

Silika destekli Ni(II)-salisilaldimin kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretimindeki katalitik etkisinin incelenmesi

Dilek KILINÇ*

Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Siirt, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 14.11.2017

Kabul Tarihi (Accepted Date): 21.02.2018

Özet

Silika destekli Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin hazırlanması amacıyla, daha önceki çalışmamızda sentezlenen [1] Ni(II)-Schiff Bazı Kompleksi, SiO₂ üzerine tutturularak SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi elde edildi. Hazırlanan bu SiO₂ destekli kompleks, katalitik aktivitesine bakılmak üzere hidrojen üretim için NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldı. Hazırlanan bu katalizörün yapısı FT-IR, SEM, XRD, BET analizi gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu; NaOH ve NaBH₄ konsantrasyonuna, katalizör miktarına, SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün içerisinde bulunan Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesine ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonuna ait maksimum reaksiyon hızı (R₀) 13005 mL H₂ g⁻¹ kat. dk⁻¹, reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) ise 16,633 kJ/mol olarak, reaksiyon hız mertebesi n ise 0,3 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidroliz, hidrojen üretimi, salisilaldimin kompleksi, kataliz.

Investigation of synthesis, characterization and catalytic effect on hydrogen production of silica supported-Ni(II)-salicylaldehyde complex

Abstract

For preparing SiO₂ supported Ni (II)-Schiff Base complex, Ni (II)-Schiff Base complex, which was synthesized in our previous work, was used and supported on SiO₂. This

* Dilek KILINÇ, dkilinc@siirt.edu.tr., <https://orcid.org/0000-0002-0171-2371>

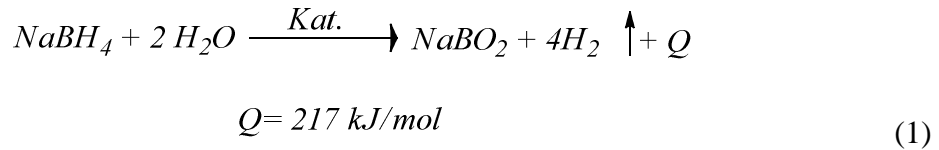
SiO₂ supported complex was used as a catalyst in hydrolysis reaction of NaBH₄ for hydrogen production, to look at its catalytic activity. The structure of this prepared catalyst was illuminated by spectroscopic methods such as FT-IR, SEM, XRD, BET analysis. The SiO₂ supported Ni(II)-Schiff complex catalyzed hydrolysis reaction was investigated depending on the concentration of NaOH and NaBH₄, amount of catalyst percentage of Ni (II) -Schiff complex in the SiO₂ supported Ni (II)-Schiff complex catalyst and the temperature. The maximum reaction rate (R₀) for the hydrolysis reaction of NaBH₄ is 13005 mL H₂ g⁻¹. min, the activation energy of the reaction (E_a) is 16,633 kJ/mol, and the reaction rate n is 0.3.

Keywords: Hydrolysis, hydrogen production, salicylalimine complex, catalysis.

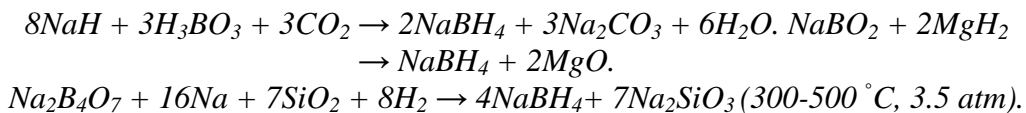
1. Giriş

Hidrojen, geleneksel fosil yakıt rezervlerinin tükenmesinden dolayı dünyanın artan enerji taleplerini karşılamak amacıyla olası enerji alternatiflerinden biri olarak düşünülmektedir. Aynı zamanda hidrojen çevreye duyarlı olması nedeniyle yakın gelecekte verimli bir şekilde kullanılacak bir enerji taşıyıcısı niteliğindedir. Hidrojen, moleküler (basınçlı kaplar, sıvılaştırılmış H₂ tankları), atomik (metal hidrürler) veya hidrür formlarında (protide bileşikler) depolanan, temiz ve ekonomik potansiyel bir enerji taşıyıcısıdır. Sıvı-fazlı kimyasal hidrojen ile ilgili hidrojen depolama teknikleri, sulu NaBH₄, H₃NBH₃, N₂H₄, N₂H₄BH₃ ve HCO₂H gibi depolama malzemeleri büyük ilgi görmüştür [2]. Katalitik bor hidrürlerin hidrolizinden H₂ oluşması, birçok avantajından ötürü yerleşik yakıt hücrelerine H₂ tedarik etmenin en uygun yollarından biridir [3-5].

NaBH₄, % 10,8 hidrojen depolayabilen, stabil, yanmaz, kullanımı kolay ve toksik olmayan kimyasal bir hidrür bileşiğidir. Oluşan reaksiyon yan ürünlerinin (NaBO₂) çevre açısından iyi huylu ve geri dönüşümlü olması, H₂ üretim oranlarının kolayca kontrol edilebilir bir yapıya sahip olması sebebiyle metal bor hidrürler arasında sodyum bor hidrür (NaBH₄) önemli bir yere sahiptir [6]. NaBH₄ hidroliz reaksiyonu, aşağıda eşitlik (1) de verilmiştir



Boratlarda NaBH₄'e geri dönüşümü farklı şekillerde gerçekleştirilebilir. Bu amaçla çeşitli kimyasal reaksiyon denklemleri verilmiştir [7-9].



NaBO₂'nin NaBH₄'e indirgenmesi için metan veya kok kullanımı, Kojima ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [9]. Çeşitli gruplar incelenmiş ayrıca boratların bor hidrürlere tek aşamalı elektrolitik dönüşümleri de araştırmıştır [10].

NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu, bir katalizör varlığında çok hızlıdır ve reaksiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Soy metaller, Ru [11,12], Rh [13], Pt [14] ve Pd [15] gibi farklı katalizörler, Ni ve Ni bazlı [16,17], Co ve Co bazlı [18-21] geçiş metalleri ve Co-B [22-24], Ni-B [25], Co-B-P [20], Co-Ni-P-B [26] ve Co-W-B [27] gibi metal borürler katalizör olarak NaBH₄'ün hidrolizinde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [28,29].

Genellikle, koordinasyon kimyasında, salisilaldiminler en fazla incelenen bileşiklerdir. Bunun nedeni salisilaldimin ligantlarının kolay sentezlenebilmesi, çok değişik türlerinin (iki-, üç-, dört-, beş- dişli ve ayrıca alifatik ve aromatik aminlerin değişik çeşitlerinin kullanılabilmesi) metallerle kolaylıkla tek çekirdekli, iki çekirdekli metal kompleksler oluşturabilmeleri, bunun yanında bu bileşiklerde süstituentlerin elektronik ve sterik etkileri ile fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında yapı-özellik bağlantılarının daha doğru incelenmesinden de kaynaklanmaktadır.

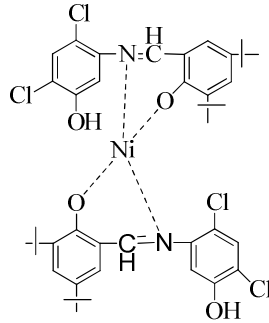
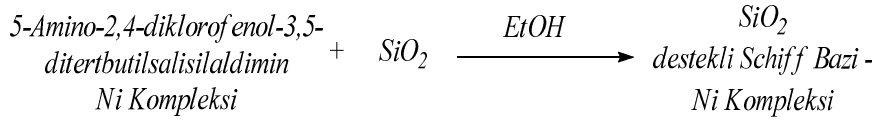
Aromatik salisilaldiminler ve onların geçiş metal kompleksleri, “model bileşikler” olarak birçok enzimin, metal iyonu taşıyan aktif merkezlerindeki rolünün ve fonksiyonlarının açıklaması, gerçekleşen elektron transferi reaksiyonların aydınlatılması, küçük moleküllerin (örneğin O₂, NO gibi önemli iki atomlu radikallerin) aktivasyonu ve transferi, elektronik, sterik ve geometrik faktörlerin rolünü açıklamasından dolayı ve ayrıca bir çok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmalarından dolayı araştırmacılar tarafından hep ilgi çekici olmuş ve bu bileşiklerle ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Fakat bu komplekslerin NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu çalışmada, daha önce sentezlediğimiz [1] salisilaldimin-Ni Schiff Bazı kompleksi SiO₂ üzerine tutturularak, silika destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksinin hazırlanması ve bu kompleksin sodyum bor hidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi reaksiyonundaki katalitik etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. SiO₂ destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksi katalizörlüğündeki sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu, NaBH₄ ve NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı, toplam katalizör içindeki Schiff Bazı-Ni(II) kompleks yüzdesi ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olarak incelendi. Ayrıca SiO₂ destekli Schiff Bazı-Ni(II) kompleksinin yapısı SEM, XRD, BET ve FT-IR gibi analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

2. Materyal ve metot

2.1. SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörünün hazırlanması

SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü, daha önceki çalışmamızda sentezlenen ve farklı yüzdelerde alınan 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi[1] ile, 1mmol silisyum dioksitin, etanol içerisindeki çözeltisinin 48 saat süreyle mekanik karıştırma yönteminin uygulanmasıyla hazırlandı. Filtrasyon işleminden sonra vakum altında kurutuldu. Hazırlanan SiO₂ destekli 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni kompleksinin oluşum reaksiyonu ve 5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbütilsalisilaldimin-Ni kompleksinin yapısı Şekil 1 de verilmiştir.



5-Amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditert-butilsalisilaldimin-Ni Kompleksi

Şekil 1. SiO₂ destekli 5-amino-2,4-diklorofenol-3,5-ditertbutilsalisilaldimin-Ni kompleksinin hazırlanması

2.2.Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu için genel prosedür

Sodyum bor hidrürün (NaBH₄) hidrolizi için gereken reaksiyon sistemi, 10 mL çözelti içine % 2.0 NaBH₄, % 10 NaOH, ve 15 mg katalizörün 50 mL lik bir balona eklenmesinden oluşmaktadır. Hidroliz reaksiyonunda elde edilen hidrojen hacmi, farklı reaksiyon koşullarında, dereceli bir silindir ile ölçülmüştür. 30 °C de sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonundan elde edilmesi beklenen hidrojenin hacmi, Eşitlik (1)'e göre teorik olarak 560 mL olmalıdır.

3.Deneysel çalışmalar ve karakterizasyon

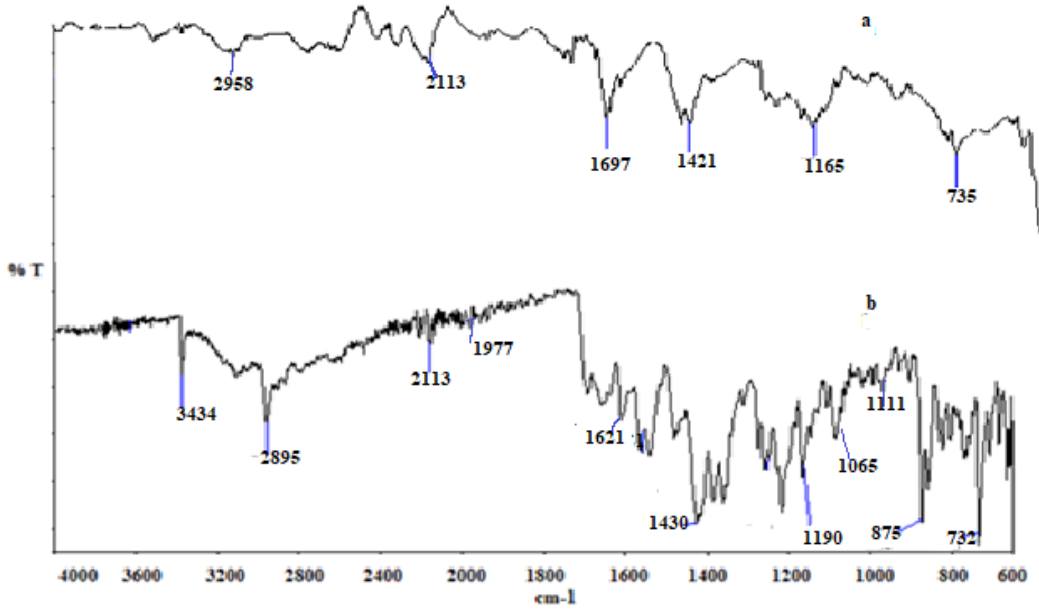
3.1. SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörünün karakterizasyonu

FT-IR Spektrumları

Şekil 2'de, kızılötesi spektrumu kullanılarak, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi ve SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlerin yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Ni(II)-Schiff Bazı Kompleks katalizörünün ve SiO₂ destekli-Ni (II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün FT-IR spektrumları kısmen birbirine benzer bulunmuştur. Öte yandan, bazı zirvelerde pik yoğunlukları azalırken bazı pik yoğunlukları da artmıştır. Ayrıca, bazı tepe frekanslarında da değişiklikler vardır. Örneğin, azometin grubunun zirvesi, nikel bazlı kompleks spektrumunda 1621 cm⁻¹ de gözlemlenirken, SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizöründe, bu bant 1697 cm⁻¹'e kaymıştır ve nispeten daha zayıftır. Bunun nedeni muhtemelen azometin grubundaki azot atomlarının nikel metal ile koordinasyonundan kaynaklanmaktadır [30]. Muhtemelen azometin C=N grubunun p / p *, n / p * ve d-d geçişleri ve metal ile ligand arasındaki elektron etkileşimleri bizi bu sonuca götürmektedir.

Aynı zamanda, liganda fenolik CO' in 1000-1200 cm⁻¹ deki tepeler hem yoğunluklarında bir azalma hem de kompleks içindeki daha düşük dalga boylarına geçiş ve SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi için yaklaşık 1065 cm⁻¹ deki muamele

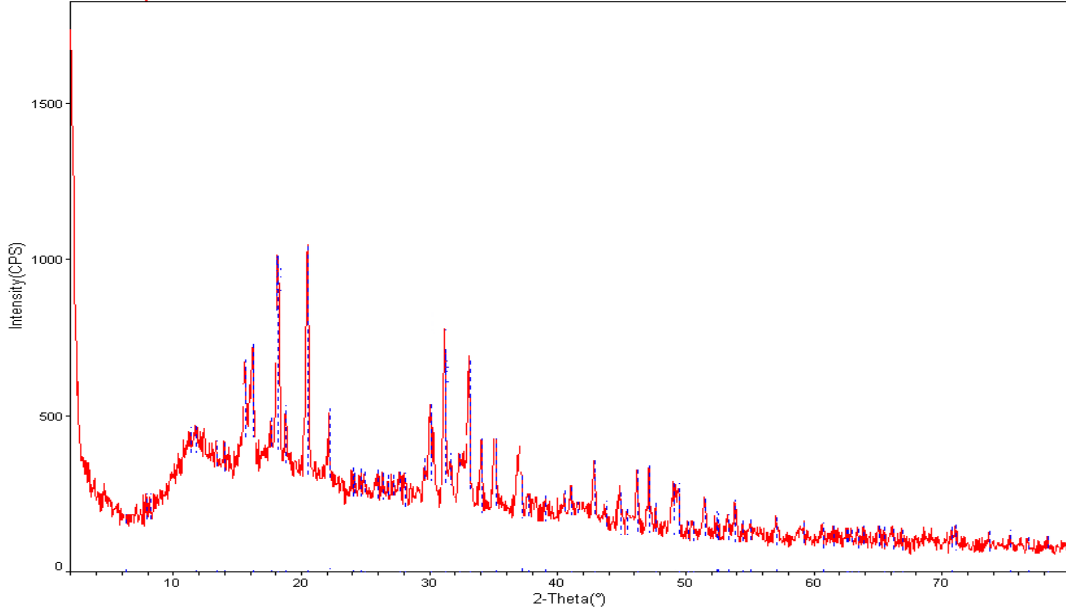
CO germe titreşimlerine karşılık gelir. Bu sonuç, fenolik oksijenin metal iyonuna koordinasyonunun bir göstergesidir [31]. 2958 ve 2895 cm^{-1} arasında bulunan pikler, saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi ve SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi katalizöründeki serbest OH ya da molekül içi $\text{OH}\cdots\text{N}$ gruplarından ötürüdür. Saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinde bulunmayan fakat SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizöründe 1977-2105 cm^{-1} de gözlemlenen zirve pikleri, serbest OH gruplarını ifade etmektedir. 1111, 3434 cm^{-1} de gözlemlenen ve saf Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin FT-IR spektrumunda bulunmayan pikler silisyum dioksitten kaynaklanmaktadır.



Şekil 2. (a) Ni(II)-Schiff Bazı kompleksine ve (b) SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksine ait FT-IR spektrumları.

X-Ray Difraktogramları

Hidroliz reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin XRD parametreleri Şekil 3'de gösterilmiştir. SiO_2 destekli-Ni(II) kompleksinin ana tepeleri, 692, 776, 1019, 1048 deki yansımaları karşılık gelen değerler sırasıyla 33,141; 31,241; 18,201; 20,559 da elde edildi. Şekil 3'te gösterildiği gibi, diğer değerler ise sırasıyla 15,640; 16,280; 17,663; 18,823; 22,218; 30,140; 34,119; 35,162; 37,218; 42,901; 47,221; 53,917; 57,100 olarak verilmiştir. Saf Ni Schiff Bazı kompleksinin XRD spektrumunda bulunmayan, 2 Theta üzerindeki 10-50 arasındaki kısımda gözlemlenen amorfluk ise ortamda bulunan silisyum dioksitin kendi yapısından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda yapının geneline baktığımızda, SiO_2 destekli-Ni(II) Schiff Bazı kompleksinin, kristal bir yapı niteliği taşıdığını göstermektedir.



Şekil 3. SiO₂ ile desteklenen Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin XRD görüntüsü

Yüzey alan analizi (BET)

Spesifik yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin ve SiO₂ ile desteklenen Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin ortalama çapları Tablo 1'de özetlenmiştir. SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan SiO₂ destekli -Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin gözenek hacmi, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinden daha yüksektir. Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin BET yüzey alanı 48,456 m²/g [1] iken, SiO₂ destekli -Ni (II)-Schiff Bazı kompleksinin BET yüzey alanının 59,266 m²/g olduğu görülmüştür. Katalizörlerde gözlemlenen bu farklı yüzey alanları, silisyum dioksitin yüzey alanının yapıyı etkilemesinden kaynaklanmaktadır. SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün, yüksek yüzey alanına (% 22 artış) bağlı olarak Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir katalitik aktivite gösterdiği söylenebilir.

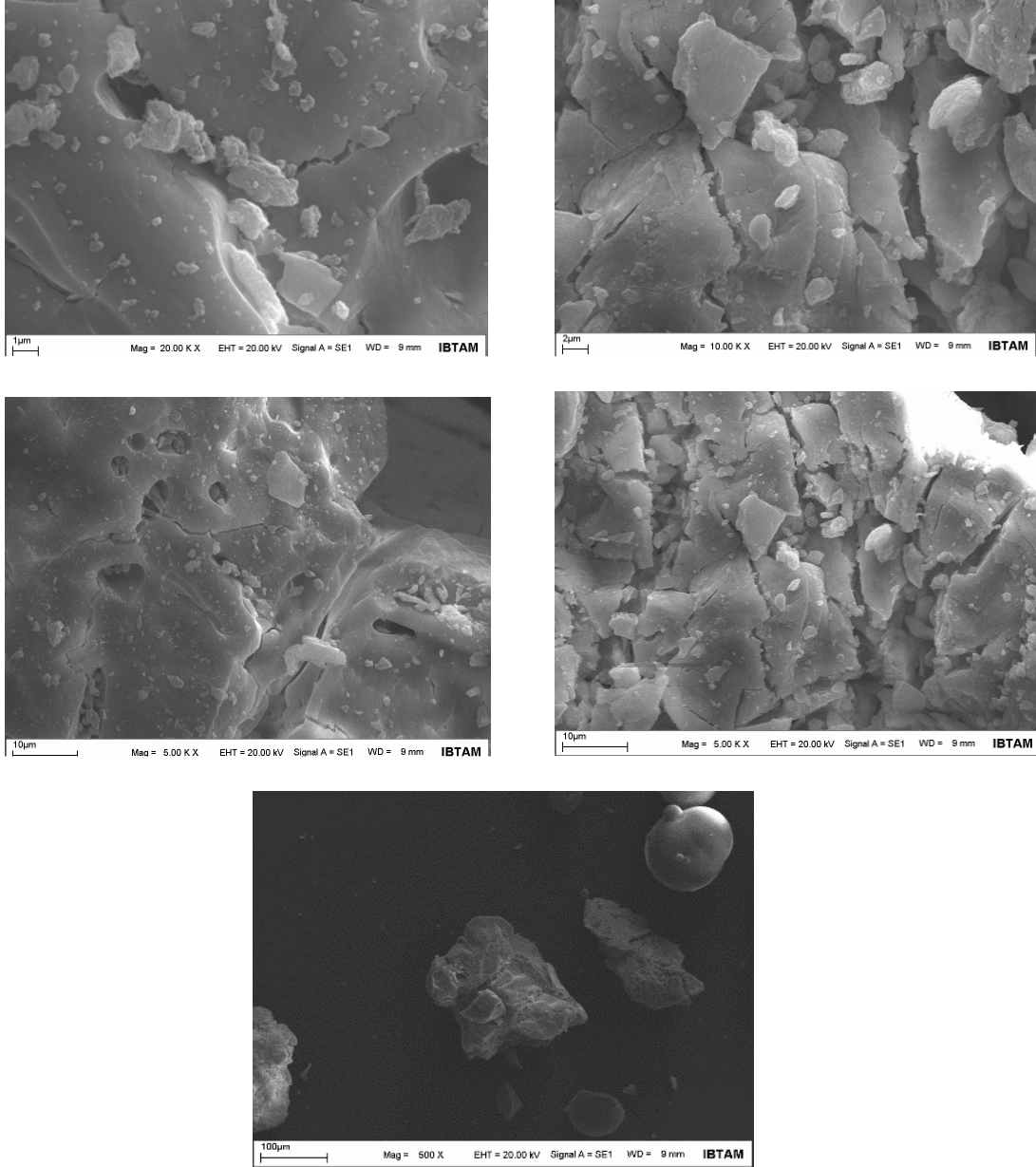
Tablo 1. Hazırlanan SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi BET analizi sonuçları.

Katalizör	S BET (m²/g)	Gözenek oranı (nm)	Gözenek hacmi (cm³/g)
Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi	48,456	14,7427	0,1784
SiO ₂ destekli-Ni (II)-Schiff Bazı kompleksi	59,266	15,695	0,2468

Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün mikroskobik görüntüsünü incelemek amacıyla kullanılmıştır. SiO₂

destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4 de verilmiştir. Şekil 4. de görüldüğü gibi SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff-Bazı kompleks katalizörünün 1-2 µm ile büyük ebatlı eşit parçacıkların daha büyük yapılar oluşturduğunu ve 10 µm ve 100 µm ile net olarak Ni metal parçacıklarının ve SiO₂ parçacıklarının görüldüğünü göstermektedir. Bu da, SiO₂ destekli kompleksin oluştuğunu ispatlamaktadır.

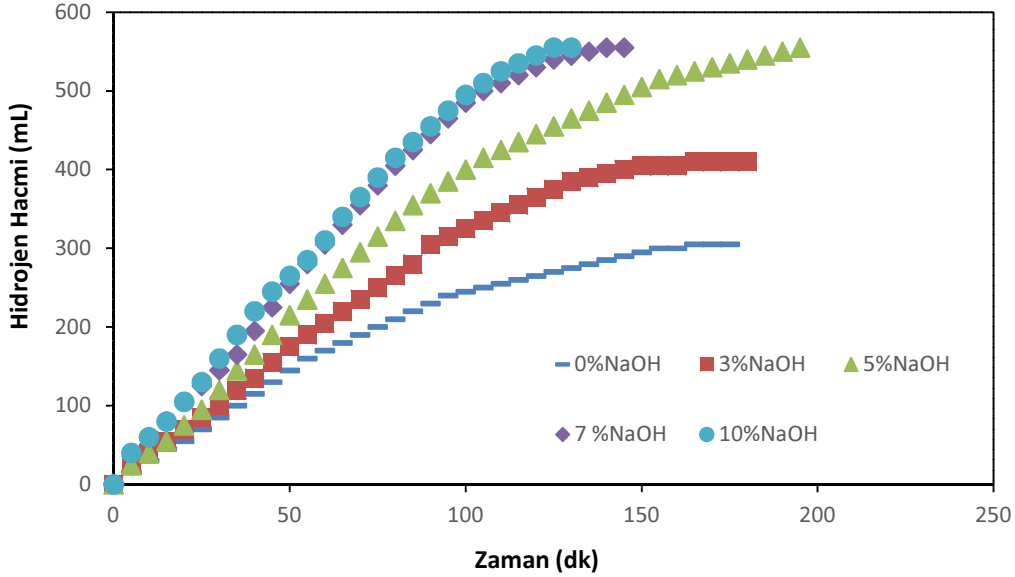


Şekil 4. SiO₂ Destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin SEM görüntüleri (1 µm, 2 µm, 10 µm, 100 µm).

3.2. NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 5. de NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 30 °C, % 2 NaBH₄ çözeltisi ile toplam 15 mg SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ve içerisinde bulunan % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi varlığında gerçekleşen NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda, % 0, % 3, % 5, % 7, % 10 gibi farklı NaOH konsantrasyonlarının etkisi incelenmiş ve NaBH₄'ün hidroliz

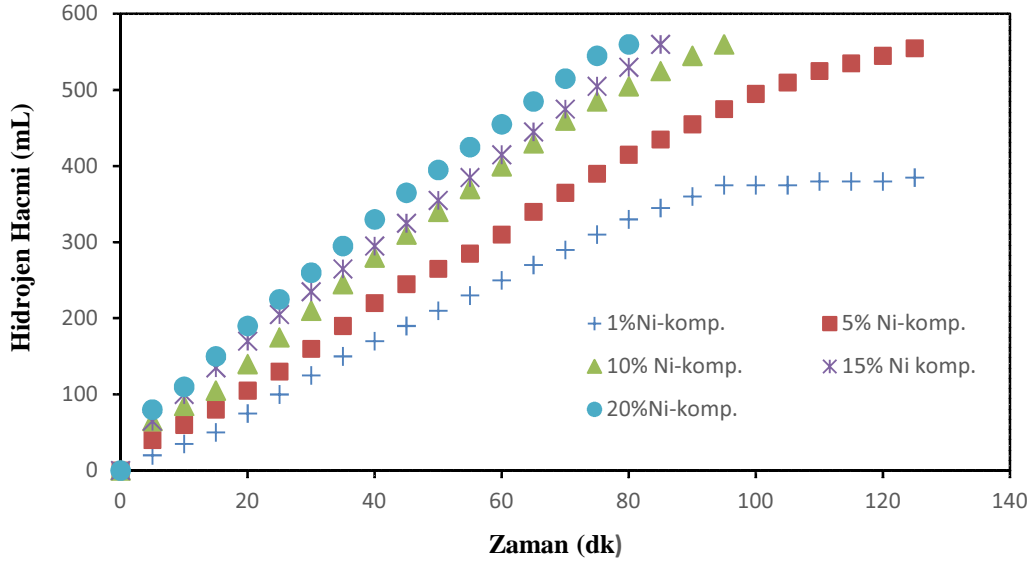
reaksiyonunda maksimum reaksiyon hızının (R_0), NaOH konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir. % 0, % 3, % 5, % 7, % 10 NaOH konsantrasyonlarında sırasıyla maksimum reaksiyon hızının (R_0), (4357, 4454, 5989, 6064, 6880 mL H₂ g⁻¹ kat.dk⁻¹) şeklinde arttığı, reaksiyonun tamamlanma süresinin ise azaldığı (195, 145, 130 dk.) gözlemlenmiştir. % 0 ve % 3 NaOH kullanıldığında ise reaksiyon tamamlanamamıştır.



Şekil 5. NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna etkisi.

3.3. SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff bazı kompleks katalizörü içinde bulunan Ni(II)-Schiff bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 6. da SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü içinde bulunan Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 30 °C, % 2.0 NaBH₄ çözeltisi, 15 mg toplam SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü, 10 % NaOH varlığında gerçekleşen NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda % 1, % 5, % 10, % 15, ve % 20 gibi farklı yüzdelerdeki Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi kullanıldığında, oldukça ilginç sonuçlar elde edildi. Şekil 6 ya baktığımızda, Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 1 den % 5'e çıkartıldığında, reaksiyon hızı (R_0) azalırken reaksiyon % 1 kompleks kullanıldığında tamamlanamamıştır; Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 5 den % 10'a çıkartıldığında reaksiyon daha kısa sürede tamamlanmasına rağmen (125 dk. dan 95 dk. a), reaksiyon hızı (R_0) (6880 mL/(g.kat.dk.) dan 4867 mL/(g.kat.dk.) a) azalmaktadır. Tablo 2 ye baktığımız zaman, aynı şekilde Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin yüzdesi % 10 den % 15'e ve % 15 den % 20'e çıkartılığında reaksiyon sırasıyla daha kısa sürede tamamlanmasına rağmen (95 dk. dan 85 dk. a), (85 dk. dan 80 dk. a), maksimum reaksiyon hızının (R_0) azaldığı görülmektedir (4867 mL/(g.kat.dk) dan 4400 mL/(g.kat.dk) a) ve (4400 mL/(g.kat.dk) dan 3679 mL/(g.kat.dk) a).



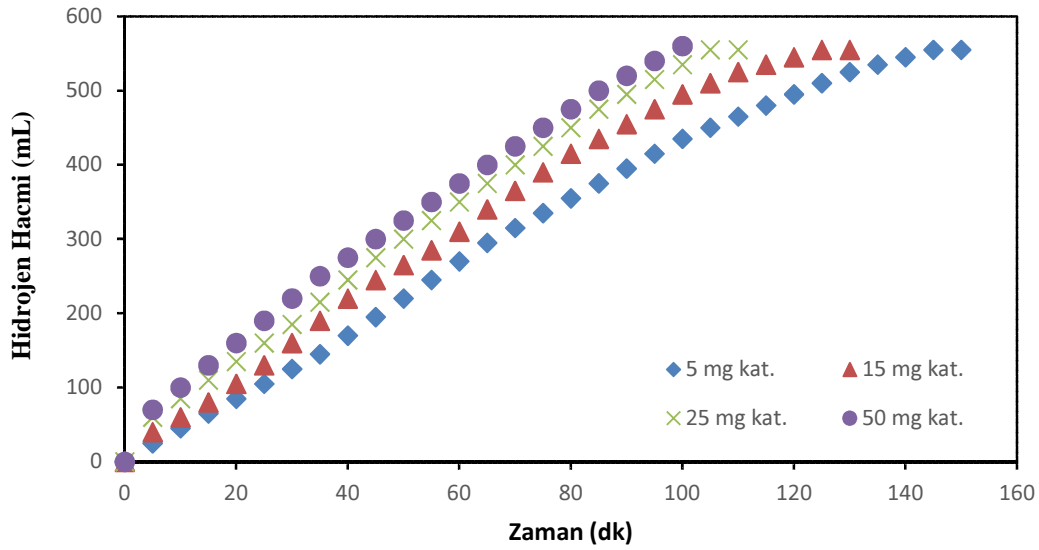
Şekil 6. Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesinin hidroliz reaksiyonuna etkisi.

Tablo 2. SiO₂ Destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü içinde bulunan farklı Ni(II)-kompleks yüzdesinin karşılaştırılması.

Ni(II)- Schiff Bazı kompleks yüzdesi	% 1	% 5	% 10	% 15	% 20
Maksimum reaksiyon hızı (R ₀) (mL/(g.kat.dk.))	22713 (reaksiyon tamamlanmadı)	6880	4867	4400	3679

3.4. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 7. de SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizör miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. 5, 15, 25 ve 50 mg kütleli farklı katalizör miktarları denenerek gerçekleştirilen SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi katalizör miktarının NaBH₄ ün hidroliz reaksiyonuna etkisi, % 2 NaBH₄, % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi kullanılarak; 30 °C'de incelendi. Şekil 7'de görüldüğü gibi, NaBH₄ hidrolizinde reaksiyon süresi, SiO₂ desteklenmiş-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü miktarının 5 mg'dan 50 mg'a çıkarılmasıyla gitgide azalmıştır. Fakat Tablo 3'e bakıldığında, sırasıyla 5 mg dan 15 mg'a 25 mg' a ve 50 mg' a çıkarıldığında maksimum reaksiyon hızı (R₀), giderek azalmaktadır. (Sırasıyla 26152; 13005; 7950; 4555 mL/(g.kat.dk)). Fakat 5 mg katalizör kullanıldığında reaksiyon tamamlanamamıştır. Katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon hızının azalması, 15 mg SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörüyle katalizör yüzeyinin 15 mg da maksimum doygunluğa ulaştığı, fazlasının ise reaksiyon hızını yavaşlattığı şeklinde açıklanabilir.



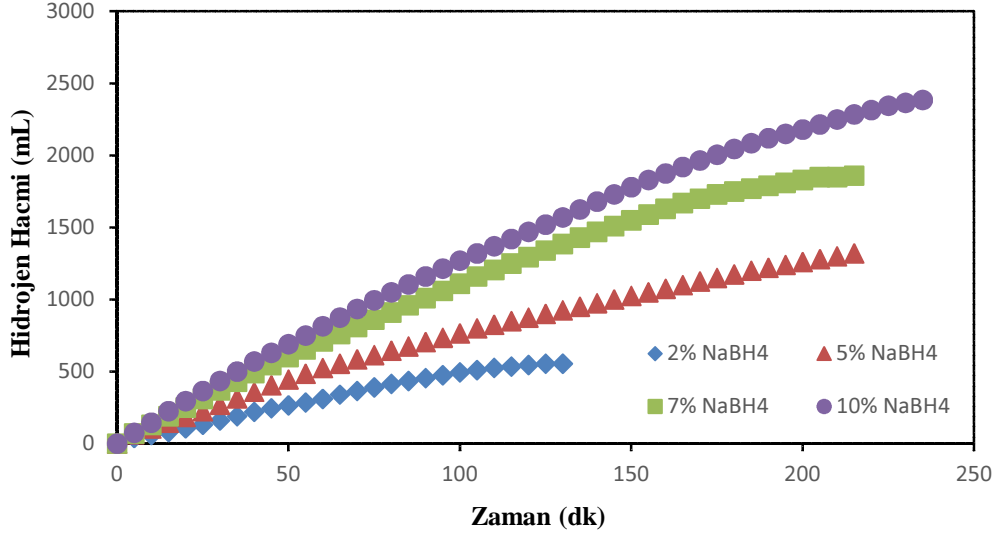
Şekil 7. Katalizör miktarının hidroliz reaksiyonuna etkisi.

Tablo 3. Farklı katalizör miktarlarının karşılaştırılması.

Katalizör Miktarı	5 mg	15 mg	25 mg	50 mg
Maksimum reaksiyon hızı (R_0) (mL/(g.kat.dk))	26152 (reaksiyon tamamlanmadı)	13005	7950	4555

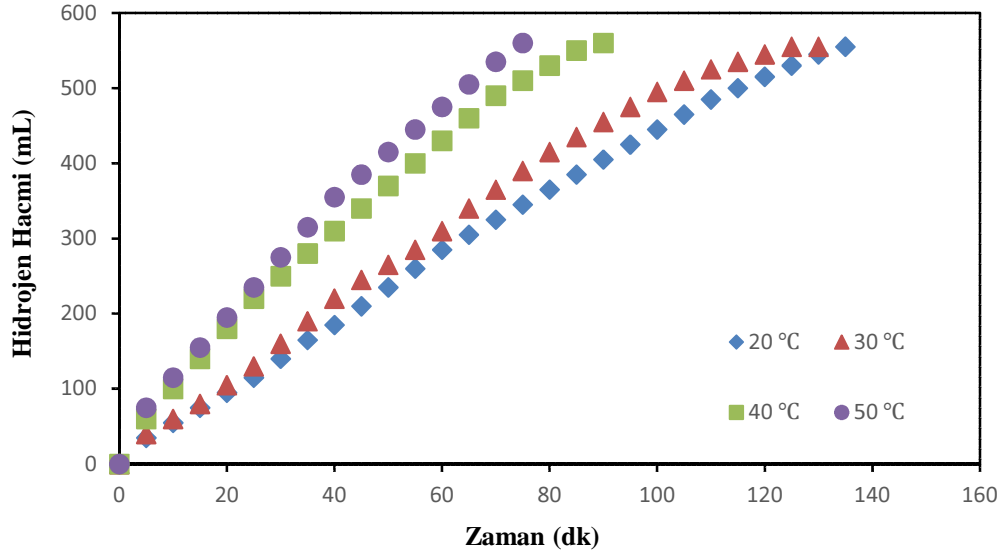
3.5. NaBH_4 konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 8. de NaBH_4 Konsantrasyonunun Hidroliz Reaksiyonu üzerine etkisini gösteren bir grafik verilmiştir. % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi, toplam 15 mg SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü kullanılarak; % 2, 5, 7 ve 10 gibi farklı NaBH_4 konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızı ve katalizörün aktivitesi üzerindeki etkisi 30 \square ' de incelendiğinde, NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça maksimum reaksiyon hızı (R_0), artmakta aynı zamanda üretilen hidrojen hacminin artmasına bağlı olarak reaksiyon süresi de artmaktadır. Bu sonuca göre, SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin katalitik aktivitesinin ve NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun hızının, NaBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği söylenebilir.

Şekil 8. NaBH₄ konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna etkisi.

3.6. Sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonu üzerine etkisi

Şekil 9 da sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisini gösteren bir grafik mevcuttur. % 2 NaBH₄, % 10 NaOH çözeltisi, % 5 Ni(II)-Schiff Bazı kompleksi, toplam 15 mg SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü kullanılarak, 20, 30, 40, 50 °C farklı sıcaklık aralıklarında, NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretim hızına etkisi incelendiğinde, beklendiği gibi sıcaklık artışıyla, reaksiyonun tamamlandığı süre azalırken maksimum reaksiyon hızı (R₀) artmaktadır (20, 30, 40, 50 °C de sırasıyla 4,857; 7,211; 13,143; 15,459 mL/(g. kat. dk.)).



Şekil 9. Sıcaklık değişiminin hidroliz reaksiyonuna etkisi.

3.7. SiO₂ destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlüğünde gerçekleşen NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunun kinetik verileri

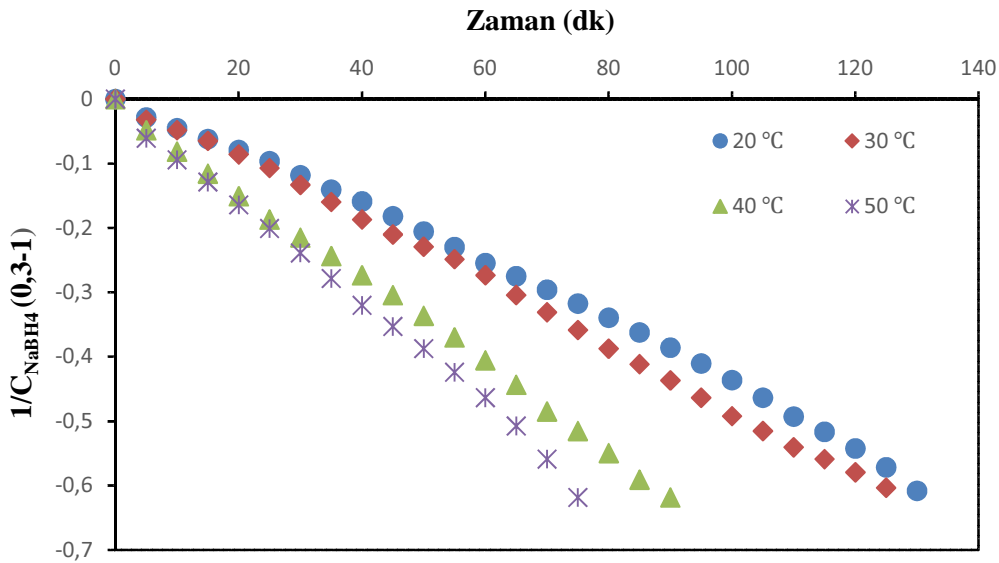
SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlü Sodyum bor hidrürün n. dereceden hidroliz kinetiği aşağıdaki eşitliklerle tanımlanmıştır;

$$\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1)k.t + \frac{1}{C_{NaBH_4}^n} \quad (2)$$

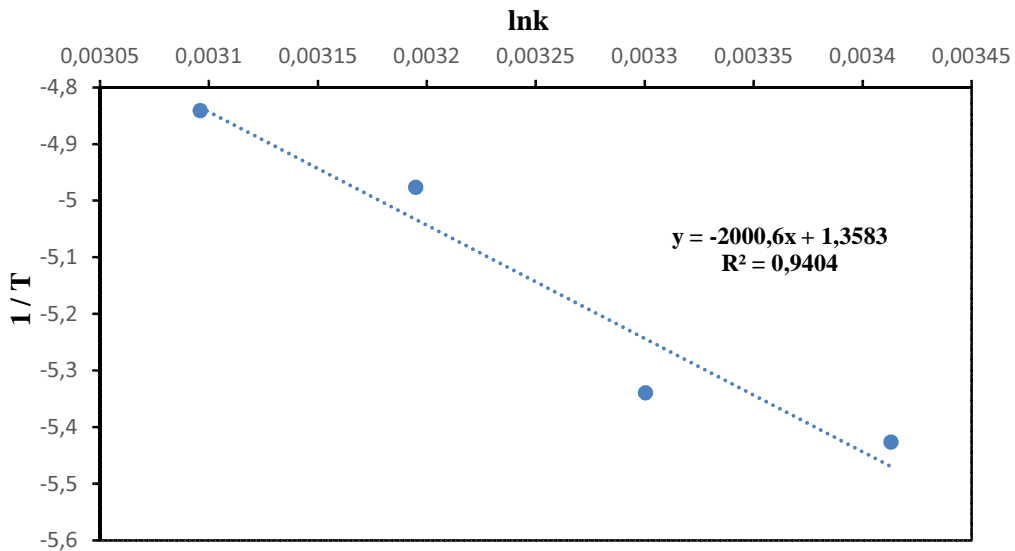
Denklem 2'da en uygun doğru denklemi veren n değeriyle doğruluk katsayısı ile tahmin edilir, (R^2). SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörlü sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda n değeri 0,3 olarak hesaplanmıştır. Şekil 10'dan elde edilen hız sabitleri, Arrhenius denkleminden aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılmıştır.

$$k=A \cdot \exp(-Ea/RT) \quad (3)$$

k, hidrojen üretim hızı olduğunda, A frekans faktörü, Ea aktivasyon enerjisi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R gaz sabiti ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) ve T çözelti sıcaklığıdır (K). Mutlak sıcaklığın tersinin ($1/T$), $\ln(k)$ 'a karşı grafiğinin çiziminden, Şekil 11'de verildiği gibi doğrusal bir çizgi elde edildi. Bu çalışmada 20-50 °C sıcaklık aralığında kompleks katalizör varlığında NaBH_4 hidrolizi reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (Ea) 16,633 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 10. 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık derecesinde n. dereceye dayalı lineer regresyon grafiği.



Şekil 11. n. derece reaksiyon moduna göre aktivasyon enerjisi (Ea) eşitliğine ait grafik.

4. Sonuçlar

Silika destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü varlığında gerçekleşen NaBH_4 'ün Hidroliz Reaksiyonunu için kullanılacak katalizör, daha önceki çalışmamızda sentezlenen [1] Ni(II)-Schiff Bazı Kompleksi, SiO_2 üzerine tutturularak, SiO_2 destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin hazırlanmasıyla elde edildi. Yapılan çalışma NaBH_4 konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık, toplam SiO_2 destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün miktarı ve içerisindeki Ni(II)-Schiff Bazı kompleks yüzdesi gibi parametrelere bağlı olarak incelendi.

Bütün sonuçlar incelendiğinde, elde edilen tüm deneysel verilerin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda 15 mg SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü ve % 2 NaBH_4 içerisinde, 30 °C de, % 10 NaOH, % 5-Ni-Schiff Bazı kompleksi kullanılarak optimum koşullar sağlandı. Maksimum reaksiyon hızı 30 °C de 13005 mL H_2 g⁻¹ kat. min⁻¹ olarak hesaplandı. SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü varlığında gerçekleşen NaBH_4 'ün Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 16.633 kJ mol⁻¹ olarak bulundu. NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonuna ait maksimum reaksiyon hızları (R_0) karşılaştırıldığında, saf nikel (0) katalizörü ve Nikel(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörüne göre, SiO_2 destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörünün maksimum reaksiyon hız (R_0) değerini, sırasıyla 772 mL H_2 g⁻¹ kat. dk⁻¹ ve 2240 mL H_2 g⁻¹ kat. dk⁻¹ dan [1] 13005 mL H_2 g⁻¹ kat. dk⁻¹ a yükselttiği gözlemlenmiştir. Tüm bu sonuçlar SiO_2 destekli Ni(II)-Schiff Bazı kompleksinin, hidrojen üretimi için NaBH_4 hidrolizinde oldukça etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir.

Kaynaklar

- [1] Kilinc, D., Sahin, O., Saka, C., Investigation on salicylaldehyde-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 42, 20625-20637 (2017).
- [2] Dicks, A.L., Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, **Journal of Power Sources**, 61, 113-124, (1996).
- [3] Kilinc, D., Saka, C., Sahin, O., Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel Co(II)-Cu(II) based complex catalyst, **Journal of Power Sources**, 217, 256-261, (2012).
- [4] Schuth, F., Bogdanovic, B., Felderhoff, M., Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage, **Chemical Communication** 20, 2249-2258, (2004).
- [5] Muir, S.S., Yao, X., Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 5983-97, (2011).
- [6] Shang, Y., Chen, R., Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH_4 basic solution: optimization of NaBH_4 concentration, **Energy Fuels**, 20, 2142-2148, (2006).

- [7] Chew WM, Ayers OE, Murfree JA, Martignoni P. Solid propellants for generating hydrogen, **US patent no:** 4,061,512, (1977).
- [8] Kojima Y, Haga T. Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 28, 9, 989–93, (2003).
- [9] Ay M, Midilli A, Dince I. Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells, **Journal of Power Sources** 157, 104–113, (2006).
- [10] Mazur DJ, Weinberg NL, Guibault LJ, Chin AA, Tomantschger K. One-step electrosynthesis of borohydride, **US patent application no:** 20050224365, (2005).
- [11] Minkina, V., Shabunya, S., Kalinin, V., Martynenko, V., Smirnova, A., Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 5629-5635, (2008).
- [12] Demirci, U.B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R., Miele, P., Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell, **Fuel Cells**, 10, 335-350, (2010).
- [13] Santos, D.M.F., Sequeira, C.A., Sodium borohydride as a fuel for the future, **Renewable Sustainable Energy Review**, 15, 3980-4001, (2011).
- [14] Kim, T., NaBH₄ (sodium borohydride) hydrogen generator with a volume-exchange fuel tank for small unmanned aerial vehicles powered by a PEM (proton exchange membrane), **Fuel Cell, Energy**, 69, 721-727, (2014).
- [15] Galli, S., De Francesco, M., Monteleone, G., Oronzio, R., Pozio, A., Development of a compact hydrogen generator from sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 7344-7349, (2010).
- [16] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., et al., Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride, **Journal of Power Sources**, 125, 22-26, (2004).
- [17] Zhang, J., Zheng, Y., Gore, J.P., Mudawar, I., Fisher, T.S., Sodium borohydride hydrogen generation system: part II: reactor modeling, **Journal of Power Sources**, 170, 150-159, (2007).
- [18] Shurtleff, K., Ladd, E., Patton, J., Brydon, C., Pearson, K., System for generating hydrogen from a chemical hydride, **United States Patent**, 7651542 B2-(2010).
- [19] Oronzio, R., Monteleone, G., Pozio, A., De Francesco, M., Galli, S., New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 34, 455-460, (2009).
- [20] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, **Journal of Power Sources**, 85, 186-189, (2000).
- [21] Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W., Hinatsu, J.T., Development of hydrogen storage for fuel cell generators: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides, **International Journal of Hydrogen Energy**, 24, 665–675, (1999).
- [22] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R., Hyde, E.K., Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent

- and in the Generation of Hydrogen, **Journal of American Chemical Society**, 75, 215–219, (1953).
- [23] Suda, S., Sun, Y. M., Liu, B. H., Zhou, Y., Morimitsu, S., Arai, K., Tsukamoto, N., Uchida, M., Candra, Y. & Li, Z. P., Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts, **Applied Physics A**, 72, 209-212, (2001).
- [24] Larichev, Y. V., Netskina, O. V., Komova, O. V., Simagina, V. I., Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 6501–6507, (2010).
- [25] Dongyan, X., Huamin, Z., Wei, Y., Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/ C, **Catalysis Communications**, 8, 1767-1771, (2007).
- [26] Li, Q., Chen, Y., Lee, D.J., Li, F., Kim, H., Preparation of Y-zeolite/ CoCl₂ doped PVDF composite nanofiber and its application in hydrogen production, **Energy**, 38, 144-150, (2012).
- [27] Sahin, O., Saka, C., Baytar, O., Hansu, F., Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (0)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄, **Journal of Power Sources**, 240, 729-735, (2013).
- [28] Sahin, O., Kilinc, D., Saka, C., Bimetallic Co–Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach, **Journal of Energy Institute**, 89, 617-626, (2016).
- [29] Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., and Revankar, S., Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, **Journal of Power Sources**, 179, 335–339, (2008).
- [30] Ulusoy, M., Sahin, O., Buyukgungor, O., Cetinkaya B., Imidazolium salicylaldimine frameworks for the preparation of tridentate N-heterocyclic carbene ligands, **Journal of Organomet Chemistry**, 693, 1895-1902, (2008).
- [31] Kurup, M.R.P., Varghese, B., Sithambaresan, M., Krishnan, S., Sheeja, S.R., Suresh, E., Synthesis, spectral characterization and crystal structure of copper (II) complexes of 2-benzoylpyridine-N4-phenylsemicarbazone, **Polyhedron**, 30, 70-78 (2011).