



# BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

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



## Ni-B katalizörün hidrojen üretiminde yanıt yüzey yöntemi ile optimizasyonu

Hüseyin Elçiçek\*

Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Denizcilik Meslek Yüksekokulu, Sakarya, 54800, Türkiye,  
ORCID [orcid.org/0000-0003-1064-6668](https://orcid.org/0000-0003-1064-6668)

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 12 Kasım 2020  
Kabul 1 Ocak 2021  
Online 31 Mart 2021

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.825013

#### Anahtar kelimeler:

Hidrojen  
Ni-B katalizörü  
Taguchi  
Yanıt yüzey yöntemi

### ÖZET

Son günlerde yaşanan COVID-19 salgını, temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının ne derece önemli olduğunu birkez daha göstermiştir. Bu çalışmada, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülen temiz hidrojen, Ni-B katalizörleri kullanılarak  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizi ile üretilmiştir. Hidroliz reaksiyonu esnasında reaksiyon kinetiğine doğrudan etkisinin olduğu bilinen ortam sıcaklığı, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve kullanılan yakıtta  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı gibi parametrelerin reaksiyon hızına olan etkileri yanıt yüzey metodu ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kullanılan yanıt yüzey metodunda deneysel çalışmalar Taguchi L9 ortogonal dizisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve parametrelerin etkinliği varyans analizi ile belirlenmiştir. Oluşturulan model sonucunda, maksimum hidrojen üretim hızının eldesi için optimum parametreler; ortam sıcaklığı 347,17°K; karıştırma hızı 200,21 rpm; katı-sıvı oranı 2,86 mg<sub>katalizör</sub>/ml<sub>yakıt</sub>; ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı 1,04 olarak belirlenmiştir. Varyans analizine göre hidrojen üretim hızını etkileyen parametrelerin etkinliği sırasıyla reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı olarak belirlenmiştir. Buna karşılık katı-sıvı oranının etkisinin belirgin bir şekilde ortaya çıkmadığı görülmüştür. Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak geliştirilen modelden elde edilen tahmin sonuçları ile deneysel verilerin birbirlerini doğruladığı, yapılan doğrulama deneyleri sonucunda ortaya konulmuştur.

## Optimization of Ni-B catalyst with response surface methodology in hydrogen production

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received November 12, 2020  
Accepted January 1, 2021  
Available online March 31, 2021

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.825013

#### Keywords:

Hydrogen  
Ni-B catalyst  
Taguchi  
Response surface methodology

### ABSTRACT

The COVID-19 pandemic shows once again how important the use of clean and renewable energy sources is. In this study, clean hydrogen, which is considered as the energy source of the future, was produced by the hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  using Ni-B catalysts. During the hydrolysis reaction, the effects of parameters such as reaction temperature, stirring speed, solid-liquid ratio and  $\text{NaBH}_4$ -NaOH ratio in the fuel used, which are known to have a direct effect on the reaction kinetics, on the reaction rate were studied in detail by the response surface methodology. Experimental studies in the response surface methodology used were carried out using the Taguchi L9 orthogonal array and the efficiency of the parameters was determined by analysis of variance. As a result of the created model, optimum parameters for obtaining the maximum hydrogen production rate; reaction temperature 347.17°K; stirring speed 200.21 rpm; solid-liquid ratio 2.86 mg<sub>catalyst</sub>/ml<sub>fuel</sub>; and the ratio of  $\text{NaBH}_4$ -NaOH 1.04. According to the analysis of variance, the efficiency of the parameters affecting the hydrogen generation rate was determined as reaction temperature, stirring speed and  $\text{NaBH}_4$ -NaOH ratio, respectively. On the other hand, it has been seen that the effect of solid-liquid ratio does not appear clearly. As a result of the validation tests, it was revealed that the predictions obtained from the model developed using the response surface methodology are in good agreement with the experimental results.

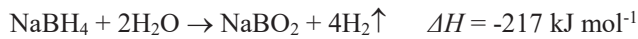
### 1. Giriş (Introduction)

Dünya nüfusunun hızlı artışı ve artan enerji talebinin yanı sıra şehirlerin plansız bir şekilde büyümesi ile birlikte çok sayıda çevre sorununa ve insan sağlığı için ciddi risklere neden olmaktadır. Hızla artan hava kirli-

liği, küresel ölçekte toplum sağlığı ve çevre için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda ciddi hastalıkların oluşmasına neden olan hava kirliliği ile solunum hastalığı semptomları, akciğer yetmezliği, kronik bronşit ve solunum problemlerine bağlı ölüm sayıları arasında doğrudan bir ilişki olduğunu

\*Sorumlu yazar: [helcicek@subu.edu.tr](mailto:helcicek@subu.edu.tr)

doğrulamıştır. Bununla birlikte, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) hava kirliliğinin kanserinin temel nedenlerinden biri olarak bildirmiştir [1,2]. Son zamanlarda hızla artış gösteren yeni tip koronavirüs (COVID-19) pandemi süreci, özellikle kronik hastalıkları bulunan kişilerin, COVID-19 enfeksiyonuna yakalanma riski ve hasta üzerindeki olumsuz etkisi artmaktadır. Pandemi süreci, insanın temiz su, hava ve enerji ihtiyacını gün yüzüne çıkarmış ve bu yönde atılacak adımların sürdürülebilirliği ve iyileştirilmesi hayati önem taşımaktadır [3]. Ekonomik ve çevresel kaygılar, bununla birlikte fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması ve doğaya salınan zararlı emisyonların en aza indirilmesi sürdürülebilir alternatif enerji kaynakları ile sağlanabilecektir [4]. Günümüzde fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olarak, yüksek verimliliği ve çevre dostu olması nedeniyle hidrojen, umut verici bir enerji kaynağı olarak ve geleceğin yakıtı kabul edilmektedir [5-8]. Bununla birlikte, güvenli, verimli ve düşük maliyetli hidrojen üretiminin henüz sağlanamaması nedeniyle, hidrojen yaygın olarak kullanılamamaktadır. Hidrojen kaynağı olarak birçok farklı araştırma gerçekleştirilmiş olup, su, doğalgaz, kömür, çeşitli bitkiler ve kimyasal hidrürler gibi birçok farklı malzemenin verimliliği araştırılmıştır. Kimyasal hidrürler (LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, NaH, vb.) hacimsel olarak yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna sahip olması nedeniyle taşınabilir uygulamalar için en umut verici depolama kaynakları arasında yer almaktadır [9,10]. Özellikle sodyum borhidür (NaBH<sub>4</sub>), yüksek teorik hidrojen içeriği (%10,8 kütlece), kararlı yapısı, düşük sıcaklıklarda hidroliz yoluyla hidrojen üretiminin gerçekleşmesi, reaksiyon sonrasında toksik olmayan yan ürünlerin ortaya çıkması ve uygun katalizör varlığında hidroliz reaksiyonunun kolaylıkla kontrol edilebilmesi nedeniyle hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uygun katalizör seçimi, üretilen hidrojenin saflığını ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir [11]. Literatürde, Co-B bazlı katalizörler, düşük maliyetleri, yüksek aktiviteleri ve yeniden kullanılabilirlikleri nedeniyle NaBH<sub>4</sub> hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde tercih edilmekte ve etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [9,12-14]. NaBH<sub>4</sub>'ün genel hidroliz reaksiyon şu şekilde tanımlanmaktadır:



NaBH<sub>4</sub>'ün kütlece %10,8 hidrojen içerirken, hidroliz reaksiyonunda (suyun da katkısıyla) normal şartlar altında 1 g NaBH<sub>4</sub> ile 2,37 L hidrojen üretilmektedir. NaBH<sub>4</sub>'ün oda sıcaklığında kendi kendine hidroliz reaksiyonu ile toplam dönüşümü %7-8 civarında gerçekleşmektedir [15,16] ve su içerisindeki reaksiyonu ekzotermiktir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan sodyum metaborat (NaBO<sub>2</sub>) çevreye zararsız bir ürün olarak oluşmakta ve tekrar NaBH<sub>4</sub>'e dönüştürülebilir [17]. Hidroliz reaksiyonunun hızını ve verimliliğini artırmak için asidik ve metalik katalizörler literatürde sıkça kullanılmaktadır [18]. Bununla birlikte, sodyum borhidür çözeltisinin raf ömrünü uzatmak ve bekletil-

diğinde açığa çıkan hidrojen gazını önlemek amacıyla çözelti içerisine sodyum hidroksit (NaOH) gibi bazik çözeltiler eklenerek alkali çözeltileri halinde depolanabilmektedir. NaBH<sub>4</sub> ve NaOH konsantrasyonunun yanı sıra, katalizör türü, katalizör miktarı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı gibi birçok parametre hidroliz kinetiği üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır.

NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda platin (Pt) [19], rutenyum (Ru) [20] ve paladyum (Pd) [21] bazlı katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörler, yüksek aktivite göstermelerine rağmen, yüksek maliyetleri nedeniyle geniş çaplı uygulamalarda kullanımlarını sınırlamaktadır [22]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda düşük maliyetli, dayanıklı, ve verimli alternatifler bulma ihtiyacından dolayı, kobalt (Co) [23], nikel (Ni) [24], mangan (Mn) [25] ve bakır (Cu) [26] gibi geçiş metalleri birçok çalışmada tercih edilmiştir. Bu metaller içerisinde nikel, yüksek aktivite göstermesi, seçici ve ucuz olması nedeniyle en çok tercih edilen metaller arasında yer almaktadır [27]. Nikel bazlı katalizörlerin kullanımı 2000'li yılların ilk yarısına uzanmaktadır. Hua vd. (2003) aktif bir nikel borid (Ni<sub>x</sub>B) katalizörü kullanarak NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizi ile hidrojen üretim verimini ve hızını farklı NaOH konsantrasyonlarında ve sıcaklık değerlerinde incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan, Ni<sub>x</sub>B katalizörünün 150°C'de vakum altında ısıtılma tabii tutulması sonucunda katalitik aktivitesinin ve stabilitesinin önemli ölçüde iyileşme gösterdiği bulunmuştur. Çalışma koşullarında, hidroliz reaksiyonu 45°C'de kütlece %6,75 hidrojen üretimi gerçekleşirken, oda sıcaklığında bu oran kütlece %4,0 olarak rapor edilmiştir [28]. Lee vd. (2019) grafen destekli Ni katalizörü kullanarak hidrojen üretimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, maksimum hidren üretim hızının 600-800 ml.dk<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olduğu ve reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğu bulunmuştur [29]. Ghodke vd. (2020) termal plazma yoluyla sentezlendikleri nikel nanopartiküllerini kullanarak, NaBH<sub>4</sub> başlangıç konsantrasyonu, pH ve çözelti sıcaklığının hidrojen üretim hızına (HGR) etkisini incelemişlerdir. Maksimum hidrojen üretim hızı 320°K sıcaklığında 1000 ml.dk<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> katalizör olarak bulunmuştur. Ni nanopartiküllerinin hidroliz reaksiyon kinetiği incelendiğinde, 305-315°K sıcaklık aralığında birinci dereceden, 300°K sıcaklığında ise sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, birinci dereceden reaksiyon kinetiğine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi 69,76 kJ/mol iken aktivasyon entalpisi 67,18 kJ/mol olarak bulunmuştur [30]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde hidroliz yöntemi ile hidrojen üretiminin verimliliğini, sıcaklık, NaOH ve NaBH<sub>4</sub> miktarı, karıştırma hızı ve katalizör miktarı-yakıt oranı gibi parametreler önemli ölçüde etkilemektedir. Aydın vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada Co-Ti-B katalizörünü kullanarak çözelti sıcaklığı, NaBH<sub>4</sub>, NaOH ve (Ti) konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, deneysel çalışmalar sonucunda %5 Ti/(Ti-Co) molar oranında en yüksek hidrojen üretim

oranına ulaşırken bu katalizör için optimum yakıt konsantrasyonu kütlece %5 NaOH ile %5 NaBH<sub>4</sub> olarak bulunmuştur [9]. Saka vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Cu-Co destekli katalizör kullanılarak sodyum borhidür çözeltisinin hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretiminin verimliliği farklı Cu-Co oranlarında araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, Cu-Co katalizörünün optimal karışım yüzdesinin 60:40 olduğunu, bununla birlikte Cu oranının aşırı artması sonucunda katalitik aktivitenin önemli ölçüde kötüleştiğini göstermişlerdir [31]. Ekinci vd. (2020) hidrojen üretimi için mikrodalga fırın içerisinde Ni-B katalizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, Ni-B katalizörünün katalitik aktivesini, NaOH ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, katalizör miktarı, mikrodalga sıcaklığı ve gücü gibi parametrelerini dikkate alarak incelemişlerdir. Deneyler hem mikrodalgasız hem de mikrodalga kullanılarak Ni-B katalizör ile yapılmış ve mikrodalga kullanımı sonucunda maksimum hidrojen üretiminin elde edildiği belirtilmiştir [32]. Literatür çalışmalarından da açıkça görüldüğü gibi birçok parametre hidrojen üretiminde etkili olmaktadır. Etkin parametrelerin doğru metotlar kullanılarak optimize edilmesiyle, hem deneysel çalışmalarda ortaya çıkan maliyet hem de deney süreleri önemli ölçüde azalacaktır. Optimizasyon süreci için çeşitli teknikler kullanılmakla birlikte Yanıt yüzey yöntemi (RSM) ve Taguchi metodu yaygın olarak tercih edilmektedir. RSM metodunda proses değişkenlerinin çıktı üzerine etkisini ve bununla birlikte parametreler arası etkileşimleri dikkate alınarak, oluşturulan deney planı ile proses optimizasyonu gerçekleştirilmektedir. RSM kontrol edilebilir deneysel parametreler ve çıktılar arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi için bir ampirik modelin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Ortaya çıkan ampirik ifade proses performans çıktıları ile (bağımlı değişken) prosese etki eden parametreler (bağımsız değişkenler) arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Sıklıkla kullanılan bir diğer optimizasyon yöntemi ise Taguchi metodudur. Taguchi optimizasyon metodu minimum deney ile, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen parametrelerin çıktı üzerine olan etkilerini belirleyebilmek için kullanılan en önemli optimizasyon yöntemlerinden biridir. Bu metot ile birlikte, zaman, para ve deney malzemelerinin ekonomik bir şekilde kullanarak kalite karakteristiğini etkileyen en önemli değişkenleri bulmak hedeflenmektedir. Kazıcı vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon (AC) destekli palladyum, kobalt ve gümüş nano parçacık (PdCoAg/AC) katalizörünü kullanarak amonyak boran (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) ile hidrojen (H<sub>2</sub>) üretiminin optimizasyonunu yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak araştırılmışlardır. Araştırmacılar maksimum hidrojen üretimini (11414,4 ml.dk<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>), 2,55 mmol/5 mL NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> konsantrasyonu, 15,50 mg katalizör miktarı ve 50°C sıcaklık şartlarında elde etmişlerdir [33]. Özkan vd. (2019) yanıt yüzey yöntemini kullanarak Box-Wilson metodu ile HCl konsantrasyonu ve sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar, HCl konsantras-

yonunun hidrojen üretimi üzerindeki etkisinin, sıcaklığa göre daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bununla birlikte, en yüksek dehidrojenasyon verimi (%100) 3,76 M HCl konsantrasyonunda ve sıcaklık 157°C'de ve bu koşullar altında minimum reaksiyon süresi elde edilmiştir [34]. Bu çalışmalara ilave olarak, proton değişim membran (PEM) yakıt hücrelerinde proses verimliliğini artırmak ve parametrelerin optimizasyonunu yapmak amacıyla Taguchi metodu yaygın olarak kullanılmaktadır [35,36].

Hidrojen üretiminde alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin hidroliz tepkimesini hızlandırmak için kullanılan katalizörlerin yanı sıra hidroliz reaksiyonunu etkileyen parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkilerinin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Ayrıca uygun deney tasarım modellerinin kullanılması ile laboratuvar çalışmalarında harcanan zaman ve maliyet minimize edilecektir. Bu çalışmada, Ni-B katalizörü ile hidrojen üretimini maksimize etmek amacıyla yanıt yüzey yöntemi kullanılarak sıcaklık, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve NaBH<sub>4</sub>-NaOH oranı parametrelerinin hidroliz reaksiyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar Taguchi L9 ortogonal deneysel tasarım modeli kullanılarak gerçekleştirilmiş ve parametrelerin etkinliği ve birbiri arasındaki etkileşim varyans analizi (ANOVA) kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Ni-B katalizörü kullanılarak farklı çalışma koşulları altında gerçekleştirilen prosesler için hidrojen üretiminin optimum koşulların belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

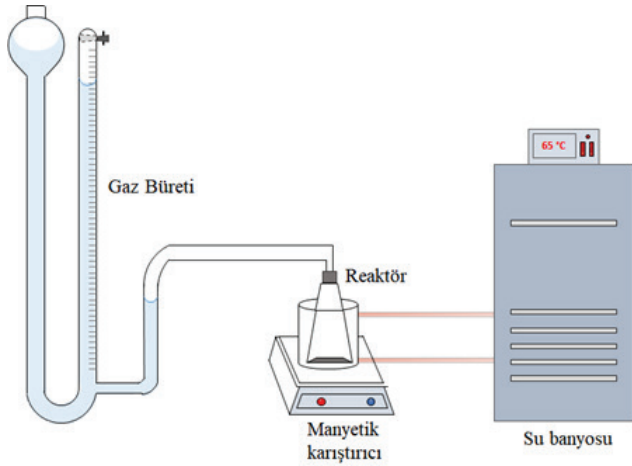
## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

### 2.1. Katalizör Sentezi (Catalyst Synthesis)

Deneysel çalışmalarda kullanılan nikel(II)klorür heksahidrat (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), sodyum hidroksit (NaOH), etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) ve sodyum borhidür (NaBH<sub>4</sub>, %95) çözeltileri Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. İlk olarak 0,02M NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ve 50 ml etanol oda sıcaklığında homojen karışım elde edilene kadar (~10 dk) karıştırılmıştır. Hazırlanan tüm çözeltilerin indirgenme reaksiyonu öncesinde pH değerleri kaydedilmiştir. Daha sonra elde edilen karışım, 6°C ayarlanmış olan termostatlı ve sirkülasyonlu bir su banyosu içerisinde manyetik karıştırıcı yardımı ile 500 rpm hızında karıştırılmıştır. Su banyosu içerisinde bulunan çözeltinin sıcaklığı 8°C'ye ulaştığında, indirgeyici olarak 500 mg NaBH<sub>4</sub> ve 10 ml su karışımı çözelti içerisine şırınga pompası ile 5 ml/dk hızında enjekte edilmiştir. Elde edilen siyah çökelti, su ve etanol ile yıkanarak santrifüjle sıvıdan ayrıştırılmıştır. Yıkama işlemi sonucunda çöktürülen partiküller vakum altında 110°C'de 1 saat süreyle kurutulmuştur. Daha sonra katalizör içerisindeki nemi uzaklaştırmak için kurutma işlemine 110°C sıcaklığında devam edilmiş ve katalizör kurutulduktan sonra havanda öğütülmüştür.

## 2.2. Katalizör Performans Testi (Catalytic Performance Test)

Hazırlanan Ni-B katalizörü içerisinde deneysel tasarım modelinde belirtilen oranlarda hazırlanan yakıt ilave edilerek hidrojen üretim hızı (HGR) su hacminin değişim yöntemi ile belirlenmiştir [9]. Hazırlanan katalizör Tablo 2'de verilen oranlarda tartılarak, balon jöje içerisine alınmış ve üzerine taze hazırlanmış yakıt çözeltisi ilave edilmiştir. Su banyosu belirlenen sıcaklığa ulaştırıldığında yakıt ilavesi ile birlikte deneyler başlatılmıştır. Üretilen hidrojen gazının hacmindeki değişiklik 1 dakikalık aralıklarla kaydedilmiştir. HGR, kullanılan toplam katalizör miktarına göre belirlenmiştir. HGR ölçümlerini gerçekleştirebilmek amacıyla çalışmalarda kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Hidrojen üretim düzeneğinin şematik gösterimi (Schematic representation of the hydrogen generation setup).

## 2.3. Deneysel Tasarımı (Experimental Design)

Bu çalışmada, Ni-B katalizörü kullanılmış olup hidrojen üretimini maksimize etmek amacıyla L9 Taguchi ortogonal dizisi kullanılmıştır. Çalışmada dört bağımsız parametre kullanılmış olup, bu parametrelerin aralıkları reaksiyon sıcaklığı (328-348°K), karıştırma hızı (200-600 rpm), katı-sıvı oranı (1-3 mg<sub>katalizör</sub>/ml<sub>yakıt</sub>) ve NaBH<sub>4</sub>-NaOH (1-3) şeklindedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler, bu parametrelerin seviyeleri ve değerleri Tablo 1'de ve L9 Taguchi ortogonal deney planı Tablo 2'de verilmiştir.

Taguchi, deney planında performans ölçütü olarak sinyal-gürültü (SN) oranının kullanılmasının gerekliliğini de ileri sürmüş ve yapmış olduğu çalışmalarda yetmişten fazla SN oranı geliştirmesine rağmen, literatürde sıklıkla; hedef değer en iyi, en küçük en iyi ve en büyük en iyi SN oranları kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen hidrojenin maksimize etmek amacıyla en büyük en iyi SN oranı kullanılmış olup, matematiksel ifade denklemi aşağıda verilmiştir.

$$SN = -10 \log \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (1)$$

Taguchi deney tasarım yöntemi basitliği ve kullanım kolaylığı nedeniyle birçok mühendislik ve endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bununla birlikte, deney tasarım planının kullanılması ile ürün geliştirme maliyetleri düşmekte, ürünün piyasaya sürülme süresi azalmakta ve üretkenlik önemli ölçüde artmaktadır. Örneğin, bu çalışmada 4 parametrelili ve 4 seviyeli bir çalışmayı gerçekleştirmek için 256 (4<sup>4</sup>) deney yapmak

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler ve seviyeleri (Parameters and levels used in experimental studies).

Parametre	Birim	Seviye		
		1	2	3
A Sıcaklık	°K	338	328	348
B Karıştırma Hızı	rpm	200	400	600
C Katı-Sıvı Oranı	mg <sub>katalizör</sub> /ml <sub>yakıt</sub>	1	2	3
D NaBH <sub>4</sub> -NaOH oranı		1	2	3

Tablo 2. L9 Ortogonal diziyeye ait deney planı ve sonuçlar (Experimental design of L9 orthogonal array and responses).

Deney No.	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	Katı-Sıvı Oranı	NaBH <sub>4</sub> -NaOH Oranı	HGR
1	338	200	1	1	2,41
2	338	400	2	2	2,25
3	338	600	3	3	1,99
4	328	200	2	3	0,98
5	328	400	3	1	1,32
6	328	600	1	2	1,08
7	348	200	3	2	3,13
8	348	400	1	3	2,65
9	348	600	2	1	2,76

gerekirken, Taguchi metodunun kullanılması ile 9 deney yaparak, parametrelerin optimizasyonu yapılabilmektedir. Aynı zamanda hidrojen üretim parametrelerini etkileyen her bir girdi değişkeninin katkısı ANOVA tekniği kullanılarak belirlenmiştir. ANOVA tekniğinde parametrelerin çıktı üzerindeki etkileri genellikle F oranı ile belirlenir ve F oranı ne kadar yüksekse parametrenin etkinliği o kadar önemli olduğu kabul edilir.

Yanıt yüzey yöntemi (RSM), girdi parametrelerinin çıktı üzerindeki etkilerinin incelendiği ve çıktıyı optimize etmeye çalıştığı uygulamaları modellemek ve değerlendirmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Yanıt yüzey yöntemi tipik olarak, deneysel tasarım matrisinin geliştirilmesi, çıktı fonksiyonunun oluşturulması ve çıktının optimizasyonu için optimum parametre seviyelerinin belirlenmesi olarak özetlenen üç aşamadan oluşur. RSM genellikle çıktının giriş parametreleri üzerindeki etkilerini ilişkilendirmek için ikinci dereceden bir polinom kullanır. Bu eşitlik Denklem 3'de verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

Denklemden,  $Y$  çıktıyı,  $X$  girdi değişkenlerini (parametreler),  $X_i X_j$  çarpımları değişkenler arasındaki etkileşimleri;  $\beta$  katsayıları model parametrelerini,  $\varepsilon$  ise hata terimini göstermektedir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Bu çalışmada sodyum borhidürün hidrolizi için Ni-B katalizörlerinin kullanıldığı deney düzeneğinin optimizasyonu; reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı parametreleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon işlemlerinde Taguchi L9 ortogonal dizisi kullanılmış olup, çalışma koşulları içinde maksimum hidrojen üretim oranını belirlemek için yanıt yüzey metodu ile matematiksel eşitlik elde edilmiştir. Deneysel çalışma planı ve elde edilen hidrojen üretim hızı (HGR) değerleri Tablo 2'de

verilmiştir. Çalışmada etkileri araştırılan dört bağımsız parametre ve bu parametrelerin hidrojen üretimi üzerindeki etkileri aşağıda verilen kodlanmış değişkenler cinsinden ikinci dereceden matematiksel eşitlik ile ifade edilmiştir.

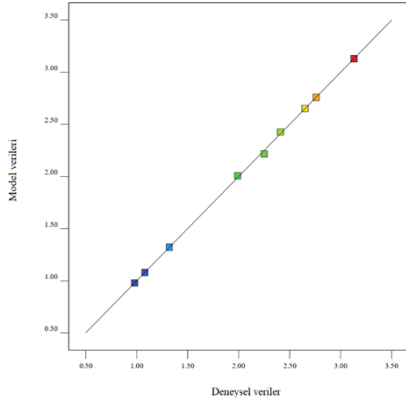
$$HGR = 2,22 + 0,86A - 0,12B + 0,05C - 0,15D - 0,12AB - 0,23A^2 \quad (3)$$

Model denklemde parametrelerin önünde yer alan pozitif veya negatif işaretler, sırasıyla sinerjik ve antagonistik etkiyi göstermektedir [37,38]. Denklemden de açıkça görüldüğü gibi, parametrelerin birbirleri arasındaki etkileşimler de görülmektedir. Reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının bileşik etkisinin hidrojen üretim hızı üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Oluşturulan modelde her bir parametrenin kapsamlı olarak anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) kullanılarak incelenmiştir. Bağımsız girdi parametrelerinin çıktı parametresi üzerindeki etkileşimleri Tablo 3'de verilmiştir. Her bir parametrenin değişkenliği F testi kullanılarak grup bulgularının değişkenliği ile karşılaştırılmıştır. F değerinin büyüklüğü girdi parametrelerinin değişimin çıktı parametresi üzerinde etkisini göstermektedir. ANOVA analizinde modelin F değeri 959,3 olarak bulunmuş olup bu değer modelin önemli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte parametrelerin çıktı üzerindeki etkinliğini gösteren bir diğer gösterge, p-değeri'dir. 0,05'ten küçük p değerleri karşılık gelen parametrelerin çıktı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve anlamsız model terimlerinin modelden çıkarılabileceğini gösterir. ANOVA sonuçları, A, B, D, AB ve  $A^2$  parametrelerinin önemli model terimleri olduğunu göstermektedir (p-değeri <0,0500). Geliştirilen modele ait korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0,9997 ve ayarlanmış korelasyon katsayısı (Adj- $R^2$ ) 0,9986 olarak bulunmuştur. Modele ait korelasyon katsayılarının 1'e yakın olması, ortaya konulan modelin hidrojen üretimini tahmin etmede başarılı olduğunu ve aynı zamanda

**Tablo 3.** Deneysel çalışmalarda kullanılan parametreler ve seviyeleri (Analysis of variance for hydrogen generation rate).

Parametreler	SS	df	MS	F-değeri	p-değeri
Model	4,82	6	0,8032	959,03	0,0010
A-Sıcaklık	4,44	1	4,44	5298,63	0,0002
B-Karıştırma Hızı	0,0794	1	0,0794	94,75	0,0104
C-Katı-Sıvı Oranı	0,0150	1	0,0150	17,91	0,0516
D- $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı	0,1261	1	0,1261	150,63	0,0066
AB	0,0552	1	0,0552	65,94	0,0148
$A^2$	0,1058	1	0,1058	126,33	0,0078
Artık	0,0017	2	0,0008		
Toplam	4,82	8			
$R^2$	0,9997				
Adj- $R^2$	0,9986				
Pred- $R^2$	0,9952				

deneysel verilerle model verilerinin uyumluluğunu göstermektedir. ANOVA sonuçlarına göre her bir parametreye incelendiğinde, parametrelerin etkinliği sırasıyla, reaksiyon sıcaklığı,  $\text{NaBH}_4$ - $\text{NaOH}$  oranı ve karıştırma hızı olarak bulunmuştur ve reaksiyon sıcaklığının kare değerinin ve reaksiyon sıcaklığı ile karıştırma hızının bileşik etkisinin HGR üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu da gösterilmiştir ( $p < 0,05$ ). Hidrojen üretim hızının modelden elde edilen verilerle karşılaştırma grafiği Şekil 2'de gösterilmiştir.

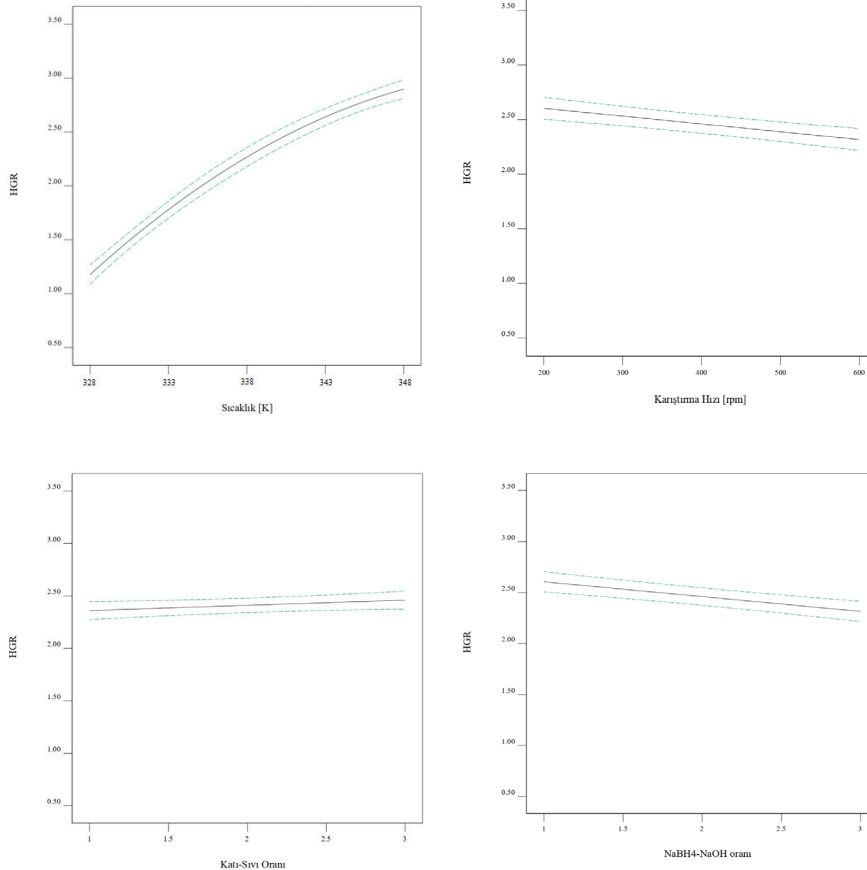


**Şekil 2.** Hidrojen üretim hızı tahmin edilen verilerle deneysel verilerin karşılaştırılması (Predicted versus experimental values plot for hydrogen generation rate).

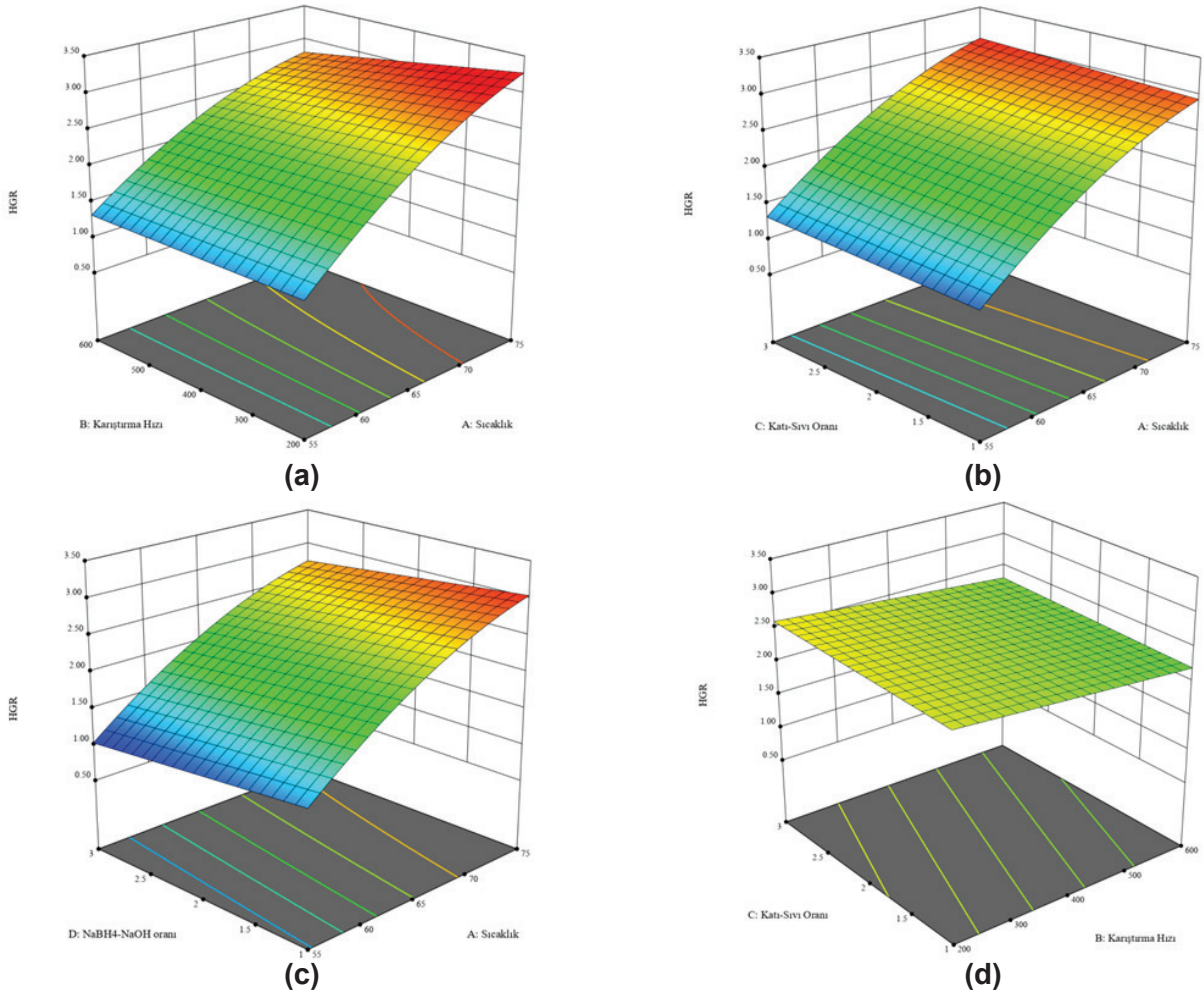
### 3.1. Girdi Parametrelerinin HGR Üzerindeki Etkisi (Effect of Input Parameters on HGR)

Şekil 3'te her bir parametrenin HGR üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Bu grafiklerde, her parametre seviyesi için bir çizginin veya bir eğrinin ortalama tepkisi görülmektedir. Şekil 3'te görüldüğü gibi, HGR, reaksiyon sıcaklığının değişimi ile önemli farklılıklar gösterirken, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve  $\text{NaBH}_4$ - $\text{NaOH}$  oranı gibi parametrelerin değişiminin HGR üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Beklendiği gibi hidrojen üretim hızı, reaksiyon sıcaklığının  $328^\circ\text{K}$ 'den  $348^\circ\text{K}$ 'e artmasıyla önemli ölçüde artış gösterirken buna karşılık katı-sıvı oranı değişiminin hidrojen üretim hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Yanıt yüzey yöntemi kullanılarak oluşturulan deney tasarımına göre, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve  $\text{NaBH}_4$ - $\text{NaOH}$  oranı değişkenlerin değişiminin hidrojen üretim hızı (HGR) ile değişimlerini üç boyutlu olarak gösteren 3-boyutlu model eğrileri Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4a'da katı-sıvı oranı (3) ve karıştırma hızı (400 rpm) sabit tutularak, hidrojen üretim hızının reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızına bağlı değişimi görülmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere, karıştırma hızı sabit tutularak sıcaklık artırıldığında önemli ölçüde HGR değerinin arttığı bununla bir-



**Şekil 3.** Girdi parametrelerine bağlı olarak HGR değerinin değişimi (Changing HGR value depending on input parameters).



**Şekil 4.** Girdi parametrelerine göre HGR değeri değişiminin üç boyutlu grafiği (3D surface plots of the HGR as a function of interaction with input parameters).

likte sıcaklık 348°K'de sabit tutulduğunda, karıştırma hızının artmasına bağlı olarak HGR değerinde azalmanın meydana geldiği ve maksimum HGR değerinin 348°K reaksiyon sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Şekil 4b'de katı-sıvı oranı ile sıcaklık değişiminin HGR üzerindeki etkisi görülmektedir ve bu grafiğe göre katı-sıvı oranı sabit bir değerde tutulduğunda sıcaklık değerinin artmasına bağlı olarak HGR değerinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklık sabit bir değerde tutulduğunda, katı-sıvı oranının artması sonucunda HGR değerinin çok az miktarda artış gösterdiği ve maksimum HGR değerinin 348°K reaksiyon sıcaklığında ve 3 mg<sub>katalizör</sub>/ml<sub>yakıt</sub> katı-sıvı oranında elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 4c'de NaBH<sub>4</sub>-NaOH oranı ile sıcaklık değişiminin HGR üzerindeki etkisi gösterilmektedir ve verilen yanıt yüzey eğrisine göre, tüm NaBH<sub>4</sub>-NaOH oranı değerlerinde sıcaklık artışının HGR değişimi ile doğrusal olarak değiştiği görülmüştür. Bununla birlikte sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda, NaBH<sub>4</sub>-NaOH oranı artışı ile birlikte HGR değerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile birlikte NaBH<sub>4</sub> hidroliz oranını önemli ölçüde arttırdığı ve eşzamanlı olarak HGR değerinin de artmasına neden olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızının

artması ile birlikte, mevcut katalizörün deney düzeneğindeki reaktörün cidarlarına yapışmasından kaynaklı performans kayıpları gerçekleşmiş ve katalizörün etkinliği tam olarak görülemediği görülmüştür. Bununla birlikte, çözelti içerisinde NaOH eklenmesi kendi kendine hidroliz reaksiyonunu önlemektedir ve artan NaOH konsantrasyonu ve dolayısıyla pH değerindeki artış hidroliz hızını azaltmaktadır [11]. Bununla birlikte OH<sup>-</sup> iyon konsantrasyonu artış göstermekte ve katalizör yüzeylerini kaplayarak katalizör BH<sub>4</sub><sup>-</sup> etkileşimini engellemektedir. Bilindiği üzere, konsantrasyonun artması reaksiyon ürünü olarak açığa çıkan NaBO<sub>2</sub> çözünürlüğünün azalmasına neden olmaktadır. Çözelti içerisinde çözünemeyen NaBO<sub>2</sub>'ların çökelmeleri sonucunda katalizör yüzeyinde birikmeye neden olduğundan hidrojen oluşum hızı önemli ölçüde azalma göstermektedir. Çözelti içerisinde NaBH<sub>4</sub> oranının belirli bir orana kadar artışı hidrojen üretim hızını artırırken, bu orandan daha yüksek değerler de NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu olumsuz etki göstermektedir. Bu durum artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile birlikte, düşük çözünürlüğe sahip NaBO<sub>2</sub> oluşumunun ve viskozite değerinin artmasına neden olacaktır. Bunun sonucunda katalizör aktif

**Tablo 4.** Hidrojen üretim hızı için yanıtların optimizasyon kriterleri (Optimization criteria of responses for hydrogen generation rate).

Parametre	Hedef	Alt limit	Üst Limit	Alt ağırlık	Üst ağırlık	Önem derecesi
Sıcaklık	Aralıkta	328	348	1	1	3
Karıştırma Hızı	Aralıkta	200	600	1	1	3
Katı-Sıvı Oranı	Aralıkta	1	3	1	1	3
NaBH <sub>4</sub> -NaOH oranı	Aralıkta	1	3	1	1	3
HGR	Maksimum	0,98	3,13	1	1	5

yüzeyine veya aktif yüzeyden çözelti içerisine kütle transferi daha yavaş gerçekleşecektir [9,39,40]. Bu çalışmada maksimum hidrojen üretim hızı kütlece %5 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH değerlerinde elde edilmiştir. Elde edilen bu sonucun literatür verileriyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir [9]. Şekil 4d'de görülen yanıt yüzey eğrisine göre, karıştırma hızının katı-sıvı oranı ile değişimi verilmiştir ve Şekilden de görüldüğü üzere tüm katı-sıvı oranı değerlerinde karıştırma hızının artmasıyla hidrojen üretim hızı azalma göstermektedir. Aynı zamanda, karıştırma hızının sabit tutulması durumunda, katı-sıvı oranının artmasına bağlı olarak hidrojen üretim hızının çok fazla bir değişim göstermediği belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu şartlar altında maksimum hidrojen üretim hızı için, katı-sıvı oranı 3, karıştırma hızı 200 rpm olarak belirlenmiştir.

Optimizasyon, amaç fonksiyonlarının 0,0 ile 1,0 arasında olduğu arzu edilebilirlik parametresi tarafından kontrol edilir [41]. Tablo 4, her bir çıktının hedeflerini, alt ve üst limitleri, kullanılan ağırlık değerlerini ve değişkenlerin önem dereceleri olmak üzere optimizasyon kriterlerini vermektedir. Önem derecesi, sırasıyla en az önemi temsil edecek şekilde 1'den 5'e kadar değişmektedir. Ağırlıklar 0,1-10 aralığında değişmekte ve 1'den büyük bir ağırlık hedefe daha fazla vurgu yaparken 1'den küçük bir ağırlık daha az vurgu yapmaktadır. Hidrojen üretim hızının optimum koşullarını belirleyebilmek için girdi parametrelerine göre elde edilen tahmin verileri Tablo 5'te verilmiştir. Tahmin verilerinde

arzu edilebilirlik 1 olarak belirlenmiş ve maksimum hidrojen üretim hızı; reaksiyon sıcaklığı 347,17°K; karıştırma hızı 200,21 rpm; katı-sıvı oranı 2,86 mg<sub>katalizör</sub> ml<sub>ya</sub><sup>-1</sup>; ve NaBH<sub>4</sub>-NaOH oranı 1,04 şartlarında bulunmuş ve maksimum hidrojen üretimi 3,22 L.dk<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

### 3.2. Sonuçların Doğrulaması (Validation of the Results)

Yanıt yüzey metodu sonucunda oluşturulan modelden elde edilen sonuçları doğrulamak amacıyla tahmin edilen koşullar altında deneyler gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş sonuçların doğrulanması için hidrojen üretim hızının optimal bir koşulu seçilmiştir. Tablo 5'te birinci satırda yer alan deneysel çalışma parametreleri doğrulama deneyi için tercih edilmiştir. Bu şartlar altında iki deney gerçekleştirilmiş olup ve bu deneylerin ortalama değerleri kullanılmıştır. Elde edilen ortalama deney sonucu ve HGR'nin RSM tahminleri Tablo 6'da verilmiştir. Sonuçlar tahmin edilen sonuçların kabul edilebilir hata aralığında deneysel sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. RSM modelinden elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğunu ve bu çalışma koşullarında elde edilen regresyon modelinin %95 güven düzeyinde güvenilir olabileceğini göstermektedir. Yapılan deneylerde hidrojen üretim hızına ilişkin sonuçlar 3,13 L.dk<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bulunan deneysel verinin kabul edilebilir tahmin aralığında (3,07 ile 3,37)

**Tablo 5.** Yanıt yüzey metoduna göre oluşturulan modelin tahmin sonuçları (Prediction results from response surface methodology).

No	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	Katı-Sıvı Oranı	NaBH <sub>4</sub> -NaOH Oranı	HGR	Arzu Edilebilirlik
1	347,17	200,21	2,86	1,04	3,22	1,000
2	347,40	221,39	2,86	1,09	3,20	1,000
3	347,38	211,93	2,60	1,11	3,19	1,000
4	347,70	239,27	2,72	1,07	3,19	1,000
5	347,49	210,10	1,61	1,00	3,17	1,000
6	347,80	214,46	2,41	1,16	3,19	1,000
7	347,70	204,55	2,50	1,22	3,20	1,000
8	347,86	214,71	2,80	1,20	3,21	1,000
9	347,80	214,46	2,41	1,16	3,19	1,000
10	347,47	235,72	2,62	1,04	3,18	1,000



olduğu belirlenmiştir.

**Tablo 6.** Tahmin edilen ve deneylerde ölçülen HGR değerlerinin karşılaştırılması (Validation results for comparison of the HGR predicted and experiments).

Çıktı	Tahmin Değeri	Std Sap.	95% PI alt	Deneysel	95% PI üst
HGR	3,22	0,03	3,07	3,13	3,37

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada. alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltilisinin hidrolizi için kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan Ni-B katalizörünün kullanıldığı deney düzeneğindeki HGR üzerine etkisi bilinen parametrelerin optimizasyonu Taguchi L9 ortogonal dizisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney şartlarının optimizasyonu, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı parametreleri dikkate alınarak yanıt yüzey yöntemi (RSM) kullanılarak araştırılmıştır. RSM modelinden elde veriler ile deneysel verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu ve bununla birlikte, yapılan doğrulama deneylerinde tutarlı sonuçların elde edildiği görülmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen çıktılar aşağıda özetlenmiştir:

- Gerçekleştirilen ANOVA analizi sonucunda reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı parametrelerinin önemli olduğunu bununla birlikte çalışma deney koşullarında HGR üzerinde reaksiyon sıcaklığının ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranının en önemli katkı yapan parametreler olduğunu göstermektedir.
- Deneysel çalışma parametreler aralığında, katı-sıvı oranı değişimlerinin HGR üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
- Çalışma parametreleri içerisinde, maksimum HGR değeri; reaksiyon sıcaklığı  $347,17^\circ\text{K}$ ; karıştırma hızı  $200,21 \text{ rpm}$ ; katı-sıvı oranı  $2,86 \text{ mg}_{\text{katalizör}}/\text{ml}_{\text{ya-kıt}}$ ; ve  $\text{NaBH}_4$ -NaOH oranı  $1,04$  şartlarında bulunmuştur. Maksimum hidrojen üretimi  $3,22 \text{ L.dk}^{-1}.\text{g}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.
- Yapılan doğrulama deneyi sonuçlarında, modelden elde edilen tahmin verileri ile deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin birbiri ile uyum içerisinde olduğu ve ortaya çıkan hata değerinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu görülmüştür.

Yanıt yüzey yöntemi, girdi parametrelerinin ve bu parametrelerin etkileşimlerinin çıktı parametresi üzerindeki etkinliğini tanımlamada istatistiksel olarak başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Bununla birlikte yanıt yüzey yöntemi ile birlikte kullanılan Taguchi ortogonal deney tasarımı optimum parametrenin belirlenmesinde gerçekleştirilecek olan deney sayısını azaltması ile hem zamansal hem de ekonomik açıdan çok büyük kayıplar yaşanmasının önüne geçmektedir.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Wong, I. C. K., Ng, Y. K., & Lui, V. W. Y. (2014). Cancers of the lung, head and neck on the rise: perspectives on the genotoxicity of air pollution. *Chinese Journal of Cancer*, 33(10), 476-480.
- [2] Gilliland, F. D., Berhane, K., Rappaport, E. B., Thomas, D. C., Avol, E., Gauderman, W. J., ... & Peters, J. M. (2001). The effects of ambient air pollution on school absenteeism due to respiratory illnesses. *Epidemiology*, 43-54.
- [3] Dincer, I. (2020). Covid-19 coronavirus: closing carbon age, but opening hydrogen age. *International Journal of Energy Research*, 44(8), 6093-6097.
- [4] Zougrana, A., & Çakmakci, M. (2020). From non-renewable energy to renewable by harvesting salinity gradient power by reverse electrodialysis: A review. *International Journal of Energy Research*, 45(3), 3495-3522.
- [5] Mao, J., Zou, J., Lu, C., Zeng, X., & Ding, W. (2017). Hydrogen storage and hydrolysis properties of core-shell structured Mg-MFx (M= V, Ni, La and Ce) nanocomposites prepared by arc plasma method. *Journal of Power Sources*, 366, 131-142.
- [6] Ma, M., Duan, R., Ouyang, L., Zhu, X., Chen, Z., Peng, C., & Zhu, M. (2017). Hydrogen storage and hydrogen generation properties of CaMg2-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 929-935.
- [7] Wang, Y., Shen, Y., Qi, K., Cao, Z., Zhang, K., & Wu, S. (2016). Nanostructured cobalt-phosphorous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride solution. *Renewable Energy*, 89, 285-294.
- [8] Cui, Z., Guo, Y., & Ma, J. (2016). In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1592-1599.
- [9] Aydin, M., Hasimoglu, A., Bayrak, Y., & Ozdemir, O. K. (2015). Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst powder for hydrogen generation of sodium borohydride. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7(1), 013117.
- [10] Rakap, M. (2015). PVP-stabilized Ru-Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 1025-1030.
- [11] Xu, D., Wang, H., Guo, Q., & Ji, S. (2011). Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of  $\text{KBH}_4$ . *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1606-1610.
- [12] Tong, D. G., Han, X., Chu, W., Chen, H., & Ji, X. Y. (2007). Preparation of mesoporous Co-B catalyst via self-assembled triblock copolymer templates. *Materials Letters*, 61(25), 4679-4682.
- [13] Netskina, O. V., Kochubey, D. I., Prosvirin, I. P., Malykhin, S. E., Komova, O. V., Kanazhevskiy, V. V., ... & Simagina, V. I. (2017). Cobalt-boron catalyst for  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis: The state of the active component forming from cobalt chloride in a reaction medium. *Molecular Catalysis*, 441, 100-108.

- [14] Wang, X., Liao, J., Li, H., Wang, H., Wang, R., Pollet, B. G., & Ji, S. (2018). Highly active porous Co-B nanoalloy synthesized on liquid-gas interface for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37), 17543-17555.
- [15] Kojima, Y., Kawai, Y., Nakanishi, H., & Matsumoto, S. (2004). Compressed hydrogen generation using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 135(1-2), 36-41.
- [16] Demirci, U. B., & Garin, F. (2008). Promoted sulphated-zirconia catalysed hydrolysis of sodium tetrahydroborate. *Catalysis Communications*, 9(6), 1167-1172.
- [17] Özdemir, E. (2015). Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(40), 14045-14051.
- [18] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R., & Hyde, E. K. (1953). Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 215-219.
- [19] Uzundurukan, A., & Devrim, Y. (2019). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17586-17594.
- [20] Özkar, S., & Zahmakıran, M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 404, 728-731.
- [21] Huff, C., Long, J. M., Heyman, A., & Abdel-Fattah, T. M. (2018). Palladium nanoparticle multiwalled carbon nanotube composite as catalyst for hydrogen production by the hydrolysis of sodium borohydride. *ACS Applied Energy Materials*, 1(9), 4635-4640.
- [22] Zabielaite, A., Balčiūnaitė, A., Stalnionienė, I., Lichušina, S., Šimkūnaitė, D., Vaičiūnienė, J., ... & Norkus, E. (2018). Fiber-shaped Co modified with Au and Pt crystallites for enhanced hydrogen generation from sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23310-23318.
- [23] Gao, Z., Ding, C., Wang, J., Ding, G., Xue, Y., Zhang, Y., ... & Gao, X. (2019). Cobalt nanoparticles packaged into nitrogen-doped porous carbon derived from metal-organic framework nanocrystals for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8365-8375.
- [24] Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M., & Wang, J. Q. (2012). Ni-Fe-B catalysts for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1568-1576.
- [25] Duman, S., & Özkar, S. (2018). Ceria supported manganese(0) nanoparticle catalysts for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15262-15274.
- [26] Balbay, A., & Saka, C. (2018). Effect of phosphoric acid addition on the hydrogen production from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with Cu based catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(7), 794-804.
- [27] Al-Fatesh, A. S., Naeem, M. A., Fakeeha, A. H., & Abasaed, A. E. (2014). Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as promoter and support in Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dry reforming of methane. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22(1), 28-37.
- [28] Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., & Chuansin, C. (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(10), 1095-1100.
- [29] Lee, J., Shin, H., Choi, K. S., Lee, J., Choi, J. Y., & Yu, H. K. (2019). Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2943-2950.
- [30] Ghodke, N. P., Rayaprol, S., Bhoraskar, S. V., & Mathe, V. L. (2020). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(33), 16591-16605.
- [31] Saka, C., Şahin, Ö., Demir, H., Karabulut, A., & Sarıkaya, A. (2015). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis with a Cu-Co-based catalyst: a kinetic study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(9), 956-964.
- [32] Ekinci, A., Cengiz, E., Kuncan, M., & Şahin, Ö. (2020). Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni-B catalyst and in the case of microwave application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34749-34760.
- [33] Kazıcı, H. Ç., Yılmaz, Ş., Şahan, T., Yıldız, F., Er, Ö. F., & Kivrak, H. (2020). A comprehensive study of hydrogen production from ammonia borane via PdCoAg/AC nanoparticles and anodic current in alkaline medium: experimental design with response surface methodology. *Frontiers in Energy*, 14(3), 578-589.
- [34] Özkan, G., Akkuş, M. S., & Özkan, G. (2019). The effects of operating conditions on hydrogen production from sodium borohydride using Box-Wilson optimization technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9811-9816.
- [35] Wu, H. W., & Ku, H. W. (2012). Effects of modified flow field on optimal parameters estimation and cell performance of a PEM fuel cell with the Taguchi method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1613-1627.
- [36] Wu, H. W., & Gu, H. W. (2010). Analysis of operating parameters considering flow orientation for the performance of a proton exchange membrane fuel cell using the Taguchi method. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3621-3630.
- [37] Berkani, M., Kadmi, Y., Bouchareb, M. K., Bouhelassa, M., & Bouzaza, A. (2020). Combination of a Box-Behnken design technique with response surface methodology for optimization of the photocatalytic mineralization of CI Basic Red 46 dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(11), 8338-8346.
- [38] Wang, H., Gan, H., Wang, G., & Zhong, G. (2020). Emission and performance optimization of marine four-stroke dual-fuel engine based on response surface

methodology. *Mathematical Problems in Engineering*, 2020, 1-9.

- [39] Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> with efficient Co-P-B catalyst: a kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188(2), 411-420.
- [40] Fernandes, R., Patel, N., & Miotello, A. (2009). Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2), 68-74.
- [41] Hatami, M., Cuijpers, M. C., & Boot, M. D. (2015). Experimental optimization of the vanes geometry for a variable geometry turbocharger (VGT) using a Design of Experiment (DoE) approach. *Energy Conversion and Management*, 106, 1057-1070.