

Atıf İçin: Mandıralı F. N. ve Bulut, A. (2025). Metilamin Boranın Hidroliz Tepkimesi İçin Rodyum Yüklü UiO-67'nin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Performansının İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(4), 1444-1453.

To Cite: Mandıralı F. N. & Bulut, A. (2025). Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance Investigation of Rhodium-Loaded UiO-67 for the Hydrolysis of Methylamine Borane. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(4), 1444-1453.

Metilamin Boranın Hidroliz Tepkimesi İçin Rodyum Yüklü UiO-67'nin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Performansının İncelenmesi

Fatma Nur MANDIRALI¹, Ahmet BULUT^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Hidrojen
- Heterojen katalizör
- Yenilenebilir enerji

Anahtar Kelimeler:

- Rodyum
- MOF
- MeAB
- Hidrojen
- Hidroliz

ÖZET:

Bu çalışmada, metilamin boran (MeAB) katalitik bozunma reaksiyonunda yüksek aktivite ve tekrar kullanılabilirlik özellikleriyle öne çıkan yeni bir malzemenin katalitik performansı açıklanmaktadır. Rodyum(0) yüklü UiO-67 katı destekli katalizör (Rh@UiO-67), ıslak emdirme ve indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Hazırlanan Rh@UiO-67 katalizörü, ICP-OES, P-XRD, XPS, FE-SEM ve SEM-EDX gibi çeşitli spektroskopik ve mikroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Rh@UiO-67 katalizörünün, metilamin boran (MeAB) bileşiğinin tam katalitik bozunma reaksiyonu üzerindeki etkinliği 25 °C'de ve açık hava koşullarında incelenmiştir. Yapılan çalışmalar, katalizörün %100 dönüşüm sağlayarak 149.49 dk⁻¹ gibi yüksek bir çevrim frekansı (TOF) sergilediğini göstermiştir. Bu sonuçlar, Rh@UiO-67'nin MeAB'nin bozunmasında etkili ve tekrar kullanılabilir bir katalizör olduğunu ortaya koymaktadır.

Synthesis, Characterization, and Catalytic Performance Investigation of Rhodium-Loaded UiO-67 for the Hydrolysis of Methylamine Borane

Highlights:

- Hydrogen
- Heterogeneous catalyst
- Renewable energy

Keywords:

- Rhodium
- MOF
- MeAB
- Hydrogen
- Hydrolysis

ABSTRACT:

In this study, the catalytic performance of a novel material with high activity and reusability in the catalytic decomposition of methylamine borane (MeAB) is presented. The rhodium(0)-loaded UiO-67 solid-supported catalyst (Rh@UiO-67) was prepared using the wet impregnation and reduction method. The synthesized Rh@UiO-67 catalyst was characterized by various spectroscopic and microscopic techniques, including ICP-OES, XRD, XPS, FE-SEM, and SEM-EDX. The catalytic activity of Rh@UiO-67 in the complete decomposition of methylamine borane (MeAB) was investigated under ambient conditions (50 °C, open air). The results demonstrated that the catalyst achieved 100% conversion with a high turnover frequency (TOF) of 149.49 min⁻¹. These findings indicate that Rh@UiO-67 is an efficient and reusable catalyst for the complete decomposition of MeAB.

¹ Fatma Nur MANDIRALI ([Orcid ID: 0009-0008-1663-5955](https://orcid.org/0009-0008-1663-5955)), Ahmet BULUT ([Orcid ID: 0000-0002-1697-8623](https://orcid.org/0000-0002-1697-8623)), Bartın Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Bartın, Türkiye

***Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Ahmet BULUT, e-mail: abulut@bartin.edu.tr

GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve gelişen endüstri nedeniyle, küresel enerji talebi her gün önemli ölçüde artmaktadır (Angi ve ark., 2022). Enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan fosil yakıtların tüketiminin çevre üzerinde ciddi bir etkisi olması ve yeni rezervler bulunmadığı sürece yakın gelecekte tükeneceği gerçeği, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını gündeme getirmeyi önemli kılmaktadır (Abdalla ve ark., 2018; Olabi ve ark., 2021). Bu yüzden yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen ön plana çıkmaktadır. Hidrojen, evrende en bol bulunan kimyasal elementtir ve aynı zamanda küresel enerji gereksinimlerini çevre dostu bir şekilde karşılama potansiyeline sahip olabilecek yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Hidrojen enerjisini günlük hayatımıza uyarlamak için gerektiğinde hidrojeni güvenli ve verimli bir şekilde serbest bırakabilecek malzemelerde depolanması gerekir (Sinigaglia ve ark., 2017). Geleceğin teknolojileri arasında yer alan yakıt pili sistemlerinde, hidrojen enerjisinin etkin bir şekilde kullanılabilmesi için uygun depolama malzemelerinin tercih edilmesi büyük önem taşımaktadır (Özgür ve ark., 2018). Son zamanlarda hidrojeni kimyasal olarak depolayabilen malzemeler üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Amonyak, sulu hidrazin gibi azotlu bileşikler; metal borohidritler gibi borlu bileşikler ile amonyak boran ve hidrazin boran gibi azot-bor içerikli bileşikler, kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olarak dikkat çekmektedir (Yao ve ark., 2020). Azot-bor hidrit olan kimyasal hidritler arasında, amonyak boran ($\text{NH}_3\text{-BH}_3$, AB), ağırlıkça %19,6 hidrojen içeriği, yüksek stabilitesi ve çevreye zararsız olması nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür (Stephens ve ark., 2007). AB'nin hidrolitik dehidrojenasyonu, taşınabilir hidrojen depolama uygulaması için en uygun yaklaşım olarak kabul edilir (Rakap ve Özkar, 2009). Literatür incelendiğinde, amonyak-boranın metil türevi olan metilamin-boranın ($\text{CH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3$, MeAB) diğer amin-boran türevlerine göre daha az çalışmanın konusu olduğu görülebilir. MeAB, %11,1 gibi yüksek bir gravimetrik hidrojen içeriğine sahip olup; oda sıcaklığında kristal yapıda, toksik olmayan, çevre dostu ve ekonomik bir hidrojen taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir. Yapısında yüksek miktarda hidrojen bulunan MeAB, uygun katalizörlerle makul sıcaklıklarda çok yüksek verimlilikle H_2 salabilir (Staubitz ve ark., 2010; Yang ve ark., 2012). Oda koşullarındaki hidroliz reaksiyonunda, 1 mol MeAB'den 3 mol H_2 elde edilir (Eşitlik 1).



Metal nanopartiküllerden geliştirilen nanokatalizör sistemleri, hidroliz reaksiyonlarının hızlı, verimli ve kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Metal nanopartiküller birçok avantaja sahip olsa da, aglomerasyon nedeniyle kullanım ömürlerinin kısalması ve performanslarının düşmesi önemli bir sorundur. Bu problemi çözmek için, literatürde zeolitler, karbon bazlı malzemeler, metal oksitler, polimerler, mineraller, biyoseramikler, kovalent organik çerçeveler ve metal-organik çerçeveler gibi destek malzemeleri nanopartikülleri kararlı hale getirmek amacıyla kullanılmaktadır (Pan ve ark., 2024; Rüzgar ve ark., 2024; Tian ve ark., 2024).

Literatürde, MeAB hidrolizi üzerine yapılan çalışmalarda farklı destek malzemeleriyle hazırlanmış çeşitli nanokatalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörlerden bazıları; Ru@CNF (Karataş ve Rüzgar, 2023), $\text{Rh}_{0.63}\text{Co}_{0.37}\text{@CTAB}$ (Tunç ve Rakap, 2020), Rh-PVP nanoparçacıkları (Gulcan ve Karataş, 217), Co/ Al_2O_3 (Baguc ve ark., 2019), Cu-nano-MIL-101 (Baguc ve ark., 2018), Rh/nano-ZrO₂ (Kanat ve Ark., 2018), Ag/grafen (Yang ve ark., 2013) ve Pt@PPy-MWCNT (Karataş ve ark., 2019) nanoparçacıklarıdır.

Son yıllarda yaygın olarak kullanılan metal-organik kafes yapıları (MOF'lar), hem gözenekli yapıları hem de yüksek yüzey alanları sayesinde katı destek malzemeleri olarak ön plana çıkmaktadır.

Zirkonyum esaslı metal-organik bir iskelet (MOF) olan UiO-67, muazzam yüzey alanı, geniş ve erişilebilir gözenekler ve suya ve çok sayıda organik çözücüye karşı olağanüstü direnç gibi olağanüstü özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Alinezhad ve ark., 2019; Li ve ark., 2021; Rasheed ve ark., 2023; Shen ve ark., 2023; Liu ve ark., 2024). UiO-67 katı destek malzemesini kullanmamızın avantajlarına bakacak olursak, muazzam yüzey alanı, geniş ve erişilebilir gözenekler ve suya ve çok sayıda organik çözücüye karşı olağanüstü direnç gibi olağanüstü özellikleri sayesinde birçok avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmamızda, UiO-67 katı destek malzemesi yüzeyinde rodyum(0) (Rh(0)) nanokümleri sentezlenip ve karakterize edildikten sonra MeAB'nin hidrolizinden hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. Literatürde bakıldığında MeAB hidrolizi için Rh esaslı çalışmalar Rh/graphene (Shen ve ark., 2015), Rh/nano-ZrO₂ (Kanat ve ark., 2015), Ru-Rh@PVP NPs (Taçyıldız ve ark., 2019) ve Rh_{0.63}Co_{0.37}@CTAB (Tunç ve Rakap, 2020) gibi katalizörler kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalar doğrultusunda çevreci, verimli ve ekonomik katalizör sistemlerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, klasik emdirme-indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenen katalizör, ICP-OES, P-XRD, SEM ve SEM/EDX gibi ileri analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Rh@UiO-67 katalizörü MeAB'in katalitik hidroliz tepkimesinde kullanılmıştır. Oda koşullarında gerçekleştirilen bu katalitik tepkimede, Rh@UiO-67 katalizörü 149.49 dak⁻¹'lik TOF değeriyle yüksek etkinlik göstermiştir.

MATERYAL VE METOT

Rodyum (III) klorür hidrat (RhCl₃•xH₂O), metilamin hidroklorür (CH₃NH₂.HCl), Sodyum borohidrür (NaBH₄), bifenil-dikarboksilik asit (C₁₄H₁₀O₄, BPDC), benzoik asit (C₇H₆O₂), N,N-dimetilformamid (DMF), hidroklorik asit (HCl) ve aseton Merck ve Sigma-Aldrich'ten ticari olarak temin edildi. Saf su, MP MINİpure UP su arıtma sistemi kullanılarak damıtıldı. Deneyde kullanılan cam malzemeler ve manyetik karıştırma çubukları, temizlendikten sonra saf su ve asetonla durulanmış, ardından 150 °C sıcaklığındaki etüvde kurutma işlemine tabi tutuldu.

Metil Amin-Boran (MeAB, CH₃NH₂-BH₃) Sentezi

Sodyum borohidrür (1.8925 g, 0.05 mol) ve metilamin hidroklorür (3.376 g, 0.05 mol), bir kondansatöre bağlı boyunlu 250 mL'lik iki boyunlu balon içine eklendi. THF (100 mL) balona aktararak ve tuzlar 25°C'de kuvvetlice karıştırıldı. Tepkime, azot atmosferi altında oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 12 saat sonra nihai çözelti, emme süzme yoluyla süzülüp, süzüntü oda sıcaklığında vakum altında konsantre edildikten sonra ürün dietil eter ile saflaştırıldı.

UiO-67 Sentezi

UiO-67 literatürde bulunan (Salomon ve ark., 2015) sentez protokolü kullanılarak sentezlendi. ZrCl₄ (116.0 mg, 0.5 mmol), bifenil-dikarboksilik asit (121,0 mg, 0.5 mmol) ve benzoik asit (1,83 g, 15 mmol, 30 eşdeğer) 23 mL politetrafloroetilen kaplı paslanmaz çelik kapta 10.0 mL N,N-dimetilformamid (DMF) içinde çözüldü. Daha sonra çözeltiye %37'lik hidroklorik asit (83 µL) ilave edilerek tüm reaktanlar, ısıtmadan önce kısaca karıştırıldı. Karışım, 1 saatlik bir süre içinde 120°C'ye ısıtıldıktan sonra 24 saat boyunca 120°C'de tutuldu ve 24 saatin sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Katı süzülerek elde edildi ve kuru DMF ve kuru aseton ile yıkandıktan sonra bir gece boyunca 90°C'de etüvde kurutuldu.

Rh@UiO-67 Nanokatalizörünün Sentezi

İlk olarak 200 mg UiO-67 destek malzemesine %1 olacak şekilde rodyum (Rh) metal tuzundan ilave edilerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırıldı. Daha sonra metalin 15-20 katı NaBH_4 kullanılarak metalin indirgenmesi sağlandıktan sonra süzme yöntemi ile izole edilen katalizör sırasıyla 20,0 mL su ve etanol ile yıkanarak safsızlıklarından arındırıldı ve 12 saat vakum etüvde kurumaya bırakıldı. Sentezlenen Rh@UiO-67 katalizörü metilamin boranın hidrolizinde kullanılmak üzere havasız ortamda izole edildi.

Katalitik Hidroliz Tepkimesi için Deney Düzenekinin Kurulması

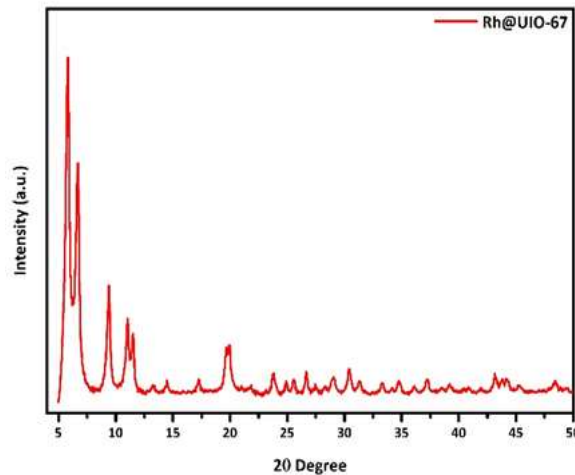
Hazırlanan nanokatalizör ile gerçekleştirilecek olan MeAB'ın hidroliz tepkimesinde açığa çıkan gaz hacmi suyun yer değiştirmesi yoluyla bir gaz büreti kullanılarak takip edilecektir. Genel olarak 25,0 mL'lik bir ceketli Schlenk içerisine belirlenen miktar kadar katalizör alınır ve üzerine 4,5 mL saf su ilave edilip sıcaklık bir yağ banyosu ile istenilen değere ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) getirildikten sonra 2,0 mL'lik bir şırınga ile karışım sulu MeAB çözeltisi (0,5 mL sulu çözelti içersinde 1 mmol MeAB) enjekte edilip ve tepkime 700 rpm karıştırma hızıyla zamana karşı başlatıldı. Tepkime zamana karşı açığa çıkan gaz miktarı not edilip bu veriler daha sonra hacimsel gaz miktarına karşı zaman grafiklerine OriginPro 8.5 programı kullanılarak aktarıldı.

Rh@UiO-67 Katalizörünün Karakterizasyonu

Rh@UiO-67 katalizörünün tanımlanması için ICP-OES, P-XRD, XPS, SEM ve SEM-EDX analizleri yapılmıştır. ICP-OES analizi Perkin Elmer Optima 4300DV, XRD analizi RIGAKU SmartLab cihazı, XPS PHI 5000 VersaProbe marka cihazı ve SEM ile SEM-EDX analizi TESCAN marka cihazı kullanılarak yapıldı.

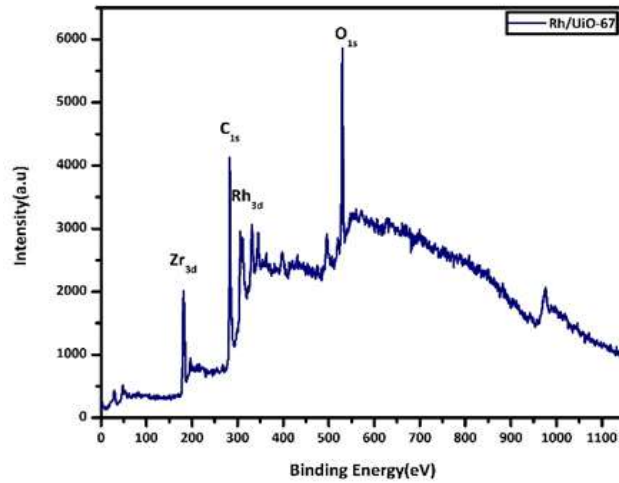
BULGULAR VE TARTIŞMA

İlk olarak teorik hesaplanmış Rh metalinin katı destek yüzeyine ne kadar tutunduğunu belirlemek için ICP-OES analizi yapıldı. Analiz sonucunda UiO-67 katı destek malzememizin yüzeyine tutunan Rh metal oranı %0,82 olarak hesaplanmıştır. Sonraki karakterizasyon çalışmamız XRD analizidir. Burada malzememizin kristal yapısı hakkında bilgi alınmıştır. Şekil 1'de görüldüğü gibi UiO-67 katı destek malzemesi ve Rh metal emdirilmiş, Rh@UiO-67 katalizörüne ait XRD desenleri verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi Rh metaline ait piklerin görülmemesi UiO-67 malzemesinin yüksek kristal yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Akbayrak ve ark., 2014; Hong ve ark., 2020).

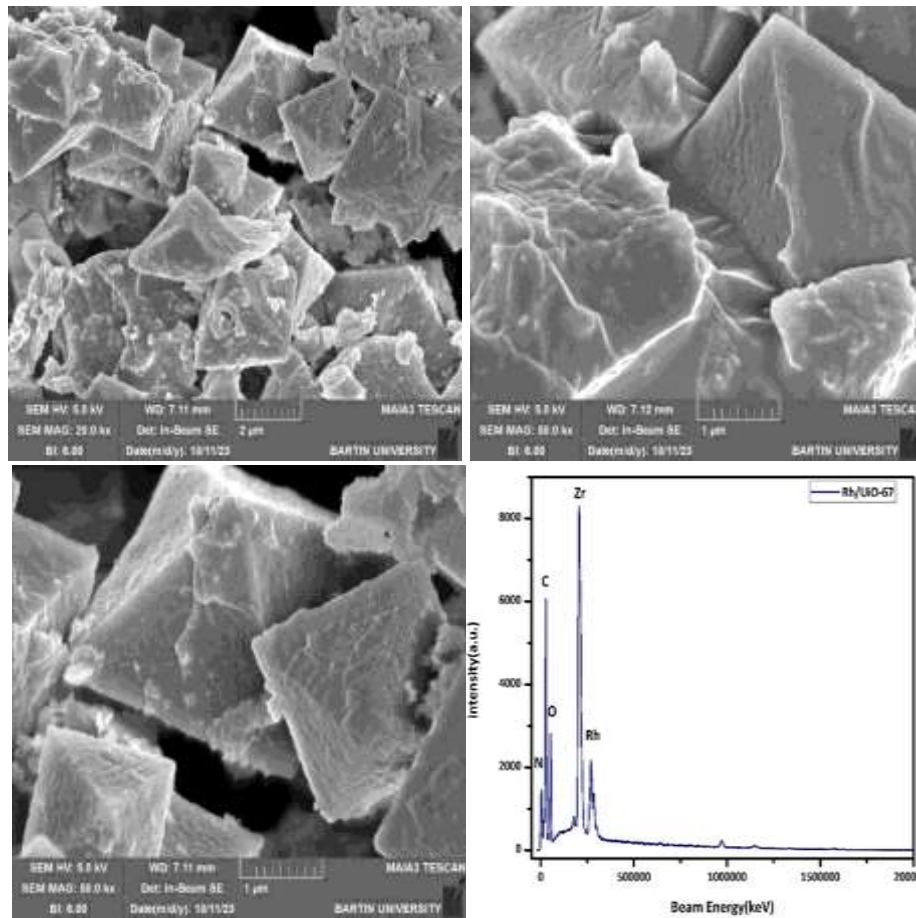


Şekil 1. Rh@UiO-67 katalizörüne ait XRD deseni

Rh metalinin oksidasyon basamağının belirlenmesi, Rh@UiO-67'nin bağlanma enerjisinin ve yüzey elementel analizinin yapılabilmesi amacıyla, Rh@UiO-67 malzemelerine XPS (X-ray fotoelektron spektroskopisi) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 2 içerisinde verilen Rh@UiO-67 malzemesi için alınan genel tarama XPS spektrumu verilmiş olup, verilen bu XPS spektrumunda beklenildiği üzere Zr, O ve Rh elementlerine ait sinyaller görülmektedir.



Şekil 2. Rh@UiO-67 katalizörüne ait XPS genel tarama grafiği



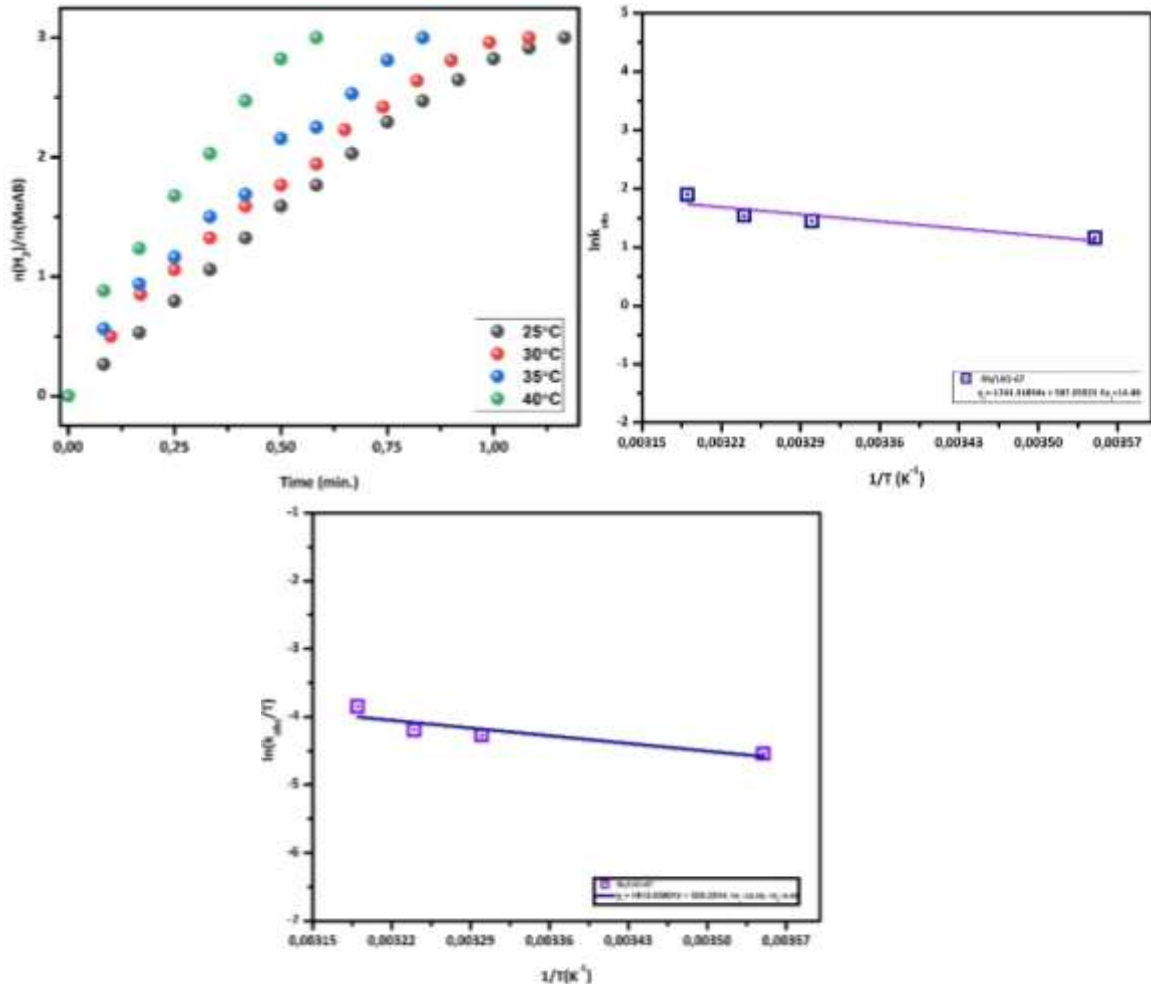
Şekil 3. Rh@UiO-67 katalizörüne ait farklı boyutlardaki SEM ve SEM-EDX görüntüleri.

Daha sonra, Rh@UiO-67 malzemesinin yüzey morfolojisine yönelik gerçekleştirilen analitik analizler kapsamında, Şekil 3'te gösterildiği üzere farklı mikro ve nano boyutlarda elde edilen SEM görüntülerinde herhangi bir külçe metal oluşumuna rastlanmamıştır. Bu görüntülerin bir kesitinden

alınan SEM-EDX analizi ve o bölgenin haritalandırması Şekil 3'te genel SEM görüntüleri ve SEM-EDX spektrumu olarak verilmektedir. Burada verilen görüntülerden de görüldüğü gibi Rh(0) ait herhangi bir külçe metal oluşumunun oluşmadığı gözlemlenmemiştir. Ayrıca Şekil 3'te de SEM-EDX spektrumuna bakıldığında yapıdaki elementlerimize (Rh, Zr, O, C) ait pikler spektrumda görülmektedir.

Rh@UiO-67 Katalizörü Eşliğinde MeAB'ın Katalitik Hidroliz Tepkimesindeki Performansının Gerçekleştirilmesi

Rh@UiO-67 katalizöründen 25,0 mL'lik bir ceketli Schlenk içerisine belirlenen miktar kadar alınır ve üzerine 4,5 mL saf su ilave edilip sıcaklık 700 RPM karıştırma hızında karıştırılarak termal dengeye (15 dk) getirilip daha sonra 2,0 mL'lik bir şırınga ile karışıma sulu MeAB çözeltisi (0,5 mL sulu çözelti içersinde 1 mmol MeAB) enjekte edilip ve tepkime 700 rpm karıştırma hızıyla zamana karşı başlatıldı. Tepkime süresince elde edilen gaz miktarı zaman bazında not alınmış, ardından bu veriler OriginPro 8.5 programı aracılığıyla zaman-hacim ilişkisini gösteren grafiklere dönüştürülmüştür.

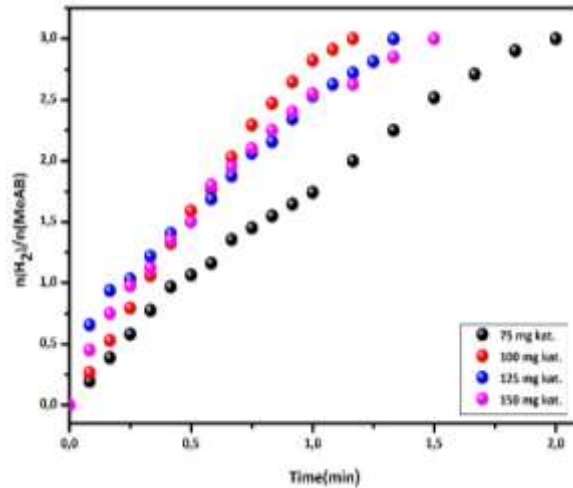


Şekil 4. Rh@UiO-67 katalizörüne ait metilamin boranın hidroliz tepkimesine ilişkin sıcaklığa bağlı zaman grafiği ile Arrhenius ve Eyring denklemlerine ait grafikler

Burada ilk olarak farklı sıcaklıkların tepkime hızı üzerine etkisi incelenmiş olup deneysel çalışmalara devam edilmiştir. Arrhenius denklemi kullanılarak, $k = Ae^{-E_a/RT}$ eşitliğinin logaritması alındıktan sonra elde edilen eşitliğe bağlı olarak bulunan $\ln[k_{obs}]$ 'ya karşı $1/T (K^{-1})$ değerleri kullanılıp Arrhenius eğrisi elde edilmiştir (Şekil 4). Bu eğrilerin eğimi $-E_a/RT$ ifadesinde yerine yazıldığında ait aktivasyon enerjisi 14,48 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca $\ln[k_{obs}] = (-\Delta H^\ddagger/RT) + \ln(kB/h) + \Delta S^\ddagger/R$ olarak bilinen Eyring-Polanyi denklemi kullanılarak $\ln[k_{obs}/T]$ 'ye karşı $1/T (K^{-1})$ değerleriyle çizilen

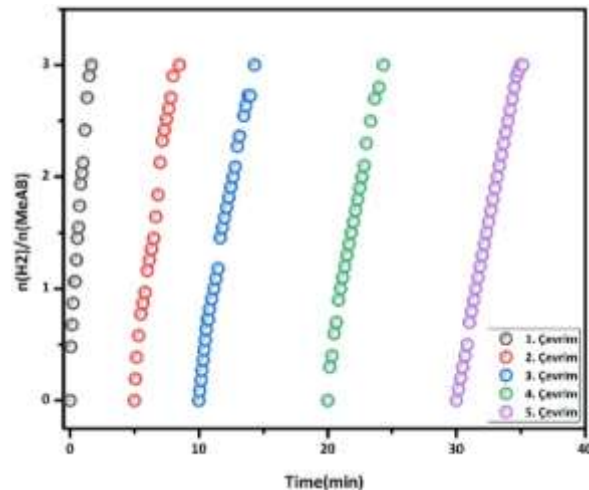
grafikten Eyring eğrisi denkleminde de diğer aktivasyon parametreleri olan $\Delta H^\ddagger$ (aktivasyon entalpisi) ve $\Delta S^\ddagger$ (aktivasyon entropisi) değerleri hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla $\Delta H^\ddagger = 13,46$ kJ/mol ve $\Delta S^\ddagger = 4,43$ J/mol.K olarak hesaplanmıştır.

Daha sonra Şekil 5'te görüldüğü gibi katalizör miktarına bağlı olarak tekime hızına bakılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi bir yerden sonra katalizör miktarı arttıkça tekime hızında düşüş gözlemlenmektedir. Burada katalizörün etkin parçacık sayısının substrat miktarına oranı arttığından hızda düşüş olduğunu düşünmekteyiz.



Şekil 5. Rh@UiO-67 katalizörüne ait Metilamin boranın hidroliz tepkimesindeki katalizör miktarına bağlı zaman karşı çıkan gaz miktarını gösteren grafik

Son olarak katalizörümüzün tekrar kullanılabilirliğini öğrenmek için tekrar çevrim deneyi yapılmıştır. Şekil 6'da görüldüğü gibi katalizörümüz %100 dönüşüm sağlarken seçiciliğinde düşme olmamıştır. Buda bize katalizörün yüzeyinde oluşan boratlardan kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 6. Metilamin boranın Rh@UiO-67 katalizörü eşliğinde gerçekleşen hidroliz tepkimesinde, zamana bağlı gaz çıkışı üzerinden elde edilen tekrar dönüşümü gösteren grafik

SONUÇ

Sonuç olarak yapılan bu çalışmada ve elde edilen sonuçlarına bakıldığında, monometalik Rh nanokümeleri emdirme-indirgeme yöntemiyle UiO-67 metal organik kafes yapısı olan katı destek malzemesine emdirilerek oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Bu yöntemle sentezlenen katalizör bulutlaşma ve topaklaşmaya uğramadan yüksek kristallikte, iyi dağılım göstererek ve başlangıç tanımlamaları ICP-OES, XPS, P-XRD, SEM ve SEM-EDX analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Rh@UiO-

67 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen metilamin boranın katalitik hidroliz tepkimesi için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda %1'lik (teorik olarak) metal emdirilmesi olan katalizörün bu önemli tepkimede hem sağladığı yüksek çevrim frekansı ($149,49 \text{ dk}^{-1}$) hem de tam dönüşüm (%100) ile kaynakçada yapılan çalışmaların yüksek performanslı olarak bilinen katalizörler arasında olan katalitik malzeme olduğu tespit edildi (Tablo 1). Rh@UiO-67 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen metilamin boranın katalitik hidroliz tepkimesine ait aktivasyon enerjisi değeri $14,48 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur. Rh@UiO-67 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen hidrazin boranın tam parçalanma tepkimesine ait aktifleşme parametreleri olan; aktifleşme entalpisi ($\Delta H^\#$) ve aktifleşme entropisinin ($\Delta S^\#$) değerleri sırasıyla $\Delta H^\# = 13,46 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S^\# = 4,43 \text{ J/mol.K}$ olarak hesaplanmıştır. Bu malzeme tekrar kullanılabilirlik ve seçicilik açısından, 5. çevrim sonunda dahi dönüşüm ve seçiciliği %100 oranında korumuştur. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda malzememiz uygun yakıt hücrelerinde test edilebilirliğine sonraki çalışmalarda bakılacaktır.

Tablo 1. Rh bazlı metal nanokatalizörlerinin MeAB'ın hidroliz tepkimesindeki TOF değerleri.

Katalizör	TOF	Sıcaklık (K)	Kaynakça
Rh/graphene	146.0	298 K	Shen ve ark., 2015
Rh/nano-ZrO ₂	17.52	298 K	Kanat ve ark., 2015
Ru-Rh@PVP NPs	206.2	298 K	Taayıldız ve ark., 2019
Rh _{0.63} Co _{0.37} @CTAB	107.1	298 K	Tunç ve Rakap, 2020
Bu Çalışma	149.49	298 K	

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK 2209/A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destek Programına 1919B012223312 Nolu projeye verdikleri destek için teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nisfindy, O. B., Azad, A. T., Dawood, M., & Azad, A. K. (2018). Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 602–627.
- Akbayrak, S., Gençtürk, S., Morkan, İ., & Özkar, S. (2014). Rhodium (0) nanoparticles supported on nanotitania as highly active catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *RSC Advances*, 4(26), 13742–13748.
- Alinezhad, H., Tarahomi, M., Maleki, B., & Amiri, A. (2019). SO₃H-functionalized nano-MGO-D-NH₂: Synthesis, characterization and application for one-pot synthesis of pyrano [2,3-d] pyrimidinone and tetrahydrobenzo [b] pyran derivatives in aqueous media. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(3), e4661.
- Angı, O. S., Murathan, H. B., Özkan, G., & Özkan, G. (2022). Non-linear kinetic analysis of catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with nano-structured Pd/TiO₂ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40430–40444.

- Baguc, I. B., Ertaş, 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., ... & 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.
- Gulcan, M., & Karataş, 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.
- Hong, Y., Peng, J., Sun, Z., Yu, Z., Wang, A., Wang, Y., ... & Sun, L. X. (2020). Transition metal oxodiperoxo complex modified metal-organic frameworks as catalysts for the selective oxidation of cyclohexane. *Materials*, 13(4), 829.
- 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.
- Karataş, Y., & Rüzgar, A. (2023). Poli (N-vinil-2-pirolidon) ile Kararlaştırılmış Ru-Fe Nanokümelerinin Sentezlenmesi, Tanımlanması ve Metilamin-Boran'ın Hidroliz Tepkimesinde Katalitik Etkinliğinin Araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(2), 1142–1154.
- Karataş, Y., Kuyuldar, E., Acidereli, H., Gulcan, M., & Sen, F. (2019). Polypyrrole-multi walled carbon nanotube hybrid material supported Pt NPs for hydrogen evolution from the hydrolysis of MeAB at mild conditions. *Scientific Reports*, 9(1), 18553.
- Li, Q., Du, J., Chai, J., Han, N., Zhang, W., & Tang, B. (2021). Vanadium metaphosphate V(PO₃)₃ derived from V-MOF as a novel anode for lithium-ion batteries. *ChemistrySelect*, 6(31), 8150–8157.
- Liu, M., Peng, Y., Chen, W., Cao, S., Chen, S., Meng, F. L., ... & Xu, Q. (2024). Metal-organic frameworks for carbon-neutral catalysis: State of the art, challenges, and opportunities. *Coordination Chemistry Reviews*, 506, 215726.
- Olabi, A. G., Abdelghafar, A. A., Baroutaji, A., Sayed, E. T., Alami, A. H., Rezk, H., & Abdelkareem, M. A. (2021). Large-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23498–23528.
- Özgür, D. Ö., Şimşek, T., Özkan, G., Akkuş, M. S., & Özkan, G. (2018). The hydrolysis of ammonia borane by using Amberlyst-15 supported catalysts for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10765–10772.
- Pan, Y., Abazari, R., Tahir, B., Sanati, S., Zheng, Y., Tahir, M., & Gao, J. (2024). Iron-based metal-organic frameworks and their derived materials for photocatalytic and photoelectrocatalytic reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 499, 215538.
- Rakap, M., & Özkar, S. (2009). Intrazeolite cobalt (0) nanoclusters as low-cost and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1–2), 21–29.

- Rasheed, T., & Anwar, M. T. (2023). Metal organic frameworks as self-sacrificing modalities for potential environmental catalysis and energy applications: Challenges and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 480, 215011.
- Rüzgar, A., Yurderi, M., Karataş, Y., Gülcan, M., & Zahmakiran, M. (2024). Synthesis and characterization of a nanocatalyst consisting of tungsten (VI) oxide and ruthenium for potential use in the hydrogen generation via hydrolysis of methylamine-borane. *Materials Chemistry and Physics*, 328, 129944.
- Salomon, W., Roch-Marchal, C., Mialane, P., Rouschmeyer, P., Serre, C., Haouas, M., ... & Dolbecq, A. (2015). Immobilization of polyoxometalates in the Zr-based metal organic framework UiO-67. *Chemical Communications*, 51(14), 2972–2975.
- 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.
- Shen, Q., Lu, Z., Bi, F., Zhang, D., Li, L., Zhang, X., ... & Wu, M. (2023). Regulating electronic metal-support interaction by synthetic methods to enhance the toluene degradation over Pt/Co₃O₄ catalysts. *Separation and Purification Technology*, 325, 124707.
- Sinigaglia, T., Lewiski, F., Martins, M. E. S., & Siluk, J. C. M. (2017). Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(39), 24597–24611.
- Staubitz, A., Sloan, M. E., Robertson, A. P., Friedrich, A., Schneider, S., Gates, P. J., ... & Manners, I. (2010). Catalytic dehydrocoupling/dehydrogenation of N-methylamine-borane and ammonia-borane: Synthesis and characterization of high molecular weight polyaminoboranes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13332–13345.
- Stephens, F. H., Pons, V., & Baker, R. T. (2007). Ammonia–borane: The hydrogen source par excellence?. *Dalton Transactions*