Baysal, A. (2019). Cobalt nanoparticles supported on alumina nanofibers (Co/Al₂O₃): Cost effective catalytic system for the hydrolysis of methylamine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(53), 28441-28450.
- Barapati, S., Mucherla R., Gade R., Somaiah, P.V. (2022). Photodegradation of Rhodamine B and Crystal Violet using Al-doped Co–Mn nanoferrites and dielectric study, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33, 25139-25152.
- Chu H., Li N., Qiu X., Wang Y., Qiu S., Zeng J. L., Zou Y., Xu F., Su L. (2019). Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized ruthenium supported on bamboo leaf-derived porous carbon for NH₃BH₃ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 29255-29262.
- Cao, N., Su, J., Luo, W., & Cheng, G. (2014). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core–shell nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 426-435.
- Cetin A., Korkmaz A., Erdoğan E., Kösemen A. (2019). A study on synthesis, optical properties and surface morphological of novel conjugated oligo-pyrazole films. *Materials Chemistry and Physics*, 222, 37-44.
- Çelebi, M., Rüzgar, A., Karataş, Y., & Gülcan, M. (2022). Manganese oxide octahedral molecular sieves stabilized Rh nanoparticles for the hydrogen production from the ethylenediamine-bisborane hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(37), 16494-16506.
- Dayan, O., Kilicer, A., Bulut, A., Ceylan, E., Tayfun, U., Uzun, O., Zahmakiran M., Yurderi, M. (2022). Pumice-Supported Ruthenium nanoparticles as highly effective and recyclable catalyst in the hydrolysis of methylamine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Du, Y., Cao, N., Yang, L., Luo, W., & Cheng, G. (2013). One-step synthesis of magnetically recyclable rGO supported Cu@Co core–shell nanoparticles: highly efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane. *New Journal of Chemistry*, 37(10), 3035-3042.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S.K., Gupta, A.K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Materials Advances*, 2, 4497-4531.
- Fahmy H., Abo-Shosha M, Ibrahim N. A, (2009). Finishing of cotton fabrics with poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) to improve their performance and antibacterial properties. *Carbohydrate Polymers*, 77(4), 845– 850.
- Fahmy H, Okda H., Amr A. (2022). Preparation of poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)/ammonium persulfate hydrogel embedded silver nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(9), 37-45.
- Gülcan M., Karatas Y. (2017). Synthesized polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in ambient conditions. *New Journal Of Chemistry*, 41(20), 11839-11845.
- Hafez H. S., Ali E. H., Abdelmottaleb M.S.A. (2005). Photocatalytic efficiency of titanium dioxide immobilized on PVP/AAC hydrogel membranes: a comparative study for safe disposal of wastewater of Remazol Red RB-133 textile dye. *International Journal of Photoenergy*, 7 (4), 181-185.

- Hanley E. S., Deane J. P., Gallachóir B. P. O. (2018). The role of hydrogen in low carbon energy futures – a review of existing perspectives. *Renew Sustain Energy Rev*, 82, 3027-3045
- Kanat, M., Karataş, Y., Gülcan, M., Anıl, B. (2018). Preparation and detailed characterization of zirconia nanopowder supported rhodium (0) nanoparticles for hydrogen production from the methanolysis of methylamine-borane in room conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(50), 22548-22556.
- Karatas Y., Acidereli H., Gulcan M., Sen F. (2020). A novel highly active and reusable carbon based platinum-ruthenium nanocatalyst for dimethylamine-borane dehydrogenation in water at room conditions. *Scientific Reports*, 10(1), 1-10.
- Karatas Y., Cetin T., Akkus I. N., Akinay Y., Gülcan M. (2022). Rh (0) nanoparticles impregnated on two-dimensional transition metal carbides, MXene, as an effective nanocatalyst for ammonia-borane hydrolysis. *International Journal of Energy Research*, 46(8), 11411-11423
- Li, Q., Lin, X., Luo, Q., Chen, Y. A., Wang, J., Jiang, B., & Pan, F. (2022). Kinetics of the hydrogen absorption and desorption processes of hydrogen storage alloys: A review. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 29, 32-48.
- Li S. F., Qi X. X., Huang B. B., 2016. Synthesis of 7-hydroxy-4-methylcoumarin via the Pechmann reaction with PVP-supported phosphotungstic acid catalyst. *Catalysis Today*, 276, 139-144.
- Nasari M., Semnani D., Hadjianfar M., Amanpour S. (2020). Poly(e-Caprolactone)/Poly (N-Vinyl-2-Pyrrolidone) Core-Shell Nanofibers Loaded by Multi-Walled Carbon Nanotubes and 5-Fluorouracil: An Anticancer Drug Delivery System. *J. Mater.Sci.*, 55, 10185–10201.
- Nikolic N., Spasojevic J., Radosavljevic A., Milosevic M., Barudzija T., Rakocevic L., Kacarevic-Popovic Z. (2023). Influence of poly (vinyl alcohol)/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) polymer matrix composition on the bonding environment and characteristics of Ag nanoparticles produced by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 202, 110564.
- Nishimura S., Mizuhori K., Ebitani K. (2016). Reductive amination of furfural toward furfurylamine with aqueous ammonia under hydrogen over Ru-supported catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 19-30.
- Rakap, M. (2014). Hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane in the presence of highly efficient poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected platinum-ruthenium nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 478, 15-20.
- Sarkar A., Mukherjee T., Kapoor S. (2008). PVP-stabilized copper nanoparticles: a reusable catalyst for “click” reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents. *J Phys Chem C*, 112 (9), 3334-3340.
- Schrotenboer, A. H., Veenstra, A. A., uit het Broek, M. A., Ursavas, E. (2022). A Green Hydrogen Energy System: Optimal control strategies for integrated hydrogen storage and power generation with wind energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112744.
- Sharma, G., Khosla, A., Kumar, A., Kaushal, N., Sharma, S., Naushad, M., Vo, D.V.N., Igbal, J., Stadler, F.J. (2022). A comprehensive review on the removal of noxious pollutants using carrageenan based advanced adsorbents. *Chemosphere*, 289, 133100.
- Shen, J., Yang, L., Hu, K., Luo, W., & Cheng, G. (2015). Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1062-1070.

- Sogut, E. G., Acidereli, H., Kuyuldar, E., Karatas, Y., Gulcan, M., Sen, F. (2019). Single-walled carbon nanotube supported Pt-Ru bimetallic superb nanocatalyst for the hydrogen generation from the methanolysis of methylamine-borane at mild conditions. *Scientific Reports*, 9(1), 1-9.
- Prabu S., Vinu M., Chiang K. Y. (2022). Ultrafine Ru nanoparticles in shape control hollow octahedron MOF derived cobalt oxide@carbon as high-efficiency catalysts for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 139, 104511.
- Taçyıldız, S., Demirkan, B., Karataş, Y., Gulcan, M., Sen, F. (2019). Monodisperse RuRh bimetallic nanocatalyst as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 1-8.
- Tarhan, C., Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage*, 40, 102676.
- Umegaki T., Yan J. M., Zhang X. B., Shioyama H., Kuriyama N., Xu Q. (2009). Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(9), 3816-3822.
- Qiu S. J., Chu H. L., Zou Y. J., Xiang C. L., Xu F., Sun L. X. (2017). Light metal borohydrides amides combined hydrogen storage systems: composition, structure and properties. *J Mater Chem A*, 5 (48), 25112-25130.
- Wei Q., Liu J., Qiu S., Xia Y., Zou Y., Xu F., Wen X., Huang P., Sun L., Chu H. (2022). Hydrogen Evolution from Ammonia-Borane Hydrolysis Catalyzed by Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Stabilized Ruthenium-Based Nanoclusters *Catalysts. Adv. Sustainable Syst.* 2200464.
- Wen, L., Zheng, Z., Luo, W., Cai, P., & Cheng, G. Z. (2015). Ruthenium deposited on MCM-41 as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane. *Chinese Chemical Letters*, 26(11), 1345-1350.
- Wen Z., Fu Q., Wu J., Fan G. (2020). Ultrafine Pd Nanoparticles Supported on Soft Nitriding Porous Carbon for Hydrogen Production from Hydrolytic Dehydrogenation of Dimethyl Amine-Borane. *Nanomaterials*.10(8), 1612.
- Yang, L., Luo, W., & Cheng, G. (2013). Graphene-supported Ag-based core-shell nanoparticles for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *ACS applied materials & interfaces*, 5(16), 8231-8240.
- Zhan, Y., Guan, X., Ren, E., Lin, S., Lan, J. (2019). Fabrication of zeolitic imidazolate framework-8 functional polyacrylonitrile nanofibrous mats for dye removal. *Journal of Polymer Research* 26,1-11.
- Zhou, J., Meng, X., Yan, J., Liu, X. (2021). Co/MoS₂ nanocomposite catalyzed H₂ evolution upon dimethylamine-borane hydrolysis and in situ tandem reaction. *Inorganic Chemistry Communications*, 130, 108691.