

Atf İçin: Rüzgar, A. ve Karataş, Y. (2023). Pvp ile Kararlaştırılmış Rodyum Demir Bimetalik Nanokümlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve DMAB Hidrolizindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1958-1969.

To Cite: Rüzgar, A. & Karataş, Y. (2023). Preparation and Characterization of Pvp Stabilized Rhodium Iron Bimetallic Nanoclusters and Investigation of Catalytic Activity in DMAB Hydrolysis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1958-1969.

Pvp ile Kararlaştırılmış Rodyum Demir Bimetalik Nanokümlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve DMAB Hidrolizindeki Katalitik Etkinliğinin İncelenmesi

Adem RÜZGAR, Yaşar KARATAŞ*

Öne Çıkanlar:

- Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları sentezlendi.
- TOF değeri 54.24 1/min olarak hesaplandı.
- DMAB'ın hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanıldı

ÖZET:

Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile kararlaştırılmış Rh-Fe nanoparçacıkları (Rh-Fe@PVP) verimli ve çevreci bir yöntem olan alkol indirgeme tekniği ile sentezlendi. Sentezlenen nanoparçacıklar SEM, SEM/EDX, UV/Vis teknikleriyle karakterize edildi. Hazırlanan nanoparçacıklar yüksek hidrojen içeriği, kararlılığı ve çevre dostu olması gibi avantajları nedeniyle öne çıkan bir bor-azot (B-N) türevi olan dimetilamin-boranın hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanıldı. TOF değeri (54.24 1/min) ve aktivasyon enerjisi (49.9 kJ/mol) olarak hesaplanan iki metalli nanoparçacıklar bu özellikleri ile verimli bir katalitik sistem olarak değerlendirildi. Katalizör ve substrat konsantrasyonlarının katalitik tepkime üzerindeki etkilerinin araştırılması sonucu tepkimenin hız ifadesinin; katalizör konsantrasyonuna göre 0.4 mertebeden, substrat konsantrasyonuna göre ise 0.3 mertebeden ilerlediği tespit edildi.

Anahtar Kelimeler:

- Enerji
- Hidrojen
- Katalizör
- PVP
- DMAB

Preparation and Characterization of Pvp Stabilized Rhodium Iron Bimetallic Nanoclusters and Investigation of Catalytic Activity in DMAB Hydrolysis

Highlights:

- Rh-Fe@PVP nanoparticles were synthesized.
- TOF value 54.24 1/min were calculated.
- Used as a catalyst in the production of hydrogen from the hydrolysis reaction of DMAB

ABSTRACT:

Rh-Fe nanoparticles (Rh-Fe@PVP) stabilized with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) were synthesized by alcohol reduction technique, which is an efficient and environmentally friendly method. 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 dimethylamine-borane, a boron-nitrogen (B-N) derivative, which stands out due to its advantages such as high hydrogen content, stability and environmental friendliness. Bimetallic nanoparticles, which were calculated as TOF value (54.24 1/min) and activation energy (49.9 kJ/mol), were evaluated as an efficient catalytic system with these properties. As a result of investigating the effects of catalyst and substrate concentrations on the catalytic reaction, the rate expression of the reaction; It was determined that it progressed from 0.4 order according to the catalyst concentration and 0.3 order according to the substrate concentration.

Keywords:

- Energy
- Hydrogen
- Catalyst
- PVP
- DMAB

Adem RÜZGAR ([Orcid ID: 0000-0001-6922-043X](https://orcid.org/0000-0001-6922-043X)), Yaşar KARATAŞ ([Orcid ID:0000-0002-9171-7781](https://orcid.org/0000-0002-9171-7781)), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Muradiye Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Bölümü, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Yaşar KARATAŞ, e-mail: ykaratas@yyu.edu.tr

GİRİŞ

Günümüzde bilimsel, teknolojik ve ekonomik gelişmeler toplumların yaşam biçimlerinde ve tüketim alışkanlıklarında oldukça önemli ve kapsamlı değişimlere yol açmıştır. Bu değişimler birçok alanı etkileyerek enerjiye duyulan ihtiyacı hızla artırmış ve enerjiyi ülkelerin en önemli gündem maddelerinden biri haline getirmiştir. Endüstriden tarıma ulaşımdan ısınmaya birçok alanda yoğun bir biçimde ihtiyaç duyulan enerji toplumların refah seviyesini ve gelişmişliğini belirleyen en önemli parametrelerden biri haline gelmiştir.

Birbirinden oldukça farklı enerji üretim yöntemleri olmasına rağmen, üretim süreçlerinde çoğunlukla geri dönüşümü mümkün olmayan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Küresel anlamda tüketilen enerjinin çok büyük bir kısmını karşılayan bu enerji kaynaklarının birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bu dezavantajlar küresel ısınma, sağlık problemleri, çevre kirliliği ve doğal kaynaklardaki geri dönüşümü mümkün olmayan azalmalar şeklinde sıralanabilir. Bütün bu dezavantajlar yenilenebilir enerji üretim süreçleri ile ilgili yapılan araştırma-uygulama çalışmalarına olan ilginin artmasına neden olmuştur. Bu çalışmalarda hidrojen enerjisi dikkat çeken özellikleri nedeniyle diğer enerji kaynaklarına oranla daha fazla ilgi görmeye başlamıştır (Keskin ve ark., 2020; Yıldırım ve ark., 2021; Liu ve ark., 2021; Wu ve ark., 2022; Fukaume ve ark., 2022). Oldukça ilginç ve dikkat çekici özelliklere sahip olan hidrojen enerjisi aslında tam olarak doğal bir yakıt kaynağı olarak kabul edilmemektedir. Doğal kaynaklardan elde edilebildiği gibi fosil yakıtlar, biyokütle veya su gibi hammaddelerin çeşitli aşamalardan geçirilmesi sonucu da elde edilebilen hidrojen, bütün bu özellikleriyle doğal/sentetik bir enerji kaynağı veya enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilebilir (Xu ve Liu, 2021).

Hidrojenin en önemli avantajı, birim kütle başına enerji içeriğinin diğer yakıtlara oranla oldukça yüksek olmasıdır. Ayrıca hidrojenden enerji üretim süreci çevreci ve sağlıklı bir süreçtir. Bütün bu olumlu özelliklerine rağmen hidrojenin alternatif bir enerji kaynağı olarak öne çıkmasının önündeki en önemli engel depolama ve taşıma konusunda karşılaşılan teknolojik, ekonomik ve çevresel sorunlardır. Başka bir ifade ile güvenli, ekonomik ve çevreci hidrojen depolama malzemeleri/sistemleri, hidrojenin temel ve yaygın bir enerji kaynağı olmasını sağlayacak ve enerji çalışmaları adına son derece önemli bir sorunu çözecektir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda birçok fiziksel ve kimyasal depolama malzemesi/sistemi incelenmiştir (Çelebi ve ark., 2022). Bu depolama malzemelerinden B-N bileşikler düşük molekül ağırlıklarına rağmen yüksek hidrojen içerikleri, çözeltilerdeki yüksek kararlılıkları ve çevreci özellikleri nedeniyle bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve bu alanda birçok çalışma yapılmıştır. Bu bileşiklerden hidrojen üretimine dair çalışmalara konu olanlardan bazıları Amonyak boran (Shen ve ark., 2015; Jia ve ark., 2019; Onat ve ark., 2021; Duan ve ark., 2022), Metilamin boran (Kanat ve ark., 2018; Soğut ve ark., 2019), Dimetilamin boran (Nixon ve ark., 2011; Karaboğa, 2022), Trimetilamin boran (Li ve ark., 2018; Zeng ve ark., 2022), Hidrazinamin boran (Karahana ve ark., 2011; Lu ve ark., 2014) ve türevleri şeklinde sıralanabilir.

Metil grupları ile süstitüe edilmiş Amonyak Boran olarak da ifade edilebilen ve önemli bir B-N türevi olarak değerlendirilen dimetilamin-boran ((CH₃)₂NH-BH₃, DMAB), hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda son yıllarda öne çıkan malzemelerden biridir. Bu bölümde; çalışmanın konusu verilmeli, çalışmanın gerekçesi ortaya koymalı, çalışmanın neden yapıldığını açıklamalı, test edilecek hipotezleri belirtmeli ve çalışmanın amacı verilir. İlgili literatürün kapsamlı tartışması giriş bölümünde değil, sonuçların tartışmasında yer almalıdır. Giriş bölümünün son paragrafında çalışmanın amacı net bir şekilde belirtilmelidir.

DMAB, kimyasal olarak hidrojenin depolanmasında kütlece yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir. DMAB'ın hem hidrojen depolayıcı hem de hidrojen sağlayıcı olarak kullanılmasına neden olan diğer avantajları; çevreye karşı toksik özellik göstermemesi, oda koşullarında katı olması, suda çözünüyor olması ve kendiliğinden hidroliz olmaya karşı kararlı olması şeklinde sıralanabilir.

Dimetil amin borandan hidrojen eldesi dehidrojenleme veya hidroliz şeklinde gerçekleşebilir. Hidrojen eldesinde dehidrojenleme yöntemi kullanıldığında $[(CH_3)_2N-BH_2]_2$ gibi bir dimerik ürünle birlikte hidrojen eldesi mümkün olmakta ve stokiometrik olarak bir mol DMAB'tan 1 mol hidrojen elde edilmektedir.

Dimetil amin borandan Hidroliz yoluyla hidrojen eldesinin dehidrojenlemeye oranla birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajların başında DMAB'ın sudaki yüksek çözünürlüğü ve kendi kendine hidrolize karşı gösterdiği kararlılık gelmektedir. Ayrıca dehidrojenleme yönteminde 1 mol DMAB'tan sadece 1 mol hidrojen elde edilebiliyorken, hidroliz yönteminde DMAB'tan 3 mol hidrojen elde edilebilmektedir.

Bütün bu avantajlarına rağmen DMAB'tan hidroliz yoluyla hidrojen eldesinde hedeflenen hız ve verime ulaşılabilmesi uygun katalizör sistemlerinin üretilip kullanılmasına bağlıdır. Bu sistemlerin performansını belirleyen en temel faktör metal ve destekleyici seçimidir. Çevreci, ekonomik ve verimli bir metal katalizör belirlendikten sonra karşılaşılan en genel sorun ise metal topaklaşması sonucu katalizör ömrünün kısılması ve katalizör performansında yaşanan düşüş şeklinde özetlenebilir. Bu sorunların önüne geçebilmek amacıyla geniş yüzey alanına sahip çeşitli destekleyici sistemleri kullanılmaktadır.

Dimetil amin boranın kullanıldığı çalışmalarda Ni/Polimer nanojel hibrit partiküller (Cai ve ark., 2016), Pd/Gözenekli Karbon (Wen ve ark.,2020), Ni-Pd/Polimer Hidrojel (Cai ve ark., 2022), Co/MoS₂ nanokompozit (Zhou ve ark., 2021), Pd/Nanoalümina (Karaboga ve Özkar, 2019), Rh/MWCNT (Günbatır ve ark., 2018), Ru/Polimer grafen hibrit (Şen ve ark., 2019) gibi katalizör/destekleyici sistemlerden faydalanılmıştır.

Yapılan çalışmada rodyum demir bimetalik nanokümlerinde yaşanabilecek bir topaklaşmadan kaynaklanacak performans düşüşünü engelleyebilmek amacıyla destek malzemesi olarak Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) kullanılmıştır. Poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP)'nin en temel özelliği NC=O fonksiyonel yapılarının çoklu koordinasyonu yoluyla elde edilen oldukça geniş bir yüzey alanına sahip polimerik yapısıdır. (Umegaki ve ark., 2009). Nanokatalizörlerin toksisite olmasını engelleyen ve noniyonik bir yapıya sahip olan PVP oldukça geniş yüzey alanı sayesinde metal nanopartiküllerin mükemmel bir şekilde dağıtılabilmesine olanak sağlar. Bu dağılım katalitik etkinliği ve performansı olumlu yönde etkileyen en temel faktörlerden biridir (Wei ve ark., 2022).

Bu çalışma, oda koşullarında PVP ile stabilize edilmiş Rh/Fe bimetalik nanoparçacıkları kullanılarak DMAB'ın katalitik hidrolizi için hazırlanmasını, tanımlanmasını ve çevreci, verimli ve etkili bir katalizör olarak incelenmesini amaçlamaktadır. Rh-Fe@PVP nanokatalizörü klasik alkol indirgeme tekniği ile sentezlenmiş ve SEM, SEM/EDX, UV/vis ve FTIR tarafından tanımlanmıştır. Rh-Fe@PVP nanokatalizörü, DMAB'ın katalitik hidrolizinde oda koşullarında 54.24 dak⁻¹ başlangıç devir frekansı (TOF) ile etkin bir katalizör olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte hazırlanan katalitik sistemin DMAB'ın katalitik hidrolizinde 5. döngü sonunda %94'lük dönüşümü koruduğu ve yüksek verim sağladığı belirlenmiştir.

MATERYAL VE METOT

Rodyum (III) klorür hidrat (RhCl₃·xH₂O), demir (III) klorür heksahidrat (FeCl₃·6H₂O), poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP) ve etilalkol Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edildi. Saf su eldesi için

Milli Q-pure WS markalı su arıtma cihazı kullanıldı. Çalışmada kullanılan bütün cam malzemeler ve manyetik karıştırma çubukları yıkandıktan sonra saf su ve aseton ile durulandı, ardından 180 °C'de etüvde kurutuldu.

Rh-Fe@PVP Nanokatalizör Aistemlerinin Hazırlanması

Hidroliz sürecinde kullanılacak olan Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanmasında, PVP'nin hem kararlaştırıcı hem de indirgeyici ajan olarak kullanıldığı verimli bir yöntem olan alkol indirgeme tekniği kullanıldı. Bu amaçla Rodyum (III) klorür hidrat ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (25 mL etanol içinde 0.125 mmol) ve demir (III) klorür heksahidrat (25 mL su içinde 0.125 mmol) çözeltileri karıştırıldıktan sonra poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP, 2.5 mmol) hazırlanmış olan çözeltiye ilave edildi. Bu karışım 95°C'de 3 saat reflaks edildi. Elde edilen Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının koyu kahverengi bir renkte ve oda sıcaklığında stabil olduğu gözlemlendi.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitesinin DMAB konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmesi

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın katalitik hidrolizindeki etkinliği; çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizör miktarı gibi farklı parametreler göz önünde bulundurularak yapılan deneylerle belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla yapılan seri deneylerde katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı DMAB konsantrasyonlarında (50 mM, 100 mM, 150 mM, 200 mM) katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Bu amaçla ilk olarak 2.00 mL (0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe@PVP, 2 mL saf su ve magnet sıcaklığı 25 °C (298 K) e ayarlanmış ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Bir sonraki aşamada 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) çözelti ortamına eklendi. Tepkime kabının ağzı kapatıldıktan sonra tepkime 800 rpm hızında başlatıldı. Katalitik tepkime sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi takip edilerek gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer DMAB derişimleri için de aynı deney süreçleri uygulanarak her bir derişim için katalitik etkinlikler belirlenerek grafiğe aktarıldı.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitenin katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmesi

Katalitik hidroliz tepkimesine katalizör konsantrasyonu etkisini belirleyebilmek amacıyla DMAB derişimi (0.5 mmol, 100 mM) ve sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı Rh-Fe@PVP katalizörü derişimlerinde (1.00 mM, 2.00 mM, 3.00 mM, 4.00 mM) bir dizi deney gerçekleştirildi. İlk aşamada 2 mL (0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe@PVP, 2 mL saf su ve magnet katalitik hidroliz tepkimesinin gerçekleştirileceği sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanmış ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Sonraki aşamada tepkime kabına 1 mL saf suda çözülmüş olan DMAB (100 mM) eklendi ve Schlenk'in ağzı kapatılıp 800 rpm hızında tepkime başlatıldı. Katalitik hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Elde edilen veriler kullanılarak gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer Rh-Fe@PVP konsantrasyonları (1.00 mM, 3.00 mM ve 4.00 mM) için de deney süreçleri tekrarlanarak her bir konsantrasyon için katalitik etkinlikler belirlendi.

Rh-Fe@PVP nanokümelerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde katalitik aktivitenin sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi

Bilindiği gibi katalitik tepkimelerin hızını etkileyen en önemli faktörlerden biri sıcaklıktır. Sıcaklık değişiminin DMAB'ın katalitik hidrolizindeki etkisini belirleyebilmek amacıyla katalizör (2 mL, 2.00 mM) ve substrat (100 mM) konsantrasyonu sabit tutularak 293 ile 308 K arasındaki farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında 2 mL

(0.4 mmol, 2.00 mM) Rh-Fe @PVP, 2 mL saf su ve magnet tepkimenin gerçekleştirileceği ceketli Schlenk içerisine yerleştirildi. Tepkime sisteminin sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanarak termal denge için belirli bir süre beklendi. Daha sonra reaksiyon kabı içerisine 1 mL saf suda çözünmüş olan DMAB (100 mM) ilave edildi ve 800 rpm hızında tepkime başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı belirlenerek gerekli grafikler oluşturuldu. Diğer sıcaklıklar (293 K, 303 K ve 308 K) için de sirkülatör yardımıyla gerekli termal dengeler sağlandıktan sonra yukarıdaki deney prosesleri aynen tekrar edildi. Hedeflenen her bir sıcaklıktaki katalitik hidroliz tepkimeleri takip edilerek elde edilen veriler yardımıyla ihtiyaç duyulan grafikler oluşturuldu.

Rh-Fe@PVP nanokümlerinin DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi

Rh-Fe@PVP nanokümlerinin tekrar kullanılabilirlik performansını belirleyebilmek amacıyla ilk aşamada 2 mL (2.00 mM) Rh-Fe@PVP katalizörü ve 2 ml saf su sıcaklığı 25 °C'ye (298 K) ayarlanmış ceketli Schlenk'e konuldu. Daha sonra katalitik tepkime kabına 1 mL saf suda çözünmüş olan DMAB (100 mM) ilave edildi ve reaksiyon kabının ağzı kapatılarak tepkime 800 rpm hızında başlatıldı. Hidroliz sonucu açığa çıkan gazın büret içerisindeki suyu itmesi ile çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Katalitik hidroliz tamamen bittikten sonra 1 mL saf suda çözünmüş olan DMAB (100 mM) tekrardan tepkime kabına ilave edildi. Açığa çıkan gazın mezür içerisindeki suyu itmesi takip edilerek çıkan gaz hacmi zamana karşı not edildi. Bu işlemler, toplam katalitik çevrim sayısı 5 olacak şekilde tekrarlandı. Elde edilen veriler kullanılarak ihtiyaç duyulan grafikler oluşturuldu.

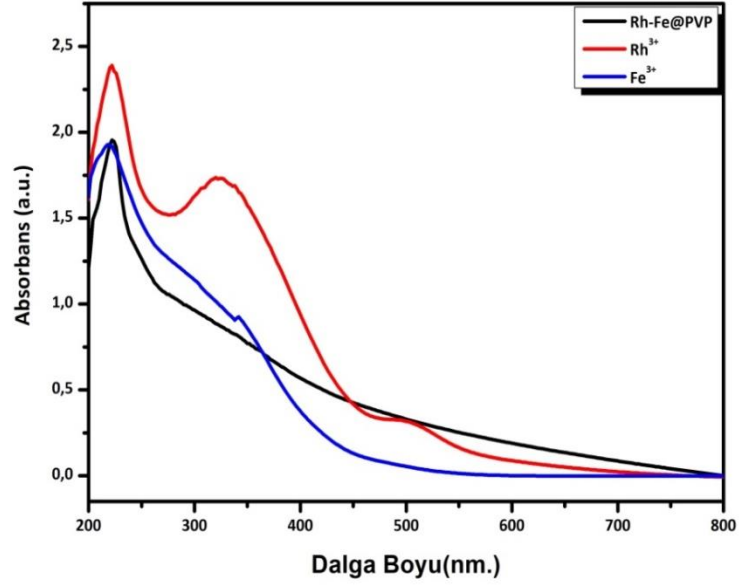
BULGULAR VE TARTIŞMA

Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir alkol indirgeme yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde göre Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları; $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının etanol-su karışımının kaynama sıcaklığında PVP varlığında indirgenmesinden hazırlandı. PVP'nin kararlaştırıcı ve indirgeyici ajan olarak kullanıldığı sentez tepkimesinde hazırlanan çözelti 3 saat reflakstan sonra renk değiştirmeye başladı. Çözeltinin renginin değişmesi ve koyukahverengine dönüşmesi Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının iki metalli nanopartiküller oluşturmak üzere Rh^0 ve Fe^0 'a indirgendiği şeklinde yorumlanabilir. Bu dönüşümü belirleyebilmenin bir diğer yolu ise Tepkime sürecine ait UV-Vis elektronik absorpsiyon spektrumlarının izlenmesi ve yorumlanmasıdır. Şekil 1'de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzlarının PVP tarafından indirgenmesi ve Rh-Fe nanoparçacıklarının oluşumu sırasındaki spektral değişim görülmektedir. Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarındaki d-d geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantları, Rh^{3+} ve Fe^{3+} metalleri PVP tarafından kararlaştırıldıktan sonra başka bir ifade ile Rh^0 ve Fe^0 oluşumundan sonra tamamen kaybolur. Bu değişim Rh^{3+} ve Fe^{3+} iyonlarının tamamen indirgendiğini göstermektedir.

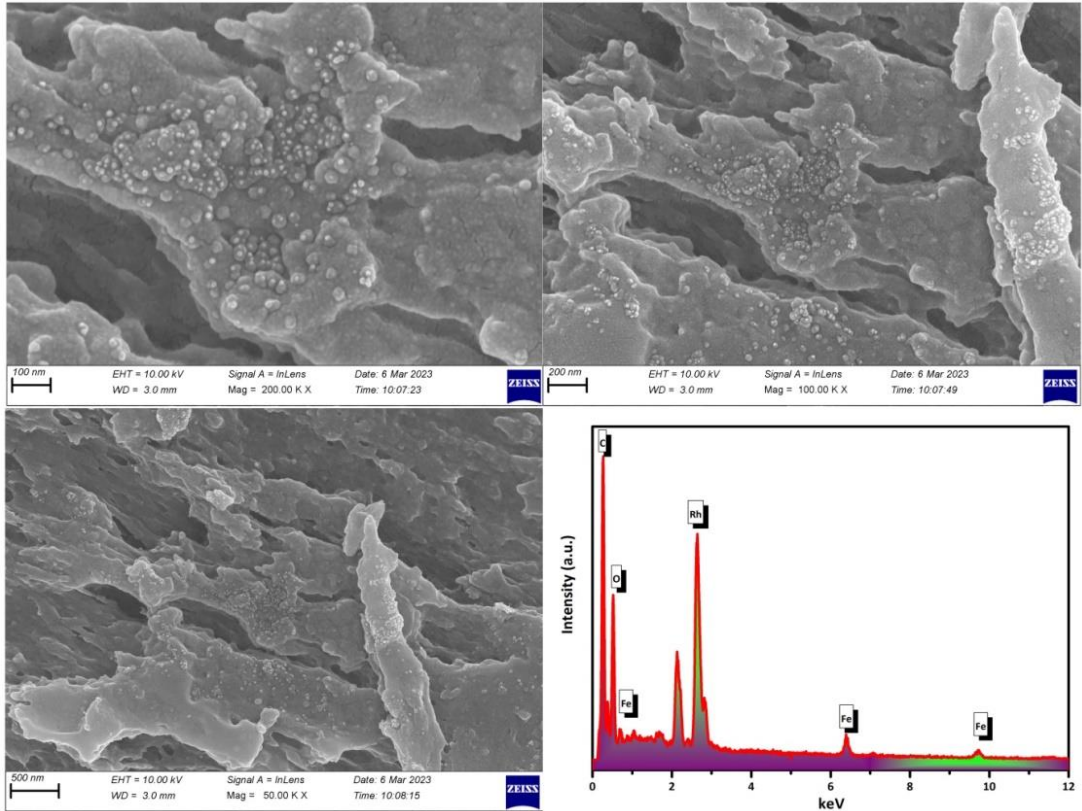
PVP ile kararlaştırılmış Ru-Fe katalizörünün morfolojik olarak incelenmesi amacıyla SEM ve SEM-EDX analizleri yapılmış ve elde edilen görüntüler Şekil 2'de verilmiştir. Farklı çözünürlükte ve büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri incelendiğinde Rh-Fe metallerinin kararlaştırıcı olarak kullanılan PVP'nin yüzeyine homojen olarak dağıldığı ve herhangi bir topaklaşma oluşmadığı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 2). Ayrıca Enerji Dağılımlı X-Işınlari Spektrumu (SEM-EDX) analizi sonucu yapılan haritalandırmada hem Rh-Fe metallerinin (Şekil 2) hem de destek malzemesi olarak kullanılan PVP'nin yapısında bulunan C, O elementlerinin varlığı açıkça anlaşılmaktadır.

Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde, tepkime hızına katalizör konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek amacıyla DMAB konsantrasyonu (100 mM) ve

sıcaklık (298 K) sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda Rh-Fe@PVP nanokatalizörlerinin kullanıldığı hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi.



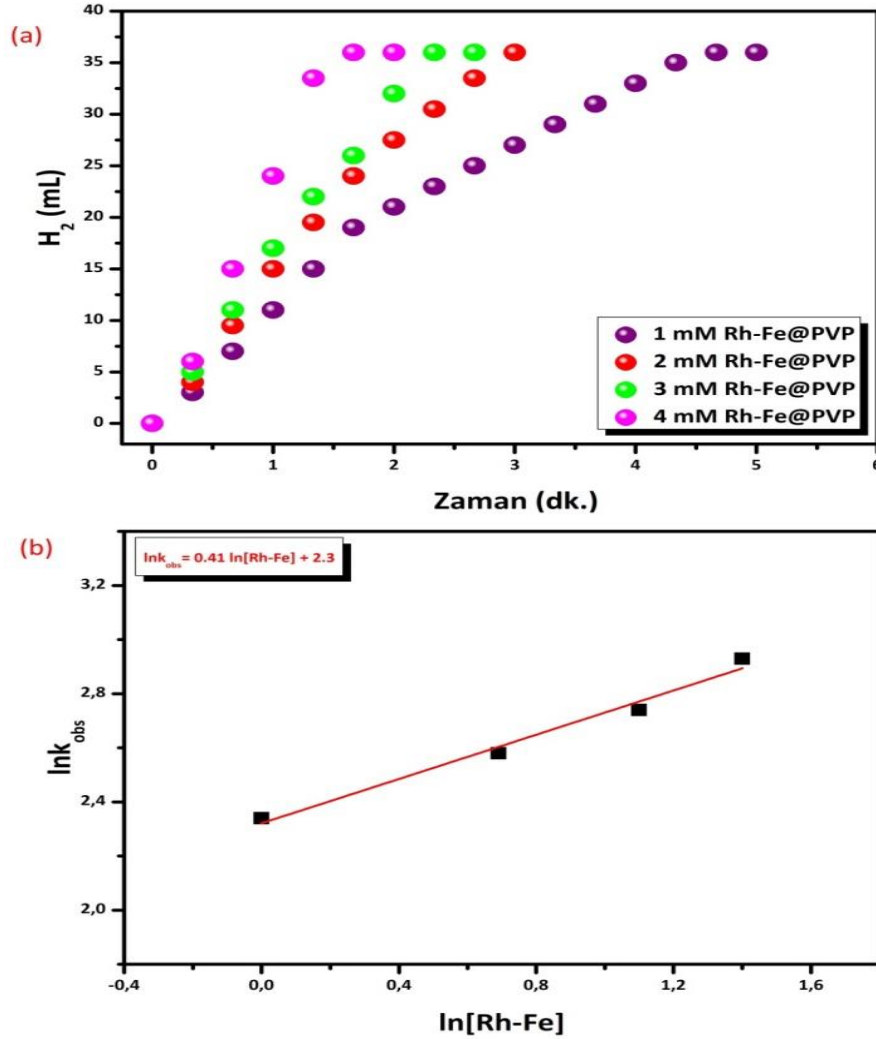
Şekil 1. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun Sulu Çözeltileri ile Rh-Fe@PVP Nanoparçacıklarının UV-Vis Absorpsiyon Spektrumları



Şekil 2. Rh-Fe@PVP Nanoparçacıklarına Ait 100, 200 ve 500 nm'lerde Alınmış SEM Görüntüleri ve SEM-EDX Analizi

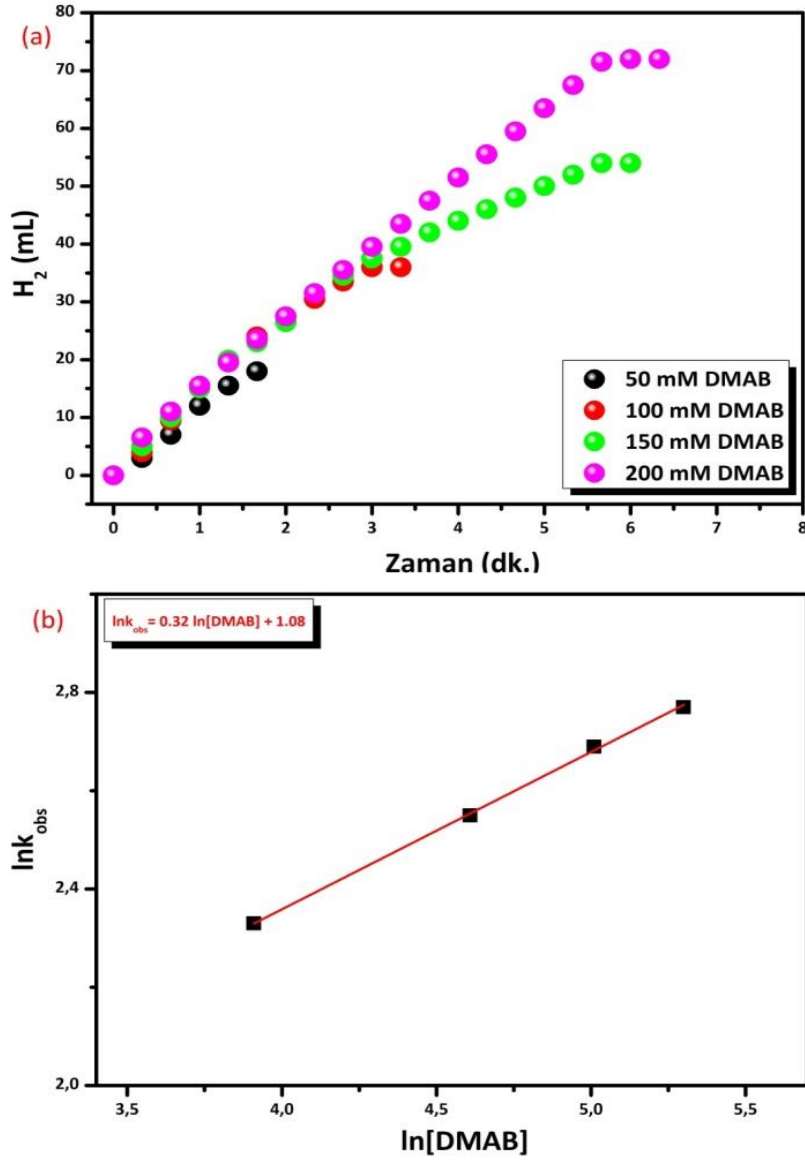
Şekil 3 (a)'da farklı derişimlerde Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ($[\text{Rh-Fe}] = 1.00 \text{ mM}$, 2.00 mM , 3.00 mM ve 4.00 mM) varlığında katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H_2 gazının, gaz hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Şekil 3 (b)'de ise 1.00 mM , 2.00 mM , 3.00 mM ve 4.00 mM nanokatalizör konsantrasyonları için başlangıç tepkime hızları (k) dikkate alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [\text{Rh-Fe}]$ grafiğinden $y = 0.41 x + 2.3$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin

grafik elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar hidroliz tepkimesinin katalizör konsantrasyonuna göre yaklaşık 0.4 dereceden yürüdüğünü göstermektedir.



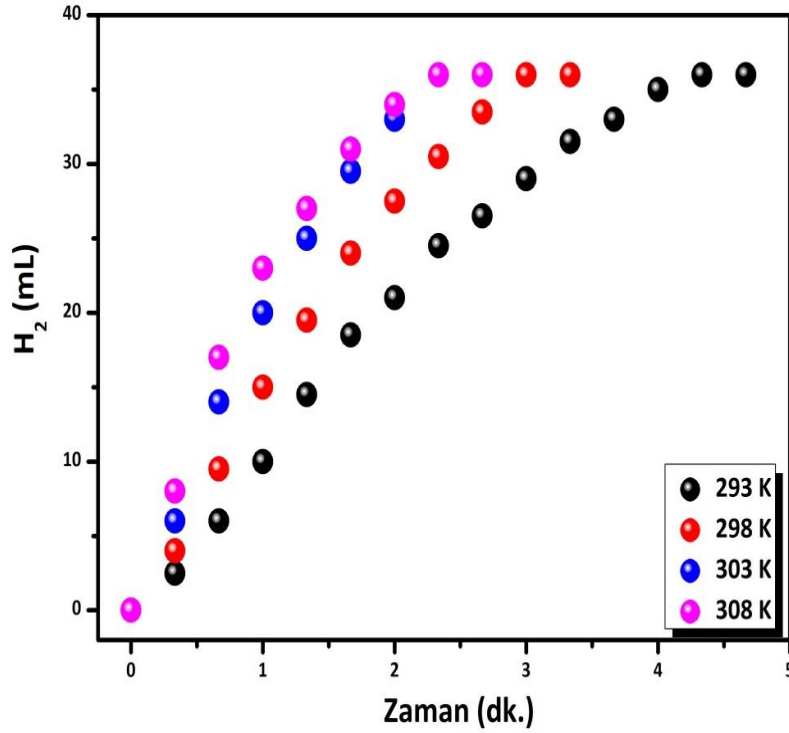
Şekil 3. Farklı Konsantrasyonlarda Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'nin Hidroliz Tepkimesinde (a) Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği, (b) Başlangıç Hızlarınının Katalizör Konsantrasyonuna Karşı Logaritmik Grafiği ($y = 0.41 x + 2.3$)

Rh-Fe@PVP ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinde tepkime hızına substrat konsantrasyonunun etkisini belirleyebilmek amacıyla katalizör konsantrasyonu (2 mL, 2.00 mM) ve sıcaklığın (298 K) sabit tutulduğu katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Bu tepkimelerde farklı konsantrasyonlarda DMAB kullanılarak ([DMAB] = 50.00 mM, 100.00 mM, 150.00 mM ve 200.00 mM) açığa çıkan H₂ gazının hacmi ölçülmüş ve gaz hacmine karşı zaman grafiği elde edilmiştir. Şekil 4 (a)'da verilen grafik substrat konsantrasyonu ile açığa çıkan hidrojen gazının hacminin doğru orantılı bir şekilde değiştiğini göstermektedir. Şekil 4 (b)'de ise her bir substrat konsantrasyonu için başlangıç tepkime hızları göz önüne alınarak oluşturulan $\ln [k] - \ln [DMAB]$ grafiğinden $y = 0.32 x + 1.08$ doğrusal denklemi ve bu denkleme ilişkin grafik elde edilmiştir. Oluşturulan grafik hidroliz tepkimesinin DMAB konsantrasyonuna göre 0.3 mertebeden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 4. Farklı Konsantrasyonlarda DMAB Kullanılarak Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Hidroliz Tepkimesinde (a) Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği, (b) Başlangıç Hızlarının DMAB Konsantrasyonuna Karşı Logaritmik Grafiği ($y = 0.32x + 1.08$)

Rh-Fe@PVP nanokatalizörü varlığında DMAB'ın hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisini belirlemek ve tepkimeye ait önemli termodinamik parametreler olan aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisini hesaplayabilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda katalitik hidroliz tepkimeleri gerçekleştirildi. Şekil 5'de farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz tepkimesinde açığa çıkan H₂ gazının hacmine karşı zaman grafiği verilmektedir. Gaz hacmi/zaman grafiği katalitik hidroliz tepkime hızının sıcaklıkla doğru orantılı olarak arttığını göstermektedir.



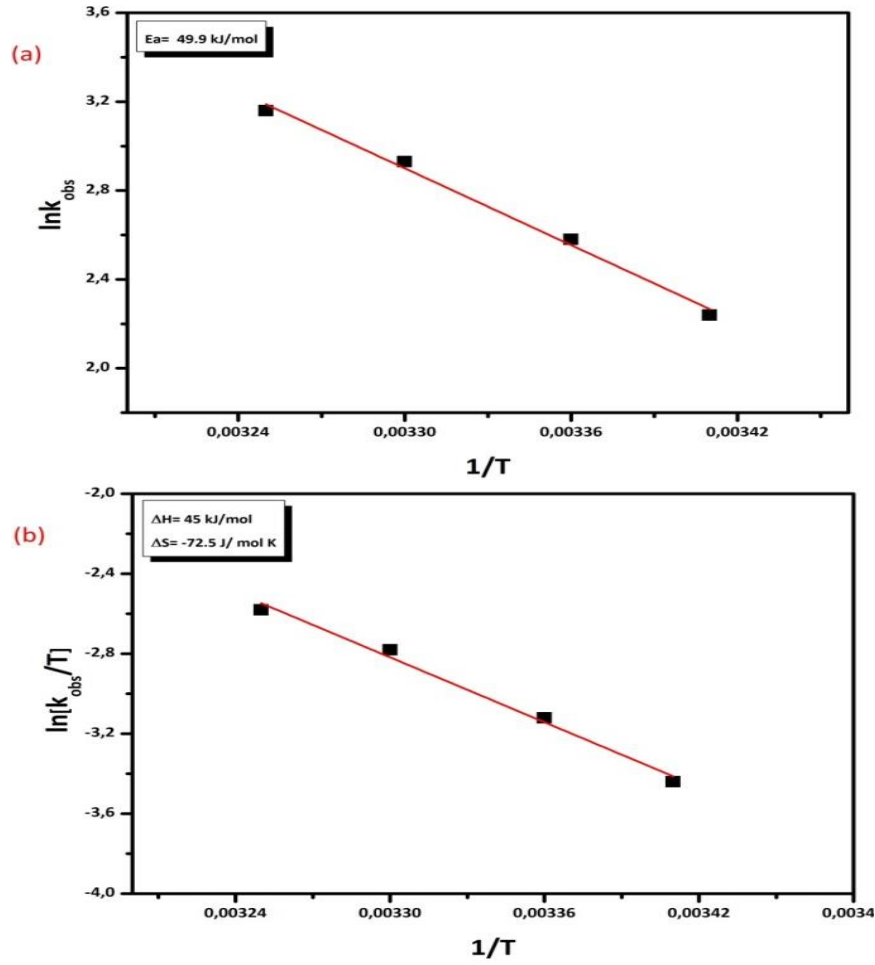
Şekil 5. Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Farklı Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidroliz Tepkimesinde Açığa Çıkan Gazın (H₂) Gaz Hacmine Karşı Zaman Grafiği

Tepkimeye ait aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi gibi değerlerin hesaplanabilmesi amacıyla Arrhenius ve Eyring denklemleri kullanılmıştır. Tepkime hızlarındaki değişimlerin bu denklemler yardımıyla ilgili eğrilere (Arrhenius ve Eyring eğrileri) dönüştürülmesi sonucu aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve entropisi hesaplanmıştır.

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

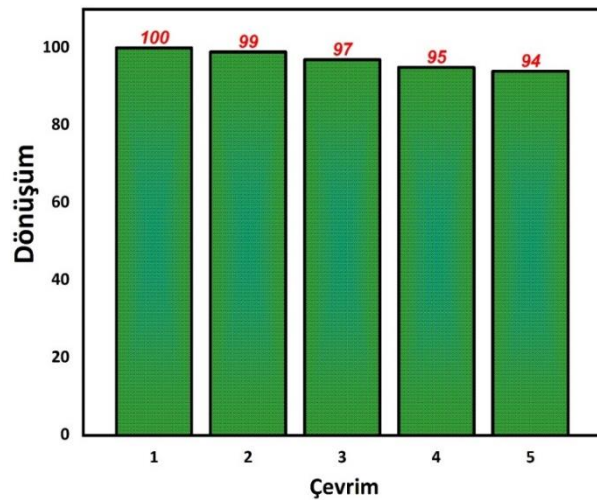
$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{Eyring denklemleri})$$

Şekil 6 (a) ve (b)'de verilen Arrhenius ve Eyring eğrilerinin eğimleri ve sapma değerleri yukarıda gösterilen eşitliklerde yerine konulmuş ve Rh-Fe@PVP nanokatalizörü ile katalizlenen DMAB'ın hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi, $E_a = 49.9$ kJ/mol; aktivasyon entalpisi, $\Delta H^\ddagger = 45$ kJ/mol ve aktivasyon entropisi, $\Delta S^\ddagger = -72.5$ J/mol×K olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Rh-Fe@PVP ile Katalizlenen DMAB'ın Hidroliz Tepkimesine İlişkin (A) Arhenius, (B) Eyring-Polanyi Eğrileri

Katalitik tepkimeler ve katalizör performansı için belirleyici faktörlerin başında gelen tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmış, 5 çevrim sonunda hazırlanan katalizörün aktif bir katalizör olduğu ve dönüşümün 5. çevrim sonunda yüzde 94 olduğu tespit edilmiştir Şekil (7).



Şekil 7. PVP İle Kararlaştırılmış Rh-Fe (0) Nanokümlerinin DMAB'ın Hidrolizi Tepkimesinde Tekrar Kullanılabilirlik Grafiği

SONUÇ

DMAB'ın hidrolizi için katalizör olarak Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının hazırlanması, karakterizasyonu ve kullanılmasına ilişkin çalışma, aşağıdaki sonuçlara ve öngörülere yol açmıştır:

- Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları, karşılık gelen rodyum ve demir tuzlarının bir alkol indirgeme yöntemiyle birlikte indirgenmesinden kolayca hazırlanmıştır.
- Rh-Fe@PVP nanoparçacıklarının, DMAB'ın hidrolizinden hidrojen üretimi için oldukça verimli bir katalizör olduğu belirlenmiştir.
- DMAB'ın hidrolizi için ortalama TOF ($54.24 \text{ mol H}_2 \text{ (mol cat)}^{-1} \text{ 1/min}$) olarak bulunmuştur.
- DMAB'ın Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları varlığında katalitik hidrolizi için aktivasyon enerjisi $49.9 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.
- DMAB'ın Rh-Fe@PVP nanoparçacıkları varlığında katalitik hidrolizi için entalpi ve entropi değerleri sırasıyla $\Delta H^\ddagger = 45 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\ddagger = -72.5 \text{ J/mol K}$ olarak hesaplanmıştır.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkıları

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Cai, H. K., Jiang, Z. Y., Xu, S., Xu, Y., Lu, P., Dong, J. (2022). Polymer Hydrogel Supported Ni/Pd Alloys for Hydrogen Gas Production from Hydrolysis of Dimethylamine Borane with a Long Recyclable Lifetime. *Polymers*, 14(21), 4647.
- Cai, H., Liu, L., Chen, Q., Lu, P., Dong J. (2016). Ni-polymer nanogel hybrid particles: A new strategy for hydrogen production from the hydrolysis of dimethylamine-borane and sodium borohydride. *Energy*, 99, 129-135.
- 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
- Duan, Y., Guo, P., Sui, D., Deng, D., Lu, T., Yang, Y. (2022). Investigation on M@ CuOx/C (M= Ru, Rh, Pd and Pt) catalysts prepared by galvanic reduction for hydrogen evolution from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(85), 36098-36109.
- Fukaume, S., Nagasaki, Y., Tsuda, M. (2022). Stable power supply of an independent power source for a remote island using a Hybrid Energy Storage System composed of electric and hydrogen energy storage systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(29), 13887-13899.
- Günbatar, S., Aygun, A., Karataş, Y., Gülcan, M., Şen F. (2018). Carbon-nanotube-based rhodium nanoparticles as highly-active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of dimethylamineborane at room temperature. *Journal of colloid and interface science*, 530, 321-327.
- Jia, H., Liu, S., Zheng, G. P., Zheng, X. C., Wang, X. Y., Liu, P. (2019). Collagen-graphene oxide magnetic hybrids anchoring Pd (0) catalysts for efficient H₂ generation from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(49), 27022-27029.
- 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.
- Karaboğa, S. (2022). In situ prepared tungsten (VI) oxide supported Pd⁰ NPs, remarkable activity and reusability in H₂ releasing from dimethylamine borane. *Turkish Journal of Chemistry*, 46(2), 394-403.
- Karaboga, S., Özkar, S. (2019). Nanoalumina supported palladium (0) nanoparticle catalyst for releasing H₂ from dimethylamine borane. *Applied Surface Science*, 487, 433-441.

- Karahan, S., Zahmakıran, M., Özkar, S. (2011). Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4958-4966.
- Keskin M. S., Ağırtaş M. S., Baytar O., İzgi M. S., Şahin Ö. (2020). Potasyum Borhidrit Hidroliz Reaksiyonu İçin Ni-B-P Katalizörünün Kinetik Özellikleri, *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, c. 9, sayı. 2, ss. 599-608, Haz. 2020, doi:10.17798/bitlisfen.623941
- Li, B., Zhang, W., Huan, Y., Dong, J. (2018). Synthesis and characterization of Ni-B/Al₂O₃ nanocomposite coating by electrodeposition using trimethylamine borane as boron precursor. *Surface and Coatings Technology*, 337, 186-197.
- Liu, J., Li, P., Jiang, R., Zheng, X., Liu, P. (2021). Ru nanoparticles immobilized on chitosan as effective catalysts for boosting NH₃BH₃ hydrolysis. *ChemCatChem*, 13, 4142-415
- Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z., Yang, Y., Chen, X. (2014). Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane. *Journal of Nanomaterials*, 4,4.
- Nixon, T. D., Whittlesey, M. K., Williams, J. M. (2011). Ruthenium-catalysed transfer hydrogenation reactions with dimethylamine borane. *Tetrahedron letters*, 52(49), 6652-6654
- Onat E., Şahin Ö., İzgi M. S., Horoz S. (2021). An efficient synergistic Co@CQDs catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of NH₃BH₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32, 27251–27259
- Şen, B., Aygün, A., Şavk, A., Duman, S., Calimli, M. H., Bulut, E., Şen, F. (2019). Polymer-graphene hybrid stabilized ruthenium nanocatalysts for the dimethylamine-borane dehydrogenation at ambient conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 578-583.
- 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.
- 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
- 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, 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.
- Wu, D., Wang, D., Ramachandran, T., & Holladay, J. (2022). A techno-economic assessment framework for hydrogen energy storage toward multiple energy delivery pathways and grid services. *Energy*, 249, 123638.
- Xu, F., Liu, X. (2021). Synergistically promoted H₂ evolution from dimethylamine-borane and hydrazine monohydrate by simply alloying of Pt/C with Ni. *Fuel*, 304, 121433
- Yıldırım, R., Gülcan, M. (2021). H₂ production from the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane catalyzed by sulfonated reduced graphene oxide-aided synthesis of ruthenium nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(64), 32523-32535.
- Zeng, Y. F., Li, Y. N., Zhou, M. X., Han, S., Guo, Y., Wang, Z. (2022). Metal-Free Hydrogenation of N-Heterocycles with Trimethylamine Borane and TFA in Aqueous Solution. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 364(21), 3664-3669.
- 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