

Yeşil Sentez ve Kimyasal İndirgeme Yöntemlerinin Birleştirilmesiyle Hazırlanan Bimetalik Co–Zn–B Katalizörü Kullanılarak NaBH₄'ün Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

***Makale Bilgisi / Article Info**

Alındı/Received: 20.11.2025

Kabul/Accepted: 15.07.2026

Yaymlandı/Published: 03.08.2026

Hydrogen Production in the Hydrolysis of NaBH₄ Using Bimetallic Co–Zn–B Catalyst Prepared by Combined Base Methods

Mehmet Salih KESKİN* 

Siirt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Siirt, Türkiye.



© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışma, sera gazı emisyonlarının azaltılmasına katkı sağlayan çevreci bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin, sodyum borhidür (NaBH₄) çözeltisinin hidrolizi yoluyla elde edilmesini amaçlamaktadır. Bu doğrultuda, karabaş otu ekstraktı destekli Co–Zn–B nanomalzemeleri, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme tekniklerinin birlikte uygulanmasıyla hazırlanmıştır. Üretilen malzemelerin yapısal ve morfolojik özellikleri BET, XRD, FT-IR ve SEM–EDX yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ile NaBH₄ ve NaOH derişimleri gibi parametrelerin hidrojen üretim hızı üzerindeki etkileri sistematik olarak değerlendirilmiştir. Zn/Co mol oranı 1:4 olarak belirlenmiş ve optimum koşullarda (%5 NaOH, %1 NaBH₄, 0.02 g katalizör ve 30 °C) hidrojen üretim hızı 5675 mL dak⁻¹ g⁻¹, aktivasyon enerjisi ise 18.49 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, katalizörün dayanıklılığı, yeniden kullanılabilirliği ve farklı sıcaklıklardaki kinetik davranışı da incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Co–Zn–B nanokompozitlerinin sürdürülebilir hidrojen üretimi açısından yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Yeşil Sentez; Nanopartikül; Karabaş otu; Enerji; Hidrojen üretimi.

Abstract

This study aims to produce hydrogen, an environmentally friendly energy carrier that contributes to the reduction of greenhouse gas emissions, through the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH₄) solution. Accordingly, Co–Zn–B nanomaterials supported by Lavandula stoechas extract were synthesized through the combined application of green synthesis and chemical reduction techniques. The structural and morphological properties of the synthesized materials were characterized using BET, XRD, FT-IR, and SEM–EDX analyses. The effects of parameters such as reaction temperature, catalyst amount, and NaBH₄ and NaOH concentrations on the hydrogen generation rate were systematically investigated. The Zn/Co molar ratio was determined as 1:4, and under the optimum conditions (5% NaOH, 1% NaBH₄, 0.02 g catalyst, and 30 °C), the hydrogen generation rate and activation energy were calculated as 5675 mL min⁻¹ g⁻¹ and 18.49 kJ mol⁻¹, respectively. In addition, the durability, reusability, and kinetic behavior of the catalyst at different temperatures were also examined. The obtained results demonstrate that Co–Zn–B nanocomposites possess strong potential for sustainable hydrogen production.

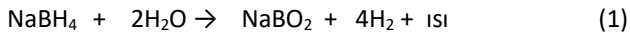
Keywords: Green synthesis; Nanoparticles; Lavandula stoechas (lavender); Energy; Hydrogen production.

1. Giriş

Dünyanın yaşanabilirliğini tehdit eden en önemli sorunların başında küresel ısınma ve iklim değişikliği gelmektedir. Bu durumun temel nedenlerinden biri sera gazı emisyonlarıdır. Yapılan araştırmalar, fosil yakıt kullanımının kısa ve uzun vadede CO₂ emisyonlarını önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Buna karşılık, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının CO₂ emisyonları üzerinde kısa ve orta vadede azaltıcı etkiler sağladığı bilinmektedir. Sürdürülebilir çevresel hedeflere ulaşılabilmesi için yenilenebilir enerjinin kritik bir role sahip olduğu ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı önemli içeren ölçüde azaltacağı öngörülmektedir (Abbasi vd., 2022). Enerji krizinin çözümüne katkı sağlayacak ve çevre

kirliliğini azaltacak çevre dostu yeni enerji üretim teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik büyük bir ihtiyaç bulunmaktadır. Bununla birlikte, bazı yenilenebilir enerji kaynakları doğrudan veya dolaylı olarak belirli miktarda karbon emisyonuna neden olabilmektedir (Li vd., 2022; Rosen vd., 2016). Hidrojen bazlı yanma sistemleri, karbon emisyonu oluşturmaması ve yanma ürünü olarak yalnızca su buharı meydana getirmesi nedeniyle çevre dostu enerji teknolojileri arasında öne çıkmaktadır. Yeni nesil bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen enerjisi, yüksek gelişim potansiyeline sahip olup fosil yakıtlara önemli alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, hidrojenin üretimi, depolanması ve güvenli kullanımı güncel araştırmaların odak noktalarından biri

hâline gelmiştir (Liang vd., 2017; Kytsya vd., 2022; Ouyang vd., 2022; Brown vd., 1962; Muir vd. 2011). Hidrojenin üretimi ve depolanmasında kullanılan önemli kaynaklardan biri metal bor hidrür bileşikleridir. Metal bor hidrürlerin hidroliz reaksiyonlarıyla hidrojen üretimi; temiz, güvenli, çevre dostu, etkili ve kontrol edilebilir bir yöntem olması nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde ilgi görmektedir (Boynuegri vd., 2016; Onat vd., 2021; Brack vd., 2015; Xu vd., 2022; Wang vd., 2021; Abe vd., 2019; Yue vd., 2021; Filippov vd., 2021; Bhandari vd., 2024; Hassan vd., 2023; Amin vd., 2022; Ishaq vd., 2021; Xu vd., 2020). Metal borhidrür sınıfındaki bileşikler arasında yer alan NaBH_4 , yaklaşık %10.8'lik yüksek hidrojen depolama kapasitesi sayesinde dikkat çekmektedir (Deonikar vd., 2020; Baydaroglu vd., 2022; Wang vd., 2024; Kılınç vd., 2019; Tiri vd., 2022; Ecer vd., 2025; Bozkurt vd., 2019; Zhang vd., 2020; Song vd., 2023; İzgi vd., 2024; Onat, 2024; Onat vd., 2024). NaBH_4 'ün önemli avantajlarından biri, yapısında bulunan hidrojenin reaksiyon sonrasında yeniden kazanılabilmesi ve böylece sürdürülebilir hidrojen depolama sistemleri için uygun bir alternatif sunmasıdır (Song vd., 2023; Ekinci ve Onat, 2024).



Bugüne kadar, NaBH_4 'den hızlı hidrojen üretimi amacıyla metalik nanopartiküller veya farklı katalitik sistemler içeren çok sayıda heterojen katalizör geliştirilmiş ve kullanılmıştır (Şahin vd., 2016; İzgi vd., 2023; İzgi vd., 2020; Keskin vd., 2022; Keskin vd., 2024). Ancak özellikle asal metal nanopartiküllerinin (Ru, Pt, Pd ve Rh) kullanımı, yüksek maliyetleri ve sınırlı rezervleri nedeniyle önemli ölçüde kısıtlanmaktadır. Bu nedenle, benzer katalitik aktivite gösterebilen, düşük maliyetli ve yüksek verimli asal olmayan katalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Keskin vd., 2023). Son yıllarda, asal olmayan geçiş metallerinden sentezlenen nanopartiküller, özellikle de kobalt bazlı katalizörler, yüksek katalitik aktiviteleri ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi alanında önemli ölçüde ilgi görmeye başlamıştır (Figen vd., 2013; Wei vd., 2017 (a); Patel vd., 2009; Onat ve Ekinci, 2024). Metal tuzlarının sodyum borhidrür ile indirgenmesiyle hazırlanan metal borür katalizörleri, yüksek katalitik aktiviteleri, düşük maliyetleri ve kolay sentezlenebilmeleri nedeniyle NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda etkili katalizörler olarak kabul edilmektedir. Özellikle kobalt borür (Co–B) temelli katalizörler, hidrojen üretiminde gösterdikleri yüksek performans sayesinde dikkat çekmektedir (Loghmani vd., 2013). Ayrıca, bu metallerden üretilen heterojen katalizörlerin hidroliz reaksiyonunu kontrollü bir şekilde hızlandırmada oldukça etkili olduğu ve birçok kez yeniden kullanılabilmesi önemli bir avantaj sağlamaktadır. Yapılan

araştırmalar, borhidrür hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde kullanılan asal olmayan geçiş metali esaslı katalizörlerin geliştirilmesine yönelik önemli ilerlemeler kaydedildiğini ortaya koymaktadır. Hazırlama koşullarının optimize edilmesi, nanoyapılandırma, yeşil sentez yöntemlerinin uygulanması, alaşımlama, farklı destek materyalleri kullanılması ve hibrit sistemlerin geliştirilmesi gibi çeşitli stratejilerle bu katalizörlerin etkinlik ve kararlılıklarının artırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir (Xiang vd., 2015).

Bu çalışmada, farklı sentez stratejileri kullanılarak yüksek etkinliğe sahip çevre dostu bir Co–Zn–B katalizörünün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde NaBH_4 hidrolizine yönelik çok sayıda kobalt bazlı katalizör rapor edilmiş olmasına rağmen, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte kullanıldığı Co–Zn–B tabanlı sistemlere ilişkin çalışmaların oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Bu kapsamda çalışmanın özgün yönü, karabaş otu (*Lavandula stoechas*) ekstraktının hem indirgeme hem de stabilize edici ajan olarak kullanıldığı yeşil sentez yaklaşımının kimyasal indirgeme yöntemiyle entegre edilmesidir. Ayrıca, Co–Zn–B katalizörü üç farklı yöntemle [yeşil sentez, kimyasal indirgeme ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme] hazırlanmış ve katalitik performansları aynı deneysel koşullar altında sistematik olarak karşılaştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yaklaşımının katalizörün yüzey morfolojisi, gözenek yapısı ve katalitik aktivitesi üzerinde belirgin iyileştirici etkiler sağladığını göstermiştir. Özellikle sentezlenen katalizörün düşük aktivasyon enerjisi ve yüksek hidrojen üretim performansı, geliştirilen sistemin sürdürülebilir hidrojen üretimi açısından önemli bir potansiyele sahip olduğunu ortaya koymaktadır. SEM ve BET analizleri, sentezlenen katalizörün mezogözenekli (2–50 nm) yapıda olduğunu göstermiştir. Bu yapı, hem reaktanların difüzyonunu kolaylaştırmakta hem de aktif metal bölgelerine erişimi artırarak hidrojen üretimi gibi kinetik kontrollü reaksiyonlarda yüksek performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması, metal nanopartiküllerin homojen dağılımını destekleyerek yüzey alanını artırmış ve çevre dostu bir sentez yaklaşımıyla yüksek yapısal bütünlüğe sahip etkili bir katalizörün elde edilmesini mümkün kılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada, Kobalt sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98.9%, Merck), çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Sigma-Aldrich), sodyum borhidrür (NaBH_4 , 98.9%, Sigma-Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98%, Sinopharm Group)

ve sodyum hidroksit (NaOH, 99.9%, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karabaş otu (*Lavandula stoechas*) örnekleri Siirt Kezer Çayı çevresinden toplanmıştır. DeneySEL süreçler ise üç aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Co–Zn–B katalizörünün kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezlenmesi
2. Co–Zn–B katalizörünün yeşil sentez yöntemiyle sentezlenmesi
3. Co–Zn–B katalizörünün yeşil sentez ve kimyasal indirgenme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla sentezlenmesi

2.1 Katalizörün Kimyasal Yöntemle Sentezi

Belirlenen Zn/Co metal mol oranı (1:4) esas alınarak uygun miktarlardaki $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları 50 mL saf su içerisinde çözölmüş ve karışım manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca homojen hâle getirilmiştir. Ardından, 0.008 mol NaBH_4 , 15 mL saf suda çözölmüş ve elde edilen çözelti, buz banyosu koşullarında (0–5 °C) metal tuzu çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. İndirgeme işlemi sırasında karışım renginin siyaha dönüşmesi, nanopartikül oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Reaksiyonun tamamlanmasını sağlamak amacıyla karışım 30 dakika daha karıştırılmıştır. Oluşan katı ürün süzölmüş ve yabancı iyonlar ile kalıntıların uzaklaştırılması amacıyla saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen katalizör, azot gazı atmosferinde 110 °C’de 150 dakika süreyle kurutulmuş ve NaBH_4 hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edilmiştir.

2.2 Katalizörün Yeşil Yöntemle Sentezi

Siirt’in Kezer Çayı çevresinden toplanan karabaş otu (*Lavandula stoechas*) örnekleri öncelikle saf su ile yıkanmış, oda koşullarında kurutulmuş ve küçük parçalara ayrılmıştır. Hazırlanan bitki materyalinden 5 g alınarak 50 mL saf su ile karıştırılmış ve 80 °C sıcaklıktaki su banyosunda 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen ekstrakt oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bekletilmeden sentez işleminde kullanılmıştır.

Aynı Zn/Co metal mol oranı (1:4) korunarak, 1.12 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve 0.278 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları 30 mL saf su içerisinde çözölmüştür. Daha sonra, hazırlanan 15 mL bitki ekstraktı bu çözeltiye yavaş yavaş eklenmiş ve karışım önce oda sıcaklığında 30 dakika, ardından 60 °C’de 40 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Gözlemlenen renk değişimi, metal iyonlarının bitki ekstraktında bulunan biyolojik bileşenler aracılığıyla indirgenerek nanopartiküllere dönüştüğünü göstermiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan nanopartiküller

çökeltilmiş, süzölmüş ve deiyonize su ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutulmuş ve NaBH_4 hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere uygun koşullarda muhafaza edilmiştir.

2.3. Katalizörün Yeşil ve Kimyasal Yöntemlerle Sentezi

Önceden belirlenen metal mol oranları korunarak ilgili metal tuzları 40 mL saf su içerisinde çözölmüştür. Ardından, önceden hazırlanmış olan 40 mL bitki ekstraktı bu metal tuzu çözeltisine yavaş yavaş ilave edilmiş ve karışım manyetik karıştırıcıda 60 dakika boyunca homojen şekilde karıştırılmıştır. Bu işlem sırasında gözlemlenen renk değişimi, indirgeme sürecinin başladığını göstermiştir. Daha sonra, 15 mL saf suda çözölen 0.008 mol NaBH_4 çözeltisi, 0–5 °C sıcaklık aralığında bulunan buz banyosu koşullarında karışıma damla damla eklenmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından karışım 30 dakika daha karıştırılmış, daha sonra süzölerek elde edilen katı ürün saf su ve etanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen katalizör, azot gazı atmosferinde 110 °C’de 150 dakika süreyle kurutulmuş ve NaBH_4 hidrolizi deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. NaBH_4 hidrolizi sırasında katalizörün katalitik performansını değerlendirmek amacıyla aşağıdaki parametrelerin etkileri sistematik olarak incelenmiştir:

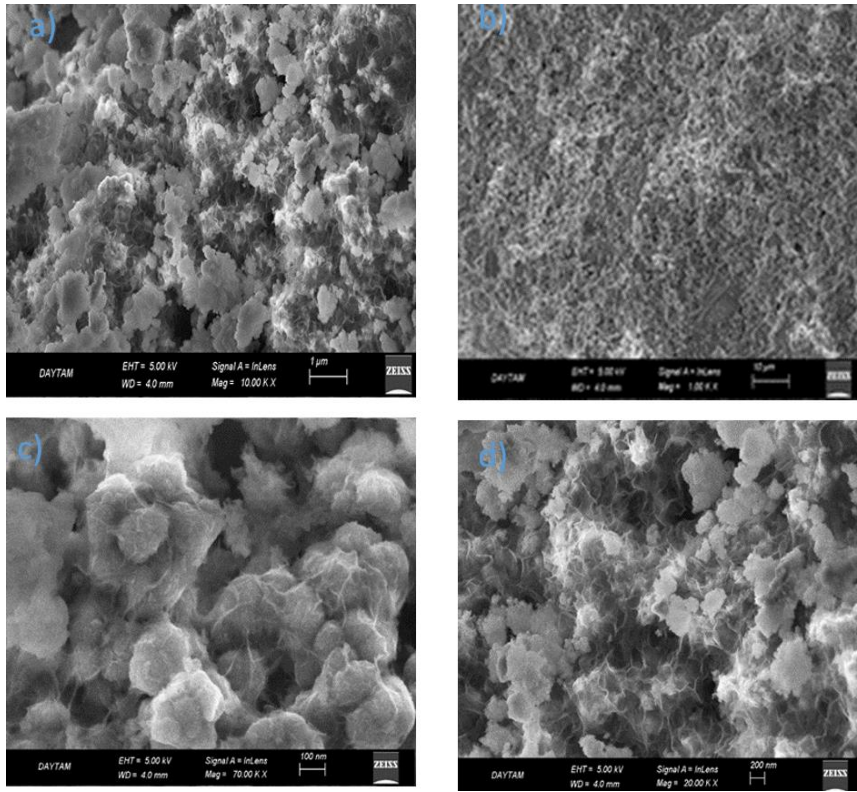
1. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin katalitik aktiviteleri
2. NaOH konsantrasyonu (%1, %2.5, %5 ve %10)
3. NaBH_4 konsantrasyonu (%1, %2, %3 ve %4)
4. Katalizör miktarı (10, 20, 30 ve 40 mg)
5. Reaksiyon ortamı sıcaklığı (30, 45, 55 ve 65 °C)

NaBH_4 hidroliz deneyleri; 30 °C sıcaklıkta, 20 mg katalizör, %1 NaBH_4 ve %5 NaOH içeren 10 mL çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Oluşan hidrojen gazının hacmi, gaz–sıvı yer değiştirme prensibine dayalı ters çevrilmiş bir büret sistemi kullanılarak ölçölmüştür. Optimum NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonları ile katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkileri ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda reaksiyon kinetiği hesaplanmış ve katalizörün kararlılığı ile yeniden kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

3. Bulgular

3.1. SEM Görüntüleri

Co–Zn–B katalizörünün morfolojik özellikleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri ile ayrıntılı şekilde ortaya konmuştur. Düşük ve yüksek büyütme oranlarında elde edilen mikro yapılar, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasının malzemenin yüzey morfolojisi üzerinde belirgin etkiler oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Co–Zn–B katalizörüne ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri

Şekil 1(a)'da, parçacıkların kümelenme eğiliminde olduğu ancak gevşek aglomerasyonlar oluşturduğu ve yapılar arasında gözenekli boşlukların bulunduğu görülmektedir. Bu gözenekli yapı, katalizörün yüksek yüzey alanına sahip olmasına ve çok sayıda aktif merkezin oluşmasına katkı sağlayarak önemli bir avantaj sunmaktadır.

Şekil 1(b)'de yüzeyin oldukça düzensiz, gözenekli ve pürüzlü bir morfoloji sergilediği gözlenmektedir. Yüksek derecede gözenekli yüzey yapısı, katalizörün aktif merkezlerinin daha fazla açığa çıkmasını sağlayarak katalitik aktivite açısından uygun bir ortam oluşturmaktadır.

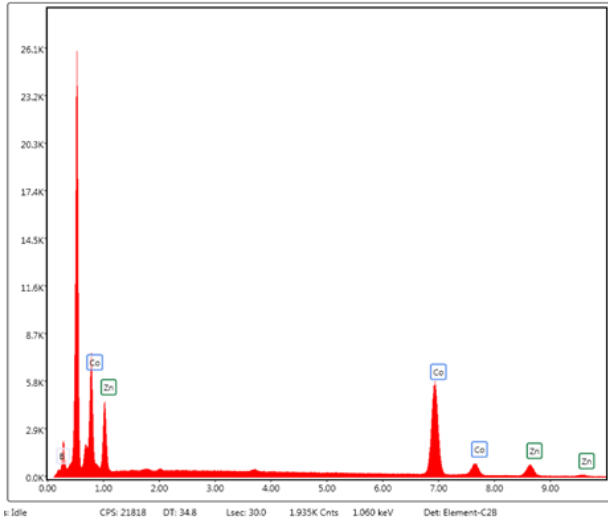
Şekil 1(c)'de ise parçacıkların küresel benzeri bir yapıda olduğu, ince ağısı yapılarla çevrelendiği ve gevşek bağlarla birbirine tutunduğu belirlenmiştir. Bu ağısı morfolojinin, kimyasal indirgeme sırasında gerçekleşen hızlı çekirdeklenme süreci ile yeşil sentezde kullanılan bitki ekstraktındaki fonksiyonel grupların stabilize edici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 1(d)'de, yüzeyin geniş bir alanda oldukça düzensiz ve heterojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. Bu morfoloji, gözenekli yapının yalnızca belirli bölgelerde değil, tüm yüzey boyunca yaygın şekilde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, yüzeyin pürüzlü yapısı katalizörün yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu durum, özellikle hidrojen üretim reaksiyonlarında reaktant moleküllerinin yüzey üzerinde etkin şekilde adsorplanmasına katkı sağlayabilmektedir.

Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla elde edilen Co–Zn–B katalizörü; düzensiz, gözenekli ve küresel benzeri yapısı ile ağısı morfolojisi sayesinde yüksek yüzey alanı, çoklu aktif merkez ve etkili elektron iletim yolları sunabilecek bir yapı sergilemektedir. Bu özelliklerin, özellikle hidrojen üretimi gibi enerji uygulamalarında katalizör performansını artırıcı yönde katkı sağladığı düşünülmektedir.

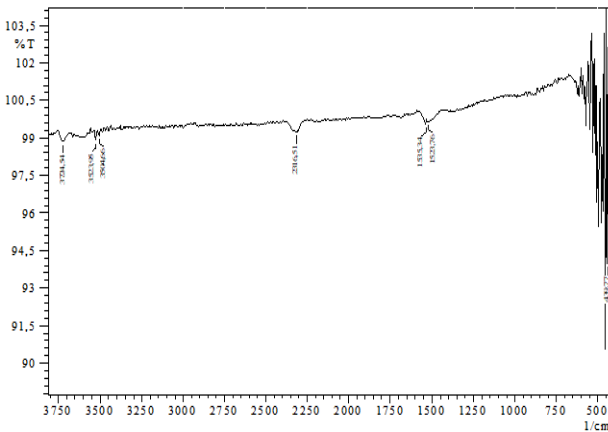
3.2. Co–Zn–B Katalizörünün EDS Analizi

EDS analizinde Co ve Zn elementlerine ait karakteristik pikler açıkça gözlenmektedir. Spektrumun düşük enerjili bölgesinde (0.2–0.6 keV) ortaya çıkan güçlü piklerin, yeşil sentezde kullanılan karabaş otu (*Lavandula stoechas*) ekstraktında bulunan fenolik bileşiklerden ve indirgeme işlemi sonrasında yüzeyde kalan karbon (C) ile oksijen (O) içeren organik kalıntılardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Sharma vd., 2024). Ayrıca, analiz sırasında kullanılan bakır ızgara veya örnek tutucudan (sample holder) kaynaklanan bazı metal sinyallerinin bu bölgede gözlenen güçlü piklerle çakışmış olabileceği düşünülmektedir. Bor (B) elementi ise yaklaşık 0.183 keV gibi çok düşük enerji seviyelerinde sinyal verdiğinden EDS spektrumunda belirgin olarak gözlenmemektedir. Hidrojen (H) elementi ise X-ışını üretmediğinden EDS yöntemiyle tespit edilememektedir. Literatürde belirtildiği üzere, bitkisel ekstraktlar indirgeme ve stabilize edici ajan olarak görev yapan flavonoid, fenolik asit ve

terpenoid gibi çeşitli fitokimyasal bileşenler içermekte olup, bu bileşikler EDS spektrumlarında çoğunlukla karbon (C) ve oksijen (O) pikleri şeklinde yansımaktadır (Jothibas vd., 2022). Bu sonuç, karabaş otu ekstraktının katalizör yüzeyinde organik kaplayıcı rolü üstlendiğini ve yeşil sentez yönteminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2. Co ve Zn'nin EDS spektrumu



Şekil 3. Co-Zn-B katalizörün FT-IR Spektrumu

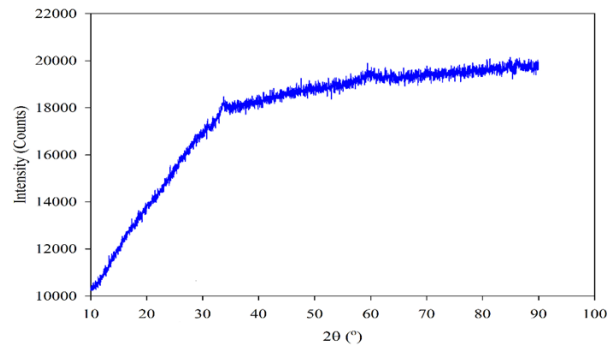
3.3. Co-Zn-B Katalizörün FT-IR Görüntüsü

Kombine kimyasal ve yeşil indirgeme yöntemleriyle sentezlenen Co–Zn–B nanokompozitine ait Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektrumu, her ne kadar düşük yoğunluklu bazı bantlar içerse de hem metal–bor esaslı bağları hem de yeşil sentezde kullanılan bitkisel ekstrakta ait organik kalıntıları ortaya koymaktadır. 3200–3500 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant, yeşil sentez sürecinde indirgeme ve stabilize edici ajan olarak görev yapan fitokimyasallardaki hidroksil gruplarına ait O–H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 2920–2850 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf bantlar C–H gerilme titreşimlerine atfedilirken, yaklaşık 1620 cm^{-1} 'deki bant fenolik bileşiklerle ilişkili C=O veya C=C gruplarını göstermektedir (Iravani vd., 2011). Ayrıca, 600–800 cm^{-1}

bölgesinde gözlenen bantlar Co-O, Zn-O ve B-O bağlarının varlığına işaret etmektedir (Ahmad vd., 2019). Bu bulgular, Co-Zn-B iskelet yapısının başarılı şekilde oluştuğunu göstermektedir. Sonuç olarak, FT-IR analiz sonuçları hem kompozitin yapısal bütünlüğünü hem de bitki kaynaklı biyomoleküllerin stabilize edici rolünü doğrulamaktadır.

3.4. Co-Zn-B Katalizörünün X-ışını Kırınımı (XRD) Spektrumu

Yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla sentezlenen Co–Zn–B katalizörüne ait XRD deseni, belirgin kristal piklerin gözlenmemesi ve yaklaşık 30–40° aralığında geniş bir tepe oluşması nedeniyle katalizörün amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Genişleyen pik yapısı, kombine sentez yaklaşımının oluşturduğu yapısal düzensizlik ve düşük kristallik derecesi ile ilişkilendirilebilir. Amorf yapı, metal atomlarının düzensiz dağılımına bağlı olarak daha fazla aktif yüzey alanı oluşmasını sağlamakta ve böylece katalitik reaksiyonlarda etkinliği artırmaktadır. Ayrıca, elde edilen BET yüzey alanı değerinin 89.94 m²/g olması, katalizörün gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yönteminin amorf faz oluşumunu teşvik ederek katalizör performansını iyileştirdiğini ortaya koymaktadır (Xiang vd., 2025; Jothibas vd., 2022; Ahmad vd., 2019; Iravani 2011; Durap vd., 2009; Sharma vd., 2024; Shi vd., 2019).



Şekil 4. Katalizörün X-ışını kırınımı spektrumu

Çizelge 1. Co-Zn-B katalizörünün BET karakterizasyonu ile hesaplanan yüzey alanı

$p/p^{\circ} = 0,351777209$ 'da tek nokta yüzey alanı: 106,2242 m²/g

BET Yüzey Alanı: 89,9415 m²/g

Langmuir Yüzey Alanı

t-Grafik dış yüzey alanı

Gözenek Boyutu

Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (BET'e göre 4V/A): 10,3624 nm

Desorpsiyon ortalama gözenek çapı (BET'e göre 4V/A): 11,7259 nm

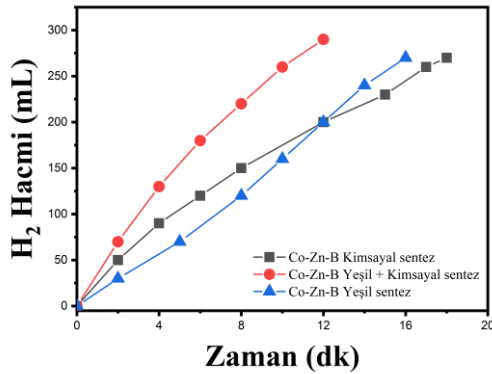
Elde edilen BET yüzey alanı ($89,94 \text{ m}^2/\text{g}$), katalizörün oldukça gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer, geleneksel kimyasal yöntemlerle sentezlenen benzer Co-B ve Zn-B tabanlı

katalizörlerle karşılaştırıldığında daha yüksek olup (Co–B=20.4, Co–Zn–B=83.1, Co–Zn–B/GP =86.4), (Xiang vd., 2015), Co–B=32.8, Co–B-50GO =67.1) (Shi vd., 2019), yeşil sentezde kullanılan bitkisel ekstrakt gibi biyolojik bileşenlerin indirgeme ve stabilizasyon süreçlerinde yüzey morfolojisini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Ayrıca bu durum, sentezlenen katalizörün bazı destekli katalizör sistemlerine kıyasla dahi daha yüksek katalitik performans sergileyebileceğine işaret etmektedir.

Tek nokta yüzey alanı ($106.22 \text{ m}^2/\text{g}$) ve Langmuir yüzey alanı ($1819.28 \text{ m}^2/\text{g}$) değerleri, gözeneklerin homojen şekilde dağıldığını ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif merkezlerin varlığını göstermektedir. Bu durum, yapının erişilebilir yüzey alanının sınırlı olmasına rağmen gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. t-plot dış yüzey alanı değerinin $164.20 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanması, katalizörün yalnızca iç gözeneklerinde değil, aynı zamanda dış yüzeyinde de aktif reaksiyon bölgeleri içerdiğini göstermektedir. Ortalama gözenek çapının adsorpsiyon için 10.36 nm ve desorpsiyon için 11.72 nm olarak belirlenmesi ise katalizörün mezogözenekli ($2\text{--}50 \text{ nm}$) karakterde olduğunu ortaya koymaktadır. Mezogözenekli yapı hem reaktanların difüzyonunu kolaylaştırmakta hem de aktif metal bölgelerine erişimi artırarak hidrojen üretimi gibi kinetik kontrollü reaksiyonlarda yüksek performans sağlamaktadır. Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması, metal nanopartiküllerin homojen dağılımını destekleyerek yüzey alanını artırmış ve çevre dostu bir sentez yaklaşımıyla yüksek yapısal bütünlüğe sahip etkili bir katalizörün elde edilmesini sağlamıştır.

3.5. Üç farklı Sentez Yönteminin Karşılaştırılması

Bu çalışmada, katalizör üç farklı yöntemle sentezlenmiş ve elde edilen katalizörlerin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 5'te sunulmuştur.

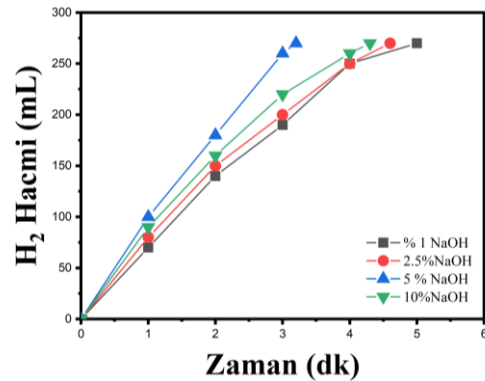


Şekil 5. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin katalitik performansın karşılaştırılması

Şekil 5'te görüldüğü üzere, katalizörler kimyasal sentez, yeşil sentez ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme olmak üzere üç farklı yöntemle hazırlanmış ve katalitik performansları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, kombine sentez yöntemiyle (yeşil sentez + kimyasal indirgeme) hazırlanan katalizörün diğer yöntemlerle sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek performans sergilediğini göstermiştir. Bu nedenle, çalışmanın sonraki aşamalarında gerçekleştirilen tüm deneylerde katalizörler kombine yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve parametrelerin etkileri bu sentez yaklaşımı üzerinden değerlendirilmiştir. Tutarlı bir karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla tüm katalizörler benzer deneysel koşullar altında hazırlanmıştır.

3.6. NaOH Konsantrasyonunun Etkisi

NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığını artırmak amacıyla reaksiyon ortamına NaOH ilave edilmektedir. Bu sayede çözeltide bulunan serbest H_2O moleküllerinin etkinliği azaltılarak borhidürlerin kendiliğinden gerçekleşen hidroliz reaksiyonu baskılanmaktadır. Literatürde bildirilen bir çalışmada, NaBH_4 'ün katalizörsüz koşullardaki hidroliz davranışı incelenmiş; 50°C 'de, 10 mL çözelti hacminde ve NaOH içermeyen ortamda 90 dakika sonunda yaklaşık 300 mL hidrojen gazı oluştuğu rapor edilmiştir. Buna karşılık, aynı deneysel koşullar altında çözeltiye $\%1$ NaOH ilave edildiğinde, 90 dakika sonunda yalnızca yaklaşık 10 mL gaz çıkışı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, NaOH'nin NaBH_4 çözeltilerinin stabilitesini artırmada ve kendiliğinden gerçekleşen hidrolizi baskılamada etkili bir rol oynadığını açıkça göstermektedir. Bu çalışmada ise Co–Zn–B katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizinin en etkin şekilde gerçekleştiği NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, NaBH_4 çözeltilerine sırasıyla $\%1$, $\%2.5$, $\%5$ ve $\%10$ oranlarında NaOH ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiş ve katalitik ortamda oluşan H_2 miktarının zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 6'da sunulmuştur.



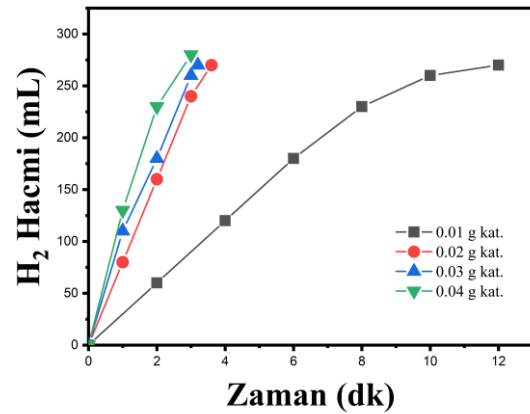
Şekil 6. Farklı NaOH konsantrasyonları varlığında H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi.

Şekil 6 incelendiğinde, NaOH konsantrasyonunun %1'den %5'e artırılmasıyla birlikte hidrojen üretim performansının yükseldiği ve en yüksek performansın %5 NaOH konsantrasyonunda elde edildiği görülmektedir. Ancak bu değerin üzerine çıkıldığında reaksiyon hızında belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Bu durumun olası nedeni, yüksek NaOH konsantrasyonlarında çözeltinin viskozitesinin artması ve buna bağlı olarak OH⁻ iyonlarının hidroliz reaksiyonu üzerinde inhibe edici bir etki oluşturmalarıdır. Ayrıca, yüksek NaOH konsantrasyonları NaBO₂'nin çözünürlüğünü azaltarak çözeltide çökmesine neden olabilmekte; oluşan çökeltiler katalizör yüzeyindeki aktif bölgeleri kapatarak katalitik aktivitenin düşmesine yol açabilmektedir. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Kılınç vd., 2019), hidrojen üretim hacminin NaOH konsantrasyonundaki artışla yükseldiğini ve maksimum değere yaklaşık %2.5 NaOH konsantrasyonunda ulaştığını, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalma gösterdiğini bildirmiştir. Bunun nedeni, belirli bir aralığa kadar NaOH ilavesinin NaBH₄ hidrolizini desteklemesi ve hidrojen üretim hızını artırmasıdır. Ancak aşırı NaOH konsantrasyonları, NaBO₂ çözünürlüğünün azalmasına ve çökelti oluşumuna neden olarak katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin tıkanmasına yol açabilmektedir (Wei vd., 2017 (a)). Benzer şekilde, Co–Cu katalizörü ile gerçekleştirilen bir çalışmada da NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde sınırlı bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Loghmani vd., 2013). Ayrıca, Xiang vd., (2015), NaOH konsantrasyonunun %0.5'ten %5'e çıkarılmasıyla hidrojen üretim hızının düzenli olarak arttığını, ancak %10 seviyesinde hidroksit iyonlarının inhibe edici etkisi nedeniyle reaksiyon hızının azaldığını bildirmiştir.

3.7. Katalizör Miktarının Etkisi

NaBH₄'ün sulu ortamda katalizör bulunmaksızın gerçekleşen hidroliz reaksiyonu oldukça düşük bir hızla ilerlemektedir. Buna karşılık, uygun özelliklere sahip bir katalizörün sisteme ilave edilmesiyle reaksiyon kinetiği belirgin şekilde hızlanmakta ve süreç daha kontrollü bir biçimde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, hidroliz performansı üzerinde etkili olan katalizör miktarının incelenmesi önemli bir parametre olarak değerlendirilmiştir. Katalizör miktarının reaksiyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla deneyler; 30 °C sabit sıcaklıkta, 10 mL çözelti hacminde, %5 NaOH ve %1 NaBH₄ içeren sistemde farklı katalizör miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen hidrojen üretim verileri Şekil 7'de sunulmuştur. Şekil 7'de görüldüğü üzere, katalizör miktarındaki artış NaBH₄ hidroliz hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, 10 mg katalizör varlığında %1

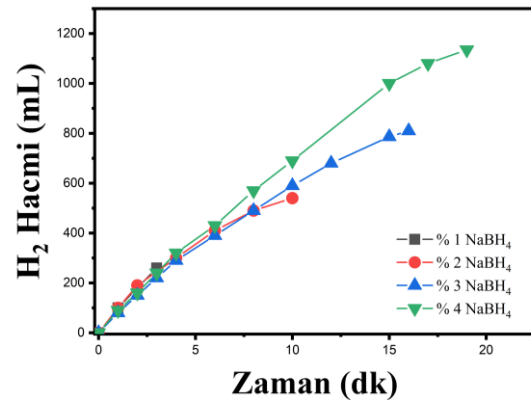
NaBH₄ içeren çözeltinin hidrolizi yaklaşık 12 dakikada tamamlanırken, aynı koşullar altında 40 mg katalizör kullanıldığında reaksiyon süresi yaklaşık 3 dakikaya düşmüştür. Bu bulgu, NaBH₄ hidroliz hızının doğrudan katalizör miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Literatürde de benzer şekilde, katalizör miktarının 25 mg'dan 100 mg'a artırılmasıyla reaksiyon süresinin belirgin biçimde azaldığı ve daha yüksek katalizör yüklemelerinin reaksiyonun daha kısa sürede tamamlanmasını sağladığı rapor edilmiştir (Onat vd., 2021; Onat vd., 2024). Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar da, NaBH₄ hidrolizinde katalizör miktarının etkisine ilişkin literatürde bildirilen bulgularla uyum göstermektedir.



Şekil 7. Farklı Co–Zn–B katalizör miktarları varlığında NaBH₄ hidrolizi sonucu oluşan hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi.

3.8. NaBH₄ Konsantrasyonunun Hidroliz Tepkimesine Etkisi

Co–Zn–B katalizörü varlığında ve sabit sıcaklık koşulları altında, NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla deneysel çalışmalar, 30 °C'de, farklı NaBH₄ konsantrasyonlarına sahip 10 mL çözelti kullanılarak ve katalizör miktarı 20 mg olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen hidroliz deneyleri sonucunda elde edilen hidrojen gazı hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 8'de gösterilmektedir.



Şekil 8. Farklı NaBH₄ derişimlerine sahip çözeltelerde Co–Zn–B Katalizörü varlığında oluşan H₂ gazı hacminin zamana bağlı değişimi

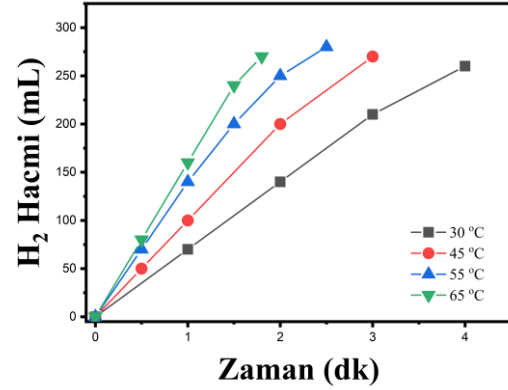
Şekil 8 incelendiğinde, çözelti içerisindeki NaBH_4 derişiminin %1'den %3'e artırılmasının hidroliz reaksiyon hızında belirgin bir artış oluşturmadığı, %4 derişimde ise yalnızca sınırlı bir hız artışının meydana geldiği görülmektedir. Bu bulgular, NaBH_4 konsantrasyonundaki artışın hidrojen üretim hızı (HÜ) üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olmadığını göstermektedir.

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, NaBH_4 miktarındaki artışın belirli bir sınır değere kadar hidrojen üretim hızını artırdığı, ancak bu değerin aşılmasıyla birlikte HÜ değerinin sabit kaldığı veya yalnızca sınırlı değişim gösterdiği rapor edilmiştir. Örneğin, 20 mL çözelti içerisinde 0.1 g NaBH_4 kullanıldığında maksimum HÜ değeri $399 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiş; NaBH_4 miktarının 0.2 g'a çıkarılmasıyla bu değerin yaklaşık iki kat artarak $900 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$ seviyesine ulaştığı bildirilmiştir. Buna karşın, NaBH_4 miktarının 0.4 g'a yükseltilmesi durumunda HÜ değerinin $1176 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$ seviyesinde sabit kaldığı ifade edilmiştir (Keskin vd., 2023). Benzer şekilde, başka bir çalışmada NaBH_4 konsantrasyonunun 0.08 mol L^{-1} 'den 0.10 mol L^{-1} 'e artırılmasıyla hidrojen üretim hızında artış gözlenirken, konsantrasyonun 0.12 mol L^{-1} seviyesine çıkarılması sonucunda HÜ değerinde belirgin bir düşüş meydana geldiği rapor edilmiştir. Bu davranış, sentezlenen Co–Cu–B nanopartiküllerinin kendine özgü içi boş küresel morfolojisi ile ilişkilendirilmiştir (Wang vd., 2021). Buna karşılık, bazı araştırmalarda NaBH_4 konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde anlamlı bir etkisinin bulunmadığı belirtilmiştir (Loghmani vd., 2013). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar da literatürde bildirilen bulgularla uyumlu olup, NaBH_4 konsantrasyonunun artırılmasının hidrojen üretim hızında kayda değer bir değişim oluşturmadığını göstermektedir. Bu durum, Co–Zn–B katalizörü eşliğinde gerçekleşen NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun NaBH_4 konsantrasyonundan büyük ölçüde bağımsız ilerlediğini ve reaksiyonun kinetik olarak sıfırıncı mertebeye yakın bir davranış sergilediğini düşündürmektedir (Xiang vd., 2015). Ayrıca, bazı çalışmalarda NaBH_4 konsantrasyonunun %1'den %4'e kadar artırılmasıyla HÜ'de sınırlı bir yükselme gözlenirken, daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen üretim hızının azaldığı rapor edilmiştir (Onat vd., 2024). Literatürde bildirilen bu farklı sonuçlar, NaBH_4 hidroliz davranışının kullanılan katalizör türüne, yapısal özelliklerine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişebileceğini ortaya koymaktadır.

3.9. Sıcaklığın Hidroliz Tepkimesine Etkisi

Kimyasal reaksiyon kinetiğini belirleyen temel parametrelerden biri reaksiyon ortamı sıcaklığıdır. Bu kapsamda, Co–Zn–B katalizörü varlığında, %1 NaBH_4

içeren 10 mL çözelti kullanılarak ve katalizör miktarı 20 mg sabit tutulmak suretiyle farklı sıcaklıklarda hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda açığa çıkan H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi Şekil 9'da sunulmuştur.



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda Co–Zn–B katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi sonucu oluşan H_2 gazı hacminin zamana bağlı değişimi (30 °C, 10 mL çözelti, %5 NaOH, %1 NaBH_4 ve 20 mg katalizör).

Şekil 9 incelendiğinde, sıcaklık artışıyla birlikte hidroliz reaksiyonunun daha kısa sürede tamamlandığı ve hidrojen üretim hızının belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, sıcaklığın NaBH_4 hidroliz reaksiyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Örneğin, 30 °C'de yaklaşık 4 dakika süren hidroliz reaksiyonunun, 65 °C'de yaklaşık 2 dakika içerisinde tamamlandığı belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresinin kısalması, sistemde bulunan moleküllerin kinetik enerjisinin yükselmesine ve etkin çarpışma sayısının artmasına bağlanabilir. Elde edilen bu bulgular, hidroliz hızının sıcaklık artışıyla birlikte yükseldiğini bildiren literatür çalışmalarıyla uyum göstermektedir (Onat vd., 2021).

3.10. NaBH_4 Hidroliz Kinetiği ve Tepkime Hız Mertebesi

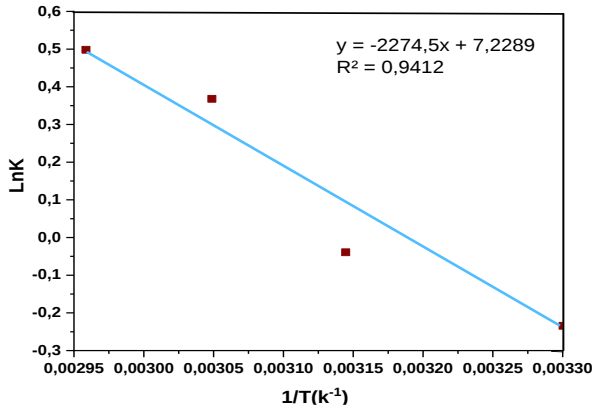
Co–Zn–B katalizörü eşliğinde gerçekleşen NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun kinetik davranışının ortaya konulabilmesi açısından, reaksiyon hız mertebesinin belirlenmesi ve farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitlerinin hesaplanması büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, Şekil 9'da sunulan ve farklı sıcaklıklarda ölçülen hidrojen gazı hacminin zamana bağlı değişim verileri kullanılarak n. dereceden kinetik yaklaşım uygulanmıştır. Yapılan doğrusal regresyon analizleri sonucunda, reaksiyonun hız mertebesi yaklaşık 0.9 olarak belirlenmiş ve elde edilen doğrusal ilişkiler regresyon katsayıları (R^2) dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen doğruların eğimlerinden hesaplanan reaksiyon hız sabitleri (k), sıcaklığa bağlı kinetik parametrelerin belirlenmesi amacıyla Arrhenius eşitliğinde kullanılmıştır. Bu doğrultuda, $\ln k$ ile $1/T$ arasındaki ilişkiyi gösteren

grafik Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10'da elde edilen doğrusal ilişkinin eğiminden yararlanılarak, Co–Zn–B katalizörü varlığında gerçekleşen NaBH_4 hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisi $18.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kullanılan matematiksel ifadeler aşağıda sunulmuştur.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

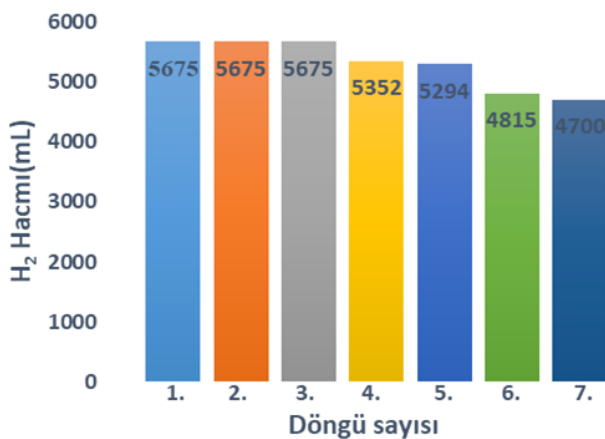
Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



Şekil 10. 30°C'de 20 mg Co–Zn–B katalizörü, %1 NaBH_4 ve %5 NaOH kullanılarak NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretim reaksiyonuna ait Arrhenius grafiği

3.11. Katalizörün Kararlılığı ve Yeniden Kullanılabilirliği

Katalizörün kararlılığı yedi ardışık döngü boyunca test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 11'de sunulmuştur. Co–Zn–B katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda gerçekleştirilen ardışık çevrimler aracılığıyla değerlendirilmiştir. Her çevrim sonrasında katalizör deiyonize su ile yıkanmış ve aynı reaksiyon koşulları altında yeniden kullanılmıştır.



Şekil 11. Co–Zn–B katalizörün kararlılık testi (45°C'de, %1 ağırlıkça NaBH_4 + %5 ağırlıkça NaOH, 10 mL çözeltisinde 20 mg katalizör şartlarında yürütülmüştür.)

Elde edilen sonuçlar, ilk üç döngü boyunca katalitik aktivitede belirgin bir değişim meydana gelmediğini ve katalizörün yüksek yapısal kararlılığını koruduğunu göstermiştir. Dördüncü çevrimden itibaren katalitik

aktivitede kademeli bir azalma gözlenmiş, ancak yedinci çevrim sonunda dahi başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82'sinin korunduğu belirlenmiştir. Bu durum, Co–Zn–B katalizörünün iyi bir kararlılığa ve yeniden kullanılabilir bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Literatürde benzer şekilde, Co–Mo–B katalizörünün üçüncü döngü sonrasında başlangıç aktivitesinin yaklaşık %75'ini koruduğu rapor edilmiştir (Wei vd., 2017 (a)). Borhidrür hidroliz reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerde gözlenen aktivite kaybı genellikle reaksiyon sırasında oluşan yan ürünlerin katalizör yüzeyinde birikerek aktif bölgeleri kısmen kapatmasına ve böylece aktif merkezlerin erişilebilirliğinin azalmasına bağlanmaktadır (Xiang vd., 2015; Durap vd., 2009).

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, borhidrürlerin hidrolizi yoluyla kısa sürede yüksek miktarda hidrojen üretimi sağlayabilecek, düşük maliyetli ve yüksek etkinliğe sahip katalizörlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda Co–Zn–B katalizörü; kimyasal indirgeme, yeşil sentez ve yeşil sentez + kimyasal indirgeme olmak üzere üç farklı yöntemle sentezlenmiştir. NaBH_4 hidroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla hazırlanan Co–Zn–B katalizörünün, diğer yöntemlerle sentezlenen katalizörlere kıyasla daha yüksek hidrojen üretim hızı ve katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir (Şekil 5). Bu durum, her iki yöntemin avantajlarının bir araya gelmesiyle daha aktif bir katalizör yapısının elde edilmesine bağlanmaktadır. NaBH_4 konsantrasyonu ise ağırlıkça %1, %2, %3 ve %4 seviyelerinde incelenmiştir. %1'den %3'e kadar hidroliz hızında belirgin bir değişim gözlenmezken, %4 seviyesinde yalnızca sınırlı bir artış tespit edilmiştir. Bu sonuç, belirli bir konsantrasyonun üzerinde NaBH_4 miktarındaki artışın kütle transferini sınırlayarak reaksiyon hızını önemli ölçüde artırmadığını göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimi incelenerek reaksiyon kinetiği değerlendirilmiştir. Yapılan kinetik analizler sonucunda, hidroliz reaksiyonunun yaklaşık birinci dereceden ($n \approx 0.9$) kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Arrhenius analizlerinden hesaplanan aktivasyon enerjisi $18.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu düşük aktivasyon enerjisi değeri, katalizörün NaBH_4 moleküllerinin parçalanması için gerekli enerji bariyerini etkin şekilde düşürdüğünü göstermektedir. Katalizörün kararlılığı ve yeniden kullanılabilirliği de değerlendirilmiş ve yedinci kullanım döngüsü sonunda başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82'sini koruduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, katalizörün uzun süreli

kullanım açısından iyi bir kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

Yapısal analiz sonuçlarına göre, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla elde edilen Co–Zn–B katalizörü düzensiz, gözenekli ve küresel benzeri bir morfoloji sergilemiştir. Bu morfoloji, katalizörün yüzey alanını artırarak aktif merkezlere erişilebilirliği kolaylaştırmış; ayrıca gözenekli yapı elektron iletimini destekleyerek reaksiyon hızının artmasına katkı sağlamıştır. Bu yapısal özelliklerin birleşimi, katalizörün yüksek hidrojen üretim performansı ve uzun süreli kararlılık göstermesinde önemli rol oynamıştır.

Çizelge 2’de, bu çalışmada sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün NaBH_4 hidrolizindeki performansı literatürde rapor edilen çeşitli kobalt bazlı katalizörlerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları incelendiğinde, Co–Zn–B katalizörünün $18.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ gibi düşük bir

aktivasyon enerjisine ve $5675 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ düzeyinde yüksek bir hidrojen üretim hızına sahip olduğu görülmektedir. Özellikle Co–B–P, Co–Ni/MWAC, Co–Zn–B/GP, Cu–Mo–Co ve Co–W–P/CC gibi birçok katalizör sistemiyle kıyaslandığında, sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün daha yüksek katalitik performans sergilediği dikkat çekmektedir. Elde edilen bu üstün performans; yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanması sonucu oluşan gözenekli yapı, yüksek aktif yüzey alanı ve aktif merkezlerin homojen dağılımı ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, düşük aktivasyon enerjisi değeri, katalizörün NaBH_4 hidrolizi sırasında reaksiyon için gerekli enerji bariyerini etkin şekilde düşürdüğünü göstermektedir. Bu sonuçlar, geliştirilen Co–Zn–B katalizörünün hidrojen üretimi açısından literatürdeki benzer kobalt bazlı katalizörlerle rekabet edebilecek düzeyde yüksek performansla sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Çizelge 2. Co–Zn–B katalizörünün NaBH_4 hidroliz performansının farklı kobalt bazlı katalizörlerle karşılaştırılması.

Katalizör	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	E_a (kJ/mol)	H_2 üretimi (mL/g.dk)	Referans
Co–B–P	30	49.11	3976	(Şahin vd., 2017)
Co–Ni/MWAC	30	40.7	740.7	(Soltani & Zabihi, 2020)
Co–Zn–B/GP	30	35.92	3580	(Xiang vd., 2015)
Co–Ce–B/Chi-C	30	33.1	4760	(Zou vd., 2018)
Cu–Mo–Co	25	30.76	1005.7	(Deonikar vd., 2020)
Co–W–P/CC	30	27.18	3269	(Wei vd., 2017 (b))
Co–Cu–B	30	17.38	4972	(İzgi vd., 2016)
Co@VHE	25	55	36624	(Onat vd., 2026(a))
Co@HME	25	32.53	12720	(Onat vd., 2026(b))
Co@CHE	40	55.6	65791	(Onat vd., 2026(c))
Co@CQDs (water)	60	35.57	23753	(Onat vd., 2025)
Co–Zn–B	30	18.49	5675	(Bu çalışma)

Bu çalışmada, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin birlikte uygulanmasıyla Co–Zn–B bazlı bir katalizör başarıyla sentezlenmiş ve NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimindeki performansı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kombine sentez yaklaşımının katalizörün yapısal özelliklerini ve katalitik etkinliğini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. SEM, BET, XRD ve FT-IR analizleri, sentezlenen katalizörün gözenekli, düzensiz ve yüksek yüzey alanına sahip bir morfoloji sergilediğini ortaya koymuştur. Bu yapısal özelliklerin, aktif merkezlere erişilebilirliği artırarak hidrojen üretim performansını olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir.

DeneySEL çalışmalar sonucunda, optimum reaksiyon koşulları %5 NaOH, %1 NaBH_4 , 20 mg katalizör ve 30°C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında katalizörün hidrojen üretim hızı $5675 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, kinetik analizler sonucunda reaksiyonun yaklaşık birinci dereceden kinetik modele uyduğu ($n \approx 0.9$) ve aktivasyon enerjisinin $18.49 \text{ kJ mol}^{-1}$

olduğu belirlenmiştir. Elde edilen düşük aktivasyon enerjisi değeri, sentezlenen Co–Zn–B katalizörünün NaBH_4 hidrolizi için yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğunu göstermektedir. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinde ise katalizörün yedinci döngü sonunda başlangıç aktivitesinin yaklaşık %82’sini koruduğu belirlenmiş ve iyi bir kararlılık sergilediği ortaya konmuştur.

Sonuç olarak, yeşil sentez ve kimyasal indirgeme yöntemlerinin sinerjik şekilde birlikte kullanılması, çevre dostu, yüksek verimli ve kararlı katalizörlerin geliştirilmesi açısından etkili bir yaklaşım sunmaktadır. Bu çalışma, sürdürülebilir hidrojen üretimi ve çevre dostu katalizör tasarımı alanlarına önemli katkılar sağlamaktadır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Kavramsallaştırma, DeneySEL çalışma, Doğrulama, Analiz ve yorumlama, Araştırma, Kaynak sağlama, Yazma/orijinal taslak, Yazma/inceleme ve düzenleme, Görselleştirme.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Veri kümeleri istek üzerine mevcuttur. Bu makalenin sonuçlarını destekleyen ham veriler, yazarlar tarafından herhangi bir çekince olmaksızın sunulacaktır.

5. Kaynaklar

- Abbasi, K. R., Shahbaz, M., Zhang, J., Irfan, M., & Alvarado, R. 2022. Analyze the environmental sustainability factors of China: The role of fossil fuel energy and renewable energy. *Renewable Energy*, 187, 390-402. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.01.066>
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International journal of hydrogen energy*, 44(29), 15072-15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>
- Ahmad, S., Munir, S., Zeb, N., Ullah, A., Khan, B., Ali, J., ... & Ali, S. 2019. Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles-An ecofriendly approach. *International journal of nanomedicine*, 5087-5107. <https://doi.org/10.2147/IJN.S200254>
- Amin, M., Shah, H. H., Fareed, A. G., Khan, W. U., Chung, E., Zia, A., ... & Lee, C. 2022. Hydrogen production through renewable and non-renewable energy processes and their impact on climate change. *International journal of hydrogen energy*, 47(77), 33112-33134. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.172>
- Baydaroglu, F. O., Özdemir, E., & Gürek, A. G. 2022. Polypyrrole supported Co-W-B nanoparticles as an efficient catalyst for improved hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(16), 9643-9652. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.052>
- Bhandari, R., & Adhikari, N. 2024. A comprehensive review on the role of hydrogen in renewable energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 82, 923-951. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.004>
- Boynuegri, T. A., Karabulut, A. F., & Guru, M. (2016). Synthesis of borohydride and catalytic dehydrogenation by hydrogel based catalyst. *Journal of Electronic Materials*, 45(8), 3949-3956. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4620-4>
- Bozkurt, G., Özer, A., & Yurtcan, A. B. 2019. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co3O4. *Energy*, 180, 702-713. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.196>
- Brack, P., Dann, S. E., & Wijayantha, K. U. 2015. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH4) solutions. *Energy Science & Engineering*, 3(3), 174-188. <https://doi.org/10.1002/ese3.67>
- Brown, H. C., & Brown, C. A. 1962. New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 84(8), 1493-1494. <https://doi.org/10.1021/ja00867a034>
- Deonikar, V. G., Rathod, P. V., Pornea, A. M., Puguan, J. M. C., Park, K., & Kim, H. 2020. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a Cu and Mo promoted Co catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 86, 167-177. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.024>
- Durap, F., Zahmakıran, M., & Özkar, S. 2009. Water soluble laurate-stabilized ruthenium (0) nanoclusters catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane: high activity and long lifetime. *international journal of hydrogen energy*, 34(17), 7223-7230. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.074>
- Ecer, Ü., Zengin, A., & Şahan, T. 2025. Catalytic performance of Pd-doped polymer-nanoparticle hybrid materials for hydrogen generation through NaBH4 hydrolysis. *Materials Science and Engineering: B*, 318, 118320. *Energy*, 38(25), 10470-10478. <https://doi.org/10.1016/j.jmseb.2025.118320>
- Ekinci, S., & Onat, E. (2024). Activated carbon assisted cobalt catalyst for hydrogen production: synthesis and characterization. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 455-471. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.1297146>
- Figen, A. K. 2013. Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co-B, Ni-B, Cu-B) under different hydrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9186-9197. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.081>
- Filippov, S. P., & Yaroslavl'tsev, A. B. 2021. Hydrogen energy: Development prospects and materials. *Russian Chemical Reviews*, 90(6), 627. <https://doi.org/10.1070/rcr5014>
- Hassan, Q., Abdulateef, A. M., Hafedh, S. A., Al-samari, A., Abdulateef, J., Sameen, A. Z., ... & Jaszczur, M. 2023. Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(46), 17383-17408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.175>
- Iravani, S. 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green chemistry*, 13(10), 2638-2650.

- <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>
- Ishaq, H., & Dincer, I. 2021. Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110192. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110192>
- İzgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. (2016). Hydrogen production from NaBH₄ using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1600-1608. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.004>
- İzgi, M. S., Baytar, O., Şahin, Ö., & Kazıcı, H. Ç. 2020. CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34857-34866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.034>
- İzgi, M. S., Onat, E., Şahin, Ö., & Saka, C. 2024. Green and active hydrogen production from hydrolysis of ammonia borane by using caffeine carbon quantum dot-supported ruthenium catalyst in methanol solvent by hydrothermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 180-192. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.119>
- Izgi, M. S., Onat, E., Çelik Kazici, H., & Şahin, Ö. 2023. 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*, 45(3), 8271-8284. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1677814>
- Jothibas, M., Paulson, E., Srinivasan, S., & Kumar, B. A. 2022. The impacts of interfacing phytochemicals on the structural, optical and morphology of hematite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces*, 29, 101734. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101734>
- Keskin, M. S., AĞIRTAŞ, M. S., BAYTAR, O., İZGI, M. S., Şahin, Ö., & 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. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28166>
- Keskin, M. S., & Ağırtaş, M. S. 2023. Hydrogen production performance and kinetic behavior from sodium borohydride hydrolysis with TiO₂-supported Co–Mo–B catalyst. *Ionics*, 29(9), 3713-3721. <https://doi.org/10.1007/s11581-023-05102-y>
- Keskin, M. S., Horoz, S., Şahin, Ö., & Kutluay, S. 2024. Development of Al₂O₃-supported nanobimetallic Co–La–B catalyst for boosting hydrogen release via sodium borohydride hydrolysis. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s41779-024-01035-5>
- Kılınç, D., & Şahin, Ö. 2019. Effective TiO₂ supported Cu-Complex catalyst in NaBH₄ hydrolysis reaction to hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34), 18858-18865. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.225>
- Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytskyy, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., & Yartys, V. A. 2022. Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 908, 164484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>
- Li, R., Zhang, F., Zhang, J., & Dong, H. 2022. Catalytic hydrolysis of NaBH₄ over titanate nanotube supported Co for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8), 5260-5268. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.143>
- Li, X., Raorane, C. J., Xia, C., Wu, Y., Tran, T. K. N., & Khademi, T. 2023. Latest approaches on green hydrogen as a potential source of renewable energy towards sustainable energy: Spotlighting of recent innovations, challenges, and future insights. *Fuel*, 334, 126684. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126684>
- Liang, Z., Li, Q., Li, F., Zhao, S., & Xia, X. 2017. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7), 3971-3980. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.115>
- Loghmani, M. H., & Shojaei, A. F. 2013. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co–La–Zr–B nano particles as novel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10470-10478. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.141>
- Muir, S. S., & Yao, X. 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5983-5997. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.032>
- Onat, E., Cevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., & 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. <https://doi.org/10.1007/s41779-021-00643-9>
- Onat, E. 2024. Synthesis of a cobalt catalyst supported by graphene oxide modified perlite and its application on the hydrolysis of sodium borohydride. *Synthetic Metals*, 306, 117621. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2024.117621>
- Onat, E., & Ekinci, S. (2024). Study of the Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction's Performance via a Kaolin-Supported Co–Cr Bimetallic Catalyst. *Afyon*

- Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(5), 1061-1070.
<https://doi.org/10.35414/akufemubid.1398395>
- Onat, E., İzgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. 2024. Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism. *Diamond and Related Materials*, 141, 110704.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110704>
- Onat, E., Alan, Y., Savcı, A., Ekinci, S., & İzgi, M. S. 2026(a). Green-synthesized Co@ VHE nanocatalyst from Verbascum insulare for enhanced hydrogen generation and biological applications. *Biomass and Bioenergy*, 204, 108435.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108435>
- Onat, E., Ekinci, S., Şahin, Ö., Levent, A., & İzgi, M. S. 2026(b). Spent tea leaves to multifunctional environmental materials: Boric-acid-activated carbons for acetamiprid removal and energy storage, and a green Co catalyst for NaBH₄ hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 536, 176001.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.176001>
- Onat, E., Ekinci, S., İzgi, M. S., Erkan, E., Atıç, S., Kocaman, B., & Tümen, V. 2026(c). Sustainable hydrogen production from NaBH₄ using Co@ CHE Catalyst: Experimental and MLP-Based modeling for autonomous fuel systems. *Fuel*, 406, 136999.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136999>
- Onat, E., Ekinci, S., Şahin, Ö., & İzgi, M. S. (2025). Effective and environmentally friendly Co nanocatalyst on sodium borohydride hydrolysis in different solvents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 142, 864-874.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.073>
- Ouyang, L., Liu, M., Chen, K., Liu, J., Wang, H., Zhu, M., & Yartys, V. 2022. Recent progress on hydrogen generation from the hydrolysis of light metals and hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 910, 164831.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164831>
- Patel, N., Fernandes, R., & Miotello, A. 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co-P-B catalyst: a kinetic study. *Journal of Power Sources*, 188(2), 411-420.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.121>
- Rosen, M. A., & Koohi-Fayegh, S. 2016. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*, 1, 10-29.
<https://doi.org/10.1007/s40974-016-0005-z>
- Sharma, A., Soti, A., & Gupta, A. B. 2024. Identifying artifacts in EDS of fouled RO membranes through Raman and ICP-MS analysis. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100295.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100295>
- Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., & Wang, Y. 2019. Graphene modified Co-B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17954-17962.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.104>
- Soltani, M., & Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(22), 12331-12346.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.203>
- Song, J., Li, R., & Dong, H. 2023. Controllable hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis promoted by acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(22), 8093-8100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.204>
- Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., & Saka, C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO₂ catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 41(4), 2539-2546.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.094>
- Şahin, Ö., Karakaş, D. E., Kaya, M., & Saka, C. (2017). The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co-B-P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of the Energy Institute*, 90(3), 466-475.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.03.003>
- Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Aygun, A., Cherif, A., & Sen, F. 2022. Biosynthesis of Ag-Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Research*, 206, 112622.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112622>
- Wang, T., Xi, J., Sheng, H., & Zhao, Y. 2024. Mechanism of catalytic performance enhancement for hydrolysis of sodium borohydride by modification of cobalt boride with metals: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85, 120-134.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.353>
- Wang, Y., & Liu, X. 2021. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable CoFe₂O₄-modified transition-metal nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 11312-11320.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067>
- Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., & Zhang, K. 2017 (a). Hydrogen generation from

- alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945-9951.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.130>
- Wei, Y., Huang, X., Wang, J., Yu, H., Zhao, X., & Cheng, D. 2017 (b). Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-WP/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4- Sharma, A., Soti, A., & Gupta, A. B. 2024. Identifying artifacts in EDS of fouled RO membranes through Raman and ICP-MS analysis. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100295.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.148>
- Shi, L., Xie, W., Jian, Z., Liao, X., & Wang, Y. 2019. Graphene modified Co-B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 17954-17962.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.104>
- Soltani, M., & Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(22), 12331-12346.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.203>
- Song, J., Li, R., & Dong, H. 2023. Controllable hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis promoted by acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(22), 8093-8100.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.204>
- Şahin, Ö., İzgi, M. S., Onat, E., & Saka, C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO₂ catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 41(4), 2539-2546.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.094>
- Şahin, Ö., Karakaş, D. E., Kaya, M., & Saka, C. (2017). The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co–B–P catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of the Energy Institute*, 90(3), 466-475.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.03.003>
- Tiri, R. N. E., Gulbagca, F., Aygun, A., Cherif, A., & Sen, F. 2022. Biosynthesis of Ag-Pt bimetallic nanoparticles using propolis extract: Antibacterial effects and catalytic activity on NaBH₄ hydrolysis. *Environmental Research*, 206, 112622.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112622>
- Wang, T., Xi, J., Sheng, H., & Zhao, Y. 2024. Mechanism of catalytic performance enhancement for hydrolysis of sodium borohydride by modification of cobalt boride with metals: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85, 120-134.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.353>
- Wang, Y., & Liu, X. 2021. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production using magnetic recyclable CoFe₂O₄-modified transition-metal nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials*, 4(10), 11312-11320.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c03067>
- Wei, Y., Wang, R., Meng, L., Wang, Y., Li, G., Xin, S., Zhao, X., & Zhang, K. 2017 (a). Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(15), 9945-9951.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.130>
- Wei, Y., Huang, X., Wang, J., Yu, H., Zhao, X., & Cheng, D. 2017 (b). Synthesis of bifunctional non-noble monolithic catalyst Co-WP/carbon cloth for sodium borohydride hydrolysis and reduction of 4-nitrophenol. *international journal of hydrogen energy*, 42(41), 25860-25868.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.148>
- Xiang, C., Jiang, D., She, Z., Zou, Y., Chu, H., Qiu, S., ... & Sun, L. 2015. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposite treated with sodium hydroxide. *international journal of hydrogen energy*, 40(11), 4111-4118.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.145>
- Xu, D., Zhang, Y., & Guo, Q. 2022. Research progress on catalysts for hydrogen generation through sodium borohydride alcoholysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(9), 5929-5946.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.232>
- Xu, J., Du, X., Wei, Q., & Huang, Y. 2020. Efficient Hydrolysis of Sodium Borohydride by Co/B Supported on Nitrogen-doped Carbon. *Chemistry Select*, 5(22), 6683-6690.
<https://doi.org/10.1002/slct.201904818>
- Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., & Hissel, D. 2021. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111180.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>
- Zhang, X., Zhang, Q., Xu, B., Liu, X., Zhang, K., Fan, G., & Jiang, W. 2020. Efficient hydrogen generation from the NaBH₄ hydrolysis by cobalt-based catalysts: positive roles of sulfur-containing salts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(8), 9376-9386.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b22645>
- Zou, Y., Yin, Y., Gao, Y., Xiang, C., Chu, H., Qiu, S., ... & Sun, L. (2018). Chitosan-mediated Co–Ce–B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium

borohydride. International Journal of Hydrogen
Energy, 43(10), 4912-4921.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.125>