



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



Aktif karbon destekli ucuz ve kullanışlı katalizörün amonyak bor hidrolizinde incelenmesi

Hatice Beştaş¹, Erhan Onat¹, Ömer Şahin², Sevilay Demirci^{3,*}, Orhan Baytar¹, Mehmet Sait İzgi¹

¹*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, 56100, Türkiye*

²*İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34467, Türkiye*

³*Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kars, 36000, Türkiye*

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 23 Eylül 2022

Kabul 25 Nisan 2023

Online 30 Haziran 2023

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1179156

Anahtar kelimeler:

Amonyak boran

CuMoB

Hidrojen

Hidroliz

ÖZET

Bu çalışmada ilk kez kahve çekirdeği atığından (kahve telvesinden) elde edilen aktif karbon kullanılarak CuMoB/AC katalizörü sentezlenmiştir. Burada en iyi katalitik performanslarını belirlemek amacıyla; Cu:Mo oranı, Metal/AC oranı, optimum NaOH oranı, katalizör miktarı, en uygun NH₃BH₃ oranı ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda da reaksiyon kinetiği çıkarılarak reaksiyonun derecesinin n. dereceden (0.9) olduğu ve aktivasyon enerjisinin de 34,89 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda katalizörün karakterizasyonu SEM-EDS, XRD ileri analitiksel yöntemlerle yapılarak SEM-EDS analizlerinde Cu ve Mo metallerinin aktif karbona başarıyla tutunduğu görülmüştür.

Investigation of cheap and useful activated carbon supported catalyst in ammonia boron hydrolysis

ARTICLE INFO

Article History:

Received September 25, 2022

Accepted April 25, 2023

Available online June 30, 2023

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1179156

Keywords:

Ammonia borane

CuMoB

Hydrogen

Hydrolysis

ABSTRACT

In this study, CuMoB/AC catalyst was synthesized for the first time by using activated carbon obtained from coffee bean waste (coffee grounds). In order to determine the best catalytic performances; Cu:Mo ratio, Metal/AC ratio, optimum NaOH ratio, catalyst amount, optimum NH₃BH₃ ratio and reaction kinetics were determined as a result of experiments performed at different temperatures. It was determined that the degree of the reaction was n. degree (0.9) and the activation energy was 34.89 kJ/mol. At the same time, the catalyst was determined using SEM-EDS, XRD advanced analytical methods to determine the characterization.

1. Giriş (Introduction)

Son yıllarda artan enerji krizi ile birlikte fosil yakıtların çevreye verdiği zararlar göz önüne alındığında temiz ve yenilenebilir enerjinin önemi günden güne artmaktadır [1-3]. Bu bağlamda temiz ve yenilenebilir enerjiler arasında hidrojen, en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak kabul edilmektedir. Hidrojen evrende en bol bulunan elementtir. Ancak yeryüzünde kendi başına bulunmadığı halde başka kaynaklardan üretilmesi gerekecektir. Bu nedenle hidrojen bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilir. Doğal gaz, kömür, su ve

yenilenebilir enerji kaynakları gibi çeşitli bol öncülerden üretilir. Hidrojen çeşitli enerji kaynaklarından üretilir, depolanır, taşınır ve endüstrilerde kullanılır. Hidrojen, yakıt hücreleri kullanılarak tekrar faydalı enerjiye dönüştürülebilir [4-9]. Hidrojen kaynakları arasında da son zamanlarda bor hidrürler öne çıkmaktadır. Son zamanlarda amonyak boran (AB) gelecek vaat eden bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmiştir [10-15]. Bunun en önemli özelliklerinden bazıları; hidrojen içeriğinin ağırlıkça %19,6 olması, toksik olmaması ve aynı zamanda oda sıcaklığında kararlı olması nedeniyle öne çıkmaktadır. Borhidrürlerden

*Corresponding author: incesevily@gmail.com

sodyum borhidrür ile ilgili birçok çalışma yapılmasına karşın amonyak boran ile ilgili pek fazla bir çalışma mevcut değildir [16]. Amonyak boranın hidroliziyle oda sıcaklığında hidrojen üretim hızı yüksek ve ucuz katalizörler geliştirmek oldukça önemlidir [15,17-25].

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında genellikle Rh, Pd, Pt gibi değerli metallere katalizörler geliştirilerek çalışmalar yapılmıştır [15,21-24]. Ancak, bu değerli metallere ekonomik açıdan maliyetleri bakımından kullanımları sınırlı olduğundan ucuz, kullanışlı ve aktiviteleri bu değerli metallere yakın katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bunlardan bazıları Ni, Co, Cu, Cr, Mo gibi metallere oluşan katalizörlerdir [5,26-31]. Bu metallere Co-B, Ni-B, Co-Cu-B, Co-Cr-B gibi ucuz kullanışlı ve katalitik aktiviteleri yüksek katalizörler sentezlenerek bunların amonyak boran ile hidrolizindeki hidrojen üretimleri incelenmiştir. Bununla birlikte son yıllarda katalizördeki partiküllerin homojen dağılmasını sağlamak için destek malzemesi kullanılmaktadır. Bu sayede hem katalizörün yüzey alanı artar hem de katalizörün katalitik aktivitesini artırarak hidrojen üretim hızını artırır. Destek malzemeleri arasında; Karbon nanotüp (CNT), Alüminyum oksit (Al_2O_3), aktif karbon (AC), grafen (G), polimer yapılı malzemeler (Eupergit), metal organik yapılı (MOF) ve Karbon kuantum noktaları (CQD) gibi malzemeler kullanılmaktadır [5,16,32-36]. Bununla birlikte metallere desteklerin eklenmesi ile ekonomik açıdan daha ucuz ve kullanışlı olur [37].

Bu çalışmada ilk kez kahve çekirdeği atığından elde edilen aktif karbon kullanılarak CuMoB/AC katalizörü sentezlenmiştir. Burada katalizörün yapısına eklenen Molibdenin (Mo), katalizörün amonyak boran ile hidrolizinden elde edilen hidrojen üretimini arttırdığı belirlenmiştir. Burada en iyi katalitik performanslarını belirlemek amacıyla; Cu:Mo oranı, Metal/AC oranı, optimum NaOH oranı, katalizör miktarı, en uygun NH_3BH_3 oranı ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda darenasyon kinetiği çıkarılarak reaksiyonun derecesi ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Aynı zamanda katalizörün karakterizasyonu için XRD, SEM gibi ileri teknikler kullanılmıştır.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Katalizör Sentezi (Catalyst Synthesis)

Kahve telvesinden iki kademeli H_3PO_4 aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon sentezlenmiştir. İmpragnasyon oranı; 70°C impragnasyon (ön işlem) sıcaklığı, 3 saat impragnasyon süresi, 400°C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dk aktivasyon süresi parametreleri varlığında incelenmiş ve impragnasyon oranının iyot sayısı ile belirlenmiştir. Ön işlem sıcaklığı ise; 8 impragnasyon oranı, 3 saat impragnasyon süresi, 400°C aktivasyon sıcaklığı ve 30 dk aktivasyon süresi parametreleri varlığında incelenmiş ve ön işlem sıcaklığının iyot sayısı ile değişimi belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbon alınarak deneylerde kullanılmak üzere farklı

oranlarda emdirme yöntemiyle metaller eklenmiştir.

Katalizör hazırlamanın 2. aşamasında ise 50 ml etanol içerisine ($X_M = M/(Cu+M)$) molar cinsinden olacak şekilde $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ve $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ koyduktan sonra çözününceye kadar farklı oranlarda karıştırılmıştır. Sonrasında farklı oranlarda AC eklenmiş ve 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda alkol uçurularak elde edilen çamurumsu karışıma 50 ml saf su ilave edilerek buz banyosuna alınmış ve 0-5°C dereceye kadar sıcaklığı düşürülmüştür. Daha sonra azot ortamında önceden hazırlanan $NaBH_4$ çözeltisi yavaş yavaş damlatılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen Cu-Mo-B/AC katalizörü süzölmüştür. Etanol ve saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 80°C'de azot gazı ortamında 2 saat kurutulmuştur. NH_3BH_3 hidrolizinde kullanılmak üzere kapalı kapta muhafazaya alınmıştır.

2.2. Katalizörün Karakterizasyonu (Characterization of the Catalyst)

Elde edilen katalizör numunesi için; SEM görüntüleme, FEI marka QUANTA FEG 250 ESEM model çevresel taramalı elektron mikroskopunda, 25 kV voltaj ve 6 spot değerlerinde ETD dedektörü ile yüksek vakumda yapılmıştır. Yüzey alanları azot izotermi üzerinden Brunauer Emmette Teller (BET) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve gözenek boyutu dağılımları, Barrett Joyner Halenda (BJH) yöntemine göre belirlenmiştir. Örneklerin mikro yapılarını ve bileşimlerini analiz etmek için geçirimli elektron mikroskopu (TEM, Tecnai F20, Philips) ve karşılık gelen enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) uygulandı. X-ışını kırınımı (XRD), Cu K α radyasyonu ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) ile bir Rigaku RINT-2000 X-ışını kırınım ölçer üzerinde gerçekleştirilmiştir. Debby-Scherrer eşitliği [38] kullanılarak Cu-Mo-B/AC katalizörünün ortalama partikül boyutu hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

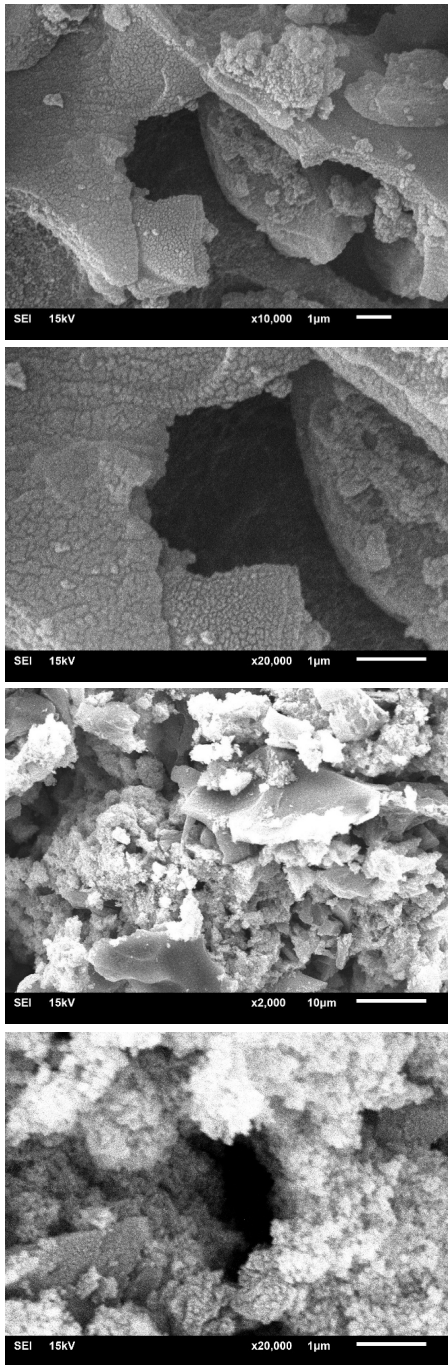
3.1. Malzeme Karakterizasyonu (Material Characterization)

3.1.1. BET karakterizasyonu (BET characterization)

Sentezlenen CuMoB/AC katalizörün yüzey alanı Bruauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile yaklaşık -196°C'de adsorpsiyonu ile belirlenerek hem aktif karbonun hem de destekli katalizörün yüzey alanı belirlenmiştir. Burada aktif karbonun yüzey alanı 4,74 m²/g iken desteksiz CuMoB katalizörün 33,873 m²/g, destekli CuMoB/AC katalizörün yüzey alanı 13,655 m²/g olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi, elde edilen aktif karbonun gözeneklerinin mikro yapıda olmasından dolayı CuMoB katalizörünün buradaki mikro gözenekleri kapatmasından kaynaklanmaktadır. Destekli katalizörlerle yapılan çalışmaların çoğunda bu durum gözlenmektedir. Yani; bazı destek malzemeleri üzerine Co ilave edilerek, eklenen Co partiküllerinin destek malzemesinin gözeneklerini doldurarak destek malzemesinin yüzey alanını küçültüldüğü belirtilmektedir [39].

3.1.2. SEM karakterizasyonu (SEM characterization)

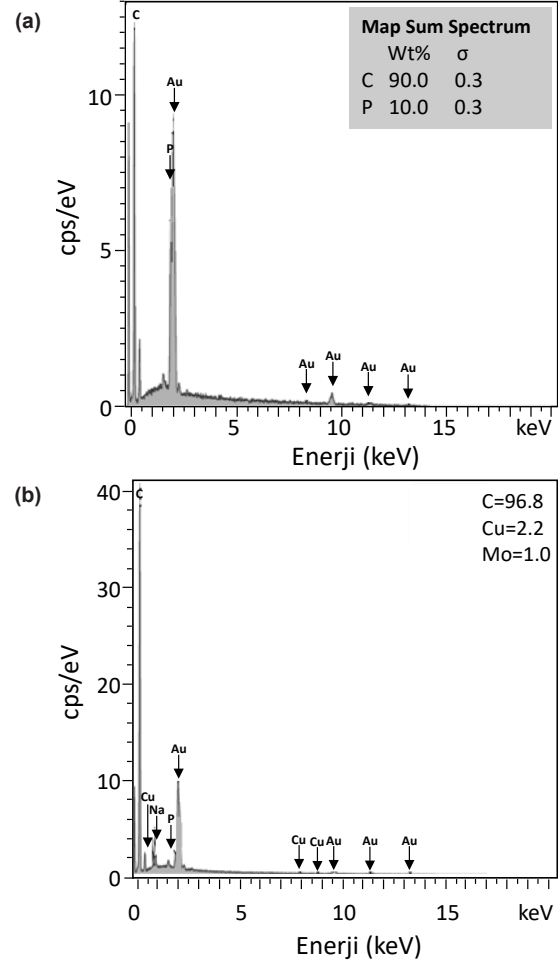
Bu çalışmada üretilmiş olan katalizörün morfolojik yapısını belirlemek amacıyla SEM analizi yapılmıştır. Şekil 1'de aktif karbon ve buna bağlı olarak CuMoB/AC katalizörünün görüntüsü verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere CuMoB katalizörünün aktif karbon üzerinde düzensiz ve pürüzlü olarak dağıldığını ayrıca buradaki mikro gözenekli olan aktif karbon boşluklarını homojen olarak doldurduğu görülmektedir. Bu görüntüler aynı zamanda yukarıdaki BET sonuçlarını da desteklediği görülmüştür.



Şekil 1. AC aktif karbon (a ve b) ve CuMoB/AC (c ve d) katalizörünün SEM görüntüsü (SEM image of AC activated carbon (a and b) and CuMoB/AC (c and d) catalyst).

3.1.3. EDS karakterizasyonu (EDS characterization)

Şekil 2'de malzemelerin enerji dağılımlı X-ışını spektrumlarını (EDX) analiz sonuçları verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi ilk grafiğin büyük kısmını karbon (C) elementi oluşturmaktadır, sağdaki grafiğe bakıldığında ise Cu metalinin aktif karbon yüzeyine başarıyla tutunduğu görülmektedir.



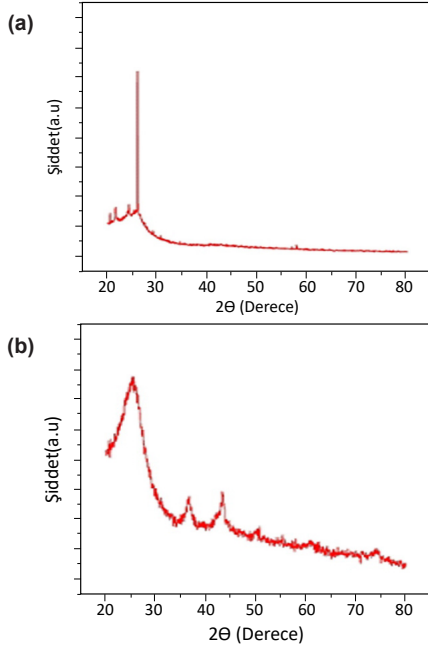
Şekil 2. a) AC aktif karbon ve b) CuMoB/AC katalizörünün EDS Grafiği (EDS Graph of a) AC activated carbon and b) CuMoB/AC catalyst).

3.1.4. XRD karakterizasyonu (XRD characterization)

Şekil 3'de, sırasıyla kahve telvesinden elde edilen aktif karbonu AC ve aktif karbon destekli CuMoB/AC katalizörünün XRD desenleri, Tablo1'de de XRD verileri gösterilmiştir. Burada Şekil 2a'da görülen $2\theta=25^\circ$ bazı kırınım tepe noktalarının yoğunluğu kahve atığının bileşimini, göstermektedir. Bununla birlikte Şekil 2b'de görülen grafikte ise bu piklere karşılık gelen kristal indeksler, kırınım açıları (2θ), kristal fazların aydınlatılması için kullanılan JCPDS kartlarının numaraları aşağıdaki tabloda derlenmiştir. Katalizörümüzün partikül boyutu ilgili formül (Debye-Scherrer eşitliği) ile 2 nm gibi çok küçük bir boyutta olduğu hesaplanmıştır.

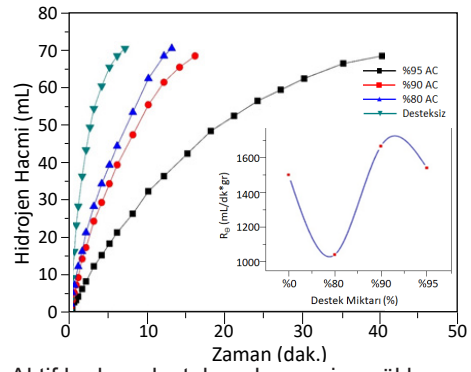
Tablo 1. CuMoB katalizörüne ait XRD verileri.

Kristal Faz	Dizin No	2θ	JCPDS Kart No
Cu	111	43.26	01-085-1326
CuO	111	38.96	01-072-0629
MoO ₃	021	25.82	05-0508
CuMo	111	43.33	01-085-1326

**Şekil 3.** a) AC aktif karbon ve b) CuMoB/AC katalizörünün XRD grafiği (XRD graph of a) AC activated carbon and b) CuMoB/AC catalyst).

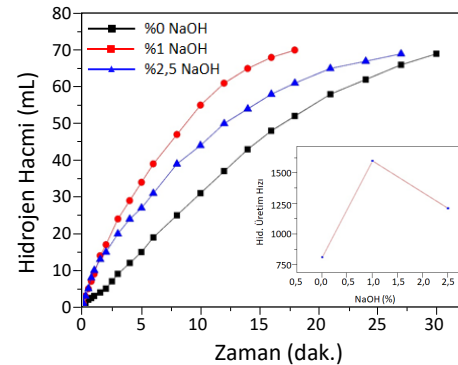
3.2. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

Bu çalışmada; kahve atığından elde edilen aktif karbon ile ilk defa destek malzemesi olarak Cu-Mo-B katalizörünün amonyak boranın hidrolizinde incelenmiştir. Bilindiği üzere heterojen katalizör hazırlamada taşıyıcı olarak kullanılması düşünülen bir malzemede en önemli özelliklerden birisi uygulanacak olan proseste herhangi bir aktivite göstermemesidir. Bu bağlamda önce farklı yüzdelerde Cu-Mo-B katalizörü aktif karbon yüzeyine adsorplanarak amonyak boran hidrolizi incelendi ve elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4'te verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi AC destek malzemesi üzerine yüklenen metal miktarı Cu-Mo-B katalizörünün miktarı arttıkça hidroliz reaksiyonu daha uzun sürede sonlanmaktadır. Şekil içinde verilen başlangıç hızlarının metal oranı grafiğine bakıldığında desteksiz katalizörün hızının 1500 mL/dak.gr olduğu, %10 metal varlığında ise bunun yaklaşık 1700 mL/dak.gr kadar çıktığı görülmektedir. Daha yüksek metal eklenmesi durumunda hızın tekrar düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun muhtemel sebebinin fazla metal yüklenmesiyle gözeneklerin kapanmasına ve aktivitesinin düşmesine sebep olduğu düşünülmektedir. Burada optimum metalin destek malzemesi olarak kullanılan aktif karbona oranı %10 olarak belirlenmiştir [40].

**Şekil 4.** Aktif karbon destek malzemesine yüklenen farklı CuMoB katalizörünün NH₃BH₃ hidrolizinde incelenmesi (30°C, 1mmol NH₃BH₃, %1 NaOH, 50 mg Katalizör) (Investigation of different CuMoB catalyst loaded on activated carbon support material in NH₃BH₃ hydrolysis).

3.2.1. NaOH etkisi (NaOH effect)

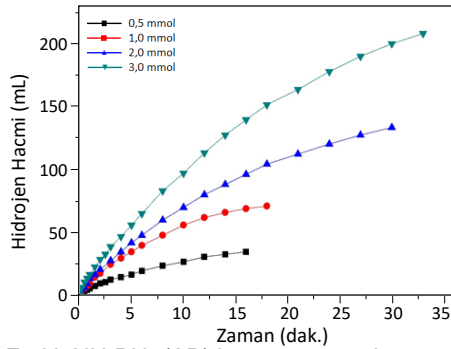
Bilindiği üzere borhidrürlerin katalitik hidrolizi incelenirken incelenmesi gereken diğer bir parametrede sodyum borhidrür çözeltisinin kendi kendine bozunmasını engelleyen çözeltideki baz konsantrasyonudur. Bu bağlamda Şekil 5'de farklı NaOH konsantrasyonlarının amonyak boran ile hidrolizi incelenmiştir ve şekil içinde başlangıç hızlarının NaOH konsantrasyonu grafiği verilmiştir.

**Şekil 5.** Farklı NaOH konsantrasyonlarının katalizör etkisi (The effect of different NaOH concentrations on the catalyst).

Buradan da görüleceği gibi %0 NaOH varlığındaki başlangıç hızı, 630 mL⁻¹dk.g⁻¹ iken %1 NaOH varlığında ise 1666 mL⁻¹dk.g⁻¹ olduğu görülmektedir. Burada NaOH konsantrasyonunun artmasıyla aktivitenin azalmasının nedeni; ortam pH'nın artmasıyla hidroliz reaksiyonunu engellediği görülmüştür. Hidroksil iyonlarının doğrudan adsorpsiyonu sırasında çözeltide mevcut olan bu katalizörün yüzeyine, hem hidrojen hem de hidroksil iyonlarının adsorpsiyonunu içeren iki işlevli bir yüzey reaksiyonu beklenebilir. Muhtemelen, optimal seviyenin üzerinde çok fazla OH konsantrasyonu bu hidroliz reaksiyonunu olumsuz etkiler. Bu nedenle Cu-Mo-B/AC katalizörü varlığında AB'nin hidrolizi ile elde edilen H₂ üretimi için diğer parametreleri incelerken çözelti ortamında NaOH konsantrasyonu katalizör aktivitesinin en yüksek olduğu %1 alınacaktır.

3.2.2. NH_3BH_3 etkisi (NH_3BH_3 effect)

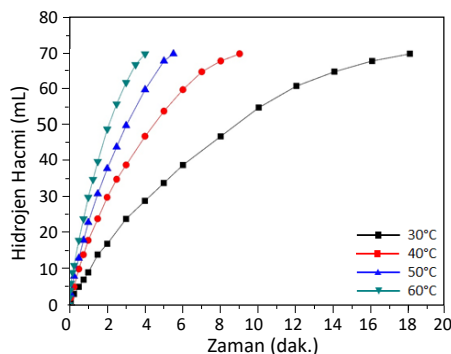
Şekil 6'da Cu-Mo-B/AC katalizörü varlığında farklı (0,5 mmol, 1 mmol, 2 mmol, 3 mmol) amonyak bor hidrür konsantrasyonlarında çözeltilerin hidrolizi sonucu elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere AB konsantrasyonu arttıkça elde edilen hidrojen üretiminin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi; Amonyak boran hidrolizinde elde edilen yan ürünün, diğer borhidrürlerde oluşan yan ürüne göre daha az viskoz olmasından kaynaklandığı ve bunun da yüksek AB konsantrasyonlarında hidrojen üretim hızının düzenli bir şekilde artmasına sebep olduğu görülmüştür. Yani 0,5 mmol AB konsantrasyonu varlığındaki hidrojen üretim hızı 700 mL/dak.grkat iken 3 mmol AB hidrolizi varlığında ise başlangıç hızının 2100 mL/dak.gr kat kadar çıktığı belirlenmiştir [12].



Şekil 6. Farklı NH_3BH_3 (AB) konsantrasyonlarının CuMoB/AC katalizörü varlığında hidrolizin incelenmesi (Investigation of hydrolysis of different NH_3BH_3 (AB) concentrations in the presence of CuMoB/AC catalyst).

3.2.3. Sıcaklık etkisi (Temperature effect)

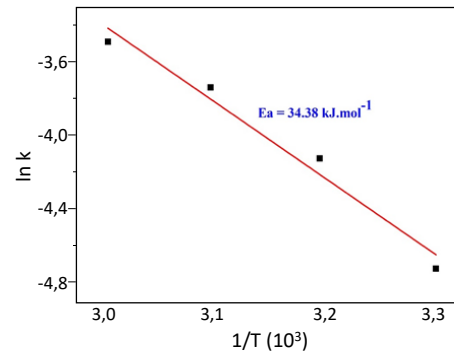
Cu-Mo-B/AC katalizörünün farklı sıcaklıklarda amonyak boran hidrolizine etkinliği incelenmiş ve bu amaçla 30-60°C arasındaki 4 farklı sıcaklıkta açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça hidrolizin arttığı ve hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir.



Şekil 7. Farklı sıcaklıklardaki hidrolizin incelenmesi (%1 NaOH, 1mmol AB, 50 mg Katalizör) (Investigation of hydrolysis at different temperatures).

3.2.4. Kinetik (Kinetic)

Şekil 7'de elde edilen farklı sıcaklıklardaki değerler kullanılarak n. derecede hız eşitliğine uygulanmıştır. Bu eşitliğe göre $1/CA^{n-1}$ 'e karşın çizilen zaman, t grafiğinde farklı sıcaklıklar için en uygun reaksiyon hız derecesi, n dereceden olduğu belirlenmiş ve en uygun reaksiyon hız mertebesi, n değeri 0,9 olarak bulunmuştur. Bu hız mertebesi için elde edilen doğruların reagasyon katsayılarının 0,99'un üzerinde olması seçilen "n" değerinin doğruluğunu göstermesi bakımında önemlidir. Bu değerlerden yola çıkarak her bir sıcaklıkta elde edilen doğru denklemlerin eğiminde bulunan reaksiyon hız sabitleri, k değerlerinin Arrhenius eşitliğine uygulanması ile elde edilen grafik Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Co-Mo-B/AC aktif karbon destekli katalizörün Arrhenius grafiği (Arrhenius graph of Co-Mo-B/AC activated carbon supported catalyst).

Tablo 2'de $NaBH_4$ 'ün hidrolizi için farklı Co bazlı aktif karbon destekli katalizörlerin hidrojen üretim hızları ve olduğu pH'larında aktivasyon enerjilerinin literatür verileriyle çalışmada elde edilen verilerinin karşılaştırılması verilmiştir

Tablo 2. $NaBH_4$ 'ün hidrolizi için farklı Co bazlı aktif karbon destekli katalizörlerin karşılaştırılması (Comparison of different Co-based activated carbon supported catalysts for the hydrolysis of $NaBH_4$).

Katalizör	Ea (kJ/mol)	Sıcaklık (°C)	Hidrojen Üretim Hızı (L.g ⁻¹ .min ⁻¹ .catalyst)	Referans
CoB/C	57.8	-	2.073	[41]
CoB/Kil	56.32	30	3.350	[42]
CoB/C	44,1	-	-	[43]
Al ₂ O ₃ /CoB	56.8	20	5.495	[44]
Co-Cr-B	37	-	3.400	[45]
Bu çalışma	34.38	30	2.100	-

4. Sonuçlar (Conclusions)

Amonyak bor hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi için Cu-Mo metalleri aktif karbon üzerine

emdirilerek Cu-Mo-B/AC katalizörü hazırlandı. Elde edilen katalizörün katalitik performansı; farklı pH çözeltilerinde, farklı katalizör miktarı, farklı metal oranları ve farklı amonyak boran konsantrasyonlarında karşılaştırılarak incelenmiştir. Cu:Mo optimum karışımı (97:3) oranında elde edilen katalizör en iyi performansı sergilediği görülmüştür. Öte yandan aktif karbon üzerine tutturulan %10 oranında bimetalik (Cu ve Mo), Cu-Mo/AC katalizörünün NH_3BH_3 hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılabilirliği sonucuna varılabilir

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Siirt Üniversitesi tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2019-SİÜFEN-004).

Kaynaklar (References)

- Patel, N. & Miotello, A. (2015). Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1429-1464.
- Han, M., Qu, J., & Guo, Q. (2015). Corn stalk activated carbon based Co catalyst prepared by one-step method for hydrogen generation. *Procedia Engineering*, 102, 450-457.
- Du, Y., Shen, Y. B., Zhan, Y.-L., Ning, F.D., Yan, L.-M. & Zhou, X.C. (2017). Highly active iridium catalyst for hydrogen production from formic acid. *Chinese Chemical Letters*, 28(8), 1746-1750.
- Keskin, M.S., Ağırtaş, M.S., Baytar, O., İzgi, M.S. & Horoz, S. (2022). High hydrogen production rate from potassium borohydride hydrolysis with an efficient catalyst: CNT@Ru(0). *Desalination and Water Treatment*, 250, 189-196.
- Sahin, O., İzgi, M.S., Tayboğa, S. & Kazıcı, H. (2021). Effect of plasma pretreatment of Co-Cu-B catalyst on hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133(2), 851-861.
- Kazıcı, H.Ç., M.S. İzgi, and Ö. Şahin, (2022). Co-Mn-B nanoparticles supported on epoxy-based polymer as catalyst for evolution of H₂ from ammonia borane semi-methanolysis. *Journal of Electronic Materials*, 51(5), 2356-2368.
- Erhan, O., Aslan, M. and İzgi, M.S., (2021). Kobalt bazlı bimetalik nanokatalizörün potasyum borhidür hidroliz tepkimesi üzerindeki katalitik etkisinin incelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9, 200-212.
- Onat, E., Cevik, S., Sahin, O., Horoz, S., and İzgi, M.S., (2021) Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57, 1389-1395.
- Chou, C.C., C.H. Hsieh, and B.H. Chen, (2015). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni-Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts. *Energy*, 90, 1973-1982.
- Peng, B. & Chen, J. (2008). Ammonia borane as an efficient and lightweight hydrogen storage medium. *Energy & Environmental Science*, 1(4), 479-483.
- Karkamkar, A., Aardahl, C. & Autrey, T. (2007). Recent developments on hydrogen release from ammonia borane. *Material Matters*, 2, 6-9.
- Izgi, M.S., Sahin, O. & Saka, C. (2019). gamma-Al₂O₃ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH₃BH₃ hydrolysis. *Materials and Manufacturing Processes*, 34(14), 1620-1626.
- Izgi, M.S., Sahin, O., Onat, E., & Saka, C. (2020). Epoxy-activated acrylic particulate polymer-supported Co-Fe-Ru-B catalyst to produce H₂ from hydrolysis of NH₃BH₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(43), 22638-22648.
- Jiang, H.-L. & Xu, Q. (2011). Catalytic hydrolysis of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Catalysis Today*, 170(1), 56-63.
- Kazici, H.C., Yıldız, F., İzgi, M.S., Ulas, M., & Kıvrak, H. (2019). Novel activated carbon supported trimetallic PdCoAg nanoparticles as efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10561-10572.
- Sahin, O., Bozkurt, A., Yayla, M., Kazici, H.C. & İzgi, M.S. (2020). As a highly efficient reduced graphene oxide-supported ternary catalysts for the fast hydrogen release from NaBH₄. *Graphene Technology*, 5(3), 103-111.
- Heldebrant, D.J., Karkamkar, A., Linehan, J.C. & Autrey, T. (2008). Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 156-160.
- Himmelberger, D.W., Yoon, C.W., Bluhm, M.E., Carroll, J.P. & Sneddon, L.G. (2009). Base-promoted ammonia borane hydrogen-release. *Journal of the American Chemical Society*, 131(39), 14101-14110.
- Alpaydın, C.Y., Gülbay, S.K. & Colpan, C.O. (2020). A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(5): p. 3414-3434.
- Kazici, H.C., İzgi, M.S. & Sahin, O. (2021). A comprehensive study on the synthesis, characterization and mathematical modeling of nanostructured Co-based catalysts using different support materials for AB hydrolysis. *Chemical Papers*, 75(6), 2713-2725.
- Akbayrak, S., Tonbul, Y. & Ozkar, S. (2016). Ceria supported rhodium nanoparticles: superb catalytic activity in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 162-170.
- Akbayrak, S. & Özkar, S. (2012). Ruthenium (0) nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube as highly active catalyst for hydrogen generation from ammonia-borane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(11), 6302-6310.
- Akbayrak, S. & Özkar, S. (2021). Magnetically isolable PtO/Co₃O₄ nanocatalysts: outstanding catalytic activity and high reusability in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(29), 34341-34348.
- Tunç, N. & Rakap, M. (2020) Preparation and

- characterization of Ni-M (M: Ru, Rh, Pd) nanoclusters as efficient catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane methanolysis. *Renewable Energy*, 155, 1222-1230.
25. Abay, B. & Rakap, M. (2020). Eco-friendly synthesis of carboxymethyl cellulose-stabilized Ru_{0.57}Co_{0.43} nanoclusters as extremely efficient and durable catalysts for hydrolytic dehydrogenation of methylamine borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(43), 16197-16204.
 26. Kazici, H.C., Izgi, M.S. & Sahin, O. (2022). Co-Mn-B Nanoparticles Supported on Epoxy-Based Polymer as Catalyst for Evolution of H₂ from Ammonia Borane Semi-Methanolysis. *Journal of Electronic Materials*, 51(5), 2356-2368.
 27. Izgi, M.S., Ece, M.S., Celik, K.H., Sahin, O. & Onat, E. (2020). Hydrogen production by using Ru nanoparticle decorated with Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell microspheres. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(55), 30415-30430.
 28. Izgi, M.S., Onat, E., Celik, K.H. & Sahin, O. (2019). Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*.
 29. Onat, E., Aslan, M. & İzgi, M.S. (2021). Kobalt bazli bimetalik nanokatalizörün potasyum borhidrür hidroliz tepkimesi üzerindeki katalitik etkisinin incelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 9, 200-212.
 30. Onat, E., Sahin, O., Izgi, M.S. & Horoz, S. (2021). An efficient synergistic Co@CQDs catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of NH₃BH₃. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 32(23), 27251-27259.
 31. Onat, E., Cevik, S., Sahin, O., Horoz, S. & Izgi, M.S. (2021). Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(5), 1389-1395.
 32. Lu, Y.C., Chen, M.-S. & Chen, Y.W. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254-4258.
 33. Baytar, O., Izgi, M.S., Horoz, S., Sahin, O. & Nar, S. (2019). Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14(3), 673-681.
 34. Izgi, M.S., Baytar, O., Sahin, O. & Horoz, S. (2019). Studies on catalytic behavior of Co-Cr-B/Al₂O₃ in hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 14(4), 1005-1012.
 35. Zhang, X., Sun, X., Xu, D., Tao, X., Dai, P., Guo, Q. & Liu, X. (2019). Synthesis of MOF-derived Co@C composites and application for efficient hydrolysis of sodium borohydride. *Applied Surface Science*, 469, 764-769.
 36. Zorer, C., Baytar, O., Sahin, O., Horoz, S. & Izgi, M.S. (2020) Synthesis of an efficient photocatalyst (activated carbon supported Zns) for methylene blue degradation. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 15(3), 629-636.
 37. Kazici, H.C., Salman, F., Izgi, M.S. & Sahin, O. (2020). Synthesis of metal-oxide-supported triple nano catalysts and application to H₂ production and H₂O₂ oxidation. *Journal of Electronic Materials*, 49(6), 3634-3644.
 38. Jenkins, R. and J.L. De Vries, Worked examples in X-ray analysis. 1978: Macmillan London.
 39. Rahemi, N., Haghghi, M., Babaluo, A.A. & Jafari, M.F. (2013). Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1566-1576.
 40. Saka, C., Eygi, M.S. & Balbay, A. (2021). 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(5), 3876-3886.
 41. Zhu, J., Li, R., Niu, W. & Wu, Y. (2012). Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Power Sources*, 211, 33-39.
 42. Tian, H., Guo, Q. & Xu, D. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*, 195, 2136-2142.
 43. Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C. & Guo, Q. (2008). Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 182, 616-620.
 44. Lu, Y., Chen, M. & Chen, Y. (2012). Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254-4258.
 45. Fernandes, R., Patel, N. & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 68-74.