



## Pd/TiO<sub>2</sub> KATALİZÖRÜNÜN SENTEZİ VE SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

<sup>1</sup>Fahriye DÖNMEZ , <sup>2</sup>Nezihe AYAS 

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE  
<sup>1</sup>fahriyedonmez@eskisehir.edu.tr, <sup>2</sup>nazcan@eskisehir.edu.tr

(Geliş/Received: 20.09.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 08.11.2021)

**ÖZ:** Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen ve artan enerji talebine sürdürülebilir bir çözüm olabilecek çevre dostu bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojenin depolanması ve iletimi için metal borhidürler depolama kapasiteleri ile öne çıkmaktadır. Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü sentezlenmiş ve X-Işınları difraktometresi (XRD), Brunauer, Emmett-Teller (BET), X-Işınları Floresans (XRF) ve Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işınları (SEM-EDX) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörün aktivite çalışmaları hidrojen üretmek amacıyla NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışma koşulları 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH olarak belirlenmiş ve üç farklı reaksiyon sıcaklığı (20, 40 ve 60 °C) denenmiştir. En yüksek hidrojen verimi (%100) ve hidrojen üretim hızı (102 mL/g<sub>kat</sub>.dk) 60 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testlerinde ilk 4 kullanımdan sonra aktivitesinde azalma olduğu gözlenmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi reaksiyonuna n. derecede reaksiyon kinetiği modeli uygulanarak reaksiyon hız derecesi 0,7 olarak belirlenmiştir. Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Sol-jel, Pd/TiO<sub>2</sub>, Sodyum borhidür, Hidroliz, Hidrojen

### Synthesis of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst and Determination of Its Activity in Hydrogen Production from Sodium Borohydride

**ABSTRACT:** Hydrogen is an environmentally friendly energy carrier that can be a sustainable solution to the increasing energy demand, produced from renewable energy sources. For the storage and transmission of hydrogen, metal borohydrides stand out with their hydrogen storage capacities. In this study, Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst was synthesized by sol-gel method and characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Brunauer, Emmett-Teller (BET), X-Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX) techniques. The activity studies of the synthesized catalyst were carried out in the hydrolysis reaction of NaBH<sub>4</sub> to produce hydrogen. Experimental studying conditions were determined as 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg catalyst, 5 mL 0.25 M NaOH and three different reaction temperature parameters (20, 40 and 60 °C) were tested. The highest hydrogen yield (100%) and hydrogen production rate (102 mL/g<sub>cat</sub>.min) were obtained at 60 °C reaction temperature. In the reusability tests of the catalyst, a decrease in activity was observed after the first 4 uses. By applying the nth order reaction kinetics model to the NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction, the reaction rate degree was determined to be 0.7. The activation energy was calculated as 33.23 kJ/mol with the Arrhenius equation.

**Keywords:** Sol-gel, Pd/TiO<sub>2</sub>, Sodium borohydride, Hydrolysis, Hydrogen

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

21. yüzyıldan günümüze her yıl sürekli olarak artan küresel enerji talebi fosil yakıtlar ile sağlanmakta ve bu durum ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır (Xu ve Liu, 2021). Artan fosil yakıt tüketiminin, ciddi enerji krizlerine ve ekolojik çevrenin bozulmasına yol açtığı düşünüldüğünde, sürdürülebilir, temiz ve verimli enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelik çalışmalar son derece önem kazanmaktadır (Kılınc ve Şahin, 2019, Shi ve diğ., 2019, Zhang ve diğ., 2021). Hidrojen, birim kütle başına enerji yoğunluğu yüksek (143 kJ/mol), verimli, güvenli ve temiz bir enerji taşıyıcısıdır. Ayrıca yenilenebilir birçok kaynaktan üretilmesi, çevre dostu olması, büyük miktarda enerjiyi depolaması ve iletilmesi gibi üstün özelliklere sahip olması nedeniyle geleneksel fosil yakıtların yerini alabilecek umut verici bir enerji kaynağı olarak kabul edilir (Shi ve diğ., 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019, Xu ve Liu, 2021, Zhang ve diğ., 2020).

Hidrojenin üretimi ve depolanması, hidrojenin gelişimini sınırlandıran iki önemli problemdir (Wang ve diğ., 2020, Xu ve Liu, 2021, Zhang ve diğ., 2021). Günümüzde ticari hidrojen gazı genellikle kömür, doğal gaz ve petrol gibi yenilenemeyen kaynaklardan sağlanmaktadır. Hidrojen üretimi için diğer yöntemler arasında suyun elektrolizi, hidrojen içeren malzemelerin (amin, hidrürler, vb.) ayrışması veya hidrolizi, güneş enerjisiyle çalışan fotokatalitik hidrojen üretimi ve biyo-hidrojen üretimi yer alır (Zhang ve diğ., 2020). Hidrojenin güvenli ve etkili bir biçimde depolanması bir diğer önemli engeldir. Depolama yöntemleri oldukça çeşitlendirilmiştir ancak temelde fiziksel bazlı ve malzeme bazlı olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Malzeme bazlı yöntemler hidrojenin hem depolanabilir hem de ihtiyaç duyulduğu anda üretilbilir olmasından kaynaklı ilgi görmüştür (Kılınc ve Şahin, 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019). Bu sorunların üstesinden gelmek için, hidrojen depolama kaynaklarından biri, mükemmel hidrojen kararlılığına ve hidrojen kapasitesine sahip olan kompleks hidrürler ve metal hidrürlerdir (Kılınc ve Şahin, 2019). Hidrojen depolamak ve üretmek için NaBH<sub>4</sub> (Çolak ve diğ., 2021, Li ve diğ., 2021), LiBH<sub>4</sub> (Chen ve diğ., 2020, Kojima ve diğ., 2004, Weng ve diğ., 2011), LiH (Gislon ve Prosini, 2011) ve NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> (Akbayrak ve diğ., 2019, Li ve diğ., 2020) gibi bileşikler araştırılmıştır.

NaBH<sub>4</sub>, yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olması (kütlece %10,8), toksik olmaması ve elde edilen hidrojenin yüksek saflığı nedeniyle ideal bir hidrojen depolama malzemesi olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca, NaBH<sub>4</sub>'ün alkali çözeltisindeki yüksek kararlılığı, taşınmasını da güvenli hale getirir (Zhang ve diğ., 2021). NaBH<sub>4</sub> alkali çözeltisinde kararlı olmasına rağmen suda hidrolize olabilir. Ancak, kendi kendine hidroliz reaksiyonu oldukça yavaş olduğundan, reaksiyonun kontrolünü sağlamak için uygun katalizör tipi ve miktarı gereklidir (Shi ve diğ., 2019, Uzundurukan ve Devrim, 2019). NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu Tepkime 1 ile verilmektedir.



Tepkime 1'de görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu tek yönlü bir reaksiyondur ve 4 mol H<sub>2</sub> açığa çıkar. Ayrıca, tek yan ürün olarak sodyum metaborat (NaBO<sub>2</sub>) suda çözünür ve çevreye zararsızdır (Uzundurukan ve Devrim, 2019, Zhang ve diğ., 2020). NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin reaksiyon hızını etkileyen faktörler arasında sıcaklık, pH değeri, katalizör ve su oranı bulunmaktadır. Kararlı bir hidrojen üretim hızı ve yüksek hidrojen verimi elde etmek için yukarıdaki faktörlerin incelenmesi gerekir. Bu faktörler arasında, reaksiyon sıcaklığı, hidrojen üretim hızı üzerinde büyük bir etki gösterir. Reaksiyon sıcaklığı yükseldikçe, daha yüksek bir hidrojen üretim hızı elde edilir ve NaBH<sub>4</sub>'ün dönüşümü %100'e ulaşır. Bu nedenle, reaksiyon sıcaklığı, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi için dikkatle incelenmesi ve kontrol edilmesi gereken önemli bir faktör olarak kabul edilir (Kao ve diğ., 2018). Bir diğer önemli faktör olan katalizör, hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini azaltmak, reaksiyon hızını arttırmak ve reaksiyon sürecini kontrol etmek için önemli bir rol oynar. Bu nedenle, oldukça aktif bir katalizör geliştirmek, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi ile hidrojen üretimi için önemlidir (Lee ve diğ., 2019, Zhang ve diğ., 2021, Zhang ve diğ., 2020).

NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizini katalize etmek ve reaksiyonu hızlandırmak için aktif metal olarak Pd (Huff ve diğ., 2018, Patel ve diğ., 2008, Xu ve Liu, 2021), Ru (Crisafulli ve diğ., 2011, Dönmez ve Ayas, 2018, Tuan ve Lin, 2018, Zou ve diğ., 2011), Pt (Dai ve diğ., 2019), Rh (Netskina ve diğ., 2014), Ni (Dönmez ve Ayas, 2018, Dönmez ve Ayas 2021, Kiren ve Ayas 2021), Co (Lu ve diğ., 2012) olmak üzere bir dizi katalizör geliştirilmiştir. Katalizör tasarımının önemli diğer bir bileşeni olan destek malzemeleri, aktif bileşenler için yüzey alanı sağlamasının yanı sıra, katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirir ve daha uzun süreli kullanımına olanak tanır. Katalizörlerin destek bileşeni olarak birçok gözenekli malzeme kullanılabilir. Kullanılan destek malzemelerine örnek olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, aktif karbon, killer ve bazı seramik yapılar verilebilir (Selvitepe ve diğ., 2019). Bunların arasında TiO<sub>2</sub>, gözenekli yüzeyi, yüksek termal kararlılığı ve mekanik mukavemeti nedeniyle iyi bilinen bir heterojen katalizör desteğidir. TiO<sub>2</sub> destekli katalizörlerin, TiO<sub>2</sub> nano parçacıklarının yüksek termal ve kimyasal kararlılığı nedeniyle üstün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Kılınç ve Şahin, 2019).

Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> destekli Pd katalizörü sol-jel yöntemi ile ilk kez sentezlenmiş ve XRD, BET, XRF ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Katalizörün aktivite çalışmaları NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz yoluyla hidrojen üretiminde test edilmiş ve kinetik çalışması n. derece reaksiyon kinetiği modeli ile incelenmiştir.

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

### Materyal (Material)

Titanyum (IV) isopropoksit (TTIP, %98, Sigma-Aldrich), paladyum (II) nitrat dihidrat (%40, Merck), sodyum borhidrür (%98,0, Sigma-Aldrich), sodyum hidroksit (NaOH, %98,8, VWR Chemicals) ve nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, %68, VWR Chemicals) ve saf su herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

### Katalizör Sentezi (Catalyst Synthesis)

Aktif metal yükleme miktarı kütlece %5 olan Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Aktif metal öncüsü olarak Paladyum (II) nitrat dihidrat, destek materyali olarak TTIP kullanılmıştır. H<sub>2</sub>O/TTIP oranı molce 200:1 olan çözelti hazırlamak için gerekli saf suya pH:3 olana kadar kütlece %68'lik HNO<sub>3</sub> damla damla eklenmiştir. Daha sonra çözeltiye damla damla TTIP ilave edilmiş ve çözelti 24 saat boyunca 2000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak saydam bir çözelti elde edilmiştir. Daha sonra, %5 Pd olacak şekilde tartılan paladyum (II) nitrat dihidrat, 10 mL saf su içinde çözdürülmüş ve çözeltiye ilave edilmiştir. Yeni çözelti 6 saat karıştırılmış, yaşlandırma için oda sıcaklığında 48 saat tutulmuş ve daha sonra 105 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra partikül boyutu küçültülerek 300 mL/dk kuru hava akışında 5 saat boyunca 600 °C'de kalsine edilmiştir. Katalizör, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 30 dakika süreyle H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 300 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

### Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörün kristal özellikleri 40 kV gerilim ve 30 mA akımda çalışan Rigaku Rint 2200 model XRD cihazı ile araştırılmıştır. Çekimlerde X-ışını kaynağı olarak Cu-K $\alpha$  kullanılmıştır. Analizler, 2 $\theta$ =15-85° arasında, 0,02°'lik bir tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. XRD verilerinden yararlanarak katalizörün ortalama kristal boyutu Eşitlik 1'de verilen Scherrer Denklemi ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Burada D; kristal boyutu (nm),  $\lambda$ ; X ışınının dalga boyu (nm),  $\beta$ ; pik genişliği (radyan),  $\theta$ ; X ışını ile düzlem arasındaki açı (derece), K; düzeltme faktörüdür.

Katalizör yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek çapı hakkında bilgi edinmek amacıyla BET analizleri, Micromeritics-ASAP 2020 model analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Katalizör analiz öncesi 300 °C'de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Katalizörün mikro yapısı Zeiss Supra 50VP marka SEM cihazı ile incelenmiştir. Katalizörün elementel bileşimi ve dağılımı EDX analizi ile belirlenmiştir.

Katalizörün elementel analizi Rigaku ZSX model bir XRF cihazı ile yapılmıştır ve kütlece bileşen oranı elde edilmiştir.

### Aktivite Çalışması (Activity Study)

Katalizörün aktivitesi önceki çalışmalarımızda verilen deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Dönmez ve Ayas, 2018, Dönmez ve Ayas 2021). NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonu, 250 mL hacimli üç boyunlu cam balon içinde gerçekleştirilmiş ve sistem bir su banyosu ve manyetik bir karıştırıcı ile donatılmıştır. İlk olarak, katalizör cam balona yerleştirilmiştir. Reaksiyonda ani gaz çıkışının engellenmesi için, NaBH<sub>4</sub>, 0,25 M NaOH çözeltisi ile alkali hale getirilmiş, katalizör üzerine eklenerek cam balonun kapağı kapatılmıştır. Reaksiyon boyunca üretilen hidrojen gazı, hacim değiştirme yöntemiyle ölçülmüş ve zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Birim zamanda ölçülen hidrojen gazının hacmi, kullanılan katalizörün 1 gramı için 1 dakikada üretilebilecek hidrojen gazının hacmine (mL/g<sub>kat.dk</sub>) dönüştürülmüştür.

Verim üretilen hidrojenin, tepkime stokiyometrisine göre üretilmesi gereken hidrojen miktarına oranı olarak Eşitlik 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\text{Hidrojen Verimi} = \frac{\text{Üretilen hidrojen hacmi}}{\text{Teorik hidrojen hacmi}} \times 100 \quad (2)$$

### Kinetik Çalışma (Kinetic Study)

NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunu değerlendirmek için n. derece kinetik reaksiyon modeli kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında belirli bir zamanda NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu (C<sub>A</sub>) Eşitlik 3 ile hesaplanır.

$$C_{NaBH_4} = C_{NaBH_4,0} \left( 1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_2max}} \right) \quad (3)$$

Burada C<sub>NaBH<sub>4,0</sub></sub>; NaBH<sub>4</sub>'ün başlangıç konsantrasyonudur, V<sub>H<sub>2</sub>max</sub>; üretilmesi gereken maksimum hidrojen hacmidir ve V<sub>H<sub>2</sub></sub>, üretilen hidrojenin hacmidir (Ke ve diğ., 2015).

### Sıfıncı derece reaksiyon kinetiği (Zero-order reaction kinetics)

Sıfıncı derece reaksiyon modelinde, reaksiyon hızı konsantrasyondan bağımsızdır ve NaBH<sub>4</sub> tüketim hızı, reaksiyon hızı sabitine eşittir. Sıfır dereceli kinetik kesikli reaktör için Eşitlik 4 ile tanımlanır:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = k \quad (4)$$

Burada C<sub>NaBH<sub>4</sub></sub>; NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, r; reaksiyon hızı, k; reaksiyon hızı sabitidir. Eşitlik 4'ün integralinin alınmasıyla Eşitlik 5 elde edilir.

$$C_{NaBH_4,0} - C_{NaBH_4} = kt \quad (5)$$

Zaman – C<sub>NaBH<sub>4,0</sub></sub>–C<sub>NaBH<sub>4</sub></sub> grafiğinin düz olarak elde edilmesi, reaksiyonun sıfıncı derece kinetik modele uygunluğunu gösterir ve grafiğin eğimi reaksiyonun k hız sabitini verir.

### Birinci derece reaksiyon kinetiği (First order reaction kinetics)

Kesikli reaktör için birinci dereceden kinetik Eşitlik 6 ile tanımlanır:

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = kC_{NaBH_4} \quad (6)$$

Eşitlik 6'nun integralinin alınmasıyla Eşitlik 7 elde edilir.

$$\ln \frac{C_{NaBH_4,0}}{C_{NaBH_4}} = kt \quad (7)$$

Zaman –  $\ln(C_{A0}/C_A)$  grafiğinin düz çizgi olması, birinci dereceden kinetik model uygun olduğunu gösterir ve grafiğin eğimi, reaksiyonun k hız sabitini verir (Bozkurt ve diğ., 2019, Ke ve diğ., 2015).

### n. derece reaksiyon kinetiği (n<sup>th</sup>-order reaction kinetics)

Kesikli reaktör için n. derece kinetik modeli Eşitlik 8 ile tanımlanır.

$$\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = -r_{NaBH_4} = k C_{NaBH_4}^n \quad (8)$$

Eşitlik 8 sadeleştirilerek, Eşitlik 9 elde edilir.

$$(C_{NaBH_4}^{1-n}) = (n - 1)kt + C_{NaBH_4}^{1-n} \quad (n \neq 1) \quad (9)$$

Zaman –  $C_{NaBH_4}^{1-n}$  çizildiğinde lineer bir grafik elde edilir ve doğrunun eğimi reaksiyon k hız sabitini hesaplamak için kullanılır (Ceyhan ve diğ., 2020).

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimini ifade eden Arrhenius Eşitliği, Eşitlik 10 ile verilir.

$$k = Ae^{E_a/RT} \quad (10)$$

Eşitlik 10'un logaritmik hali Eşitlik 11 ile yazılır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

Burada A ön üstel faktör, T, Kelvin cinsinden sıcaklık, R ideal gaz sabiti ve k hız sabitidir (Uzundurukan ve Devrim, 2019).

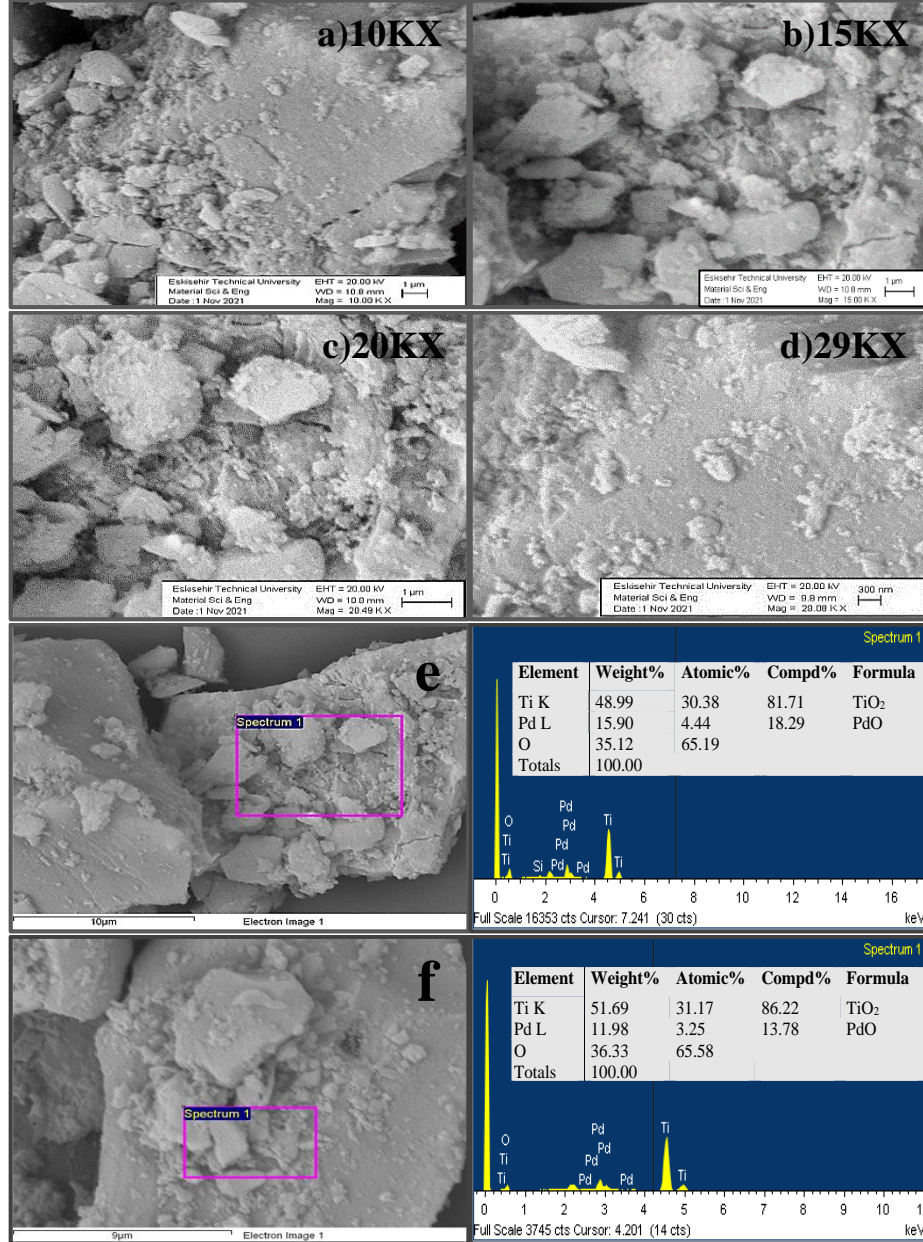
## BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

### Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörün kütle bileşimi XRF analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar katalizördeki PdO yüklemelerinin %4,08 olduğunu göstermiştir. Bu durumda PdO içeriklerinin teorik olarak hesaplanan değere yakın olduğu görülmektedir. XRF analizlerine göre hedeflenen Pd içeriğinin düşük olması, XRF'nin küçük partikül boyutu dağılımından dolayı Pd içeriklerini tespit etmede duyarlı olmamasından kaynaklanabilir.

BET sonuçlarına göre katalizörün yüzey alanı 15,85 m<sup>2</sup>/g, gözenek hacmi 0,09 cm<sup>3</sup>/g ve gözenek boyutu 27,5 nm olarak belirlenmiştir. Genel olarak, bu çalışmada elde edilen yüzey alanı, diğer raporlarla karşılaştırıldığında biraz düşüktür (Babu ve diğ., 2009, García-Zaleta ve diğ., 2016, Liang ve diğ., 2020). Bunun sebebi Pd'nin TiO<sub>2</sub> üzerinde düzgün dağılım göstermediğine atfedilebilir (García-Zaleta ve diğ., 2016). Diğer yandan Özkan ve arkadaşları (1998), tarafından emdirme yöntemi ile hazırlanan Pd/TiO<sub>2</sub> (%2 Pd) katalizörün yüzey alanı 12 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.

Katalizörün morfolojisi hakkında bilgi edinmek amacıyla farklı büyütme oranlarında SEM analizleri, elementlerin varlığı ve bileşimleri hakkında bilgi edinmek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.a-d SEM görüntülerini, Şekil 1.e-f EDX sonuçlarını vermektedir.

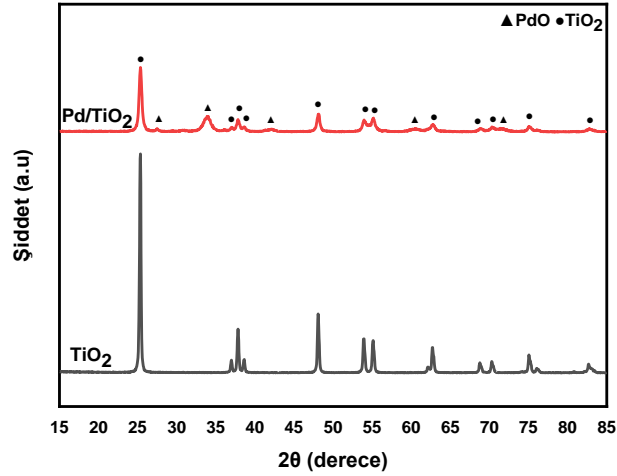


Şekil 1. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün SEM-EDX görüntüleri

Figure 1. SEM-EDX images of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst

Şekil 1’de verilen SEM görüntüleri Pd’nin TiO<sub>2</sub> yüzeyinde biriktirildiği görülmektedir. Şekil 1.e-f’de verilen EDX sonuçları, sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörde Pd, O ve Ti varlığını göstermektedir ve Pd’nin TiO<sub>2</sub> desteğinin üzerine yüklendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca EDX sonuçlarında safsızlık oluşturacak başka elementlerinin tespit edilmediği görülebilir. Farklı iki bölgede tekrarlanan analiz sonuçlarına göre PdO miktarı kütlece %~12-15 arasında değişmiştir ve bu sonuca göre aktif faz homojen bir dağılım göstermiştir. Elementlerin düzgün dağılımı kataliz için faydalıdır. Çünkü katalitik süreçte geniş bir yüzey alanı, daha aktif alanların açığa çıkması anlamına gelir (Nie ve diğ., 2021). Bu çalışmada verilen yapısal ve optik karakterizasyonlar, TiO<sub>2</sub> desteği üzerinde Pd nano parçacıkların varlığını doğrulamıştır.

Katalizörlerin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır.  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  destekli Pd katalizörünün XRD deseni Şekil 2’de verilmiştir.



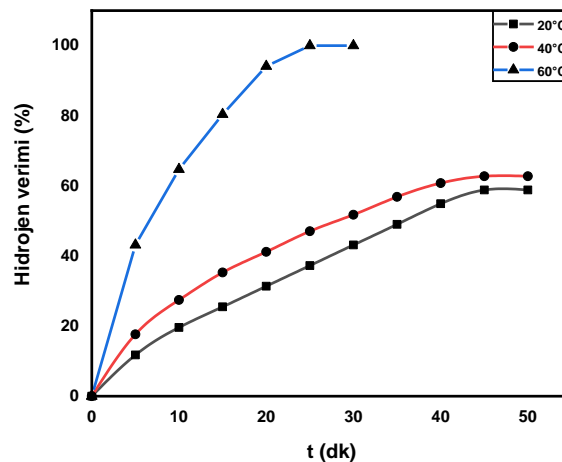
Şekil 2. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün XRD deseni (▲: PdO, ●: TiO<sub>2</sub>)

Figure 2. XRD pattern of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst (▲: PdO, ●: TiO<sub>2</sub>)

Şekil 2’de verilen XRD desenine göre,  $\text{TiO}_2$  karakteristik pikleri ise  $2\theta = 25,36^\circ, 37,92^\circ, 48,12^\circ, 53,84^\circ, 55,20^\circ, 62,92^\circ, 75,16^\circ, 83,08^\circ$  olduğu görülmektedir.  $\text{TiO}_2$ ’nin anataz ve rutil faz varlığı olmak üzere iki yapısal fazın kombinasyonu olduğu belirlenmiştir (Babu ve diğ., 2009). Ayrıca sentezlenen katalizörde PdO karakteristik piklerinin  $2\theta = 27,64^\circ, 33,5^\circ, 42,48^\circ, 60,48^\circ$  görülmesi, Pd’nin  $\text{TiO}_2$  destek maddesi üzerine başarılı bir biçimde yüklendiğini doğrulamaktadır ve SEM-EDX sonuçları ile tutarlıdır. Bununla birlikte Pd yüklemesi ile pik şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Kristal boyutu Eşitlik 1’de verilen Scherrer formülü kullanılarak 3,56 nm olarak bulunmuştur. Hariharan ve arkadaşları (2019), Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün kristal boyutunu 17 nm olarak bulmuşlardır.

### Aktivite Testi (Activity Test)

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün aktivitesi 100 mg  $\text{NaBH}_4$ , 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH koşulları altında reaksiyon sıcaklığı 20–60 °C arasında değiştirilerek test edilmiştir. Sıcaklığa karşı elde edilen hidrojen verimi sonuçları Şekil 3 ile verilmektedir.



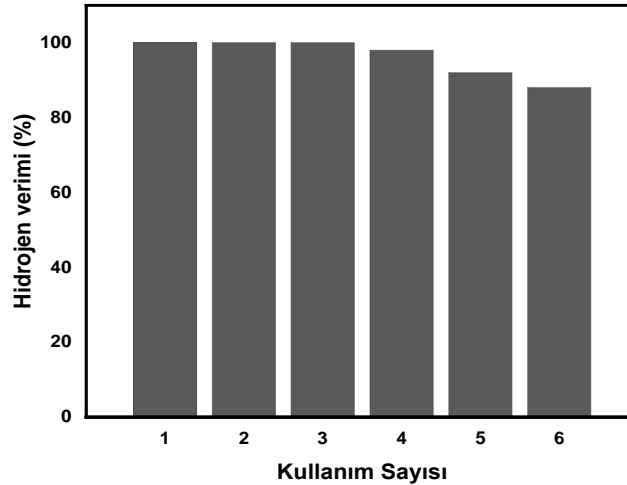
Şekil 3. Reaksiyon sıcaklığının hidrojen verimine etkisi (100 mg  $\text{NaBH}_4$ , 100 mg %5Pd/TiO<sub>2</sub>, 5 mL 0,25 M NaOH)

Figure 3. Effect of reaction temperature on hydrogen yield (100 mg  $\text{NaBH}_4$ , 100 mg 5%Pd/TiO<sub>2</sub>, 5 mL 0.25 M NaOH)

Şekil 3'e bakıldığında hidroliz sıcaklığının artmasıyla hidrojen üretim hızının önemli ölçüde arttığı açıktır. 20 ve 40 °C'de yakın sonuçlar elde edildiği ancak sıcaklık 60 °C'de ulaştığında reaksiyon süresinin kısaldığı ve verimin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın 20 °C'den 40 °C'ye çıkmasıyla hidrojen verimi %58,82'den %62,75'ya %6,68 artış meydana gelirken, sıcaklığın 60 °C olmasıyla hidrojen verimi %62,75'ten %100'e %59,36 artış meydana gelmiştir. Ayrıca reaksiyon süresinin 45 dk'dan 25'ya düştüğü ve buna bağlı olarak hidrojen üretim hızının 33,33 mL/gkat.dk'dan 102 mL/gkat.dk değerine arttığı görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde bildirilmiştir (Bozkurt ve diğ., 2019, Tonbul ve diğ., 2016, Wu ve diğ., 2019).

Literatürde bildirilen çalışmalarda hidrojen üretim hızları Co-Cu-B, 734,4 mL/gkat.dk (Izgi ve diğ., 2016), 23 mL/gkat.dk, Pd/MWCNT (Huff ve diğ., 2018), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 68,2 mL/gkat.dk (Huang ve diğ., 2012), Co-Ni-P/Pd-TiO<sub>2</sub>, 3780 mL/gkat.dk (Rakap ve diğ., 2011), Pd-Ni-B, 65 mL/gkat.dk (Liu ve diğ., 2013), Pd/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2109 mL/gkat.dk (Bozkurt ve diğ., 2019), Ru/AC, 1840 mL/gkat.dk (Crisafulli ve diğ., 2011) olarak bulunmuştur. Sonuçlar, mevcut çalışmanın hidrojen üretim hızlarının literatürde bulunan sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir. Pd/TiO<sub>2</sub>'nin NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden hidrojen üretimi için bir alternatif olduğunu göstermektedir.

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla, ilk hidroliz reaksiyonu tamamlandıktan sonra katalizör saf su ile yıkanmış, 1 gece kurutulmuş ve tekrar kullanılmıştır. Tekrar deneyleri 100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg %5 Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0,25 M NaOH parametrelerinde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.



**Şekil 4.** Katalizörün tekrar kullanılabilirliği (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg %5Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0,25 M NaOH)

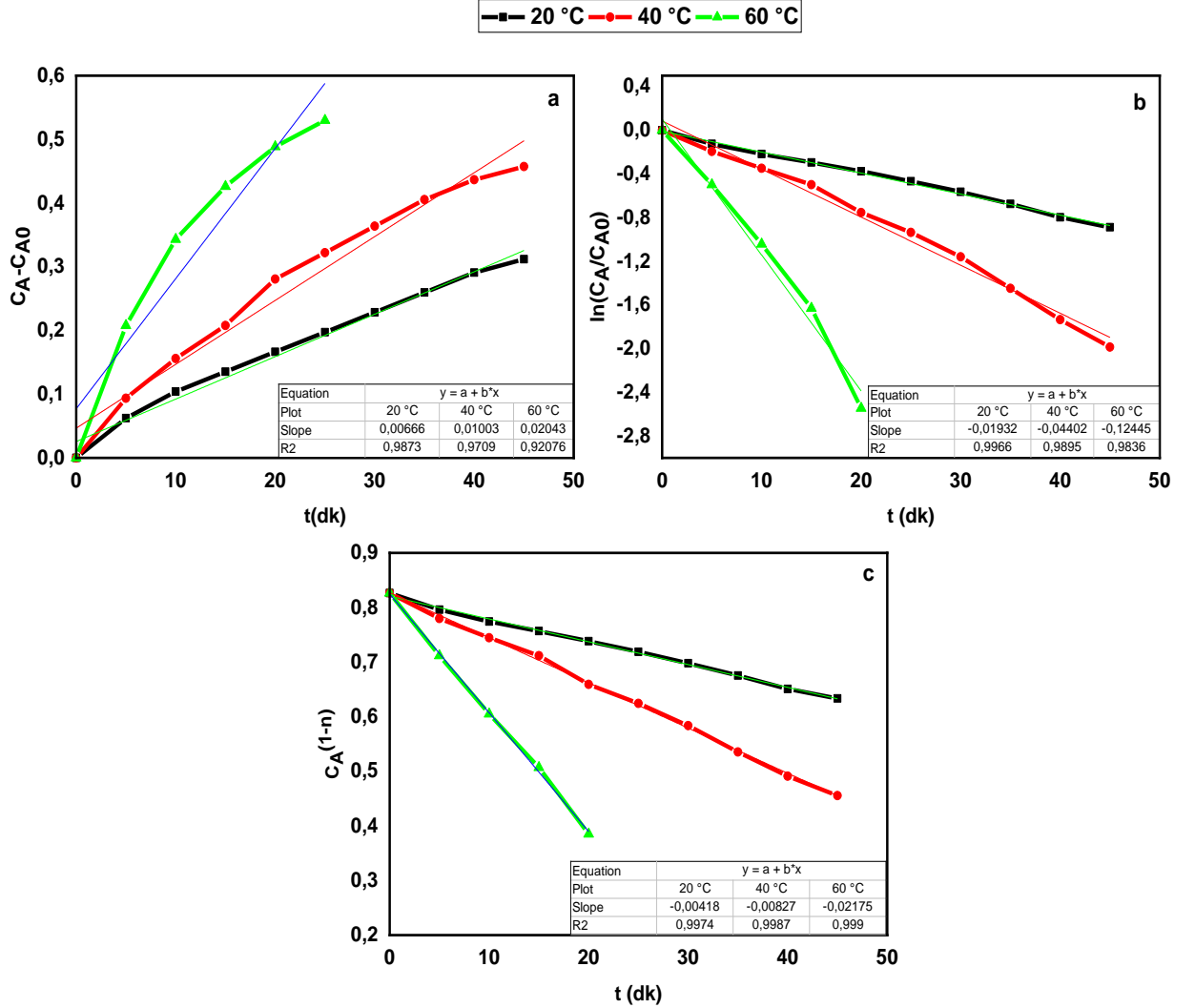
*Figure 4.* Reusability of the catalyst (100 mg NaBH<sub>4</sub>, 100 mg 5%Pd/TiO<sub>2</sub>, 60 °C, 5 mL 0.25 M NaOH)

Şekil 4'te görüldüğü gibi, ilk dört çalışmada benzer aktivite gözlemlenir ve dördüncü çalışmadan sonra hafifçe azalır. Ancak kullanım sayısı arttıkça reaksiyon süresinin 25 dakikadan 50 dakikaya çıkmıştır. Kullanım sayısı 5 ve 6 olduğunda hidrojen verimi sırasıyla %93,50 ve 88,75 olarak elde edilmiştir. Katalitik aktivitedeki azalma ve sürenin uzaması, Tepkime 1'de de görüldüğü gibi tepkime sonunda oluşan sodyum metaboratın katalizör yüzeyinde derişiminin artmasıyla katalizörün aktifliğini kaybettirmesine bağlanabilir (Rakap ve diğ., 2011). Bu aktivite kaybına rağmen, Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün katalitik olarak aktif olduğu ve geliştirilebilir olduğu sonucuna varılabilir. Rakap ve arkadaşları (2011), Co-Ni-P/Pd-TiO<sub>2</sub> katalizörü ile yaptığı tekrarlanabilirlik çalışmalarında 5. döngüde hidrojen verimi %86,4 olarak bulmuştur. Ugale ve arkadaşları (2021), C-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> katalizörü ile yapılan çalışmada ilk kullanımdan sonra sürenin 30 dk'dan 50 dk'ya arttığını bildirmiştir. Kılınç ve Şahin (2019), TiO<sub>2</sub> destekli Cu bazlı kompleks katalizörü ile yaptıkları tekrarlanabilirlik çalışmalarında, 5. kullanımdan sonra katalizörün aktivitesini %93 olarak koruduğunu bildirmiştir. Zhang ve arkadaşları (2021), karbon nanokür destekli Pt-Co katalizörünü 5 kullanıma kadar değerlendirmiş ve her kullanımdan sonra aktivesinin azaldığı sonucuna ulaşmıştır.



### Kinetik Çalışma (Kinetic Study)

Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü için farklı sıcaklıklarda zamana karşı tepkimeye giren NaBH<sub>4</sub> mol sayısı verilerine sıfırncı, birinci ve n. mertebe kinetik model denklemleri uygulanmış ve model grafikleri sırasıyla Şekil 5.a-c' de verilmiştir.

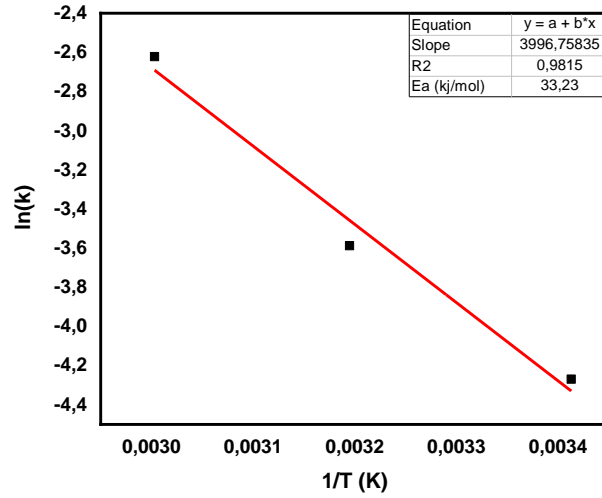


Şekil 5. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün kinetik modeli a) 0. derece, b) 1. derece ve c) n. derece

Figure 5. Kinetic model of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst a) zero order, b) first order and c) nth order

Şekil 5'te farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir. Görüldüğü üzere tüm reaksiyon hız derecelerinde, sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Regresyon katsayıları karşılaştırıldığında, reaksiyonun sıfırncı ve birinci derece aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda Şekil 5.c' de n. dereceden reaksiyon kinetik model uygulanarak, hız derecesi 0,7 olarak belirlenmiştir. 0,7. dereceden reaksiyon kinetik modeli uygulandığında regresyon katsayısı 1'e daha yakın bir değere ulaşmıştır.

NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, Eşitlik 11'de verilen Arrhenius eşitliğine göre, 1/T değerlerine karşı lnk değerleri grafiğe geçirilerek belirlenmiştir. Elde edilen lineer doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Katalizörün Arrhenius eşitliğinin uygulanması ile elde edilen sonuçlar Şekil 6 ile verilmektedir.



Şekil 6. Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörünün Arrhenius eşitliği  
Figure 6. Arrhenius equation of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst

Şekil 6'da elde edilen doğrunun eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür ve literatürde çeşitli desteklerle sentezlenen Pd katalizörleri ile ilgili bildirilen değerler ile karşılaştırma Çizelge 1'de yapılmıştır.

Çizelge 1. Çeşitli katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin karşılaştırılması  
Table 1. Comparison of activation energies of various catalysts

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Kaynak
Pd-Ni-B	31,10	(Liu ve diğ., 2013)
Pd/CeO <sub>2</sub>	68,00	(Tonbul ve diğ., 2016)
Pd/MWCNTs	62,66	(Huff ve diğ., 2018)
Pd/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	65,80	(Bozkurt ve diğ., 2019)
PdO-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43,20	(Dou ve diğ., 2020)
Pd/C	57,92	(Xu ve Liu, 2021)
<b>Pd/TiO<sub>2</sub></b>	<b>33,23</b>	<b>Bu çalışma</b>

## SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada %5 Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve yapıları XRD BET, XRF ve SEM-EDX ile karakterize edilmiştir. Aktivite çalışmaları 20, 40 ve 60 °C reaksiyon sıcaklığında test edilmiş ve sıcaklık arttıkça hidrojen veriminin ve hidrojen üretim hızının arttığı, reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür. %5Pd/TiO<sub>2</sub> katalizörü ile katalizör varlığında NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden elde edilen verilerden yararlanılarak reaksiyon hız derecesi, 0,7 ve aktivasyon enerjisi 33,23 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca tekrarlanabilirlik çalışmaları, katalizörün 6 kullanıma kadar iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, sentezlenen katalizör geliştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma, farklı sentez yöntemi, farklı katalizör destek ve aktif maddesi denenerek geliştirilebilir.

**KATKI BELİRTME (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışma Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından kabul edilen 1708F481 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- Akbayrak, S., Özçifçi, Z., Tabak, A., 2019, "Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *Journal of Colloid and Interface Science*, Cilt 546, ss. 324–332.
- Babu, N. S., Lingaiah, N., Pasha, N., Kumar, J. V., Prasad, P. S. S., 2009, "Influence of particle size and nature of Pd species on the hydrodechlorination of chloroaromatics: Studies on Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts in chlorobenzene conversion", *Catalysis Today*, Cilt 141 Sayı (1–2), ss. 120–124.
- Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A. B., 2019, "Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", *Energy*, Cilt 180, ss. 702–713.
- Ceyhan, A. A., Edebali, S., Fangaj, E., 2020, "A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using Co-loaded resin catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 60, ss. 34761–34772.
- Chen, K., Ouyang, L., Wang, H., Liu, J., Shao, H., Zhu, M., 2020, "A high-performance hydrogen generation system: Hydrolysis of LiBH<sub>4</sub>-based materials catalyzed by transition metal chlorides", *Renewable Energy*, Cilt 156, ss. 655–664.
- Crisafulli, C., Scir, S., Salanitri, M., Zito, R., Calamia, S., 2011, "Hydrogen production through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36 Sayı 6, ss. 3817–3826.
- Colak, T. O., Tuc Altaf, C., Minkina, V. G., Shabunya, S. I., Sankir, M., Demirci Sankir, N., Kalinin, V. I., 2021, "Efficient Hydrogen Generation with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Catalyst via Catalytic NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis", *Catalysis Letters*, ss. 1-10.
- Dai, P., Zhao, X., Xu, D., Wang, C., Tao, X., Liu, X., Gao, J., 2019, "Preparation, characterization, and properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierite monolith catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride in a flow reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 53, ss. 28463–28470.
- Dönmez, F., Ayas, N., 2018, "Effect of Ru/C and Ni/TiO<sub>2</sub> on the Hydrogen Generation from Metal Hydrides", *Journal of Clean Energy Technologies*, Cilt 6, Sayı 5, ss. 361–365.
- Dönmez, F., Ayas, N., 2021, "Synthesis of Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst by sol-gel method for hydrogen production from sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 46, Sayı 57, ss. 29314–29322.
- Dou, S., Zhou, S., Huang, H., Yan, P., Shoko, E., Isimjan, T. T., Yang, X., 2020, "Metal–Organic Framework (MOF)-Derived Electron-Transfer Enhanced Homogeneous PdO-Rich Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a Highly Efficient Bifunctional Catalyst for Sodium Borohydride Hydrolysis and 4-Nitrophenol Reduction", *Chemistry - A European Journal*, Cilt 26, Sayı 70, ss. 16923–16931.
- García-Zaleta, D. S., Torres-Huerta, A. M., Domínguez-Crespo, M. A., García-Murillo, A., Silva-Rodrigo, R., López González, R., 2016, "Influence of Phases Content on Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Degradation of 4-Chlorophenol at Room Temperature", *Journal of Nanomaterials*, Cilt 2016.
- Gislon, P., Prosini, P. P., 2011, "Devices for producing hydrogen via NaBH<sub>4</sub> and LiH hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36, Sayı 1, ss. 240–246.
- Hariharan, D., Thangamuniyandi, P., Selvakumar, P., Devan, U., Pugazhendhi, A., Vasantharaja, R., Nehru, L. C., 2019, "Green approach synthesis of Pd@TiO<sub>2</sub> nanoparticles: characterization, visible light active picric acid degradation and anticancer activity", *Process Biochemistry*, Cilt 87, ss. 83–88.

- Huang, Y. H., Su, C. C., Wang, S. L., Lu, M. C., 2012, "Development of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier-Ru composite catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *Energy*, Cilt 46, Sayı 1, ss. 242–247.
- 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*, Cilt 1, Sayı 9, ss. 4635–4640.
- Izgi, M. S., Şahin, Ö., Saka, C., 2016, "Hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> using Co-Cu-B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 41, Sayı 3, ss. 1600–1608.
- Kao, H. Y., Lin, C. C., Hung, C. J., Hu, C. C., 2018, "Kinetics of hydrogen generation on NaBH<sub>4</sub> powders using cobalt catalysts", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Cilt 87, ss. 123–130.
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., Han, S., 2015, "Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co-B nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 40, Sayı 23, ss. 7308–7317.
- Kılınç, D., Şahin, Ö., 2019, "Effective TiO<sub>2</sub> supported Cu-Complex catalyst in NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction to hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 34, ss. 18858–18865.
- Kiren, B., Ayas, N., 2021, "Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004, "Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 29, Sayı 12, ss. 1213–1217.
- 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*, Cilt 44, Sayı 5, ss. 2943–2950.
- Li, R., Zhang, F., Zhang, J., Dong, H., 2021, "Catalytic hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> over titanate nanotube supported Co for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Li, Y. T., Zhang, X. L., Peng, Z. K., Liu, P., Zheng, X. C., 2020, "Highly efficient hydrolysis of ammonia borane using ultrafine bimetallic RuPd nanoalloys encapsulated in porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Fuel*, Cilt 277, ss. 118243.
- Liang, W., Du, X., Zhu, Y., Ren, S., Li, J., 2020, "Catalytic Oxidation of Chlorobenzene over Pd-TiO<sub>2</sub>/Pd-Ce/TiO<sub>2</sub> Catalysts", *Catalysts*, Cilt 10, Sayı 3, ss. 347.
- Liu, W., Cai, H., Lu, P., Xu, Q., Zhongfu, Y., Dong, J., 2013, "Polymer hydrogel supported Pd-Ni-B nanoclusters as robust catalysts for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 38, Sayı 22, ss. 9206–9216.
- Lu, Y. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., 2012, "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 37, Sayı 5, ss. 4254–4258.
- Netskina, O. V., Kochubey, D. I., Prosvirin, I. P., Kellerman, D. G., Simagina, V. I., Komova, O. V., 2014, "Role of the electronic state of rhodium in sodium borohydride hydrolysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Cilt 390, ss. 125–132.
- Nie, M., Sun, H., Liao, J., Li, Q., Xue, Z., Xue, F., Liu, F., Wu, M., Gao, T. and Teng, L., 2021, "Study on the catalytic performance of Pd/TiO<sub>2</sub> electrocatalyst for hydrogen evolution reaction", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 46, Sayı 9, ss. 6441–6447.
- Ozkan, U. S., Kumthekar, M. W., Karakas, G., 1998, "Characterization and temperature-programmed studies over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for NO reduction with methane", *Catalysis Today*, Cilt 40, Sayı 1, ss. 3–14.
- Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., 2008, "Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 33, Sayı 1, ss. 287–292.

- Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., 2011, "Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO<sub>2</sub> (Co–Ni–P/Pd–TiO<sub>2</sub>) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Alloys and Compounds*, Cilt 509, Sayı 25, ss. 7016–7021.
- Selvitepe, N., Balbay, A., Saka, C., 2019, "Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 31, ss. 16387–16399.
- Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., Wang, Y., 2019, "Graphene modified Co–B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 44, Sayı 33, ss. 17954–17962.
- Tonbul, Y., Akbayrak, S., Özkar, S., 2016, "Palladium(0) nanoparticles supported on ceria: Highly active and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 41, Sayı 26, ss. 11154–11162.
- Tuan, D. D., Lin, K. Y. A., 2018, "Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride", *Chemical Engineering Journal*, Cilt 351, ss. 48–55.
- Ugale, A. D., Ghodke, N. P., Kang, G.-S., Nam, K.-B., Bhoraskar, S. V., Mathe, V. L., Yoo, J. B., 2021, "Cost-effective synthesis of carbon loaded Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for controlled hydrogen generation via NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*.
- 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*, Cilt 44, Sayı 33, ss. 17586–17594.
- Wang, Y., Zou, K., Zhang, D., Cao, Z., Zhang, K., Xie, Y., Li, G. and Bai, S., 2020, "Cobalt–copper–boron nanoparticles as catalysts for the efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 45, Sayı 16, ss. 9845–9853.
- Weng, B., Wu, Z., Li, Z., Yang, H., Leng, H., 2011, "Enhanced hydrogen generation by hydrolysis of LiBH<sub>4</sub> doped with multiwalled carbon nanotubes for micro proton exchange membrane fuel cell application", *Journal of Power Sources*, Cilt 196, Sayı 11, ss. 5095–5101.
- Wu, C., Guo, J., Zhang, J., Zhao, Y., Tian, J., Isimjan, T. T., Yang, X., 2019, "Palladium nanoclusters decorated partially decomposed porous ZIF-67 polyhedron with ultrahigh catalytic activity and stability on hydrogen generation", *Renewable Energy*, Cilt 136, ss. 1064–1070.
- Xu, F., Liu, X., 2021, "Magnetic Co-Pd/C Nanocomposites for Hydrogen Evolution upon the Hydrolytic Dehydrogenation of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>, and Me<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub>", *ACS Applied Nano Materials*, Cilt 4, Sayı 7, ss. 7479–7485.
- Zhang, H., Zhang, L., Rodríguez-Pérez, I.A., Miao, W., Chen, K., Wang, W., Li, Y. and Han, S., 2021, "Carbon nanospheres supported bimetallic Pt-Co as an efficient catalyst for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis", *Applied Surface Science*, Cilt 540, ss. 148296.
- Zhang, X., Zhang, Q., Xu, B., Liu, X., Zhang, K., Fan, G., Jiang, W., 2020, "Efficient Hydrogen Generation from the NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis by Cobalt-Based Catalysts: Positive Roles of Sulfur-Containing Salts", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Cilt 12, Sayı 8, ss. 9376–9386.
- Zou, Y. C., Nie, M., Huang, Y. M., Wang, J. Q., Liu, H. L., 2011, "Kinetics of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, Cilt 36, Sayı 19, ss. 12343–12351.