



Etkili ve Yeni MOF Yapısındaki Palladyum Katalizörünün Dimetilamin Borandaki Hidrolizi

Mehmet Sait İZGİ^{1*}, Erhan ONAT², Ömer ŞAHİN³, Sabit HOROZ⁴, Hilal Çelik KAZICI⁵

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Siirt University, 56100 Siirt, Turkey

² Organize Sanayi Bölgesi Meslek Yüksekokulu, Bitlis Eren Üniversitesi, 13000 Bitlis, Türkiye

³ İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya ve Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Fakültesi, İstanbul

⁴ Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Sivas, Türkiye

⁵ Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 65080, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar (Corresponding author): saitizgi@siirt.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, hidrojen depolama kaynaklarından biri olan, dimetil amin-boran (DMAB) hidrolizinden hidrojen üretimi için mükemmel bir katalitik özelliğe sahip bir nano katalizörün basit ve etkili sentezi eksik bir parçasıdır. Çalışmada metal organik kafes yapısı (MOF) sentezlenip üzerine Pd metali doplanarak yeni ve kullanışlı Pd@MOF katalizörü elde edildi. Katalizör sentez şartları sağlandıktan sonra sentezlenen katalizörle dimetil amin boran hidrolizi yapılarak elde edilen hidrojenin optimum şartları; farklı NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve dimetil amin boran konsantrasyonu incelendi. Ayrıca aktivasyon parametrelerin belirlenmesi için dimetil aminboranın Pd@MOF katalizörü varlığında farklı sıcaklıkta hidrolizleriyapılarak belirlendi. Pd@MOF katalizörünün reaksiyon derecesinin 1. Dereceden yürüdüğü tespit edilmiştir. Aynı zamanda Pd@MOF katalizörünün DMAB'daki hidrolizi sonucu 30 oC'deki hidrojen üretim hızı 2036 mL/dak*grkat olarak bulundu.

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi

Geliş Tarihi : 10.10.2024

Kabul Tarihi : 25.11.2024

Anahtar Kelimeler

Pd katalizörü
hidroliz
dimetilamin boran
hidrojen

Efficient and Novel MOF Structured Palladium Catalyst for the Hydrolysis of Dimethylamine Borane

Abstract

In this study, the simple and efficient synthesis of a nanocatalyst with excellent catalytic properties for hydrogen production from the hydrolysis of dimethyl amine-borane (DMAB), one of the hydrogen storage sources, is an incomplete part of the work. In this study, a novel and useful Pd@MOF catalyst was obtained by synthesizing metal organic lattice structure (MOF) and doping Pd metal on it. After the catalyst synthesis conditions were methanolysis of dimethyl amine borane hydrolysis with the synthesized catalyst, the optimum conditions of the hydrogen obtained by methanolysis; different NaOH concentration, catalyst amount and dimethyl amine borane concentration were examined. In addition, methanolysis of dimethyl amine borane in the presence of Pd@MOF catalyst at different temperatures was carried out to determine the activation parameters. It was determined that the reaction degree of the Pd@MOF catalyst was 1st order. At the same time, the hydrolysis of Pd@MOF catalyst in DMAB resulted in a hydrogen production rate of 2036 mL/min*grkat at 30 oC.

Research Article

Article History

Received : 10.10.2024

Accepted : 25.11.2024

Keywords

Pd catalyst
hydrolysis
dimethylamine borane
hydrogen

1. Giriş

Günümüzde fosil yakıtlar çok yönlü kullanımlar için büyük enerjiler sağlayabilmesine rağmen, tüketimleri ciddi enerji krizlerine ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Sürdürülebilir ve temiz bir çevre açısından hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu ve temiz yanma özelliği nedeniyle fosil yakıtlara bir alternatif olarak kabul edilmektedir (İzgi et al., 2023; Erhan, 2024; Mirshafiee ve Rezaei, 2024). Hidrojen enerjisi birçok kaynaktan elde edilmesine karşın depolama ve taşınma gibi dezavantajlarından dolayı bor hidrürler öne çıkmaktadır (Li et al., 2022; Salih Keskin et al., 2022; Bektaş et al., 2023). Bu sorunu hafifletmek için, katı hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen kullanımındaki acil gereksinimi karşılamak için güvenli ve etkili bir strateji olduğu gösterilmiştir. Bir çok borhidrür kaynağı bulunmasına rağmen son zamanlarda dimetil amin boran öne çıkmaktadır (Karataş et al., 2022). Bu bağlamda, dimetil amin-boran (DMAB), hidrojen üretimi için en çok araştırılan hidrojen depolama malzemelerinden biri olarak kabul edilmiştir (Kazici et al., 2020; Onat et al., 2021; Onat et al., 2021). Hızlı reaksiyon kinetiğini hızlandırmak ve reaksiyonu kontrol edebilmek için, DMAB hidrolizinden hidrojen salınımını tetiklemek için etkili bir katalizör gereklidir (Izgi et al., 2020).

Heterojen katalizörler, katalizör ayırma ve geri dönüşümündeki faydaları nedeniyle yoğun ilgi görmüştür (İzgi et al., 2019; İzgi et al., 2019; Karataş et al., 2019; Sait İzgi et al., 2019; Demir et al., 2020). Bu bağlamda, Pd, DMAB dehidrojenasyonuna yönelik yüksek verimliliği nedeniyle artan bir araştırma ilgisi uyandırmıştır, ancak yüksek fiyatı ve sınırlı tedariki büyük ölçekli uygulamaları kısıtlamaktadır. Düşük yükleme ve yüksek katalitik verimliliğe sahip Pd bazlı katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Tunç ve Rakap, 2020). Önceki çalışmalar, katalitik

verimliliklerin büyük ölçüde soy metal parçacıklarının boyutlarına bağlı olduğunu göstermiştir (Cai et al., 2022). Ancak, eş-çöktürme ve emdirme yoluyla katalizör desteklerine metal yüklemenin mevcut yolları, bir dereceye kadar boyut kontrolünden yoksundur. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için, sentetik işlem sırasında metal nanopartiküllerin boyutunu kontrol etmek için büyük miktarlarda destek malzemesi üzerinde metaller tutturulmaktadır (Zhang et al., 2019; İzgi et al., 2021; Kazici et al., 2022).

Bu çalışmada solvotermal yöntemiyle katalizör sentezlenerek trimesik asit (H_3BTC) ve $FeCl_3$, elde edilen MOF yapısı üzerine doplanan Pd metali sonucu elde edilen Pd@MOF katalizörünün dimetil amin noran varlığındaki hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojenin; metal/destek oranı, NaOH oranı, katalizör miktarı, substrat miktarı ve farklı sıcaklıkların hidrolizi yapılarak optimum şartlar elde edildi.

2. Materyal ve Yöntem

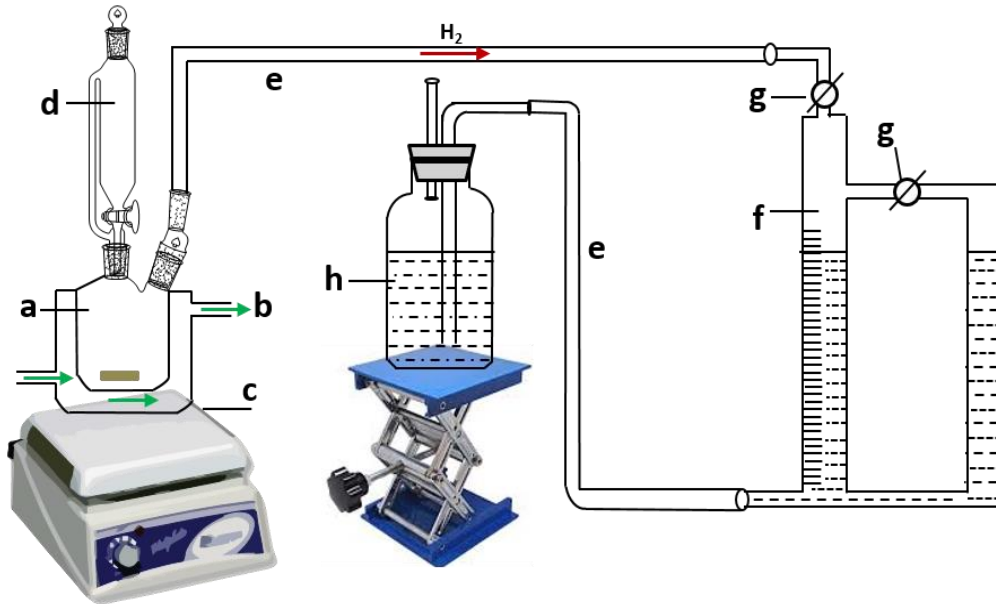
2.1. Pd@MOF katalizörünün sentezlenmesi

Burada Pd@MOF katalizörü solvotermal yöntemiyle sentezle hazırlanarak, 2mmol trimesik asit (H_3BTC) ve 2 mmol $FeCl_3$, içeren bir çözelti birbiri içerisine katılarak ultrasonik banyoda birbiri içerisinde dağılması sağlandı. Daha sonra 200°C de teflon otoklava konularak 16 saat boyunca bırakıldıktan sonra oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Daha sonra üzerine farklı konsantrasyonlarda Potasyum paladyum (II) klorür (K_2PdCl_4) eklenerek $NaBH_4$ ile indirgenmeye bırakıldı. Burada açık turuncu bir ürün elde edilerek ve sırasıyla etanol, DMF ve su ile yıkandıktan sonra 6000 rpm de santrifüjlenerek daha da saf ürün elde edildi. Elde edilen ve Pd@MOF ile isimlendirilen katalizör 80 °C de azot ortamında kurumaya bırakıldı.

2.2. Hidroliz deneylerinde kullanılan sistem

Dimetil aminboran katalizör varlığında hidrolizine ilişkin deneysel çalışmalarda kullanılan sistemin açık şeması aşağıdaki şekilde verilmiştir. Sistem; bir gaz büreti, kapaklı bir erlen ve sıcaklık kontrollü bir kriyostattan meydana gelmektedir. Belirli bir miktar ve konsantrasyona sahip sodyum borhidrür çözeltisi kapaklı erlene konularak, daha önceden hazırlanmış olan katalizörler çalışma kapsamında belirlenen kütle oranlarında eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizörlerin

zamana bağlı olarak eldilen gaz hacimleri hazırlanan su tuzağı kullanılarak hidrojen gaz büretinde toplatıldı. Burada farklı farklı katalizör miktarı, farklı farklı katalizör miktarı, farklı farklı $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ 'ün konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklardaki etkinliklerine bakılarak hidrojen gazının hacim değerleri, belirli zamanlarda okunarak grafiksel olarak katalizörün etkinliği belirlendi. Elde edilen bu grafiklere göre tepkimelere ilişkin aktivasyon enerjisi, tepkime derecesi gibi reaksiyon kinetiğine ilişkin veriler oluşturuldu.



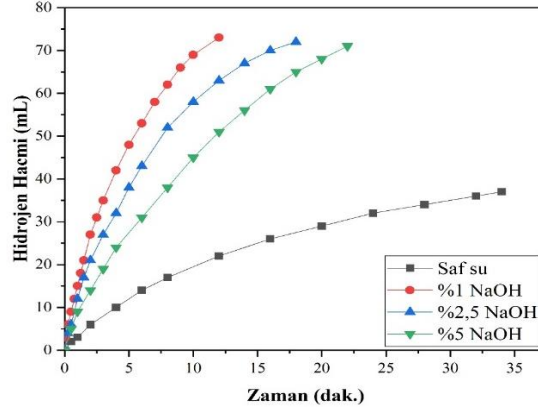
Şekil 1. DMAB 'in hidrolizi için kullanılan sistem

(a) 25 mL iki boyunlu ceketli reaktör (b) ceket (c) ısıtılmalı karıştırıcı, (d) basınç dengeleme hunisi (e) kauçuk borular (f) büret (g) gaz musluğu, (h) dengeleme şişesi

3. Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen katalizör deneysel çalışmalarda % 10 metal, % 90 destek malzemesi olacak şekilde sentezlenerek dimetil amin boran hidrolizindeki aktivitelerine bakılmıştır. Sentezlenen Pd@MOF katalizörü varlığında dimetil aminboran hidrolizinden hidrojen üretimi için en önemli faktörlerden birisi ortamın pH'ının ayarlanmasıdır. Çünkü çoğu borhidrür kendiliğinden hidroliz oldukları

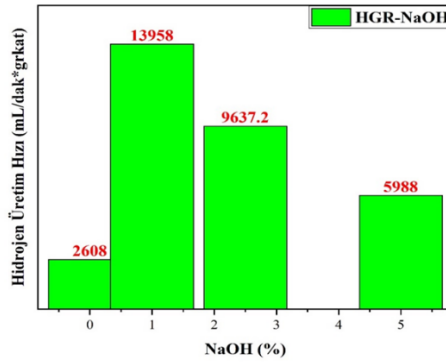
için çözelti ortamının belli bir pH'ta olması gerekir. Bu bağlamda Pd@MOF katalizörü varlığında farklı NaOH konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilere sabit konsantrasyonda DMAB eklenerek açığa çıkan hidrojen hacminin zamana karşı grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi % 0 NaOH konsantrasyonunda reaksiyon süresi 35 dakikada biterken % 1 NaOH konsantrasyonunda ise 10 dakika gibi kısa sürede tamamlanmaktadır.



Şekil 2. Farklı NaOH konsantrasyonu varlığında Pd@MOF katalizörünün dimetil amin boran hidrolizi (30 °C, 10 mg katalizör, 1 mmol DMAB)

Bunu daha iyi anlamak için DMAB'ın Pd@MOF katalizörü varlığındaki hidrolizinin farklı NaOH konsantrasyonları sonucunda elde edilen hidrojen üretim hızları Şekil 3'te verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere % 1 NaOH varlığındaki hidrojen üretim hızı 13958 mL/gr*kat iken

yüksek NaOH konsantrasyonlarda ise gitgide azaldığı görülmektedir. Bunun asıl nedeni çözeltinin pH' arttıkça hidroliz tepkimesindeki hidroksil iyonlarının inhibitör rolü oynaması ve proton derişiminin azalarak hidrojen çıkışını yavaşlamasına neden olmaktadır.

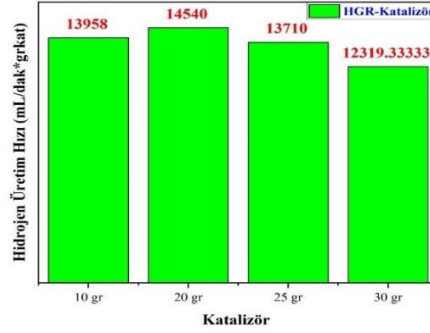


Şekil 3. Farklı NaOH konsantrasyonu varlığında Pd@MOF katalizörünün hidrojen üretim hızları

Katalitik tepkimeye ikinci olarak farklı katalizör miktarlarının tepkime hızına bağlı etkisi incelenerek Şekil 4'te verilmiştir. Pd@MOF katalizörünün katalitik performansı dimetil amin boran hidrolizinde 30 °C'de gerçekleştirilen farklı katalizör miktarlarında (5, 10, 15, ve 20 mg) katalitik hidroliz tepkimesinde test edilmiştir, Şekilde görüldüğü gibi farklı katalizör miktarlarında gerçekleştirilen bu katalitik tepkimeye ait açığa çıkan hidrojen

gazı miktarının DMAB miktarına oranının zamana karşı grafiğine bakıldığında beklenildiği üzere katalizör derişiminde meydana gelen artış hidrojen çıkış hızını arttırmaktadır. Ayrıca 10, 20 ve 25 mg katalizör varlığındaki hidrojen üretim hızlarının hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmekte ancak daha yüksek miktarlarda ise hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Burada optimum katalizör miktarının en yüksek olduğu

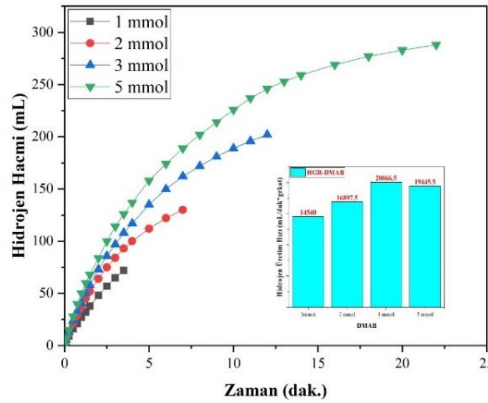
miktar olan 20 mg olarak belirlenip diğer deneylerin gerçekleştirilmesi
deneylerde bu miktar üzerinden diğer düşünölmüştür.



Şekil 4. Farklı katalizör miktarları varlığında Pd@MOF katalizörünün hidrojen üretim hızları

Katalitik tepkimelerde önemli olan diğer önemli bir faktörde çözelti substrat konsantrasyonudur. Aşağıdaki şekil Pd@MOF ve katalizörü varlığından farklı dimetil amin boran konsantrasyonlarında çözeltilerin hidrolizi sonucu elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 5'te verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi konsantrasyon arttıkça daha fazla hidrojen çıktığı görölmektedir. Burada diğer bor hidrürlerden farklı olarak yan

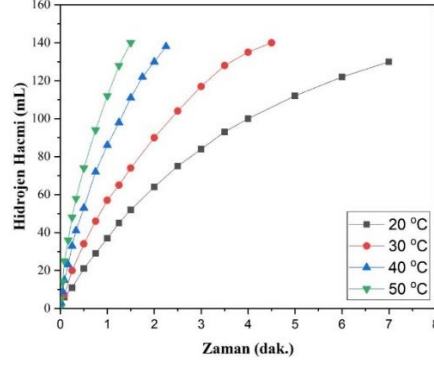
ürün olan metaboratın viskozitesinin enerji transferini zorlaştırmadığı görölmekte buda yakıt pili uygulamaları için olumlu bir durum olduğu görölmektedir. Burada 3 mmol varlığında daha fazla hidrojen elde edildiği görölse de 1 mmol varlığındaki hidrojen üretim hızı ile hemen hemen aynı değerde olduğu görölmektedir. Bu nedenle buradaki en uygun parametre olarak 2 mmol olarak alınarak diğer deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Farklı DMAB konsantrasyonları varlığındaki Pd@MOF katalizörünün dimetil amin boran hidrolizi (30 °C, %1 NaOH, 10 mg katalizör)

Katalizörlerin hangi basamak üzerinden yürüdüğünü belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda Pd@MOF katalizörlerinin elde edilen hidrojen gazının zamana bağlı olarak DMAB varlığında incelendi. Şekilde bu katalitik tepkimelere ait

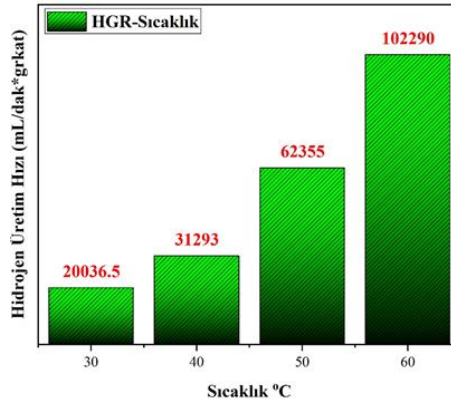
sıcaklığa göre açığa çıkan hidrojen gazı miktarının zamana karşı grafiği verilmektedir. Bu grafikten de göröldüğü gibi sıcaklık artışıyla başlangıç hidrojen çıkış hızları arttığı görölmektedir.



Şekil 6. Farklı sıcaklıklardaki Pd@MOF katalizörünün dimetil amin boran hidrolizi (%1 NaOH, 20 mg katalizör, 2 mmol DMAB)

NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve substrat miktarları sabit tutularak 10 mL çözelti varlığında DMAB'ın Pd@MOF katalizörü varlığındaki hidrolizi sonucu hidrojen üretim hızının farklı sıcaklıklardaki grafiği

Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi 30 oC 'de hidrojen üretim hızı 2036 mL/dak*grkat iken 60 oC'de ise tam 5 kat artarak 102290 mL/dak*kat kadar çıkmaktadır.



Şekil 7. Farklı sıcaklıklardaki Pd@MOF katalizörünün dimetil amin boran hidrolizindeki hidrojen üretim hızları

4. Sonuçlar

Bu çalışmada destek malzemesi olarak MOF yapısına benzer bir malzeme sentezlenerek üzerine Pd metali doplanarak elde edilen Pd@MOF katalizörünün dimetil aminboran hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen verimi incelenmiştir. Burada Pd@MOF katalizörünün DMAB hidrolizine etki edecek faktörler incelenerek optimum NaOH miktarı % 1, katalizör miktarı 20 mg, substrat miktarı 2 mmol DMAB olduğu belirlendi. Ayrıca

farklı sıcaklıklarda hidrolizi yapılarak reaksiyonun 1. Dereceden ilerlediği ve Pd@MOF katalizörünün ise başlangıç hızı 30 °C'de 20000 mL.dak⁻¹.gr⁻¹ , 60 °C de 102300 mL.dak⁻¹.gr⁻¹ olduğu belirlendi.

Teşekkür

Bu çalışma, Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2021-SİÜMÜH-05 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Bektaş, H., Erhan, O., Şahin, Ö., Demirci, S., Baytar, O., İzgi, M.S., 2023. Aktif karbon destekli ucuz ve kullanışlı katalizörün amonyak bor hidrolizinde incelenmesi. *Journal of Boron*, 8(2): 59-65.
- 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.
- Demir, H., Şahin, Ö., Baytar, O., Horoz, S., 2020. Investigation of the properties of photocatalytically active Cu-doped Bi₂S₃ nanocomposite catalysts. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31: 10347-10354.
- Erhan, O., 2024. Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride. *Synthetic Metals*, 306: 117621.
- Izgi, M.S., Baytar, O., Sahin, O., Horoz, S., 2019. Studies on catalytic behavior of co-cr-b/al₂o₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14(4): 1005-1012.
- Izgi, M.S., Onat, E., Kazici, H.C., Sahin, O., 2019. Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*.
- İzgi, M.S., Onat, E., Şahin, Ö., Saka, C., 2023. Green and active hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane by using caffeine carbon quantum dot-supported ruthenium catalyst in methanol solvent by hydrothermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Izgi, M.S., Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C., 2021. Catalytic activity of cobalt-boron-fluoride particles with different solvent mediums on sodium borohydride hydrolysis for hydrogen generation. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(16): 1933-1944.
- Izgi, M.S., Sahin, O., Onat, E., Saka, C., 2020. Epoxy-activated acrylic particulate polymer-supported Co-Fe-Ru-B catalyst to produce H₂ from hydrolysis of NH₃BH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(43): 22638-22648.
- Karataş, Y., Aygun, A., Gülcan, M., Şen, F., 2019. A new highly active polymer supported ruthenium nanocatalyst for the hydrolytic dehydrogenation of dimethylamine-borane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 99: 60-65.
- Karataş, Y., Çetin, T., Akkuş, İ.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.
- Kazici, H.C., Izgi, M.S., Sahin, O., 2022. Co-Mn-B Nanoparticles Supported on Epoxy-Based Polymer as Catalyst for Evolution of H₂ from Ammonia Borane Semi-Methanolysis. *Journal of Electronic Materials*, 51(5): 2356-2368.
- Kazici, H.C., Salman, F., Izgi, M.S., Sahin, O., 2020. Synthesis of Metal-Oxide-Supported Triple Nano Catalysts and Application to H₂ Production and H₂O₂ Oxidation. *Journal of Electronic Materials*, 49(6): 3634-3644.

- Li, Y., Meng, J., Zhu, Y., Yang, Y., Zhang, X., Zheng, X., 2022. Ultrafine Ru nanoparticles confined in graphenedoped porous g-C₃N₄ for effectively boosting ammonia borane hydrolysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 649: 129513.
- Mirshafiee, F., Rezaei, M., 2024. Engineering of the ferrite-based support for enhanced performance of supported Pt, Pd, Ru, and Rh catalysts in hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Scientific Reports*, 14(1): 20818.
- Onat, E., Cevik, S., Sahin, O., Horoz, S., Izgi, M.S., 2021. Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(5): 1389-1395
- Onat, E., Sahin, O., Izgi, 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(23), 27251-27259.
- Sait Izgi, M., Şahin, Ö., Saka, C., 2019. γ -Al₂O₃ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH₃BH₃ hydrolysis. *Materials and Manufacturing Processes*, 34(14): 1620-1626.
- Salih Keskin, M., Şahin, Ö., Horoz, S., 2022. Efficiency of TiO₂-supported Ni-Mo-Ru-B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58(3): 973-979.
- Tunç, N., Rakap, M., 2020. Surfactant-aided synthesis of RhCo nanoclusters as highly effective and recyclable catalysts for the hydrolysis of methylamine borane and dimethylamine borane. *Catalysis Science & Technology*, 10(23): 7865-7874.
- Zhang, X., Sun, X., Xu, D., Tao, X., Dai, P., Guo, Q., Liu, X., 2019. Synthesis of MOF-derived Co@C composites and application for efficient hydrolysis of sodium borohydride. *Applied Surface Science*, 469: 764-769.