

**Sodyum Borhidrürün Hidrolizini Katalizleyen
Metal Nanokümelerinin Sentezlenmesi**

Proje No: 105M357

Prof. Dr. Saim Özkâr
Mehmet Zahmakıran

Mart 2008
ANKARA

ÖNSÖZ

“Sodyum borhidrürün hidrolizini katalizleyen metal nanokümelere sentezlenmesi” başlıklı bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, Mühendislik Araştırma Grubunca sağlanan destek ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü’nde yürütülebilmiştir. Bu projede heterojen katalizörlerin yüzey alanını, dolayısıyla katalitik etkinliğini artırmak için parçacık boyutunun küçültülmesi fikrinin sulu çözeltide sodyum borhidrürün hidrolizine ilk kez uygulandı. Sulu çözeltide ilk kez sentezlenen rutenyum(0) nanokümelere, önemli bir hidrojen depolayıcı malzeme olarak düşünülen sodyum borhidrürün hidrolizini katalizlemede kullanıldı. Böylece sodyum borhidrürün hidrolizi için bugüne kadar bilinen en hızlı katalizör geliştirilmiş oldu. Projede yürütülen araştırmalar, sonuçları daha çok uygulamaya geçirilebilecek niteliktedir. Bor rezervlerinin yüksek olduğu ülkemizde, bor bileşiklerinin enerji alanı gibi geniş bir sektörde kullanılması için gerekli bilimsel veri ve bulguların oluşturulmasına, bu proje önemli katkıda bulunmaktadır. Elbetteki projede elde edilen sonuçların bilimsel özgünlüğü vardır ve yapılan yayınlarla evrensel bilime önemli katkılar sağlamaktadır. Bu projede elde edilen sonuçların uygulamaya aktarılabilir nitelikte olması, temel bilimlerdeki araştırmalara sağlanan desteğin artırılarak sürdürülmesinin, ülkemizdeki uygulamalı araştırma ve geliştirme çalışmaları için gerekliliğine işaret etmektedir. Projeye sağlanan destek için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na teşekkür ediyorum.

Ankara, 30.03.2008

Prof.Dr. Saim Özkâr

ÖZ

Yeni hidrojen depolayıcı malzemelerin geliştirilmesi yakın gelecekte hidrojenin önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımını sağlayacaktır. NaBH_4 , KBH_4 , LiH , NaH gibi hidrürler hidrojeni düşük sıcaklıkta sağlamak için hidrojen ekonomisinde taşıyıcı malzemeler olarak denenmektedir. Bu hidrürler arasında NaBH_4 hidrojeni emniyetli ve pratik olarak sağlamaktadır. Sodyum borhidrür alkali ortamda kararlıdır ancak uygun katalizör eşliğinde hidrolizi ile hidrojen gazı açığa çıkarır. Şimdiye kadar bu hidroliz tepkimesi için kullanılan katalizörlerin tümü heterojen katalizörlerdir ve sınırlı yüzey alanlarından dolayı sınırlı katalitik etkinliğe sahiptirler. Bu çalışmada suda çözünen metal(0) nanokümelere katalizör olarak sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanımını sunuyoruz. Suda çözünen asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ın indirgenip asetat iyonu ile kararlı hale getirilmesiyle hazırlandı ve bu nanokümelere oda sıcaklığında sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak deaktifleşme öncesi toplam 5170 çevrim sağladı. 2.8 ± 1.4 nm büyüklüğündeki asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere XRD, TEM, XPS ve FTIR spektroskopisiyle tanımlandı. Yapılan kinetik çalışmalar, asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin katalizör derişimine göre birinci dereceden, sodyum borhidrür derişimine göre ise sıfırıncı dereceden gerçekleştiğini göstermektedir. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere sodyum borhidrürün hidrolizi için düşük aktifleşme enerjisi sağlamaktadır. Alkali ortamda bile, bulunan aktifleşme enerjisi karbon yüzeyine tutulu rutenyum katalizöründen daha düşüktür.

Anahtar kelimeler: Rutenyum, suda çözünen nanokümelere, katalizör, hidroliz, sodyum borhidrür, asetat, TEM, XPS, FTIR.

ABSTRACT

The development of new storage materials will facilitate the use of hydrogen as a major energy vector in near future. In the hydrogen economy, chemical hydrides such as NaBH_4 , KBH_4 , LiH , NaH have been tested as precursor materials for supplying hydrogen at ambient temperature. Among these chemical hydrides, sodium borohydride (NaBH_4) provides a safe and practical mean of producing hydrogen. Sodium borohydride is stable in alkaline solution; however, hydrolysis generates hydrogen gas in the presence of a suitable catalyst. All of the prior catalysts having been used for this hydrolysis reaction are heterogeneous and, therefore, have limited activity because of the limited surface area. Here, we report the employment of water dispersible metal(0) nanoclusters as catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. The water dispersible ruthenium(0) nanoclusters were prepared from the reduction of $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and stabilized by using acetate ion. They provide 5170 turnovers in the hydrolysis of sodium borohydride at 25.0 ± 0.1 °C before deactivation. The acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters of 2.8 ± 1.4 nm particle size were characterized by TEM, XPS, and FT-IR spectroscopy. Kinetic study shows that the ruthenium(0) nanocluster-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride is first order in catalyst concentration and zero order in substrate concentration. The acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters provide a low activation energy for the hydrolysis of sodium borohydride. Even in alkaline solution, the activation energy was found to be smaller than that obtained by using the carbon-supported ruthenium as catalyst.

Keywords: Ruthenium, water dispersible, nanoclusters, catalyst, hydrolysis, sodium borohydride, acetate, TEM, XPS, FTIR.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ÖZ	iii
Abstract	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİLLER	vii
1. GİRİŞ	1
2. Deneysel.....	2
2.1 MATERYAL VE YÖNTEM.....	2
2.1.1. Genel	2
2.1.2. Düzenekler	3
2.1.3. Aletler	3
2.2. RUTENYUM(0) NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ	4
2.2.1. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Hazırlanması	4
2.2.2. Dodekantiyol Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Hazırlanması	4
2.3. Asetat, Dodekantiyol ve Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Etkinliklerinin Ölçülmesi ve Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümleri ile Katalizlenen Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesinin Kinetiğinin İncelenmesi	5
2.3.1. Asetat, Dodekantiyol ve Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Etkinliklerinin Ölçülmesi.....	5
2.3.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümleri ile Katalizlenen Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesinin Kinetiğinin İncelenmesi.....	6
2.3.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesindeki Katalitik Ömrünün Tesbit Edilmesi.....	7
2.3.4. Asetat Derişiminin Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesindeki Katalitik Etkinliğine Etkisinin İncelenmesi.....	7
2.3.5. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Civa ile Zehirlenmesi.....	7
2.4. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümleri.....	7
2.4.1. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin TEM Analizi	7
2.4.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin XPS Analizi	8
2.4.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin FTIR Analizi	8
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	9
3.1. Asetat, Dodekantiyol ve Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Hazırlanması ve Katalitik Etkinliklerinin Ölçülmesi	9
3.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Etkinliğinin Belirlenmesi	10
3.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalizlediği Sodyum Borhidrürün Hidrolizine Ait Hız İfadesinin Belirlenmesi.....	12
3.4. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalizlediği Sodyum Borhidrürün Hidrolizine Ait Etkinleşme Parametrelerinin Belirlenmesi	14

3.5.	Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerine Katalitik Etkinliğine Ait Zehirlenme Deneyleri	15
3.6.	Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Tanımlanması.....	17
4.	SONUÇ.....	22
5.	Yararlanılan Kaynaklar.....	23

ŞEKİLLER

- Şekil 1.** Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek.....3
- Şekil 2.** Katalizörsüz ortamda sodyum borhidrürün (150 mM) hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı hacminin zamana karşı grafiği.....10
- Şekil 3.** Farklı kararlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacminin zamana karşı grafiği.....11
- Şekil 4.** Farklı derişimlerdeki asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacminin zamana karşı grafiği.....12
- Şekil 5.** Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının çıkış hızının logaritmik değerinin rutenyum(0) nanokümlerinin derişiminin logaritmik değerine göre grafiği.....12
- Şekil 6.** 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için sodyum borhidrür derişimine karşı zaman grafiği.....13
- Şekil 7.** 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanarak çizilen Arrhenius grafiği.....14
- Şekil 8.** 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanarak çizilen Eyring grafiği.....15
- Şekil 9.** 0.80 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen 150 mM NaBH_4 hidrolizi için civa ile zehirlenmesi sonucu tepkime hızının civa miktarına göre değişim grafiği.....16
- Şekil 10.** Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin (a) TEM görüntüsü, (b) TEM görüntüsünden elde edilen NIH Image J 1.62 halkasal modelleme görüntüsü.....18
- Şekil 11.** Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin tanecik sayısına karşılık gelen parçacık büyüklüğü grafiği.....19
- Şekil 12.** Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin (a) 275-295 eV arası, (b) 458-478 eV arası XPS spektrumları.....20

Şekil 13. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri (mavi) ve serbest asetat anyonunun (kırmızı) KBr pelletinden alınan FTIR spektrumu.....21

1. GİRİŞ

Günümüz Dünyasında artan enerji gereksinimi ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan karşılanmaktadır ve önemli bir değişiklik olmazsa böyle fosil yakıt kullanımı devam edecektir (US Department of Energy, 2005). Ancak gerek fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve gerekse de fosil yakıtların yanmasıyla oluşan gazların neden olduğu küresel ısınmanın insanlığın geleceği için büyük bir tehdit oluşturması, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasına karşı ilgiyi gittikçe artırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin halen yüksek olan maliyetine ek olarak bazılarında süreksizlik sorunu vardır: Örneğin güneş ve rüzgar enerji kaynaklarının kesiklilik göstermesi gibi. Enerji kaynağının süreklilik gösterememesine karşı geliştirilebilecek en iyi çözüm enerjinin depolanmasıdır. Bu bağlamda hidrojen temiz bir enerji taşıyıcı olarak ortaya çıkmaktadır (US Department of Energy, 2003). Hidrojenin yakılarak doğrudan enerji üretiminde kullanılabilirliğinin yanı sıra, en etkin kullanım yolu yakıt pillerinde kullanımıyla elektrik enerjisinin elde edilmesidir (Sossina, 2003). Hidrojene dayalı enerji depolanması hidrojen ekonomisi olarak ele alınmaktadır ve bu alanda hidrojenin üretilmesi, depolanması ve verimli kullanımı ile ilgili araştırmalar büyük bir hızla sürmektedir. Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir şekilde sağlayabilmek için en etkin yöntemin “Hidrojen Ekonomisi” başlığı altında özetlenen ileri teknoloji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojenin depolanmasına yönelik çalışmalarda çok farklı malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında güncel olarak üzerinde en yoğun şekilde çalışılanı sodyum borhidrürdür. Bu noktadan yola çıkarak bu projede sodyum borhidrürün hidrolizini katalizleyen geçiş metal nanokümlerinin sentezi ve tanımlanması amaçlandı. Sodyum borhidrür uygun bir katalizör eşliğinde sudaki hidrolizi sonucu depoladığının iki katı hidrojen açığa çıkarır (Zhang, 2007; Guella, 2006).



NaBH_4 ve NaBO_2 çözeltilerinin yanıcı olmaması, sodyum metaboratın yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilmesi, tepkime hızının kontrol edilebiliyor olması, hidrojen gazı eldesinin düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilmesi, ve düşük maliyetle büyük miktarda hidrojen üretiminin sağlanabilmesi hidrojen üretiminde sodyum borhidrür kullanımının en

önemli avantajlarıdır (Raj, 2007; Zhang, 2005; Schlapbach, 2001; Grochala, 2004). Bu yolla yakıt pilleri için gerekli olan hidrojen gazı patlama riski olmaksızın kontrollü bir şekilde sağlanabilir. Sodyum borhidrürün hidrolizinde denen katalizörler kronolojik sıraya göre şunlardır: Platin ve rodyum tuzları (Schlesinger, 1953), kobalt tuzları (Brown, 1960), demir, rutenyum, palladyum, osmiyum, iridyum ve platin tuzları (Brown, 1962), nikel, Raney nikel ve külçe kobalt (Kaufmann, 1985), $\text{LaNi}_{4.5}\text{T}_{0.5}$ (T = Mn, Cr, Co, Fe, Cu) (Korobov, 1995), külçe rutenyum (Amendola, 2000), Pt-LiCoO₂ gibi metal/metal oksit karışımları (Kojima, 2002), nikel borür (Hua, 2003) ve filamenter nikel-kobalt alaşımı (Kim, 2004). Bir kaç istisna dışında (rutenyum ve kobalt) sodyum bor hidürürün hidrolizinde bugüne kadar denen katalizörlerin hepsi de heterojendir. Bu katalizörlerin yüzey alanlarının küçük olması katalizör etkinliklerini sınırlamaktadır. Çünkü heterojen katalizörün etkinliği yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla katalitik etkinliği artırmanın yolu katalizörün yüzey alanını artırmaktan geçmektedir ki, bu da tanecik büyüklüğünün küçültülmesi ile sağlanabilir (Lewis, 1993; Finke, 1998, 1999; Bönnemann, 1996). Bu bağlamda geçiş metal nanokümelere sodyum borhidrürün hidrolizinde daha etkin katalizör olarak kullanılması büyük önem kazanmaktadır. Bu amaçla külçe metal olarak en etkin katalizör olarak literatürde verilmiş olan rutenyum metali seçildi ve sulu ortamda kararlı rutenyum(0) nanokümelere sentezi ve sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak denenmesi planlandı.

2. DENEYSEL

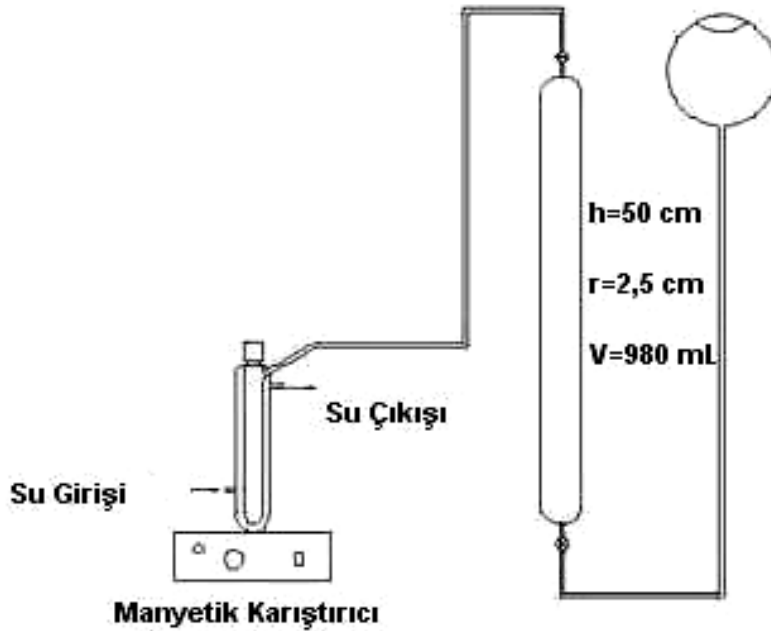
2.1 MATERYAL VE YÖNTEM

2.1.1. Genel

Bütün tepkimeler ve işlemler vakumda veya oksijenden arındırılmış azot veya hidrojen gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Rutenyum(III) klorür trihidrat, sodyum asetat trihidrat (99%), sodyum borhidrür (98%), 1,2-ethandiol, toluen, ve etilendiamin (99%) Aldrich'den alındı. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ için içerdiği su miktarı TGA analizi ile tesbit edildi ve $x = 3$ olarak bulundu. Deiyonize su Şimşek SL-200 su arıtma sisteminden temin edildi. Tüm cam malzemeler ve magnetler her kullanım öncesi aseton ile yıkandı ve 100 °C'de kurutulduktan sonra kullanıldı.

2.1.2 Düzenekler

Katalitik tepkimeler için Şekil 1 de verilen düzenek kullanıldı. Bu düzenekte yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki 75 mL'lik tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için 10  C ile 45  C arası istenilen sıcaklıkta su sirkülasyonunu sağlayan krisyostata bağlanmıştır. Daha sonra içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğinde 5 cm çapındaki ölçülü cam tüp tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Bu sayede tepkime esnasında açığa çıkan hidrojen gazı su seviyesindeki azalmaya bağlı olarak laboratuvar içerisindeki açık hava basıncı dikkate alınarak ölçüldü.



Şekil 1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek.

2.1.3 Aletler

NMR spektrumları Bruker DPX 400 spektrometresinde (¹H için 400,1 MHz ve ¹³C için 100,6 MHz) kaydedildi.

Kırmızıötesi spektrumları Nicolet 510 FTIR spektrofotometresi kullanılarak KBr pellet üzerinde alındı.

Morötesi-görünür bölge elektronik soğurma spektrumları HP8453 Diode Array Spektrofotometresinde alındı.

TEM analizi için 70 μ m'lik lense sahip, 100 kV'lık, 2 Å çözünürlüğe sahip Phillips CM-12 TEM kullanıldı.

XPS analizleri için 23,5 eV'luk geçiş enerjili Al-K α monokromatik ışıklı (1486,6 eV, X-ışınım tüpü 15 kV da çalışan) Physical Electronics 5800 spektrometresi kullanıldı.

2.2. RUTENYUM(0) NANOKÜMELERİNİN SENTEZİ

2.2.1. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Hazırlanması

Asetat anyonu ile kararlı hale getirilen rutenyum(0) nanokümlerinin hazırlanmasında literatürde belirtilen yöntem izlendi (Yang, 2004). İlk olarak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmakta olan 1 M'lık sodyum asetat çözeltisi içerisine daha önce hazırlanan 2 M'lık rutenyum(III) klorür çözeltisi eklendi. Daha sonra bu karışım üzerine 0.1 M'lık NaBH₄ çözeltisi damla damla eklendi. Buradaki en önemli unsur Ru⁺³ iyonunun Ru(0)'a tam olarak indirgenmesini sağlamak için NaBH₄/RuCl₃ oranının beşten yüksek olmasına dikkat edilmesidir. Sonuç olarak, bu yöntemle oluşturulan rutenyum(0) nanokümleri koyu kahverengi olup oda koşullarında iki hafta süresince topaklaşma oluşturmamıştır. Ayrıca sulu ortamdaki rutenyum(0) nanokümleri önce santrifüjlenip, sonra vakumda kurutularak katı halde kolaylıkla izole edilebilmektedir.

2.2.2. Dodekantiyol Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Hazırlanması

Dodekantiyol kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin hazırlanmasında literatürde daha önceden verilen yöntem izlendi (Fievet, 2003). İlk olarak 1,2-etandiol içerisine 3.3 mM rutenyum(III) klorür ile 50 mM sodyum asetat içerecek miktarda rutenyum(III) klorür ile sodyum asetat eklenerek karıştırıldı. Bu çözelti 170 °C' ye getirilerek bu sıcaklıkta yaklaşık on dakika kadar karıştırıldı. Bu sıcaklıkta çözeltinin renginin koyu kırmızıdan önce açık yeşile daha sonra da kahverengiye döndüğünü gözlemlendi. Renkteki bu değişim Ru⁺³ iyonunun Ru(0)'a indirgenmiş olduğunu göstermektedir. Daha sonra 1,2-etandiol içerisinde bulunan

rutenyum(0) nanokümleri, dodekantiyol içeren toluen ile ekstraksiyona tabi tutularak toluen fazına alındı. Ekstraksiyon sırasında iki fazın ayırımını kolaylaştırmak için etilen glikol içeresine az miktarda damıtılmış su eklendi. Böylece toluen içeresinde dodekantiyol ile kararlı hale getirilmiş rutenyum(0) nanokümleri elde edilmiş oldu. Toluen fazında bulunan dodekantiyol kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin su içeresinde çözülmemesine rağmen sulu ortamda yayıldığını gördük.

2.2.3. Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Hazırlanması:

Etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin hazırlanmasında literatürde belirtilen yöntem izlendi (Yang, 2003). Bu deneyde 0.1 mL etilendiamin damla damla manyetik karıştırıcı ile karıştırılmakta olan 2 mM'lık rutenyum(III) klorür çözeltisi üzerine eklendi. Ekleme işleminin bittiği anda siyah çökelti oluştuğu gözlemlendi, oluşan bu siyah çökelti santrifüj ile ayrıldı ve etanol içeresinde tekrar çözüldü. Bu çözelti içeresine 0.1 M'lık NaBH_4 damla damla eklendi ve manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı ve oluşan rutenyum(0) nanokümleri siyah çökelti halinde santrifüj yardımıyla çözelti içeresinden alınarak 30%'luk su/etanol karışımıyla yıkandı. Bu sayede çökelti içeresinde bulunması olası sodyum ve klorür iyonları ile koordine olmadan kalan serbest etilendiamin ortamdaki uzaklaştırılmış oldu. Sonuç olarak suda çözünen etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümleri hazırlanmış oldu.

2.3. ASETAT, DODEKANTİYOL VE ETİLENDİAMİN KARARLI RUTENYUM(0) NANOKÜMLERİNİN KATALİTİK ETKİNLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ VE ASETAT KARARLI RUTENYUM(0) NANOKÜMLERİ İLE KATALİZLENEN SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZ TEPKİMESİNİN KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

2.3.1. Asetat, Dodekantiyol ve Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Etkinliklerinin Ölçülmesi

Farklı kararlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan rutenyum(0) nanokümlerinin sodyum borhidürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek amacıyla Şekil 1 de verilen basit deney düzenliğini hazırladık.

Bu düzenekte yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki 75 mL'lik tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için 10 °C ile 45 °C arası istenilen sıcaklıkta su sirkülasyonunu sağlayan krisyostata bağlanmıştır. Daha sonra içerisi su ile doldurulan 50 cm yüksekliğinde 5 cm çapındaki ölçülü cam tüp tepkime kabına plastik hortumla bağlandı. Bu sayede tepkime esnasında açığa çıkan hidrojen gazı su seviyesindeki azalmaya bağlı olarak laboratuvar içerisindeki açık hava basıncı dikkate alınarak ölçüldü. Aynı koşullar altında 0.33 mM'lık asetat, dodekantiyol ve etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin 50 mL içerisinde 150 mM'lık sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini ayrı ayrı inceledik ve elde edilen sonuçların doğruluğu açısından her bir numune için üçer kez ayrı kontrol deneyleri yapıldı. Elde edilen tepkime hızları; asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri için 3.1 mL H₂/s, dodekantiyol kararlı rutenyum(0) nanokümleri için 2,5 mL H₂/s ve etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümleri içinde 1,6 mL H₂/s olarak bulundu. Elde ettiğimiz bu sonuçların ışığında, gerek sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü ve kararlılığı, gerekse de tepkimedeki yüksek katalitik etkinliği nedeniyle, bundan sonraki çalışmalarımızı asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri üzerine yoğunlaştırmaya karar verdik.

2.3.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümleri ile Katalizlenen Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesinin Kinetiğinin İncelenmesi

İlk olarak asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin kinetiğinin aydınlatılmasına yönelik çalışmalara başlandı. Tepkime hızının asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerine mertebesinin belirlenmesi için 50 mL içerisindeki 150 mM sodyum borhidrürün hidrolizi 0.08, 0.16, 0.32, 0.48, 0.64, 0.8 and 1.12 mM Ru(0) nanokümleri tarafından katalizlendi. Daha sonra Ru(0) nanokümlerinin derişimi 0.32 mM'da sabit tutularak NaBH₄ / Ru(0) oranı 100, 200, ve 500 olacak şekilde sodyum borhidrür derişimi arttırılarak katalitik tepkimenin sodyum borhidrür derişimine göre mertebesi belirlendi. Daha sonra asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidrolizi tepkimesine ait aktifleşme parametrelerinin tesbi edilebilmesi için 0.32 mM Ru(0) nanokümleri tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin farklı sıcaklıklarda (25, 30, 35, 40, 45 °C) hız sabiti (k) hesaplandı. Hız sabiti (k) 25, 30, 35, 40, 45 °C için sırasıyla 2.3, 3.8, 4.9, 6.1, 6.3 [mol NaBH₄].[mol Ru(0)]⁻¹. s⁻¹ olarak hesaplandı.

2.3.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesindeki Katalitik Ömrünün Tesbit Edilmesi

Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik ömrünün tesbit edilmesi için 50 mL 450 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi 0.32 mM Ru(0) nanokümleri tarafından hidrojen çıkışı gözlenmeyene kadar 25.0 ± 0.1 °C’de izlendi. Deney sonucunda asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki toplam çevrim sayısı 5170 olarak hesaplandı.

2.3.4. Asetat Derişiminin Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Sodyum Borhidrürün Hidroliz Tepkimesindeki Katalitik Etkinliğine Etkisinin İncelenmesi

Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliğinin asetat derişimine göre değişimini incelemek amacıyla; hazırlanması sırasında sırasıyla 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 and 10 M asetat kullanılarak hazırlanan 0.32 mM Ru(0) nanokümelerinin 50 mL, 150 mM sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinlikleri her bir asetat derişimi için hız sabitleri hesaplanarak karşılaştırıldı.

2.3.5. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Civa ile Zehirlenmesi

Zehirlenme deneylerinde her bir deney için 0.80 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri 10 mL 150 mM sodyum borhidrürün hidrolizi sırasında sırasıyla 4.1, 3.3, 2.5, 1.65, 0.83, 0.41, 0.20 mg civa ile zehirlendi (Hg/Ru(0) oranları sırasıyla 0.125, 0.100, 0.075, 0.05, 0.025, 0.013, 0.063) ve her bir set için hidrojen gazının çıkış hızı kaydedildi.

2.4. ASETAT KARARLI RUTENYUM(0) NANOKÜMELERİ

2.4.1. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin TEM Analizi

TEM analizi için 5 mL’lik asetat kararlı rutenyum(0) nanokümesi çözeltisi, tek kullanımlık polietilen pipetle cam numune kabına alınıldı. Numuneler analizlerin yapılması

için Oregon Üniversitesine yollandı. Burada bir damla numune karbon kaplı Cu-TEM analiz yüzeyine sürüldükten ve yüzeydeki su buharlaştırıldıktan sonra hazırlanan numunenin TEM analizi için 70µm'lik lense sahip, 100 kV'lık, 2 Å çözünürlüğe sahip Phillips CM-12 TEM kullanılmıştır.

Alınan TEM görüntülerinden parçacık boyut analizini yapabilmek için NIH Image J 1.62 programı (<http://www.rsb.info.nih.gov/nih-image/>) kullanıldı. TEM analizi sonucu elde edilen görüntüler TIF dosyası olarak alınmıştır. Her bir görüntü için Adobe Photoshop programı kullanılarak parlaklık ve netlik ayarları yapılmıştır. NIH Image J 1.62 programında bu görüntülerin eşik ve ölçek ayarları yapıldıktan sonra parçacık boyut analizi yine bu programla yapılmıştır. Her bir parçacık için parçacık büyüklüğü oluşan nanokümlerin halkasal yapıya sahip olmalarından dolayı çap büyüklüğü (nm) ± standart sapma olarak verilmiştir.

2.4.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin XPS Analizi

XPS analizi için 10 mL'lik asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri çözeltileri tek kullanımlık polietilen pipetlerle cam tüplere (15mm x 100 mm) alındı ve her bir numune 3 saat boyunca 6000 rpm' de sentrifüj yapıldı. Sentrifüjden sonra katı olarak izole edilen örnekler %30'luk etanol/su karışımı ile üçer kez safsızlıkların uzaklaştırılması için yıkandı. Daha sonra çökelti halindeki numuneler vakumda 2 saat boyunca kurutuldu. XPS analizleri için 23,5 eV'luk geçiş enerjili Al-K α monokromatik ışıklı (1486,6 eV, X-ışınım tüpü 15 kV da çalışan) Physical Electronics 5800 spektrometresi kullanıldı.

2.4.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin FTIR Analizi

FTIR analizi için 10 mL'lik asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri çözeltileri tek kullanımlık polietilen pipetlerle cam tüplere (15mm x 100 mm) alındı ve her bir numune 3 saat boyunca 6000 rpm' de sentrifüj yapıldı. Sentrifüjden sonra katı olarak izole edilen örnekler %30'luk etanol/su karışımı ile üçer kez safsızlıkların uzaklaştırılması için yıkandı. Daha sonra çökelti halindeki numuneler vakumda 2 saat boyunca kurutuldu. Elde edilen katı örneğin KBr diski hazırlandı ve Nicolet 510 FTIR spektrofotometresi kullanılarak Omnic programı altında FTIR spektrumları alındı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

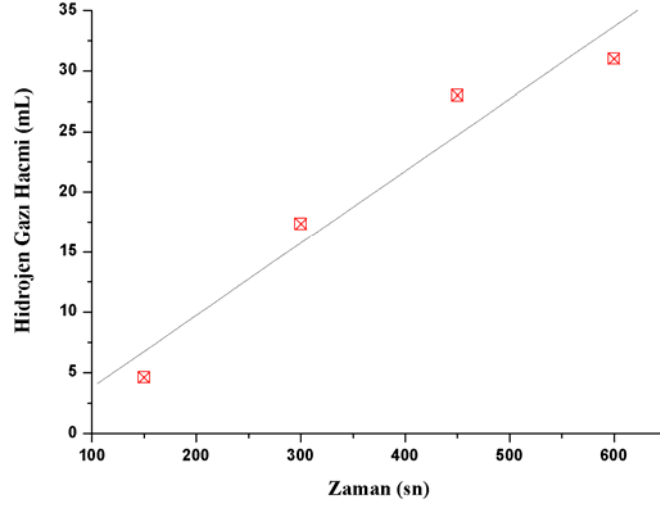
3.1. Asetat, Dodekantiyol ve Etilendiamin Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Katalitik Hazırlanması ve Katalitik Etkinliklerinin Ölçülmesi

Suda çözüner rutenyum(0) nanokümleri üç farklı kararlaştırıcı kullanılarak rutenyum(III) klorürün sodyum borhidür ile indirgenmesinden elde edildi. Kararlaştırıcı olarak asetat, dodekantiyol ve etilendiamin kullanıldı. Asetat anyonu ile kararlı hale getirilen rutenyum(0) nanokümleri, literatürde belirtilen yöntem (Yang, 2004) kullanılarak rutenyum(III) klorürün sulu fazda asetat eşliğinde sodyum borhidürle indirgenmesinden elde edildi. Dodekantiyol kararlı rutenyum(0) nanokümleri, literatürde daha önceden verilen yöntem (Fievet, 2003) [17] izlenerek, sodyum asetat ve 1,2-etandiol eşliğinde 170 °C de rutenyum(III) klorürün indirgenmesinden elde edildi. Etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin hazırlanmasında da literatürde belirtilen yöntem izlendi (Yang, 2003). Bu deneyde etilendiamin önce sulu rutenyum(III) klorür çözeltisine eklendi, oluşan siyah çökelti santrifüj ile ayrılarak ve etanol içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye NaBH₄ eklenerek indirgenme tamamlandı ve oluşan rutenyum(0) nanokümleri santrifüj yardımıyla çözeltiden alındı ve sulu faza konularak katalitik etkinliği ölçüldü.

Farklı kararlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan rutenyum(0) nanokümlerinin sodyum borhidürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek amacıyla Şekil 1 de verilen basit deney düzeneğini hazırladık.

Hazırlanan farklı rutenyum(0) nanokümlerinin sodyum borhidürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerinin ölçmeden önce, aynı derişimdeki sodyum borhidürün aynı koşullar altındaki katalizörsüz hidrolizini incelemek gerekti. 150 mM sodyum borhidür çözeltisinin katalizörsüz ortamda 25 °C deki hidrolizinden açığa çıkan hidrojen gazının zamana karşı değişimi Şekil 2 de verilmektedir. Bu grafikten sodyum borhidürün kendiliğinden hidrolizin tepkime hızı 0.05 mL H₂/s olarak hesaplandı.

Daha sonra aynı koşullar altında 0.33 mM'lık asetat, dodekantiyol ve etilendiamin kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin sodyum borhidürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini ayrı ayrı incelendi ve elde edilen sonuçların doğruluğu açısından her bir numune için üçer kez ayrı kontrol deneyleri yapıldı. Deney sonuçları Şekil 3 de verilmektedir. Şekildeki grafikten de görülebileceği gibi, en yüksek katalitik etkinlik, asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri ile elde eilmektedir.



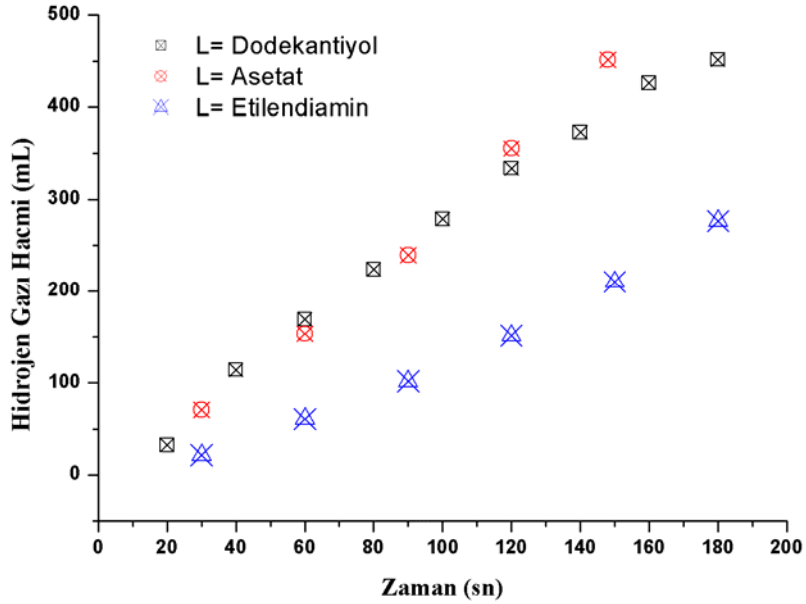
Şekil 2. Katalizörsüz ortamda sodyum borhidrürün (150 mM) hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı hacminin zamana karşı grafiği.

Elde ettiğimiz bu ilk sonuçların ışığında, gerek sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü ve kararlılığı, gerekse de tepkime içerisinde yüksek katalitik etkinliği nedeniyle, bundan sonraki çalışmalarımızı asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri üzerine yoğunlaştırmaya karar verdik.

3.2. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümlerinin Katalitik Etkinliğinin Belirlenmesi

İlk olarak da katalitik etkinliğin tam olarak tanımlanması amacıyla asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin sodyum borhidrürün hidrolizindeki toplam çevrim sayısını ve çevrim

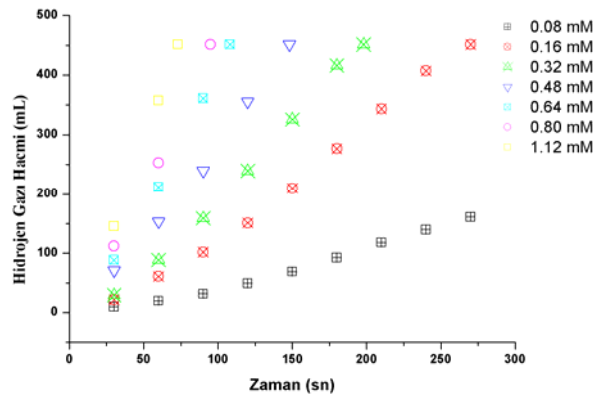
frekansını hesaplamaya karar verdik. Bunun için 450 mM'lık sodyum borhidrür çözeltisi için 0.33 mM'lık asetat kararlı rutenyum(0) nanoküpleri kullanıldı ve tepkime hızı, katalizörsüz ortamdaki tepkime hızıyla aynı değere indiği anda rutenyum(0) nanoküplerinin etkinliğinin bittiği kabul edilip deney sonlandırıldı. Bu yöntemle asetat kararlı rutenyum(0) nanoküpleri için toplam çevrim sayısı yaklaşık 5100 mol H₂ / mol Ru(0) ve çevrim frekansı ise 1.01 mol H₂ / mol Ru(0)·s olarak bulundu. Literatürdeki bu alanda yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında asetat kararlı rutenyum(0) nanoküpleri kullanarak elde edilen sonuç şimdiye kadar bilinen en yüksek katalitik etkinlik değeridir.



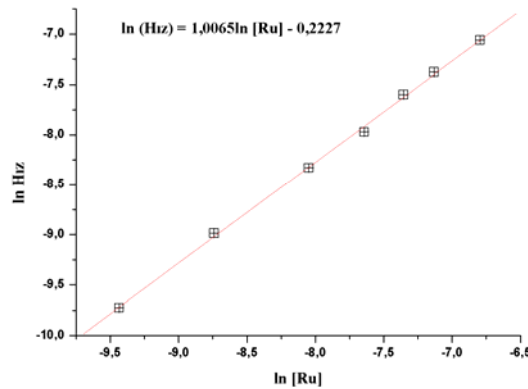
Şekil 3. Farklı kararlaştırıcılar kullanılarak hazırlanan rutenyum(0) nanoküpleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidrolizi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacminin zamana karşı grafiği.

3.3. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Katalizlediği Sodyum Borhidrürün Hidrolizine Ait Hız İfadesinin Belirlenmesi

Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin hız yasasının belirlenebilmesi için ilk olarak farklı derişimlerde (0.08, 0.16, 0.32, 0.48, 0.64, 0.8, 1.12 mM) rutenyum(0) nanokümelere tarafından oda sıcaklığında katalizlenen sodyum borhidrürün (150 mM) hidrolizi (Şekil 4) için tepkime hızları hesaplandı ve tepkimenin rutenyum(0) nanokümelerine göre derecesi hesaplandı (Şekil 5).



Şekil 4. Farklı derişimlerdeki asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının hacminin zamana karşı grafiğı.



Şekil 5. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazının çıkış hızının logaritmik değerinin rutenyum(0) nanokümelerinin derişiminin logaritmik değerine göre grafiğı.

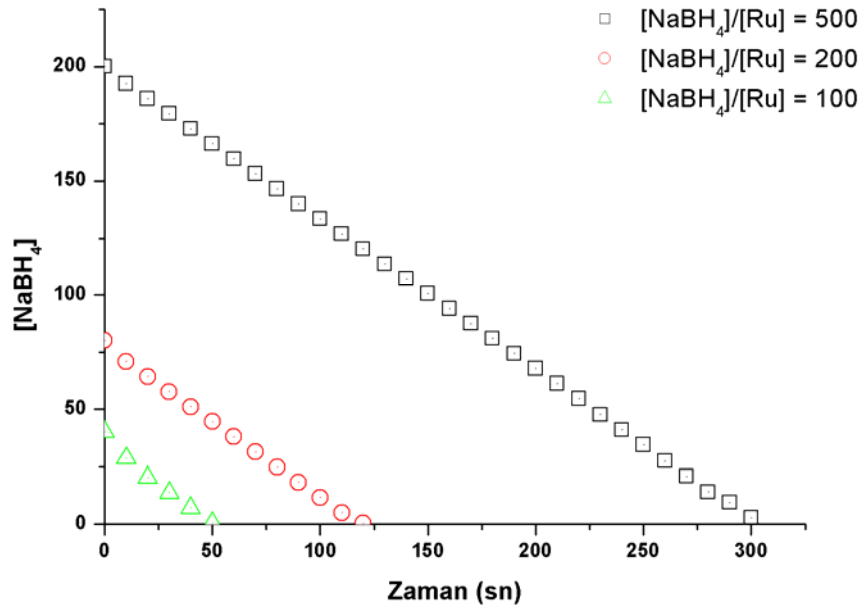
Şekil 5’de verilen grafikten de anlaşılacağı gibi asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi rutenyum(0) nanokümlerine göre birinci dereceden yürümektedir.

Sodyum borhidrüre göre tepkime derecesinin belirlenmesi için ise 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen farklı derişimlerdeki (32, 64, 160 mM) sodyum borhidrürün hidrolizi için tepkime hızları hesaplandı (Şekil 6). Şekil 6’da görüldüğü gibi asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sodyum borhidrüre göre sıfıncı dereceden yürümektedir.

Yapılan bu deneylerden elde edilen sonuçlar ışığında asetat kararlı rutenyum nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için hız yasası;

$$\frac{-4d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k[Ru]$$

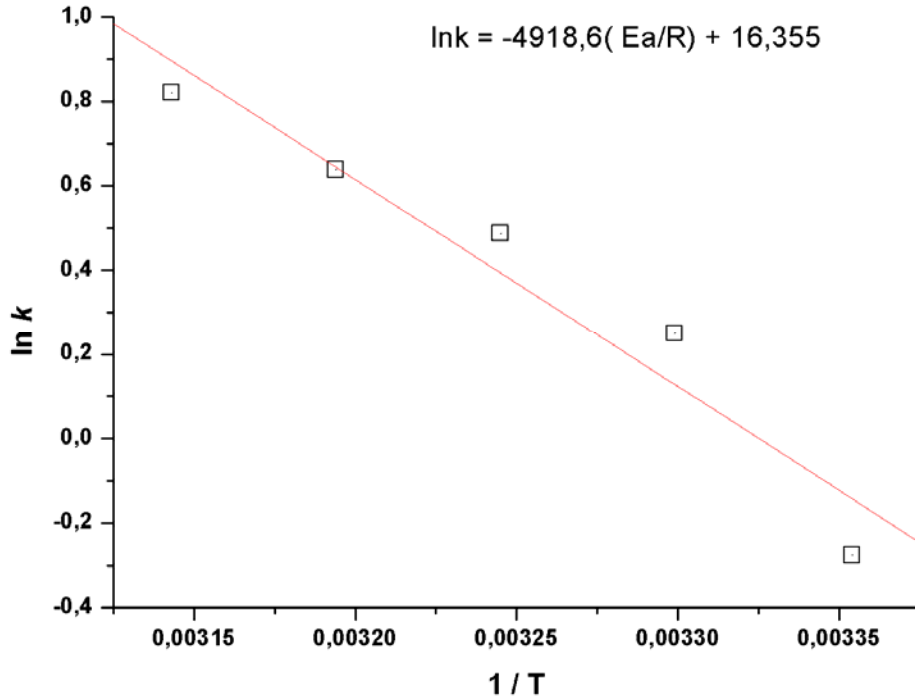
olarak bulunmuştur.



Şekil 6. 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından 25.0 ± 0.1 °C’de katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için sodyum borhidrür derişimine karşı zaman grafiğı.

3.4. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Katalizlediği Sodyum Borhidrürün Hidrolizine Ait Etkinleşme Parametrelerinin Belirlenmesi

Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi ait etkinleşme enerjisinin ve diğer etkinleşme parametrelerinin (etkinleşme entalpisi ve etkinleşme entropisi) hesaplanması için 0.32 mM rutenyum(0) nanokümelere tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin hızı farklı sıcaklıklarda (25, 35, 45, 55 °C) hesaplanmıştır. Arrhenius (Şekil 7) ve Eyring (Şekil 8)

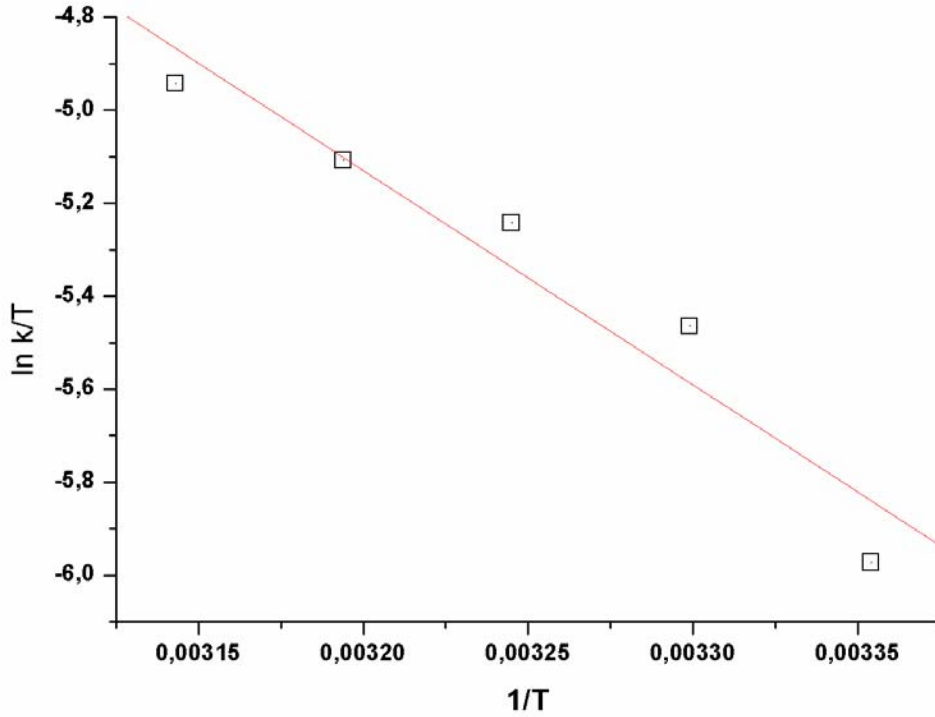


Şekil 7. 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelere tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanarak çizilen Arrhenius grafiği.

denklemleri kullanılarak etkinleşme enerjisi $E_a = 41 \pm 2$ kJ/mol, etkinleşme entalpisi $\Delta H^\ddagger = 38 \pm 1$ kJ/mol ve etkinleşme entropisi $\Delta S^\ddagger = -117 \pm 6$ J/K·mol olarak bulunmuştur.

3.5. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerine Katalitik Etkinliğine Ait Zehirlenme Deneyleri

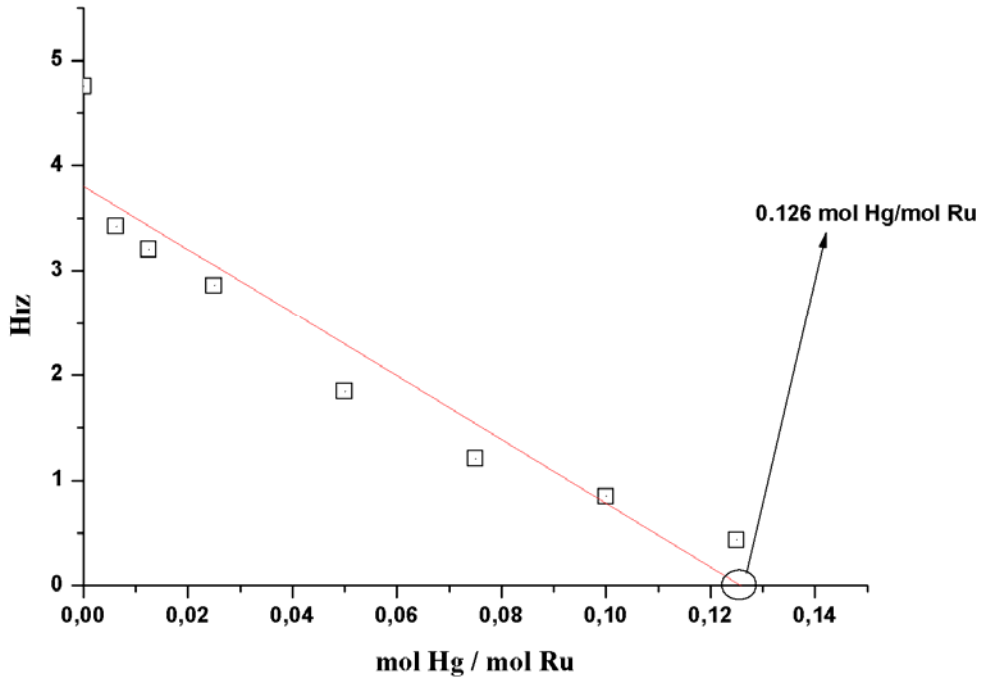
Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin yüzeydeki etkin atom sayısının belirlenmesi için civa ile zehirlenme deneyleri yapıldı (Finke, 2002). Bu deneylerin tümünde 0.80 mM rutenyum(0) nanokümeleri tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidrolizi sırasında farklı Hg/Ru (0.125, 0.100, 0.075, 0.050, 0.025, 0.013, 0.006)



Şekil 8. 0.32 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri tarafından katalizlenen 150 mM sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi için farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanarak çizilen Eyring grafiği.

oranlarını sağlayacak miktarlarda civa eklendi ve her bir set için tepkime hızları kaydedildi ve Şekil 9'da verilen grafik elde edildi.

Şekil 9 tepkime hızındaki azalmanın civa miktarına göre değişimini veren grafikten (x eksenini üzerinden) kritik Hg/Ru oranı 0.126 olarak bulundu. Civa ile rutenyumunun 1/1 stokiyometride birleştiğini kabul ederek yüzeydeki toplam rutenyum atomlarının yaklaşık %13'ünün katalitikçe etkin olduğu tesbit edildi.



Şekil 9. 0.80 mM asetat kararlı rutenyum(0) nanoküpleri tarafından katalizlenen 150 mM NaBH₄ hidrolizi için civa ile zehirlenmesi sonucu tepkime hızının civa miktarına göre değişim grafiği.

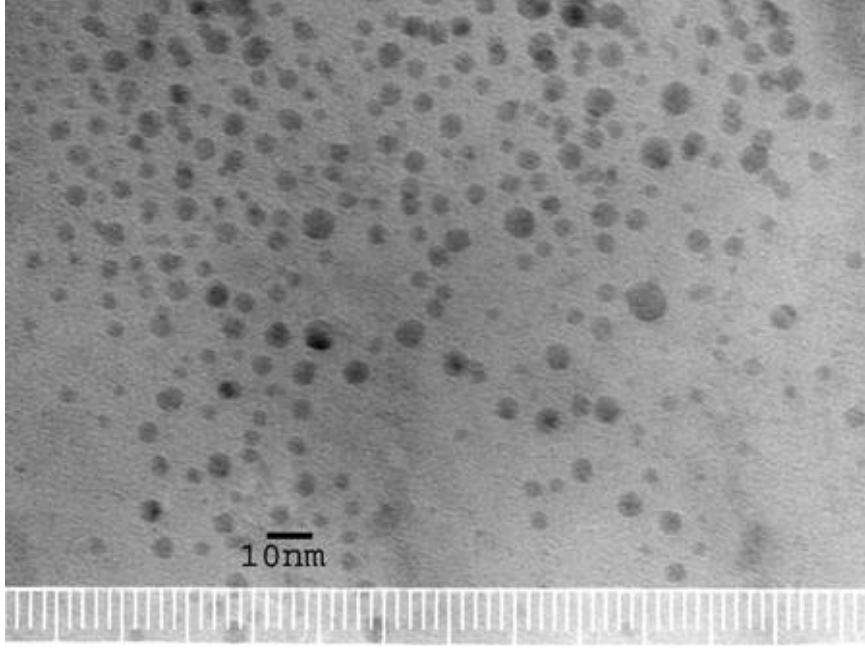
3.6. Asetat Kararlı Rutenyum(0) Nanokümelerinin Tanımlanması

Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin tanımlanmasına yönelik yapılan çalışmalarda ise TEM, XPS ve FT-IR yöntemleri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar xls dosyası olarak Microsoft Excel'e aktarılmıştır.

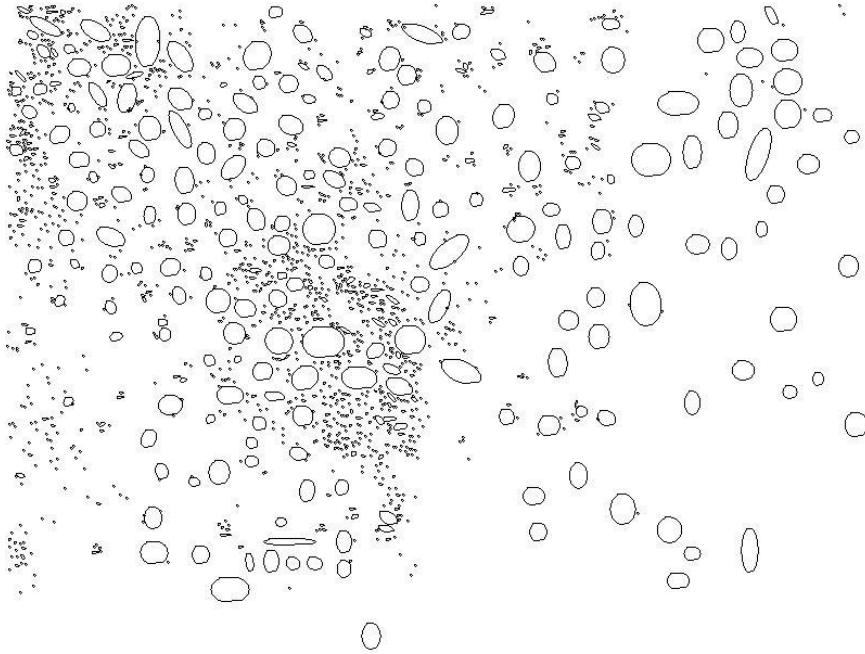
Asetatla kararlaştırılmış rutenyum(0) nanoküpleri, santrifüjle çözelti fazından ayrılarak hazırlanan katı örnekler üzerinden tanımlamal çalışmaları yapıldı. Bu katı örneklerden alınan TEM görüntüsü Şekil 10'da NIH Image J 1.62 programı kullanılarak elde edilen halkasal modelleme görüntüsü ile birlikte verilmektedir.

TEM görüntülerinin NIH Image programı ile yapılan analizi sonucu, birbirine değmeyen boyutları 1 nm ile 6 nm arasında değışen 235 tane nanoküme sayılmış ve bunların Şekil 11 de verilen histogramı oluşturulmuştur. Histograma göre asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin 2.8 ± 1.4 nm olarak bulunmuştur. Bu büyüklükteki rutenyum(0) nanoküpleri literatürde bilinenler arasında en küçük olanıdır. Katalitik etkinliğinin çok yüksek olması, boyut küçülmesinin ve dolayısıyla yüzey alanının artmasının bir sonucudur. Asetat iyonları genelde çok kuvvetli bir kararlaştırıcı değildir. Ama rutenyum nanoküpleri için yeterli kararlılık sağlamaktadır ve katalitik etkinliği de olumsuz yönde etkilememektedir. Daha kararlı ligantlar kullanılarak kararlılık artırılabilir ve daha küçük nanoküpler elde edilebilir. Fakat elde edilecek bu küçük nanoküpler katalitik etki göstermeyebilir. Ligant ile yüzeydeki atomlar arasındaki etkileşimin çok kuvvetli olmaması, katalitik etkinlik için gereklidir.

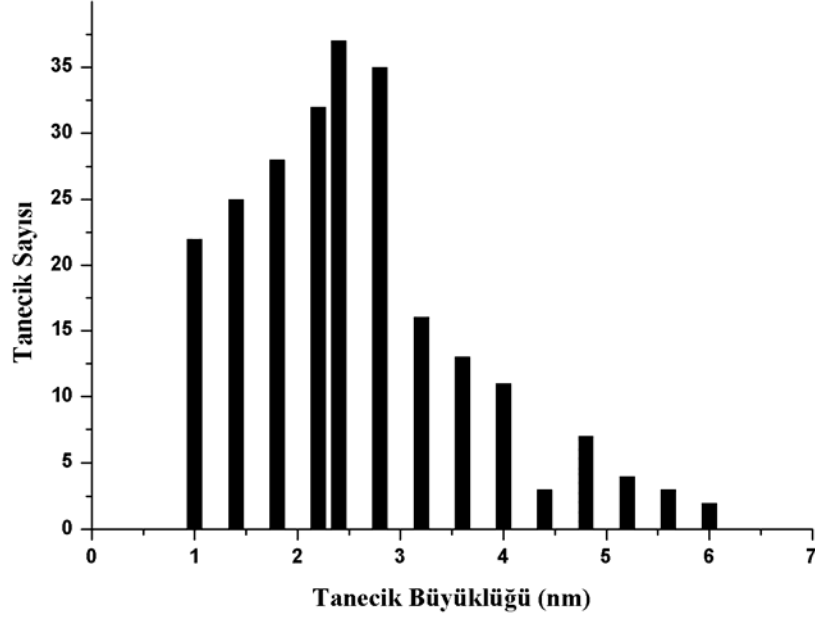
(a)



(b)



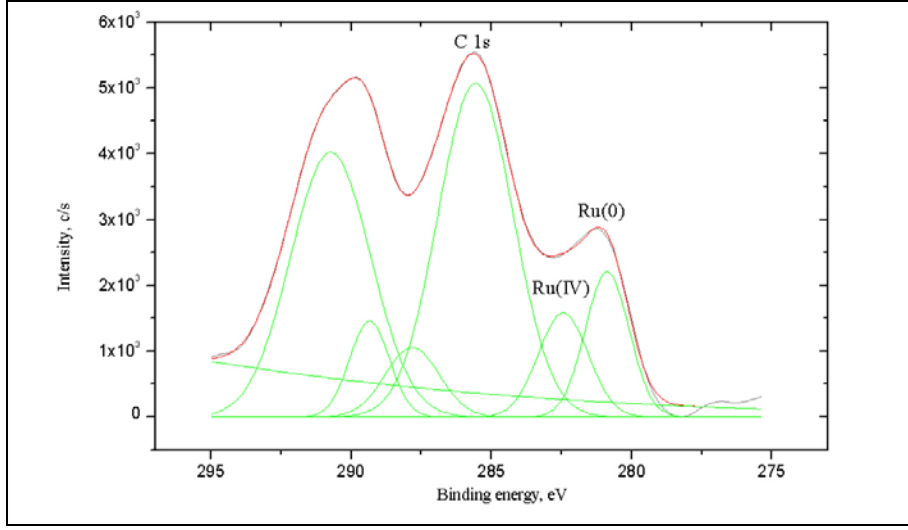
Şekil 10. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin (a) TEM görüntüsü, (b) TEM görüntüsünden elde edilen NIH Image J 1.62 halkasal modelleme görüntüsü.



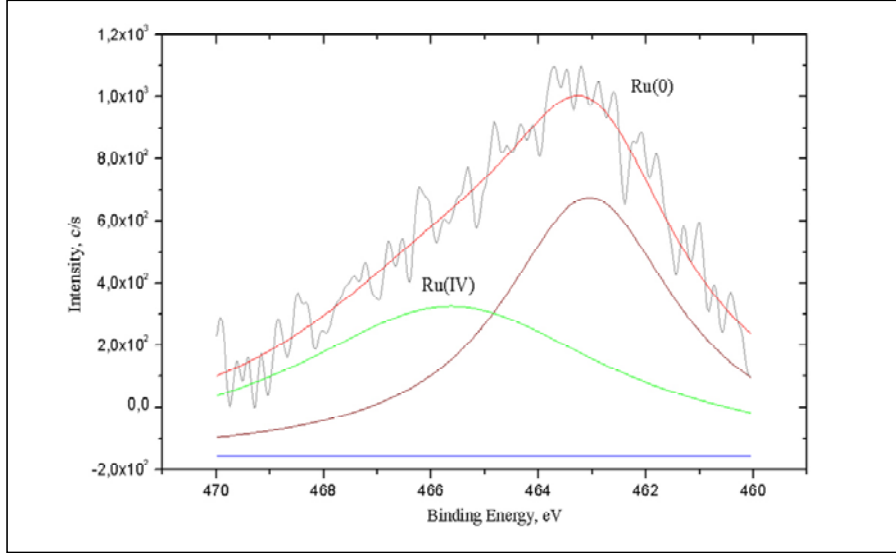
Şekil 11. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin tanecik sayısına karşılık gelen parçacık büyüklüğü.

Katı fazda izole edilen asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin alınan XPS spektrumları Şekil 12’de verilmektedir. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri için Ru $3d_{5/2}$ ve Ru $3p_{3/2}$ ’e ait olan 280 ve 462 eV’da görülen iki adet belirgin sinyal vardır ve bunlar sıfır değerlikli rutenyum atomlarından ileri gelen sinyallerdir. Diğer sinyaller (özellikle 284 ve 466 eV’da görülenler) RuO₂’deki Ru(IV)’den ileri gelen sinyallerdir. Rutenyum metalinin kolaylıkla oksitlenmesi çok karşılaşılan bir durumdur. Katı halde elde edilen rutenyum(0) nanoküme örnekleri XPS alımı sırasında kısa bir süre hava ile temas ettiklerinden kısmen oksitlenmiş olabilirler. 285 eV’daki C 1s sinyalinin ilerisinde görülen sinyaller de Ru $3d_{3/2}$ ’nin rutenyum metalinin yüksek oksidasyon sayısına sahip hallerinden ileri gelmektedir.

(a)

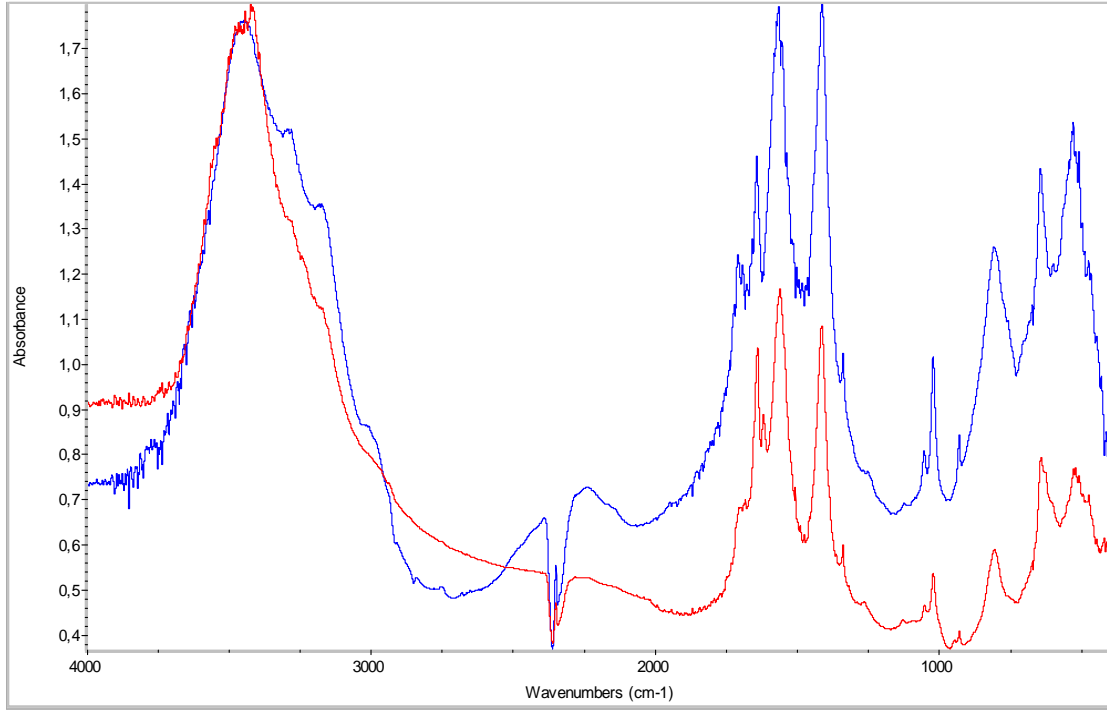


(b)



Şekil 12. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelereinin (a) 275-295 eV arası, (b) 458-478 eV arası XPS spektrumları.

Kararlaştırıcı olarak asetatın rutenyum(0) nanokümleri yüzeyinde bulunduğunu kontrol etmek amacıyla izole edilmiş nanokümlerin katı halden KBr pellet kullanılarak FTIR



Şekil 13. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri (mavi) ve serbest asetat anyonunun (kırmızı) KBr pelletinden alınan FTIR spektrumu.

spektrumları alındı. Asetatla kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin yalıtılmış katı örneklerinden alınan FTIR spektrumu karşılaştırma amacıyla serbest asetat içeren sodyum asetatın FTIR spektrumu ile birlikte Şekil 13 de verilmektedir. Şekil 13'deki iki spektrumun karşılaştırılmasından asetat kararlı rutenyum(0) nanokümlerinin yüzeyinde asetat iyonlarının tutunmuş olarak bulunduğu anlaşılmaktadır.

4. SONUÇ

Proje kapsamında rutenyum(0) nanokümelerinin hazırlanması ve sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanılması yönünde yürütülen çalışmalardan elde edilen sonuçlar kısaca şöyle özetlenebilir:

- Asetat anyonu kararlaştırıcı olarak kullanılarak suda asıltı halde bulunan asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri, ticari olarak bulunan rutenyum(III) klorürün indirgenmesiyle kolaylıkla elde edilebilmektedir.
- Hazırlanan asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri XRD, TEM, FTIR ve XPS spektroskopi yöntemleri ile tanımlandı. 2.8 ± 1.8 nm büyüklüğünde elde edilen asetat kararlı rutenyum(III) nanokümeleri katı halde yalıtılabilecek derecede kararlıdır.
- Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerinin sodyum borhidrürün hidrolizinde bilinen en etkin katalizör olduğu tesbit edildi (toplam çevrim sayısı 5170 olarak hesaplandı),
- Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin kinetiği ayrıntılı olarak incelendi. Katalitik tepkimenin asetat kararlı rutenyum(0) nanokümelerine göre birinci dereceden ve sodyum borhidrüre göre ise sıfırıncı dereceden olduğu bulundu.
- Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri tarafından katalizlenen sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesinin etkinleşme enerjisi, etkinleşme entropisi ve etkinleşme entalpisi hesaplandı: Etkinleşme enerjisi $E_a = 41 \pm 2$ kJ/mol, etkinleşme entalpisi $\Delta H^\ddagger = 38 \pm 1$ kJ/mol ve etkinleşme entropisi $\Delta S^\ddagger = -117 \pm 6$ J/K·mol olarak bulundu. Asetatla kararlı rutenyum(0) nanokümeleri sodyum borhidrürün hidrolizi için bilinen en küçük etkinleşme enerjisini sağlamaktadır.
- Civa ile zehirlenme deneyleri sonucunda asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri için toplam rutenyum atomlarının %13'ünün katalitik etkin olduğu belilendi.
- Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümeleri sodyum borhidrürün hidrolizi ve dolayısıyla bu tepkimeden hidrojen üretimi için bilinen en etkin katalizör olarak ortaya çıkmış bulunmaktadır. Bu amaç doğrultusunda doğrudan uygulamaya geçirilebilir. Ancak uygulamada karşılaşılabilecek bir sorun, rutenyum(0)

nanokümelerinin suda asıltı halinde bulunmasından ve parçacık boyutunun çok küçük olmasından kaynaklanabilir. Katalizörün sulu çözeltiden istediğinde uzaklaştırılması pek kolay olmayabilir. Bu da hidrojen üretiminin kontrolünde sorun çıkarabilir. Bunun için rutenyum nanokümelerinin bir katı taşıyıcı yüzeyinde tutturulması çözüm olabilir. Bir sonraki projede metal nanokümelerin katı oksit yüzeylerinde tutularak uygulamaya daha kolay geçirilebilecek bir katalizör geliştirilmesine çalışılması planlanmaktadır.

5. YARARLANILAN KAYNAKLAR

[1] Annual Energy Outlook 2005 With Projections To 2025, Energy Information Administration, February 2005, [www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383\(2005\).pdf](http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/pdf/0383(2005).pdf)

[2] Basic Research Needs For the Hydrogen Economy, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use , May 13-15, (2003) Office of Science, U. S. Department of Energy, www.sc.doe.gov/bes/hydrogen.pdf.

[3] SOSSINA M. H., *Acta Materialia*, 51, 5981, (2003).

[4] (a) ZHANG H., Ye W., Xu D., Ma L., Yi B., *Journal of Power Sources*, 164, 544, (2007).

(b) GUELLA G., Zanchetta B.P., Patton B., Miotello A., *J. Phys. Chem. B*, 110, 17024, (2006).

[5] (a) RAJ R., Carturan G., Callone E., Sicurelli A., Pena-Alonso R., *Journal of Power Sources*, 165, 315, (2007). (b) WU C., Wu F., Bai Y., Yi B., Zhang H., *Materials Letters*, 59, 1748, (2005). (c) SCLAPBACH L., Züttel A., *Nature*, 414, 353, (2001). (d) GROCHALA W., Edwards P. P., *Chem Rev.*, 104, 4767, (2004).

[6] SCHLESINGER H.I., Brown H.C., Finholt A.B., Gilbreath J.R., Hockstra H.R., Hydo E.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 215 (1953).

- [7] BROWN J.B., Levy A., Lyons C.J., *Ind. Eng. Chem.* 52, 211, (1960).
- [8] Brown H.C., Brown C.A., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1493, (1962).
- [9] KAUFFMAN C.M., Sen B., *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 83, 307, (1985).
- [10] KOROBOV II., Mozgina N.G., Blinova L. N., *Kinet. Catal.* 48, 380 (1995).
- [11] AMENDOLA S.C., Onnerud P., Kelly M.T., Petillo P.J., Sharp-Goldman S.L., Binder M., *J. Power Sources* 85, 186 (2000).
- [12] KOJIMA Y., Suzuki K.I., Fukumoto K., Sasaki M., Yamamoto T., Kawai Y., Hayashi H., *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 1029 (2002).
- [13] HUA D., Hanxi Y., Xinping A., Chuansain C., *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, 1095 (2003).
- [14] KIM J.H., Lee H., Han S.C., Kim H.S., Song M.S., Lee J.Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 263 (2004).
- [15] (a) LEWIS L. N., *In Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster complexes*. VCH, Weinheim, (1988) p.373. (b) LEWIS L.N., *Chem. Rev.*, 93, 2693, (1993). (c) FINKE R.G., Weddle K. S., Aiken J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5653, (1998). (d) FINKE R.G., Aiken J.D., *J. Mol. Catal. A; Chem.*, 145, 1, (1999). (e) BÖNNEMANN H., Braun G., Brijoux W., Tiilling A.S., Seevogel K., Siepen K., *J. Organomet. Chem.*, 520, 143, (1996).
- [16] YANG, J., Deivaraj T.C., Too, H.P., Lee J.Y., *Langmuir*, 10, 4241, (2004).
- [17] FIEVET V.G., Brayner R., Poul L., Chakroune N., Lacaze E., Fievet, F. *Chem. Mater.*, 15, 486, (2003).

[18] YANG J., Deivaraj T.C., Too H.P., Lee J.Y., *Journal of Colloid and Interface Science*, 268, 77, (2003).

[19] FINKE R.G., Hornstein B.J., Aiken J.D., *Inorg. Chem.*, 41, 1625, (2002).

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 105M357
Proje Başlığı: Sodyum Borhidrürün Hidrolizini Katalizleyen Metal Nanokümlerinin Sentezlenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Saim Özkâr, Mehmet Zahmakıran
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.03.2006-01.03.2008
Öz <p>Suda çözünen asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri rutenyum(III) klorürün indirgenip asetat iyonu ile kararlı hale getirilmesiyle hazırlandı. Bu nanokümler oda sıcaklığında sodyum borhidürün hidrolizinde etkin katalizördür ve toplam 5170 çevrim sağlar. 2.8 ± 1.4 nm büyüklüğündeki asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri XRD, TEM, XPS ve FTIR spektroskopisiyle tanımlandı. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri tarafından katalizlenen sodyum borhidürün hidrolizi katalizöre göre birinci dereceden, sodyum borhidüre göre sıfırıncı derecedendir. Asetat kararlı rutenyum(0) nanokümleri sodyum borhidürün hidrolizi için en küçük etkinleşme enerjisi sağlamaktadır.</p>
Anahtar Kelimeler: Rutenyum, suda çözünen nanokümler, katalizör, hidroliz, sodyum borhidür, asetat, TEM, XPS, FTIR
Projeden Yapılan Yayınlar: <ol style="list-style-type: none">1. M. Zahmakıran, S. Özkâr, "Water Dispersible Acetate Stabilized Ruthenium(0) Nanoclusters as Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 258 (2006) 95-103.2. E. Keceli, S. Özkâr, "Ruthenium(III) Acetylacetonate: A Homogeneous Catalyst In The Hydrolysis Of Sodium Borohydride", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2008) baskıda.3. M. Zahmakıran, S. Özkâr, Hydrolysis Of Sodium Borohydride as a Catalytic Test Reaction in Aqueous Solution, Chinese Journal of Catalysis, gönderildi.