



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



NaBH₄ hidrolizi için Al₂O₃ destekli çok bileşenli nanokatalizör sentezi ve kinetik değerlendirmesi

Synthesis and kinetic evaluation of Al₂O₃ supported multi-component nanocatalyst for NaBH₄ hydrolysis

Yazar(lar) (Author(s)): Çetin ÇAKANYILDIRIM¹, Gamze GÖKÇEOĞLU²

ORCID¹: 0000-0001-7040-1369

ORCID²: 0000-0003-0276-7021

To cite to this article: Çakanyıldırım Ç. ve Gökçeoğlu G., “NaBH₄ hidrolizi için Al₂O₃ destekli çok bileşenli nano katalizör sentezi ve kinetik değerlendirme”, *Journal of Polytechnic*, 26(1): 143-152, (2023).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Çakanyıldırım Ç. ve Gökçeoğlu G., “NaBH₄ hidrolizi için Al₂O₃ destekli çok bileşenli nano katalizör sentezi ve kinetik değerlendirme”, *Politeknik Dergisi*, 26(1): 143-152, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.898112

NaBH₄ Hidrolizi İçin Al₂O₃ Destekli Çok Bileşenli Nanokatalizör Sentezi ve Kinetik Değerlendirmesi

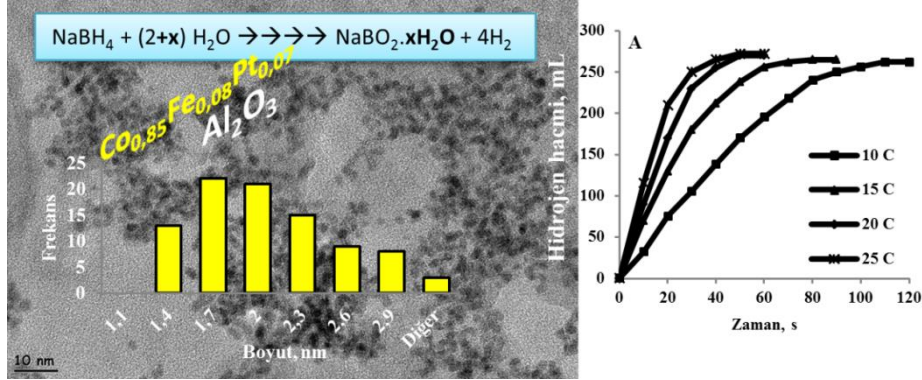
Synthesis and Kinetic Evaluation of Al₂O₃ Supported Multi-Component Nanocatalyst for NaBH₄ Hydrolysis

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Co-Fe-Pt çok bileşenli katalizörü sentezlendi / Co-Fe-Pt multi component catalyst was synthesized.
- ❖ 26 kJ/mol aktivasyon enerjisine ve 20°C sıcaklıkta 12.750 mL H₂/min.g_{kat} hıza ulaşıldı / 12,750 mL H₂/min.g_{cat} rate at 20°C and 26 kJ/mol activation energy were achieved.
- ❖ H₂ üretim hızı sıcaklık ve katalizör miktarına bağlıdır / H₂ generation rate depends on temperature and catalyst amount.

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Ekonomik katalizörler ile NaBH₄'ün yüksek hızlı hidrolizi ve hidrojen üretimi dikkat çekicidir. / High speed hydrolysis of NaBH₄ and hydrogen production with economical catalysts are remarkable.



Şekil. Katalizör boyutu ve H₂ üretim hızı / Figure. Catalyst size and H₂ production rate

Amaç (Aim)

NaBH₄ ile yüksek hızda H₂ üretimi için iki ve üç bileşenli uygun maliyetli katalizörleri sentezlemek amaçlanmıştır. / It is aimed to synthesize two- and three-component cost-effective catalysts for high rate H₂ production with NaBH₄.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Co-Fe-Pt metalleri Al₂O₃ üzerine emdirme yöntemi ile tutturulmuştur. Hidroliz ve kinetik testleri ters büret sistemi ile gerçekleştirilmiştir. / Co-Fe-Pt metals are embedded on Al₂O₃ by impregnation method. Hydrolysis and kinetic tests were carried out with the inverted burette system.

Özgünlük (Originality)

İki ve üç bileşenli, tekrar kullanımı mümkün, ekonomik ve yüksek aktiviteye sahip katalizörler sentezlenmiştir. / Regenerable, economical and highly active catalysts containing two and three components were synthesized.

Bulgular (Findings)

Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ ile 12.750 mL H₂/g_{kat}.min hızı ve 26,17 kJ/mol aktivasyon enerjisi sağlanmıştır. / 12,750 mL H₂/g_{cat}.min rate and 26.17 kJ/mol activation energy were provided with Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃.

Sonuç (Conclusion)

Farklı metallerin kullanımı ile avantajlı kullanım koşulları sağlayan katalizörler üretilmiştir. / With the use of different metals, catalysts providing advantageous operation conditions have been produced.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

NaBH₄ Hidrolizi İçin Al₂O₃ Destekli Çok Bileşenli Nanokatalizör Sentezi ve Kinetik Değerlendirmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Çetin ÇAKANYILDIRIM^{1*}, Gamze GÖKÇEOĞLU¹

¹Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Hitit Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 16.03.2021 ; Kabul/Accepted : 24.09.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 18.10.2021)

ÖZ

Yapılan çalışmada Al₂O₃ destek üzerinde ikili Co-Fe ve üçlü Co-Fe-Pt katalizörleri emdirme tekniği ile sentezlenmiştir. Üretilen katalizörler ile alkali ortamda NaBH₄'ün tepkime vermesi sağlanmış ve hidrojen üretim hızı ve kinetik verileri derlenmiştir. Katalizörlerin morfolojik ve boyutsal özelliklerinin anlaşılması maksadı ile taramalı ve geçirimsiz electron mikroskop (SEM ve TEM) analizleri, hidrojen üretim kapasiteleri ve kinetik verilerin belirlenmesi için ise hidroliz testleri gerçekleştirilmiştir. İki ve üç bileşenli katalizörlerden Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃ ve Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ kendi gruplarında en iyi performansı sergilemişlerdir. 40 mg Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörü ile 20 °C sıcaklıkta, 12.750 mL H₂/g_{kat}.min hidrojen üretim hızına erişilmiştir. NaBH₄ ve katalizör miktarlarını farklılaştırılması ile yapılan çalışmalarda hidrojen üretim hızının katalizör miktarı ile orantılı olduğu ve NaBH₄ miktarının tepkime hızına etki mertebesinin 0,22 olduğu görülmüştür. Yüksek aktivite sergileyen Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörünün aktivasyon enerjisi 26,17 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu katalizörün tekrar kullanımlarındaki dönüşüm değerleri aktivitesine oranla daha tatmin edici düzeydedir.

Anahtar Kelimeler: Hidroliz, NaBH₄, Co-Fe-Pt katalizör, kinetik.

Synthesis and Kinetic Evaluation of Al₂O₃ Supported Multi-Component Nanocatalyst for NaBH₄ Hydrolysis

ABSTRACT

In this study, dual Co-Fe and triple Co-Fe-Pt catalysts on Al₂O₃ support were synthesized by impregnation technique. With the produced catalysts, NaBH₄ was allowed to react in an alkaline environment and hydrogen production rate and kinetic data were compiled. Scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) analyzes were carried out in order to understand the morphological and dimensional properties of the catalysts, and hydrolysis tests were performed to determine hydrogen production capacities and kinetic data. Two and three component catalysts Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃ and Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ showed the best performance in their groups. With 40 mg Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ catalyst, hydrogen production rate of 12,750 mL H₂/g_{kat}.min was reached at 20 °C. By differentiating the amount of NaBH₄ and catalyst, it was observed that the hydrogen generation is proportional to the amount of catalyst, and the order of reaction with respect to NaBH₄ is 0,22. The activation energy of the high activity Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ catalyst was calculated as 26.17 kJ/mol. The conversion values in the reuse of this catalyst are more satisfactory than its activity.

Keywords: Hydrolysis, NaBH₄, Co-Fe-Pt catalyst, kinetics.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

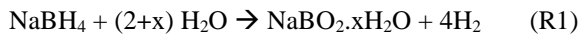
Dünya genelinde kaynakların azalması ve artan talep sebebi ile enerji daha hassas yaklaşılabilir bir konu haline gelmiştir [1]. Enerji işletmelerin çalışabilir kalmasının yanında, artık sıradan insanların günlük yaşantısında da vaz geçilmez hale gelmiştir [2]. Enerjinin bol temini ve son kullanım noktalarına erişiminin sağlanması ilk amaç olmakla beraber artan çevresel duyarlılıklardan dolayı bu enerji arzının yenilenebilir süreçler ile gerçekleştirilmesi [3-5] hem bir tercih sebebi hem de yasal zorunluluk haline gelmektedir. Bu beklentilere ek olarak; sürdürülebilir, verimli, temiz, güvenilir ve kaliteli bir enerji kaynağı söz konusu olduğunda akla gelen en makul alternatif hidrojenidir. Hidrojen üretimi ve saklanması konusundaki gelişmeler hidrojenin yaygın kullanım ihtimalinin gerçek olmasını sağlayacaktır [6-

11] Hidrojenin yaygın olarak kullanımını kısıtlayan temel sorunlardan biri depolama problemi [12, 13]. Hidrojenin saklanması ilk akla gelen teknik yüksek basınç kullanmak olsa da hidrojenin düşük moleküler kütlelerinden dolayı enerji yoğunluğu kısıtlanmaktadır [14]. Sıvı halde hidrojenin depolanması ise sıvılaştırma için gerekli sıcaklığa (20 K) inmek için kullanılan özel kompresörlerin enerji ihtiyaçları ve sıvı hidrojenin uzun süre bu halde saklanmasıyla ilgili zorluklar sebebi ile yaygınlaşmamaktadır. Hidrojenin karbon nano yapılar ve metal hidrürler ve alaşımları içinde saklanması önerilse de bu konulardaki bilinmezliklerin giderilmesi için çalışmaların sürmesi gerekmektedir [15].

Hidrojenin kimyasal bileşikler bünyesinde saklanması kullanılabilir diğer bir yöntemdir. Hidrojenin depolanabileceği pek çok yapı vardır (LiBH₄, KBH₄, NH₃BH₃, N₂H₄BH₃ vb) [6, 16]. Bu kimyasallar arasında NaBH₄; kolay saklanabilirliği, su ve alkol [17] içindeki

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : cetincakanyildirim@hitit.edu.tr

yüksek çözünürlüğü, zararsız ve yan ürün NaBO_2 'nin kolay geri kazanılır [5-7, 18, 19] olmasından dolayı popülerdir. Kimyasal bileşikler ile hidrojenin depolanması güvenlik konusunda oldukça avantajlıdır ve kayıpsız olarak enerjinin saklanması olanak sağlamaktadır. Bu şekilde depolanan hidrojen ihtiyaç halinde yakıt pili ve benzeri cihazların temiz yakıt ile beslenmesini mümkün kılacaktır. Kimyasal yapı ısıl etkiler ile veya katalizör kullanılarak parçalanır ve hidrojen kazanılır. Isıl yöntemler için gerekli olan yüksek sıcaklıklar (kimi zamanlar ergime noktasının üzerinde) ve yan ürünlerin karmaşık yapıları sebebi ile geri kazanılmaması katalitik yöntemlere duyulan ilgiyi artırmıştır. Katalizör kullanımı halinde Reaksiyon 1'de gösterildiği üzere, ortamda bulunan suyun parçalanması ile NaBH_4 'in içerdiği hidrojene eş miktarda hidrojen sudan kazanıldığı için süreç daha cazip hale gelmektedir.



NaBH_4 parçalanması için metal katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörler ekonomik değeri yüksek soy metallerden (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt vb) veya uygun maliyetli 3d geçiş elementlerinden (Ag, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn vb) üretilebilmektedir [5-7, 18, 20, 21]. Soy metaller ekonomik dezavantajlarına fiyatlarına rağmen yüksek aktiviteleri sebebi ile tercih edilmektedirler [22]. 3d metalleri yeterli hidrojen üretim hızları (HÜH) sağlayabilse dahi yüksek hidrojen debisi gerektiğinde yetersiz kalabilmektedir. 3d metallerinin katalitik yetersizliklerinin önemli bir nedeni bu metallerin destek yüzeyinde kümelenmesi [23, 24] ve aktif yüzey alanının azalmasıdır. Ekonomi ve aktivite problemlerin çözülebilmesi için soy ve 3d metallerinin birlikte kullanıldığı çok bileşenli destekli katalizörler araştırılmaktadır [22, 25, 26].

Katalizör parçacıklarının ufak boyutta ve homojen olarak dağılımının sağlanması için destek malzemeleri kullanılmaktadır. Destek malzemesi kullanımı ile katalizörün tepkime ortamından fiziksel olarak ayrımı da kolaylaşmakta ve metal katalizör parçacıkları için geniş yüzey alanı sağlamaktadır [27, 28]. Katalizörleri desteklemek maksadı ile kullanılan doğal (TiO_2 [21], CeO_2 [13], Al_2O_3 [1], aktif karbon, tabakalandırılmış veya aktive edilmiş kömür [30, 31]), ve tamamen sentetik (Fidofilik polimerler [17], nano fiberler [32, 33], MOF [6], zeolitler, grafen [34, 35], karbon nano tüp [5, 26, 36, 37], Ni köpük [19, 22], magnetik aktif karbon [18] destek malzemeleri bulunmaktadır. Seçilen desteğin tepkime ortamındaki kararlılığının uzun süreli olması ve fiziksel dayanımı önemli kriterlerdir. Ayrıca destek ile katalizör parçacıklarının kimyasal uyumu ve sürece katkıda bulunması, ekonomik ve kolay üretilebilir olması destek seçiminde aranan özellikler arasındadır.

Bu çalışmada NaBH_4 'ün parçalanması ile hidrojen üretimi Al_2O_3 destekli Co-Fe ve Co-Fe-Pt katalizörleri ile çalışılmıştır. Çok bileşenli katalizörlerin sürece katkısının anlaşılabilmesi için sadece Co veya Fe içeren katalizörlerin aktiviteleri de ölçülmüştür. Süreci

etkileyen kinetik parametreler farklı miktarlarda katalizör, NaBH_4 ve sıcaklık kullanılarak belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 , hegzadesiltrimetilamoyum bromür (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$) ve NaBH_4 %98 saflıkla Merck firmasından temin edildi. Al_2O_3 %98, $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ise %99,99 saflıkla yine Merck firmasından alındı. Katalizörlerin nano ve mikro boyuttaki fotoğrafları Jem Joel 2100F geçirimli ve Quanta 450FEG taramalı elektron mikroskopu marifeti ile çekildi.

2.1. Katalizörün Hazırlanması (Catalyst Preparation)

Al_2O_3 destekli Co-Fe-Pt içeren tekli, ikili ve üçlü katalizörlerin üretilmesi için öncelikle ihtiyaç duyulan metal tuzları 5 mL deionize su (8,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) içinde çözüldü. Çözünmenin tamamlanması ultrasonik karıştırma ile sağlandı ve destek olarak 100 mg Al_2O_3 yine karıştırma esnasında eklendi. Üretilen katalizörlerin %75'i destek kalanı ise metallerden oluşacak şekilde stokiometrik hesaplamalar yapıldı. İyonlaşan metallerin desteğin derinlerine nüfuz edebilmesi için yüzey aktifliğini artıran CTAB bileşiminden 6 mg karışıma eklendi. Karışım 10 dakika ultrasonik banyoda muamele edildi. Çözeltinin indirgenmesi için 3 mL (1,973 mmol) NaBH_4 ana çözeltiliye aktarıldı ve karışım 5 dakika dinlendirilerek sürecin tamamlanması sağlandı. Sentezlenen katalizörü çözeltiliden ayırmak için 6000 rpm hızla çalışan santrifüj cihazından 3 dakika süresince yararlanıldı. Üç defa tekrarlanan santrifüj-yıkama işlemi ile katı haldeki katalizörün safsızlıklardan arınması amaçlandı. Üretilen katalizörler vakum (150 mmHg) altında 60°C sıcaklıkta 60 dakika bekletilerek nem uzaklaştırıldı ve katalizörler kullanım için en fazla birgün süresince depolandı.

2.2. Hidroliz Testleri (Hydrolysis Tests)

40 mg Al_2O_3 destekli Co-Fe ve Co-Fe-Pt katalizörleri 20°C sıcaklıkta sabitlenen su banyosu içine bulunan hidroliz reaktörüne yerleştirildi. Hidrojen kaynağı olarak 100 mg NaBH_4 5 mL 0,15 M NaOH çözetisi içinde hızlıca çalkalanarak çözüldü. Hidrojen kaynağı olan bu karışım reaktör içindeki katalizör üzerine eklenerek tepkimenin başlaması sağlandı. NaBH_4 'ün parçalanması ile oluşan hidrojen dereceli ters büret sisteminde biriktirildi. Bu süreçte büretteki hacim değişimi zamana karşı kayıt altına alındı.

2.3. Kinetik Deneyler (Kinetic Experiments)

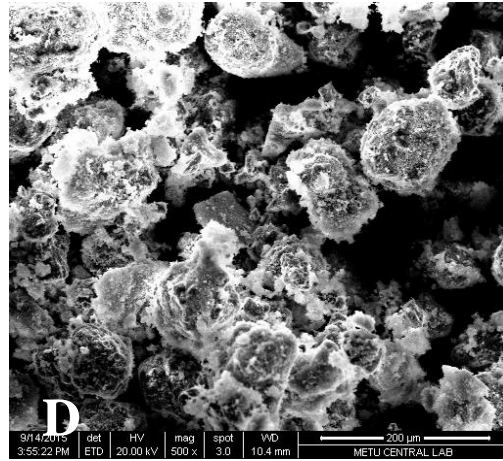
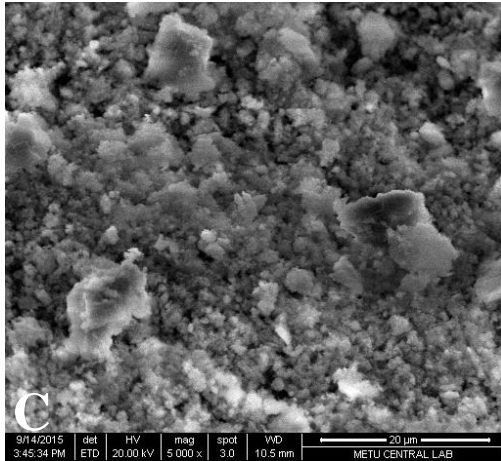
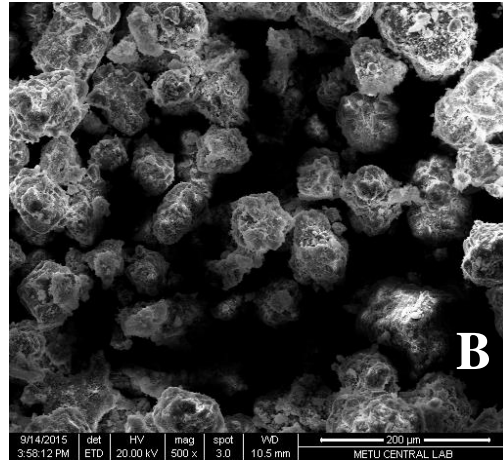
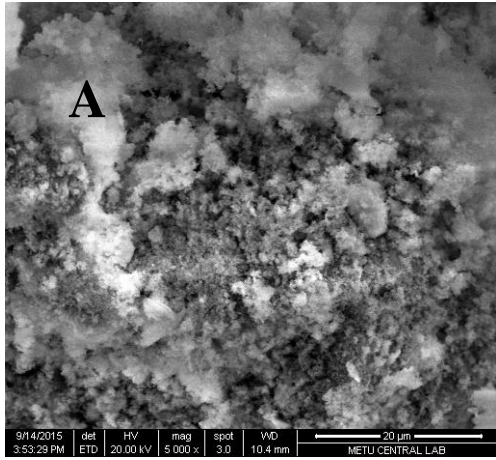
Hidroliz için kullanılan yöntem kinetik verilerin toplanmasında da kullanıldı. Arrhenius grafiğinin oluşturulabilmesi için 10-25°C arasında farklı sıcaklıklarda testler yapıldı. Ayrıca NaBH_4 ve katalizörün tepkime üzerindeki etkisinin anlaşılması için NaBH_4 ve katalizör miktarları sırasıyla 25-150 ve 10-40 mg aralıklarında farklılaştırılarak üretilen hidrojen hacimleri derlendi. Farklı sıcaklık, NaBH_4 ve katalizör miktarlarının kullanılması sonucu hidrojen üretim hızı (HÜH) ve toplanan hidrojen miktarındaki değişimler

ideal gaz denklemi kullanılarak molar değişimler haline getirildi. Molar değişimler zamanla karşı grafikler haline getirilerek kinetik hesaplamalar yapıldı.

2.4. HÜH Hesaplanması (HGR Calculation)

Katalizörlerin sergiledikleri hızların daha iyi anlaşılabilmesi için bir dakikada bir gram katalizörün ürettiği hidrojen miktarları hesaplandı. Hesaplamalar için hidroliz süreçlerinde çizilen zamana karşı hidrojen hacmi grafiklerinin maksimum eğime sahip olduğu bölgeleri kullanıldı. Bu bölgelerde üretilen mL birimindeki hidrojen hacmi, üretim için kullanılan katalizör miktarına (0,04 g) ve üretim için geçen sürenin dakika cinsinden karşılığına bölündü. Sonuç olarak tepkime hızını temsil eden mL/g_{kat}.min biriminde değerler elde edildi.

sonrasındaki SEM mikro fotoğrafları Şekil 1’de verilmektedir. Her iki katalizörün de kullanım öncesinde daha yoğun bir yapı sergilerken hidroliz işlemi sonrasında daha gözenekli hale geldiği görülmektedir. Mikroskobun büyütme gücü 10 kat azalmışken dahi fark edilebilen bu makro gözenekler hidroliz esnasında reaktant (sıvı fazda) ve ürünlerin (sıvı ve gaz fazda) hareketlerinden dolayı oluşmaktadır. Katalizörün açılan kanallara rağmen yapısını koruması kullanılan destek malzemesinin yeterli dayanıma sahip olduğunu işaret etmektedir. Özellikle difüzyon kontrolünün etkili olduğu süreçlerde meydana çıkan bu gibi kanallaşmalar sayesinde aktif bölgelerin zamanla deaktivasyonuna rağmen tepkimeler hızlarını muafaza edebilmektedir. Katalizör yapısındaki bu gibi morfolojik değişiklikler



Şekil 1. Hidroliz öncesi ve sonrasında a) Taze b) Kullanılmış Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃, c) Taze d) Kullanılmış Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörleri SEM fotoğrafları (SEM pictures of the catalysts before and after their usage in hydrolysis a) Fresh b) Operated Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃, c) Fresh d) Operated Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

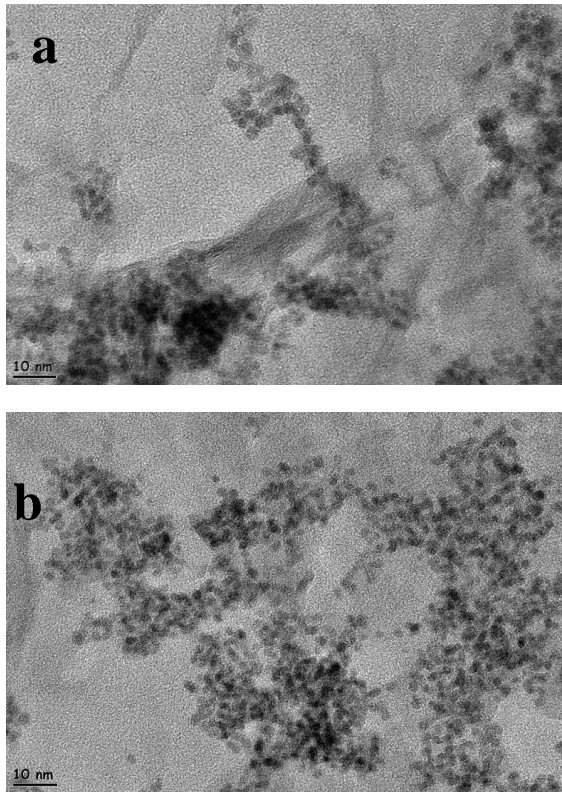
3.1. Taramalı ve Geçirimli Elektron Mikroskopisi (Scanning and Transmitting Electron Microscopy)

Al₂O₃ destekli iki bileşenli Co_{0,95}Fe_{0,05} ve üç bileşenli Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07} katalizörlerin hidroliz süreci öncesi ve

aynı katalizör ile tepkimenin defalarca benzer hızlarda gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır.

Soy metallere göre 3d geçiş metallerinin maliyetleri ve aktiviteleri daha düşüktür. Ayrıca 3d geçiş metalleri ile hazırlanan katalizörlerde genellikle bölgesel öbelenmeler ve destek üzerine dağılımda kusurlar görülür [31]. Destekli katalizörlerin başarısında parçacıkların homojen dağılımı ise istenen bir özelliktir. Şekil 2’de verilen $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait TEM nano fotoğrafları da bu genel davranışa uymaktadır. Co ve Fe kullanılarak hazırlanan katalizörde parçacıkların kimi bölgelerde fazlaca biriktiği, Pt kullanımı ile ise daha homojen bir dağılım sağlandığı gözlenmektedir. Ayrıca Pt içeren katalizörün boyut analizinde parçacıkların daha

küçük boyuta sahip olduğu anlaşılmıştır. Şekil 2a ve 2b’de boyut dağılımları verilen $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin ortalama boyutları sırasıyla 2,38 ve 1,92 nm’dir. Destek üzerindeki parçacık boyutlarının küçük olması ile yığın haldeki duruma göre daha fazla yüzey alanı sağlanmış olur [6]. Tepkime için faaliyet gösteren parçacıkların boyutu küçülürken sayılarının artması reaktantların bu bölgelere ulaşımında kolaylık sağlar ve tepkime hızında artış gerçekleşir.

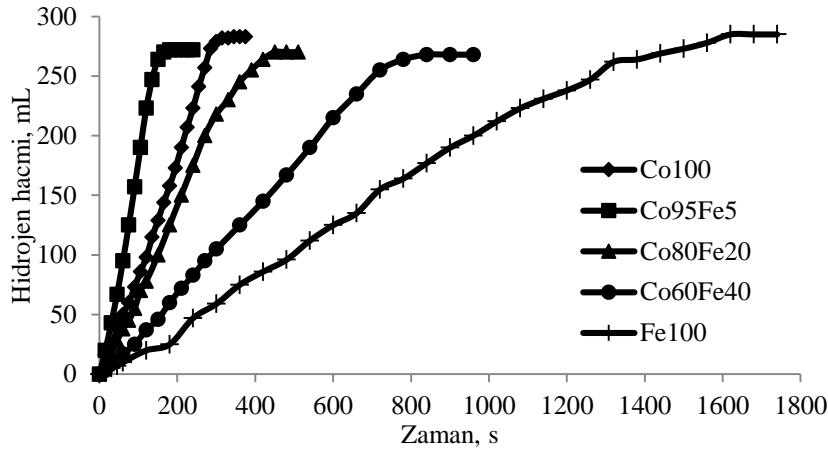


Şekil 2. Hidroliz öncesi katalizörlerin TEM fotoğrafları ve boyut dağılımları a) $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Size distribution and nano pictures of catalyasts before hydrolysis a) $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}/\text{Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.2. Katalizör Performansları (Catalyst Performances)

NaBH_4 'ün parçalanması ile hidrojen üretimi için katalizör kullanımı gereklidir. Katalizör olarak ekonomik avantaja sahip 3d geçiş metalleri kullanılabilirdiği gibi yüksek kinetik yeteneğe sahip soy metallere de faydalanmak mümkündür. Katalizörlerin sınırlı kullanım sayıları ve soy metallerin yüksek maliyetleri sebebi ile hidroliz sürecinin yaygın kullanım şansı azalmaktadır. Makul maliyetli 3d geçiş metallerinin birlikte kullanımı ile kısıtlı olan kinetik kapasitenin artırılması başarılabilir [6, 7, 14]. Co 2050 $\text{mL}/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ HÜH ile NaBH_4 'ün parçalanmasında etkin bir katalizör iken Fe metalinin tek başına katalitik aktivitesi (417 $\text{mL}/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$)

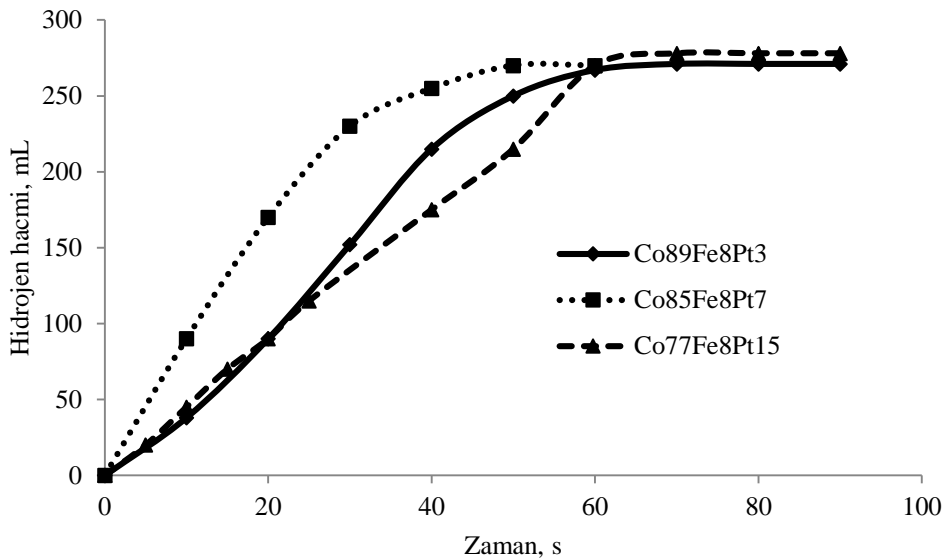
Şekil 3’de görüldüğü gibi sınırlıdır. Fe ile Co’ın birlikte kullanılmasıyla Fe’in aktivitesinin arttığı görülmektedir. Kütlece %80 Co ve %20 Fe kullanımı (1250 $\text{mL}/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$) ile saf Co’ın sağladığı aktiviteye yaklaşıldığı ve $\text{Co}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}$ katalizörünün ise bu test grubunda en yüksek aktiviteyi 3200 $\text{mL}/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{min}$ HÜH ile sağladığı görülmektedir. Co ve Fe metalinin birlikte kullanımının sebebi aktiviteyi artırmanın yanı sıra bu iki metalin birbiri ile uyumlu bir şekilde çalışabildiğinin test edilmesidir. Az miktarda Fe kullanımı ile tepkimeyi hızlandıracak bir yapının ve sinerjinin oluştuğu ve Co metalinin aktivitesini artırdığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Co-Fe/Al₂O₃ katalizörü ile hidroliz işlemi (5 mL 100 mg NaBH₄ çözeltisi, 40 mg katalizör 20°C) (Hydrolysis process with Co-Fe/Al₂O₃ catalyts (5 mL 100 mg NaBH₄ solution, 40 mg catalyst, 20°C))

Katalizörlerin aktif yapılarının bir miktar soy metal içermesi aktiviteyi artırmaktadır. Soy metallerin yüksek maliyetlerinden dolayı tüm aktif yapının bu metallerden oluşturulması tercih edilmemektedir. Birçok çalışmada aktif bileşenin içindeki soy metal miktarının ihtiyaçtan yüksek kullanılmasının hidroliz tepkimesine faydası olmadığı gibi tepkimeyi yavaşlattığı da görülmüştür [2]. Sonuç olarak 3d geçiş metalleri ile soy metallerin birlikte kullanımı hem aktiviteyi yükseltmekte hem de uygun maliyet ile katalizör sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 4'de aktif bileşen içindeki Fe miktarı %8'e sabitlenmiş, Co ve Pt içerikleri ise değişkenlik gösteren katalizörlere ait hidrojen üretim davranışları verilmektedir. Şekil 3'de hidroliz karakteristiği verilmiş ve grubunda en hızlı olan Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃ katalizörü ile 150 s'de tamamlanan hidroliz işleminin Pt katkısı ile 50-60 s aralığında tamamlandığı görülmektedir. Kısacası tepkime hızı

dolayısı ile HÜH da 2,5 kat kadar artmıştır. %3, 7 ve 15 Pt içeren katalizörler ile yapılan çalışmalarda ayrıca en iyi sonucun Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ formülasyonu ile sağlandığı görülmektedir. Pt miktarının %3 olduğu durumda soy metal yetersizliği sebebi ile tepkimenin yeterli düzeyde hızlandırılmadığı, %15 miktarında ise aşırı Pt kullanımının tepkimeyi bir miktar yavaşlattığı anlaşılmaktadır. Çok bileşenli katalizörlerin bileşenleri belli oranlar sağlandığında işbirliği içinde çalışmakta ve birbirlerinin aktivitelerine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca kullanılan aktif bileşenlerin yeni bir atomik diziliş ile alaşım oluşturma ve hidroliz sürecini hızlandırmaları da olasıdır [38, 39]. Co-Fe-Pt atomlarının boyutları, kristal yapıları, elektronegatiflikleri ve valans elektronları benzer olduğu için alaşım halinde destek üzerinde tutunma şansları yüksektir.



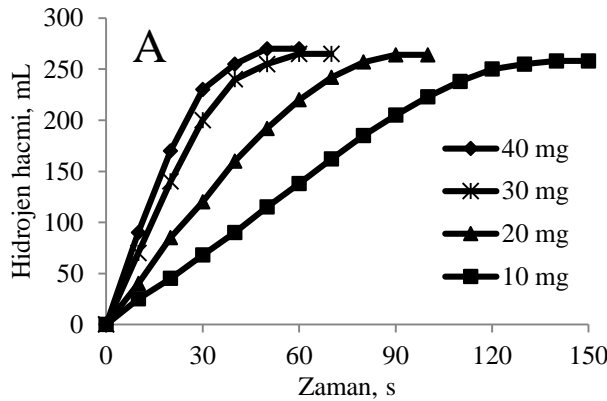
Şekil 4. Co_{0,92-x}Fe_{0,08}Pt_x/Al₂O₃ katalizörü hidroliz işlemi (5 mL 100 mg NaBH₄ çözeltisi, 40 mg katalizör 20°C) (Hydrolysis process of Co_{0,92-x}Fe_{0,08}Pt_x/Al₂O₃ catalyts (5 mL 100 mg NaBH₄ solution, 40 mg catalyst, 20°C))

3.3. Kinetik Çalışmalar (Kinetic Studies)

Hidroлиз deneylerinin hızının takip edilebilmesi için ters büret sisteminde biriken hidrojen zamana karşı kayıt ve grafik halinde ifade edilmiştir. Farklı NaBH_4 , katalizör miktarları ve sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz deneyleri ile kinetik veriler derlenmiştir. NaBH_4 ve katalizör miktarlarının farklılaştırılmasının sonuçlar üzerindeki etkisi HÜH ve miktarların logaritmik grafikleri ile incelenirken, sıcaklığın hidroliz üzerindeki tesiri Arrhenius çizimi ile çözümlenmiştir.

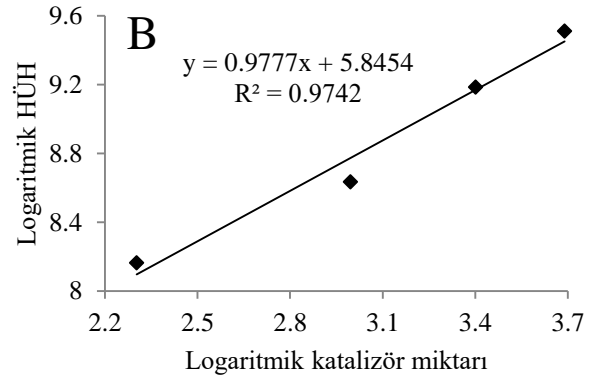
3.3.1. Katalizör miktarının etkisi (Effects of catalyst amount)

Hidroлиз tepkimesi davranışının değişen katalizör miktarı ile farklılaştığı bilinmektedir. Tepkime hızındaki bu değişimin katalizör miktarına ne düzeyde bağımlı olduğunun tespiti için katalizör miktarları 10, 20, 30 ve 40 mg şeklinde ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. Katalizör miktarının artması ile reaktantların aktif bölgeler ile rast gelme ihtimali, azalan aktivasyon enerjisini aşabilecek molekül sayısı ve dolayısı ile ürün artmaktadır. Üründeki artışın katalizör miktarına göre değişimi Şekil 5a ile gösterilmektedir. Kullanılan tüm



katalizör miktarları tepkimenin tamamlanmasını sağlamaktadır. Katalizör miktarının artması ile tepkimenin tamamlanması için gerekli süre ise azalmaktadır. Dolayısı ile katalizör miktarı ile orantılı olarak HÜH da artmaktadır. Şekil 5b'de verilen logaritmik çizim katalizör miktarının tepkimeye etkisini daha anlaşılır şekilde temsil etmektedir.

Heterojen katalizörlerde kinetik ve difüzyon mekanizmaları birlikte gerçekleşmektedir. Kullanılan katalizörlerin yığın fazdaki difüzyon dirençlerini etkisiz kılmak için; el yordamı, manyetik ve ultrasonik karıştırıcı (37 kHz, 80 W) ile yapılan hidroliz deneylerinde HÜH'larında kayda değer değişiklikler görülmemiştir. Tepkime hızındaki bu duyarısızlık sürecin kinetik kontrolünde olduğu izlenimi vermekte olsa da farklı karıştırma hızları ve parçacık boyutları için çalışmaların detaylandırılması gerekmektedir. Yapılacak çalışmalarda; manyetik karıştırmanın parçacık boyutunu küçültmesi ve Co, Ni gibi manyetik parçacıkların karıştırıcıya yapışması gibi sorunların da çözülmesi gerekmektedir.



Şekil 5. Değişen $\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Pt}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizör miktarlarının hidroliz hızına etkisi (100 mg NaBH_4 , 20 °C) (Effect of different $\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.08}\text{Pt}_{0.07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst amounts on hydrolysis kinetics (100 mg NaBH_4 , 20 °C))

3.3.2. NaBH_4 miktarının etkisi (Effect of NaBH_4 amount)

Hidroлиз deneylerinde NaBH_4 miktarının artması ile üretilen toplam hidrojen miktarının da artacağı açıktır. NaBH_4 miktarındaki bu artışın tepkime hızını ne ölçüde artıracığı ise belirsizdir. Bu artışın nasıl bir karakter sergileyeceğinin belirlenmesi için ise kinetik testlerin yapılması gerekmektedir. Sabit sıcaklık, katalizör ve çözücü miktarında reaktant miktarının artırılması kinetik ve difüzyon süreçlerini daha fazla ürün yönünde zorlayacaktır. 5 mL içerisinde 40 mg katalizör sabit koşullarında NaBH_4 miktarı 25, 50, 100 ve 150 mg şeklinde farklılaştırılmıştır. HÜH değerleri ve tepkime stokiometrisi kullanılarak tepkimede tüketilen NaBH_4 miktarını hesaplanabilir. Eş. 2'de ifade edildiği gibi zamanla reaktif derişim değişimi ve başlangıç derişimleri logaritmik olarak çizilir ise tepkime mertebesinin belirlenmesi mümkün olur. Yapılan çalışmaların

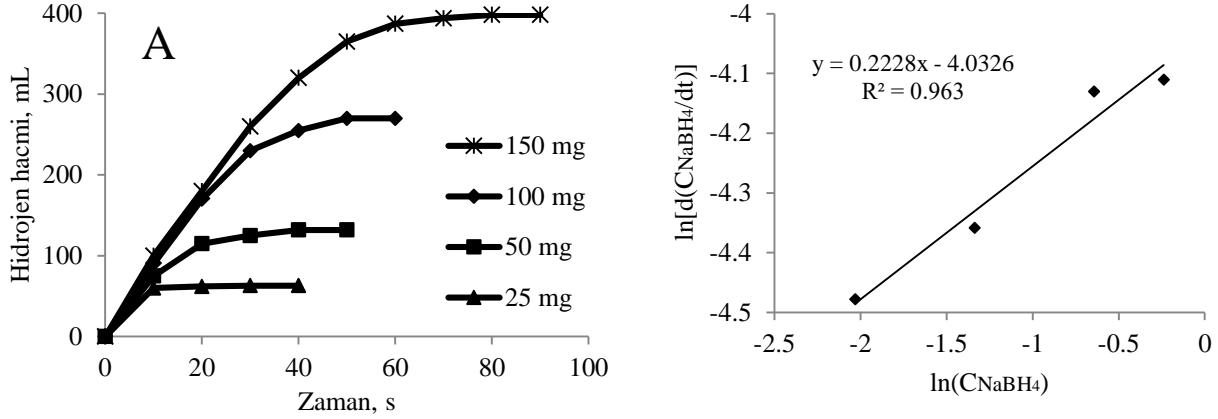
sonuçları Şekil 6a ve 6b'de derlenmiştir. NaBH_4 miktarının artışı ile süreç sonundaki toplam hidrojen miktarının da arttığı tespit edilmiştir. Hesaplanan NaBH_4 derişimleri Eş. 2'deki denklik ve başlangıç hızları yöntemi ile grafiklendirilmiştir. Şekil 6b'de verilen bu grafik sayesinde tepkimenin NaBH_4 miktarından etkilenme mertebesi 0,22 olarak hesaplanmıştır. NaBH_4 'ün miktarının artması ile tepkimenin yeteri kadar hız kazanmayışı ve dolayısı ile hidrojen üretim hızındaki kısıtlı artışın sebebi yığın faz dikkate alındığında; artan reaktant miktarı sebebi ile tepkime ortamındaki bileşenlerin çözünürlüklerinde, artan viskozite sebebi ile moleküllerin difüzyonunda yaşanan sorunlardır. Katalizör yüzeyinde ise; aktif bölgelere erişimin katı fazda olması muhtemel yan ürünler tarafından engellenmesi, oksitlenmeler ve katalizör içi ve çeperlerindeki akımlardan dolayı katalizör kütledeki azalış olarak açıklanabilir [18, 38].

$$\frac{d(\text{NaBH}_4)}{d(\text{zaman})} = (\text{tepkime hız sabiti})(\text{reaktif miktarı})^n$$

Eş 1.

$$\ln\left(\frac{d(\text{NaBH}_4)}{d(\text{zaman})}\right) = \ln(\text{tepkime hız sabiti}) + n \cdot \ln(\text{reaktif miktarı})$$

Eş 2.

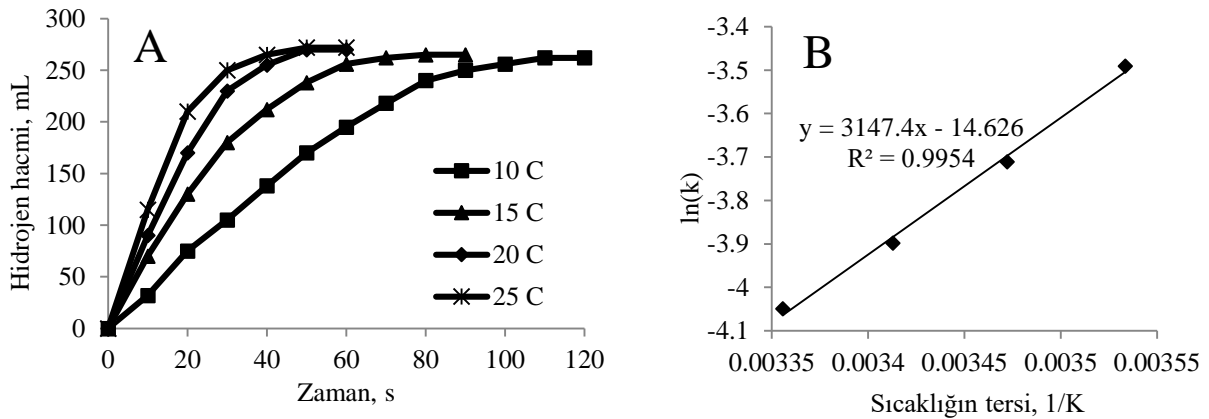


Şekil 6. Değişen NaBH₄ miktarlarının hidrolize etkisi (40 mg Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ katalizörü, 20°C) (Effect of different NaBH₄ amounts on hydrolysis (40 mg Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ catalyst, 20 °C))

3.3.3. Sıcaklığın etkisi (Effects of temperature)

Hidroliz tepkimesine sıcaklığın etkisinin anlaşılması ve aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için 4 farklı sıcaklıkta (10, 15, 20 ve 25°C) deneyler yapılmıştır. Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ katalizörünün yüksek hızda hidrojen ürettiği olması sebebi ile çalışılan sıcaklıkların düşük tutulmasına gayret edilmiştir. Toplanan her 4 mol hidrojenin parçalanmış 1 mol NaBH₄'e denk olmasından faydalanılarak stokiyometri ve derişim hesapları yapılmıştır. Şekil 7a'da görüldüğü gibi sıcaklık artışına paralel olarak hidrojen üretimi de artmıştır. 25°C sıcaklıkta HÜH'nın 17.250 mL/g_{kat}.min değerine kadar

ulaştığı görülmektedir. Sıcaklığın tersine karşı hız sabitinin logaritması ile oluşturulan Arrhenius grafiği Şekil 7b'de görülmektedir ve grafikteki eğime göre tepkimenin aktivasyon enerjisi 26,17 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Benzer çalışmalara ait kinetik veriler Tablo 1'de özetlenmiştir. Hesaplanan düşük aktivasyon enerjisi tepkimenin yüksek hızından ve katalizör ile kolaylıkla gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Avantajlı aktivasyon enerjisi sebebi ile oldukça düşük sayılabilecek 10°C sıcaklıkta dahi istenen tepkime 80-90 s aralığında tamamlanmaktadır.



Şekil 7. Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ katalizörünün değişik sıcaklıklarda hidrojen üretimi ve Arrhenius çizimi (5 mL 100 mg NBH₄ çözeltisi ve 40 mg katalizör) (Hydrogen production and Arrhenius plot of Co_{0.85}Fe_{0.08}Pt_{0.07}/Al₂O₃ catalyst at different temperatures (5mL 100 mg NaBH₄ solution, 40 mg catalyst))

Table 2. Bazı katalizörlerin kinetik veri ve koşulları (Kinetic properties and conditions of some catalysts)

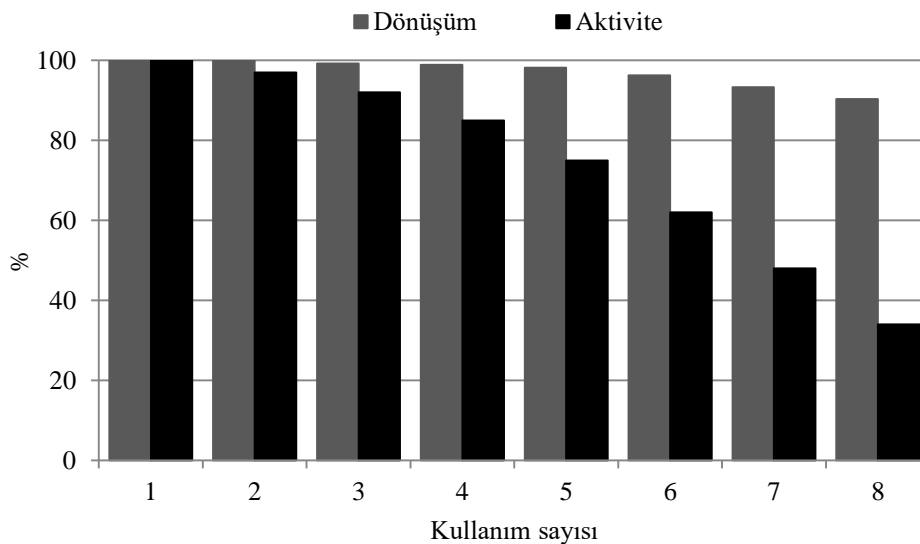
Katalizör	Ea, kJ/mol	HÜH, mL/min.g _{kat}	Koşullar	Kaynak
Co/MWCNTs	51,3	409	Küt%1 NaBH ₄ , 35°C	5
Co-Ni-B	32,7	500	Küt%0,7 NaBH ₄ , 25°C, 20 mg kat	7
Ag-Ni NP	16,2	2333	Küt%10 NaBH ₄ , 30°C, 25 mg kat.	14
Co-O-P	63	4850	Küt%4 NaBH ₄ , 30°C	18
CoFeB/Ni foam	27	221	Küt%15 NaBH ₄ , 30°C,	19
Co/Ni/MWAC	40,7	740,7	Küt%5 NaBH ₄ , 30°C	20
CoCrB/CeO ₂	35,52	9182 ^a	Küt%2,5 NaBH ₄ , 30°C	23
CoFeB/MMT	38,9	4536	10 mL küt%5 NaBH ₄ , 30°C	24
Ni komp./CeO ₂	20,587	19.630	10 mL küt%2 NaBH ₄ , 30°C	25
MoRu/CNT	35,11	82.758	0,26 M NaBH ₄ , 30°C	26
Co/PVFM sünger	-	200 ^b	10 mL Küt%10 NaBH ₄ , 25°C	32
Co-Ti(II)-B	56,16	13.870	10 mL küt%7,5 NaBH ₄ , 50°C	38
Co-Fe-Pt/Al ₂ O ₃	26,17	12.750	0,525 M 5 mL NaBH ₄ 20°C	Bu çalışma

^a mL H₂/min.g_{metal}, ^b mL H₂/min.

3.3.4. Tekrar kullanım testleri (Reusability tests)

Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörünün kullanım ömrü hakkında fikir edinebilmek için hidroliz işlemi aynı katalizör ile 8 kere tekrarlanmıştır. Her test için 5 mL deiyonize suda çözünmüş 100 mg NaBH₄ kullanılmış ve her testten sonra katalizörler dikkatlice yıkanmıştır. Katalizörün tekrarlı kullanımındaki performansını tanımlamak için dönüşüm ve aktivite terimleri kullanılmıştır. Dönüşüm ile katalizörün ürettiği toplam hidrojen hacminin ilk kullandığı hacme, aktivite ile ise HÜH'nin ilk kullandığı hızına oranı ifade edilmektedir. Katalizörün tekrarlı kullanımının sonuçlarını gösteren

grafik Şekil 8'de verilmiştir. Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörünün ilk 8 kullanım sonrasında dönüşüm oranının, ilk 3 denemeden sonra ise aktivitesinin oldukça azalarak %90'ın altına indiği ve 8. denemenin sonucunda aktivitenin %34 olduğu görülmüştür. Kullanımla birlikte katalizör gözenek yapısının deformasyonu, yan ürünlerin reaktantların aktif bölgelere erişimini kısıtlaması ve aktif metallerin oksidasyonu gibi sebepler katalizörün aktivasyonunu kaybetmesine sebep olmaktadır [5, 19].



Şekil 8. Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörünün tekrar kullanımının performansı (5mL 100 mg NaBH₄ çözeltisi, 40 mg katalizör, 20°C)
Re-usage performance of Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ catalyst (5mL 100 mg NaBH₄ solution, 40 mg catalyst, 20°C)

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, Al₂O₃ ile desteklenen Co-Fe ve Co-Fe-Pt katalizörlerinin NaBH₄'ü parçalayarak hidrojen üretimi incelenmiştir. Katalizörler 5 mL deiyonize suda çözünmüş 100 mg NaBH₄ (0,525 M) çözeltisi ile 20°C sıcaklıkta etkileştirilmiş ve hidrojen üretim yeteneği ve

kinetik davranışları incelenmiştir. Co-Fe ile sentezlenen iki bileşenli katalizörlerin HÜH'ları Fe oranının düşürülmesi ile artış göstermiş ve en yüksek hız aktif bileşenin %95'i Co kalını ise Fe'den oluşan katalizör ile sağlanmıştır. Üçlü katalizör sentezi için Co-Fe karışımına Pt de eklenmiştir. Aktif bileşen içindeki

kütleli Pt yüzdesi 3, 7 ve 15 şeklinde ayarlanmış ve en iyi sonuç %7 Pt içeren Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörü ile sağlanmıştır. Bu katalizörün 20°C sıcaklıktaki HÜH değeri 12.750 mL H₂/g_{kat}.min olarak belirlenmiştir. Taze ve kullanılmış Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃ ve Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörlerin SEM analizlerinde kullanım ile katalizör yapısında kanalların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu kanalların reaktant ve ürünlerin taşınması için kullanıldığı ve tepkime hızına katkı sağladığı düşünülmektedir. TEM ile yapılan ölçümlerde taze Co_{0,95}Fe_{0,05}/Al₂O₃ ve Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörlerin nano boyuta sahip oldukları anlaşılmış ve ortalama parçacık boyutları sırasıyla 2,38 ve 1,92 nm olarak ölçülmüştür. NaBH₄ ve katalizörün farklı miktarlarda kullanılmasının hidroliz üzerindeki etkisi incelenmiş ve sürecin katalizör miktarındaki değişimlerden orantısız şekilde etkilendiği, tepkimenin NaBH₄ bileşenine göre mertebesinin 0,22 olduğu anlaşılmıştır. Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizör ile farklı sıcaklıklarda yapılan denemeler ile tepkimenin aktivasyon enerjisinin 26,17 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Katalizörlerin tekrarlı kullanımlarında aktivitede azalma olsa dahi dönüşüm oranının tatminkâr olduğu görülmüştür. Sentezlenen iki bileşenli Co-Fe katalizörlerinin yeterli ve üç bileşenli Co-Fe-Pt katalizörlerinin ise düşük sıcaklıkta dahi yüksek HÜH'na sahip oldukları belirlenmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Hitit Üniversitesi BAP MUH19001.19.001 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZAR KATKILARININ BEYANI:

Çetin Çakanyıldırım: Deneysel çalışmalara katılmış, literature taraması yapmış ve makaleyi yazmıştır. / Participated in experimental studies, made a literature review and wrote the article.

Gamze Gökçeoğlu: Deneysel çalışmaları yapmıştır. / Performed the experimental studies.

ÇIKAR ÇATIŞMASININ BEYANI: Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur. / There is no conflict of interest in this study.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Witoon T., Chairpraditgul N., Numpilai T., Lapkeatseree V., Ayodele B.V., Cheng K.C., Siri-Nguan N., Sornchamni T. And Limtrakul J., "Highly active Fe-Co-Zn/K-Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to light olefins", *Chemical Engineering Science*, 233: 116428, (2021).
- [2] Metin Ö., Şahin Ş. and Özkar S., "Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 6304-6313, (2009).
- [3] Çakanyıldırım Ç. and Gürü M., "Hydrogen cycle with sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17): 4634-4639, (2008).
- [4] Dai F., Wang Y., Zhou X., Zhou X., Zhao R., Han J. and Wang L., "ZnIn₂S₄ decorated Co-doped NH₂-MIL-53(Fe) nanocomposites for efficient photocatalytic hydrogen production", *Applied Surface Science*, 517: 146161, (2020).
- [5] Narasimharao K., Abu-Zied B.M. and Alfaifi S.Y., "Cobalt oxide supported multi Wall carbon nanotube catalyst for hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 6404-6418, (2021).
- [6] Abdelhamid H.N., "A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 726-765, (2021).
- [7] Paksoy A., Kurtoglu S.F., Dizaji A.K., Altıntaş Z., Khoshima S., Uzun A. and Balci Ö., "Nanocrystalline cobalt-nickel-boron (metal boride) catalyst for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 7974-7988, (2021).
- [8] Wang X., Liao J., Li H., Wang H. and Wang R., "Preparation of pompon-like Co-B nanoalloy by a room-temperature solid-state-reaction as a catalyst for hydrolysis of borohydride solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 6646-6656, (2017).
- [9] Wang X., Zhao Y., Peng X., Jing C., Hu W., Tian S. and Tian J., "In situ synthesis of cobalt-based tri-metallic nanosheets as highly efficient catalyst for sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 219-226, (2016).
- [10] Wei Y., Wang R., Meng L., Wang Y., Li G., Xin S., Zhao X. and Zhang K., "Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth", *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 9945-9951, (2017).
- [11] Öz Ç., Filiz B.C. and Figen A.K., "Hydrogen Gas Production from Chip Magnesium Waste and Investigation of Rate Profiles", *Journal of Polytechnic*, 21(3): 681-684, (2018).
- [12] Olabi A.G., Bahri A.S., Abdelghafar A.A., Baroutaji A., Sayed E.T., Alami A.H., Rezk H. and Abdelkareem M.A., "Large-scale hydrogen production and storage Technologies: Current status and future directions", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45): 23498-23528, (2021).
- [13] Brinkerhoff J. and Wang S.C., "Is there a general time scale for hydrogen storage with metal hydrides or activated carbon?", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21): 12031-12034, (2021).
- [14] Al-Thabaiti A.A., Khan Z. and Malik M.A., "Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44: 16452-16466, (2019).
- [15] Balciunaite A., Sukackiene Z., Antabaviciute K., Vaiciuniene J., Naujokaitis A., Tamasauskaitė-Tamasiunaite L. and Norkus E., "Investigation of

- hydrogen generation from sodium borohydride using different cobalt catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 1989-1996, (2021).
- [16] Xi S., Wang X., Tome C.K., Zhang T., Han Z., Gao M., Zhou S. and Yu H., “Hydrogen release: In situ calorimetry studies of $\text{NaBH}_4+2\text{MgH}_2$ doped by ZrF_4 ”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 922-929, (2021).
- [17] Khan S.B., Ali F. and Asiri A.M., “Metal nanoparticles supported on polyacrylamide water beads as catalyst for efficient generation of H_2 from NaBH_4 methanolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 1532-1540, (2020).
- [18] Wei L., Dong X.L., Yang Y.M., Shi Q.Y., Lu Y.H., Liu H.Y., Yu Y.N., Zhang M.H., Qi M. and Wang Q., “Co-O-P composite nanocatalysts for hydrogen generation from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 10745-10753, (2020).
- [19] Liang Y., Wang P. and Dai H.B., “Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe-Co-B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution”, *Journal of Alloy and Compounds*, 491: 359-365, (2010).
- [20] Soltani M. and Zabihi M., “Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 12331-12346, (2020).
- [21] Nie M., Sun H., Liao J., Li Q., Xue Z., Xue F., Liu F., Wu Mingyu, Gao T. and Teng L., “Study on the catalytic performance of Pd/TiO₂ electrocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 6441-6447, (2021).
- [22] Wang K., Si Y., Lv Z., Yu T., Liu X., Wang G., Xie G. and Jiang L., “Efficient and stable Ni-Co-Fe-P nanosheet arrays on Ni foam for alkaline and neutral hydrogen evolution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 2504-2512, (2020).
- [23] İzgi M.S., Baytar O., Şahin Ö. and Kazıcı H.Ç., “CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH_4 ”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45: 34857-34866, (2020).
- [24] Balbay A., Selvitepe N. and Saka C., “Fe doped CoB catalysts with phosphoric acidactivated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH_4 hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 425-438, (2021).
- [25] Kilinc D. and Sahin O., “Highly active and stable CeO₂ supported nickel complex catalyst in hydrogen generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 499-507, (2021).
- [26] Hansu T.A., Sahin O., Caglar A. and Kivrak H., “A remarkable Mo doped Ru catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride the effect of Mo addition and estimation of kinetic parameters”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131: 661-676, (2020).
- [27] Wang Y., Qi K., Wu S., Cao Z., Zhang K., Lu Y. and Liu H., “Preparation, characterization and catalytic sodium borohydride hydrolysis of nano structured cobalt-phosphorous catalyst”, *Journal of Power Sources*, 284: 130-137, (2015).
- [28] Wang L., Li Z., Liu X., Zhang P. and Xie G., “Hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using electroless-deposited Co-W-P supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 7964-7973, (2015).
- [29] Saka C., Eygi M.S. and Balbay A., “Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 3876-3886, (2021).
- [30] Deng J., Sun B., Xu J., Shi Y., Xie L., Zheng J. and Li X., “A monolithic sponge catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solution for portable fuel cells”, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8: 35-40, (2021).
- [31] Yuan, H., Wang S., Ma Z., Kundu M., Tang B., Li J. and Wang X., “Oxygen vacancies engineered self-supported B doped Co₃O₄ nanowires as an efficient multifunctional catalyst for electrochemical water splitting and hydrolysis of sodium borohydride”, *Chemical Engineering Journal*, 404: 126474, (2021).
- [32] Feng W., Yang L., Cao N., Du C., Dai H., Luo W. and Cheng G., “In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39: 3371-3380, (2014).
- [33] Shen J., Yang L., Hu K., Luo W. and Cheng G., “Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 1062-1070, (2015).
- [34] Chen W.Y., Ji J., Duan X.Z., Qian G., Li P., Zhou X.G., Chen D. And Yuan W.K., “Unique reactivity in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”, *Chemical Communications*, 50: 2142-2144, (2014).
- [35] Yao Q., Lu H.Z., Jia Y., Chen X. and Liu X., “In situ synthesis of Rh nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active catalyst for H_2 generation from NH_3BH_3 hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 2207-2215, (2015).
- [36] Wang H.L., Yan J.M., Wang Z.L. and Jiang Q., “One-step synthesis of Cu@FeNi core-shell nanoparticles: Highly active catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 10229-10235, (2012).
- [37] İzgi M.S., Şahin Ö. and Saka C., “ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH_3BH_3 hydrolysis”, *Energy Source Part A*, 34(14): 1620-1626, (2019).
- [38] Özdemir O.K., “Analysis of kinetic properties for the hydrolysis reaction of NaBH_4 and environmental effects in the hydrogen production of activated Co-Ti (II) -B alloy catalysts”, *Journal of the Faculty Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3): 1585-1594, (2019).