



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

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

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



Metal içerikli katalizörler varlığında sodyum bor hidrürün hidroliziyle hidrojen üretiminin incelenmesi

Investigation of hydrogen production by sodium boron hydride hydrolysis in the presence of metal-containing catalysts

Yazar(lar) (Author(s)): Gamze GÜNDÜZ MERİÇ¹, Adife Şeyda YARGIÇ², Elif YAMAN ÇAMLI³

ORCID¹: 0000-0001-9487-4267

ORCID²: 0000-0002-8671-5896

ORCID³: 0000-0002-1052-8779

To cite to this article: Gündüz Meriç G., Yargıç A. Ş. and Yaman Çamlı E., “Metal İçerikli Katalizörler Varlığında Sodyum Bor Hidrürün Hidroliziyle Hidrojen Üretiminin İncelenmesi”, *Journal of Polytechnic*, *(*) : *, (*).

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Gündüz Meriç G., Yargıç A. Ş. ve Yaman Çamlı E., “Metal İçerikli Katalizörler Varlığında Sodyum Bor Hidrürün Hidroliziyle Hidrojen Üretiminin İncelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, *(*) : *, (*).

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

DOI: 10.2339/politeknik.1717524

Metal İçerikli Katalizörler Varlığında Sodyum Bor Hidrürün Hidroliziyle Hidrojen Üretimini İncelenmesi

Investigation of Hydrogen Production by Sodium Boron Hydride Hydrolysis in the Presence of Metal-Containing Catalysts

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Temiz hidrojen üretimi için NaBH_4 hidrolizi / NaBH_4 hydrolysis for clean hydrogen production
- ❖ NaBH_4 hidrolizinde kullanılan destekli metal katalizörler / Supported metal catalysts used in NaBH_4 hydrolysis
- ❖ NaBH_4 hidrolizine etki eden reaksiyon parametreleri / Reaction parameters affecting NaBH_4 hydrolysis

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Yenilenebilir enerji kaynakları arasındaki hidrojenin önemi, NaBH_4 hidrolizi için reaksiyon parametrelerinin hidrojen verimi üzerine etkisinin değerlendirilmesi / The importance of hydrogen among renewable energy sources, evaluation of the reaction parameters' effect on hydrogen yield for NaBH_4 hydrolysis

$\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$		
Metal Türleri	Destek Türleri	Reaksiyon Parametreleri
<ul style="list-style-type: none">•Co•Ni•Fe•Pd•Pt•Ru vb.	<ul style="list-style-type: none">•Silika esaslı malzemeler•Metaloksitler•Karbonlu malzemeler•Killer•Polimer/Jel vb.	<ul style="list-style-type: none">•Katalizör miktarı•Sıcaklık•NaOH konsantrasyonu/pH•Metal yükleme oranı•NaBH_4 konsantrasyonu•Süre vb.

Şekil. Reaksiyona etki eden parametreler /Figure. Parameters effect on the reaction

Amaç (Aim)

Son yıllarda yapılan temiz hidrojen üretimi araştırmalarının derlenmesiyle literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır. / It is aimed to contribute to the literature by reviewing clean hydrogen production research in recent years.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Güncel çalışmalarda kullanılan metal/katalizör destek türü ve reaksiyon parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerine etkileri irdelenmiştir. / In current studies, the effects of the metal/catalyst support type and reaction parameters used on the hydrogen generation rate were investigated.

Özgünlük (Originality)

NaBH_4 'ün katalitik hidrolizinden hidrojen üretimine dair literatürde Türkçe olarak kapsamlı bir derlemeye rastlanmamıştır. / No comprehensive review in Turkish has been found in the literature on hydrogen production from catalytic hydrolysis of NaBH_4 .

Bulgular (Findings)

Farklı reaksiyon parametreleri kullanılarak hidrojen üretim hızı artırılabilir. / Hydrogen generation rate can be increased using different reaction parameters.

Sonuç (Conclusion)

İrdelenen her bir parametrenin reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğu görülmüştür. / It was concluded that each parameter has an effect on the reaction rate.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

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

Metal İçerikli Katalizörler Varlığında Sodyum Bor Hidrürün Hidroliziyle Hidrojen Üretimini İncelenmesi

Derleme Makale / Review Article

Gamze GÜNDÜZ MERİÇ^{1*}, Adife Şeyda YARGIÇ¹, Elif YAMAN ÇAMLI²

¹Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

²Meslek Yüksekokulu, Alternatif Enerji Kaynakları Teknolojisi Programı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 12.06.2025 ; Kabul/Accepted : 24.09.2025 ; Erken Görünüm/Early View : 04.10.2025)

ÖZ

Fosil yakıtların neden olduğu sera gazlarının etkilerinin azaltılmasıyla sürdürülebilir bir dünya sağlamayı amaçlayan küresel anlaşmalar, hidrojen üretimi de dahil olmak üzere daha temiz, daha verimli ve yenilenebilir enerji kaynakları için araştırmaları teşvik etmektedir. Hidrojen, düşük karbonlu teknolojilerin yayılmasına güçlü bir şekilde katkıda bulunabileceği ve enerji güvenliğini sağlayabileceği için sıfır emisyonla doğru uzun vadeli bir çözüm olarak kabul edilmektedir. Bu çalışma, sodyum bor hidrürün (NaBH_4) hidrolizi yöntemiyle hidrojen üretimine odaklanan yayınların kapsamlı bir analizini içermektedir. NaBH_4 'ün hidroliz süreci kendi başına çok yavaştır, ancak birçok metal esaslı katalizör (örn. Ru, Co, vb.) hidroliz süreci sırasında mükemmel katalitik aktivite göstermektedir. Yapılan bu derleme çalışmasında NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunu etkileyen katalizör türleri ve reaksiyon parametreleri özetlenmiştir. Literatür çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, metal dispersiyonunun daha iyi olabilmesi için katalizör destek malzemesinin kullanılması tavsiye edilmektedir. Katalizör destek malzemeleri ayrıca katalizör maliyetini de düşürmektedir. Destek üzerine bi-metalik katkı yapıldığında ise metallerin sinerjik etkisi dolayısıyla aktivasyon enerjilerinin düştüğü ve hidrojen üretim hızının arttığı görülmüştür. NaBH_4 'ün suda sınırlı çözünürlüğü nedeniyle katalizörsüz hidroliz reaksiyonlarında H_2 üretim hızı nispeten zayıf olduğundan katalizör miktarı ve yüklenen metal oranı arttıkça, hidrojen üretim hızı genellikle parabolik olarak artmaktadır. Reaksiyon ortamındaki NaBH_4 konsantrasyonu arttıkça, hidrojen üretim hızı parabolik olarak artmaktadır. Ancak, yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında katalizör yüzeyinde biriken NaBO_2 sebebiyle hızda azalış meydana gelmektedir. Bu sebeple her sistem için reaksiyon parametreleri optimize edilmelidir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, hidroliz, katalizör türü, NaBH_4 reaksiyon parametreleri.

Investigation of Hydrogen Production by Sodium Boron Hydride Hydrolysis in the Presence of Metal-Containing Catalysts

ABSTRACT

Global agreements aim to achieve a sustainable world by reducing the effects of greenhouse gases caused by fossil fuels encourage research into cleaner, more efficient and renewable energy sources, including hydrogen production. Hydrogen is considered as a long-term solution towards zero emission as it can strongly contribute to the spread of low-carbon technologies and ensure energy security. This survey covers a comprehensive analysis of searches focusing on the hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4). The self-hydrolysis process of NaBH_4 is very slow, though various metal-based catalysts (e.g. Ru, Co, etc.) show excellent catalytic activity during the hydrolysis process. In this review, the catalyst types and reaction parameters affecting the hydrolysis reaction of NaBH_4 were summarized. Based on literature studies, the use of catalyst support is recommended for improved metal dispersion. Catalyst support materials also reduce catalyst costs. Bi-metallic doping to the support have been shown to reduce activation energies and increase hydrogen production rates due to the synergistic effect of the metals. Due to the limited water solubility of NaBH_4 , the rate of H_2 production in uncatalyzed hydrolysis reactions is relatively low. As the amount of catalyst and the metal loading ratio increase, the hydrogen production rate generally increases parabolically. As the NaBH_4 concentration in the reaction medium increases, the hydrogen generation rate enhances parabolically. However, at high NaBH_4 concentrations, the rate decreases due to NaBO_2 agglomeration on the catalyst surface. Therefore, reaction parameters should be optimized for each reaction system.

Keywords: Hydrogen production, hydrolysis, catalyst type, NaBH_4 , reaction parameters.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

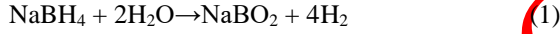
Küresel nüfusun hızla artması ve dolayısıyla gelişen sanayileşme, enerji talebini ciddi bir şekilde artırmaktadır [1]. Fosil yakıtların tükeniyor olması nedeniyle, bu artan enerji ihtiyacını karşılamak için temiz, sürdürülebilir ve verimli enerji kaynaklarının araştırılması esastır [2, 3]. Yenilenebilir enerji kaynakları, enerji krizini çözecek ve çevre kirliliğini

azaltacak önemli bir alternatiftir [4]. Hidrojen ise iyi bir enerji taşıyıcısı olarak, gelişme potansiyeline sahip bir araştırma konusudur. Hidrojen, güneş ve rüzgâr gibi aralıklı yenilenebilir kaynaklardan üretilen enerjinin depolanmasını ve dağıtımını sağlayarak yenilenebilir enerji sistemlerinde önemli bir rol oynayan temiz ve çok yönlü bir enerji taşıyıcısıdır. Çeşitli yenilenebilir kaynaklar arasında hidrojen, yüksek kalorifik değeri,

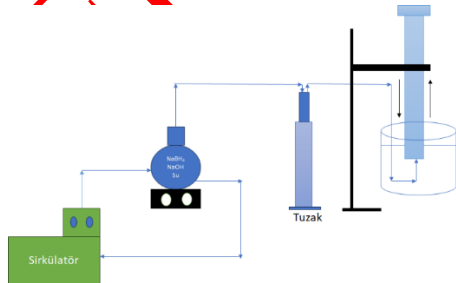
*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : gamze.gunduz@bilecik.edu.tr

temizliği ve çevre dostu özellikleri nedeniyle fosil yakıtlara alternatif olarak öne çıkmaktadır. Yanması sera gazı veya hava kirliliği üretmediği için “yeşil” ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilir; yan ürün olarak yalnızca su buharı oluşturur [5, 6]. Hidrojenin yaklaşık %95’i, metan gibi doğal gazın buharla dönüştürülmesi ve kömür gazlaştırması gibi işlemler yoluyla fosil yakıtlardan üretilir. Bu yöntemler iyi kurulmuş olsa da daha az çevre dostudur. Hidrojen üretimi için alternatif yöntemler arasında su ayırma (elektroliz, fotokataliz ve termoliz yoluyla), biyo-hidrojen üretimi ve hidritler ve aminler gibi hidrojen içeren malzemelerin hidrolizi yer almaktadır [7, 8]. NaBH₄ hidrolizi gibi çevre dostu yöntemlerle H₂ üretimi, sürdürülebilir enerji çözümleri kapsamında küresel değişimle uyumludur. NaBH₄ hidrolizi, kütlece %10,8 yüksek hidrojen depolama kapasitesi nedeniyle son zamanlarda araştırmacılar arasında ilgi gören, kirlilik içermeyen bir tekniktir. Önemli bir avantajı, bu reaksiyonun bir yan ürünü olan NaBO₂’nin bir bilyalı öğütme işlemi yoluyla tekrar NaBH₄’e dönüştürülebilmesi, böylece verimli geri dönüşüm ve çevre dostu kullanım sağlanmasıdır. Bu yöntem endüstriyel uygulamalar için ölçeklenebilmektedir. Tipik olarak, Eş. 1’de verildiği gibi hidroliz sırasında 1 mol NaBH₄’ün 2 mol su ile reaksiyonu sonucunda 4 mol H₂ ve 1 mol NaBO₂ üretilir, bu da onu büyük ölçekli üretim için ölçeklenebilir ve verimli bir süreç haline getirmektedir [9].



NaBH₄, H₂O, NaBO₂ ve H₂’nin entalpileri sırasıyla 188,6; 285,8; 977 ve 0 kJ/mol’dür. Hidroliz sırasında entalpi değişimi hesaplandığında (Eş. 1), ürünlerin entalpisinin, reaktantların entalpisinden daha az olduğu ve reaksiyonun doğası gereği ekzotermik olduğu bulunur. H₂ veriminin teorik değeri kütlece %8,4’tür. Ancak, reaksiyon süreci sırasında kütle transferi sınırlaması ve suyun buharlaşması nedeniyle H₂’nin pratik verimi teorik değerden önemli ölçüde düşüktür [9, 10]. Deney düzenine ilişkin görsel Şekil 1.’de verilmektedir.



Şekil 1. Deney düzeninin şematik gösterimi (Schematic diagram of experimental setup)

Hidrojen üretim kinetiği testi, Amendola vd. [11] tarafından NaBH₄ çözeltisinin hidrolizine yönelik katalitik performansı değerlendirmek üzere gerçekleştirilen önemli bir yöntemdir. Bu teknikte,

hidrojen üretim hızı parametresinin (hydrogen generation rate, HGR, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ veya $\text{L} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), ters çevrilmiş bir büret ile drenaj yöntemine göre ölçülebileceği belirtilmiştir. HGR değeri, katalizör varlığında NaBH₄ hidrolizi için H₂ salınım kinetiği eğrisinin doğrusal segmentine oturtularak belirlenebilmektedir. Katalitik döngü frekansı (turnover frequency, TOF) ise hidrojen üretim hızına göre aktif metalin (Me) miktarına bağlı olarak $\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{mol}_{\text{Me}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ biriminde hesaplanabilmektedir. Metal esaslı katalizörler üzerinde NaBH₄ çözeltisinin hidrolizinin kinetiği, katalizör konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu, sıcaklık ve NaOH konsantrasyonu gibi birçok faktörle ilişkilidir. İlgili çalışmalara göre, NaBH₄ hidrolizinin kinetiği, n’inci derece, sıfıncı derece, birinci derece, Langmuire-Hinshelwood, Michaelis Menten reaksiyonu vb. dahil olmak üzere özetlenebilir. Saka vd. [12], Cu-Co katalizörü varlığında hidroliz reaksiyonunun n’inci derece denklemi Eş. 2’deki gibi belirtmişlerdir:

$$-r_{\text{NaBH}_4} = d(\text{NaBH}_4)/dt = k[\text{NaBH}_4]^n \quad (2)$$

Denklemden k , belirli bir sıcaklık için hidrojen üretim hızı sabitidir. Denklemi ayırıp integre ederek, n’inci derece reaksiyonun k değeri hesaplanabilir.

Sıfıncı derece reaksiyon için, katalizlenmiş NaBH₄ hidrolizi ile üretilen H₂ hacmi, Eş. 3’de gösterildiği gibi zamanla doğrusal olarak artmaktadır [12].

$$-4d(\text{NaBH}_4)/dt = d\text{H}_2/dt = k \quad (3)$$

Zahmakıran ve Ozkar [13], suda dağılabilen Ru (0) nano kümeleri tarafından katalize edilen NaBH₄ hidrolizinin kinetiğini incelemişlerdir. Farklı katalizör konsantrasyonlarında birinci dereceden reaksiyonu Eş. 4’de sunulduğu gibi oluşturmuşlardır.

$$-4d(\text{NaBH}_4)/dt = d\text{H}_2/dt = k[\text{katalizör}] \quad (4)$$

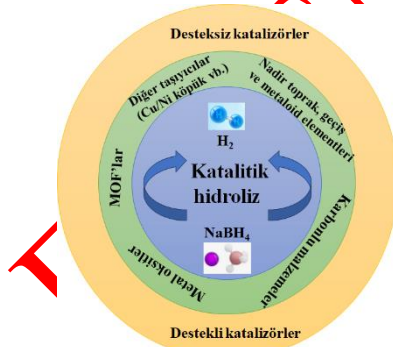
NaBH₄ çözeltisinin hidrolizine yönelik katalitik aktiviteyi daha ayrıntılı olarak değerlendirmek için, görünür aktivasyon enerjisinin (E_a), farklı hidrolitik sıcaklıklardaki hidrojen üretim kinetiği eğrilerine dayalı olarak Arrhenius denklemi (Eş. 5) kullanılarak elde edilebilen bir diğer önemli parametre olduğu düşünülmektedir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (5)$$

A , T ve R parametreleri sırasıyla frekans faktörünü, sıcaklığı ve gaz sabitini ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) temsil etmektedir. Hidroliz reaksiyonu sırasında, daha düşük E_a değeri beklenir; bu da kullanılan katalizörün daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu anlamına gelmektedir.

Araştırmacılar, hidrojen üretimi için NaBH₄ hidrolizinin verimliliğini artırmak amacıyla, değerli ve değersiz metaller de dahil olmak üzere çok çeşitli katalizörleri incelemişlerdir. Platin (Pt) ve rutenyum (Ru) [14], paladyum (Pd) [15] ve rodyum (Rh) [16] gibi değerli metaller, NaBH₄ hidrolizindeki olağanüstü katalitik aktiviteleriyle bilinmektedir. Bu katalizörler oldukça etkili olsa da yüksek maliyetleri yaygın uygulama için önemli bir engel oluşturmaktadır. Bu durum, karşılaştırılabilir veya daha üstün katalitik performans sağlayabilen alternatif, uygun maliyetli malzemeleri belirleme ve geliştirme konusunda önemli bir ilgi

uyandırmıştır. Buna istinaden, geçiş metali esaslı katalizörler, metal oksitler, fosfitler, borürler ve hidroksitler gibi alternatifler, soy metallerin yerine kullanılmak üzere araştırılan malzemeler arasındadır. Nikel (Ni), kobalt (Co), demir (Fe), tungsten (W) ve bakır (Cu) gibi geçiş metalleri, nispeten daha düşük maliyetleri ve yüksek katalitik performansları nedeniyle özel ilgi görmektedir. Araştırmalar, NaBH_4 hidrolizi yoluyla verimli ve ekonomik hidrojen üretimi elde etmek için bu malzemelerin optimize edilmesine odaklanmaya devam etmektedir. Hidroliz katalizörleri üzerine yapılan çalışmaların çoğu esas olarak nikel borürler [17], kobalt borürler [18], anyonik değişim reçinesi üzerinde desteklenen değerli metaller [19] ve LiCoO_2 [20] üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin, Jafarzadeh vd. [21], alkali koşullarda NaBH_4 hidrolizi için azot ve kükürt katkılı grafen üzerinde desteklenen bir kobalt ferrit katalizörü geliştirerek $8,5 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ 'lik dikkate değer bir hidrojen üretim oranına ulaşmıştır. Benzer şekilde, Li vd. [22], fototermal sinerjik bir yaklaşım kullanarak oksijen boşlukları olan $\text{Co}_6\text{FeAl-LDH}$ katalizörlerini kullanarak NaBH_4 hidrolizini geliştirmişlerdir. Başka bir çalışmada, $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ özgül yüzey alanına sahip Co_3O_4 'ün $1,93 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi bir oranda hidrojen üretildiğini bulan Groven vd. [23] tarafından ilerlemelerin olduğu gösterilmiştir. Bunun aksine, $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'lik aynı özgül yüzey alanına sahip Co nano tozu ile $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,5 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ gibi düşük bir oranda hidrojen üretilmiştir [24]. Bu durum, katalitik verimliliği belirlemede malzeme yapısının ve yüzey alanının önemini vurgulamıştır. Hua vd. [25], yaklaşık $240 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ oranında etkili bir hidrojen üreten nikel borür (Ni_3B) katalizörü geliştirerek bu alana katkıda bulunmuştur. Destekli ve desteksiz katalizör çeşitlerinin kategorilerine ait görsel Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Destekli ve desteksiz katalizör çeşitleri

Bu derleme çalışmasında, NaBH_4 hidrolizi için destekli metal içerikli katalizörlerin katalitik performansları ve reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Araştırmalar neticesinde, hidrojen üretimi için uygun maliyetli, verimli ve ölçeklenebilir bir katalizör geliştirilmesi gerektiği bulunmuştur. Bunun yanı sıra, hidrojen teknolojilerinin yenilenebilir enerji altyapılarına entegrasyonunu destekleyerek enerji sürdürülebilirliğinin sağlanması amacıyla çalışmaların önem kazandığı görülmüştür.

2. NaBH_4 'ÜN KATALİTİK HİDROLİZİNDE DESTEK MALZEMESİ ETKİSİ (EFFECT OF SUPPORT MATERIAL ON CATALYTIC HYDROLYSIS OF NaBH_4)

Destek malzemeleri metal türlerine ek olarak katalizör tasarımının bir diğer bileşenidir. Destek malzemeleri aktif bileşenler için yüksek yüzey alanı sağlamanın yanı sıra katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirir, katalizörün tepkime ortamından fiziksel olarak ayrımını kolaylaştırır ve daha uzun süreli kullanım sağlar [26]. Destek malzemelerinin seçimi istenen özelliklere bağlıdır. Destek malzemeleri birçok işlev için kullanılabilir, ancak en önemli özellik aktif bileşenin yerleştirilmesinde adsorpsiyon ve katalitik reaksiyonlar için gereken yüzey alanını sağlamalarıdır. Katalizörlerin hazırlanmasında birçok gözenekli malzeme destek bileşeni olarak kullanılabilir [27].

NaBH_4 hidrolizinde destek malzemesi içermeyen katalizörler arasında çeşitli formlardaki kobalt bileşikleri (CoB ve CoP) katalizör olarak kullanılabilir [28-30]. Bu türler, elektro kaplama, kimyasal indirgeme ve elektrolitik işlemler gibi farklı yöntemlerle hazırlanabilmekte ve bunun sonucunda nanopartiküllerden TiO_2 , Al_2O_3 ve CeO_2 gibi malzemeler üzerinde desteklenen kompozitlere kadar değişen yapılar elde edilebilmektedir [31]. Kobaltın katalitik aktivitesi, bakır (Cu) ve molibden (Mo) gibi diğer metallerin eklenmesiyle daha da artırılabilir ve bu da hidrojen üretiminde sinerji ve gelişmiş performans gösteren bimetalik katalizörler oluşturmaktadır [30]. Mikro yapıyı değiştirmek ve hazırlama koşullarını optimize etmek de kobalt esaslı katalizörlerin verimliliğini artırmak için kullanılan stratejilerdir ve katalizörlerin NaBH_4 hidrolizinde daha etkili bir şekilde işlev görmesini sağlamaktadır. Buna ek olarak, destek malzemesinin uygun şekilde seçilmesi hem stabilizeyi hem de katalitik aktiviteyi artırmada önemli bir rol oynamaktadır [31, 32]. Zhao vd. [33] Mo-modifiye Co-Pd-B (Co-Mo-Pd-B) ve Pd-modifiye Co-B (Co-Pd-B) katalizör tozları üretmiştir. Co-B, Co-Mo-B ve Co-Pd-B katalizör tozlarına kıyasla en yüksek hidrojen üretim oranını Co-Mo-Pd-B tozları göstermiştir. NaBH_4 'ün Co-Mo-Pd-B katalizörüyle hidroliz reaksiyonu üzerine yapılan kinetik çalışmalar hem NaBH_4 hem de NaOH konsantrasyonlarının hidrojen üretim hızı üzerinde esasen belirgin bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Hidrojen üretimi için saf Co-B tozuyla elde edilen aktivasyon enerjisi ($64,87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında, Co-Mo-Pd-B katalizöründeki Mo'nun iyileştirici etkisi $36,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olan daha düşük aktivasyon enerjisiyle sonuçlanmıştır. Fernandes vd. [34] Cr-modifiye Co-B (Co-Cr-B) katalizör alaşım tozlarının hidrojen üretimi için katalitik aktivitesinin Cr konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirlemiştir. Özellikle, $\chi_{\text{Cr}} = \text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Co})$ olarak tanımlanan krom konsantrasyonunun yaklaşık %4'e kadar artırılmasıyla aktivite artmış ve χ_{Cr} 'nin daha fazla artırılmasıyla kademeli olarak aktivite azalmıştır. Artan katalitik aktivitenin katalizör yüzeyinde krom oksit

oluşumuyla ilişkili olduğu, oksitin Co-B parçacıklarının dağılmasını kolaylaştırarak yüksek katalizör yüzey alanı sağladığı belirlenmiştir. Ancak χ_{Cr} %4'ü aştığında, kromun kobalt aktif bölgelerini örtmeye başlaması ile katalitik aktivitenin azaldığı vurgulanmıştır. Co-Cr-B katalizöründe kromun destekleyici etkisi, saf Co-B tozuyla elde edilen $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 'e kıyasla $37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olan daha düşük aktivasyon enerjisiyle sonuçlanmıştır.

NaBH_4 çözeltilisinden hidrojen üretimi için geliştirilen değerli metal veya bu metallerin alaşımlarını içeren geleneksel katalizörlerde kullanılan metallerin maliyetinin yüksek olması bu katalizörlerin uygulamalarını kısıtlamaktadır. Son zamanlarda, değerli metallere alternatif olarak daha ekonomik metaller ve alaşımlar kullanılsa da üretilen düşük maliyetli katalizörlerin değerli katalizörlerle karşılaştırıldığında nispeten düşük aktiviteler sergilediği tespit edilmiştir. Bu nedenle, düşük maliyetli katalizörün hidrojen üretim aktivitesini iyileştirmek zorunlu ve gerekli hale gelmektedir [35]. Dolayısıyla hem endüstriyel hem de pratik kullanım için düşük maliyetli ve verimli katalizör geliştirilmesi gerekmektedir [36]. Katalizörün aktivitesi doğrudan parçacık boyutu ve dispersiyon derecesiyle ilişkili olduğundan, reaksiyon hızını arttırmak ve kullanılan katalizör miktarını azaltmak amacıyla küçük parçacık boyutuna sahip iyi dağılmış katalizörlerin reaktant ile yeterli teması sağlanabilmektedir. Bu etkiyi oluşturmak adına geniş yüzey alanına sahip destek malzemelerin kullanımı potansiyel bir yol sunmaktadır [35]. Destek malzemesi hem aktif parçacıklar için uygun bir alan sağlamakta hem de geniş bir özgül yüzey alanı içinde gözeneklerde dağılma oranını arttırmaktadır. Ayrıca, artan yüzey alanı ve gözeneklilik, reaktantların difüzyonu ile tepkime ısısının dağılmasını iyileştirmekte ve böylece aktif fazın sinterleşmesini geciktirmektedir [37]. Bahsi geçen metal dispersiyonu, metal parçacıkların Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 vb. metal oksitler [31, 38, 39], AlPO_4 [40], zeolitler [41, 42], MIL 96 [43], kil mineralleri [44, 45], mikroalgler [46], selüloz ve diğer polimerler/hidrojel [47-49], aktif karbon [50], karbon siyahı [51, 52], karbon nanotüpler [53, 54], indirgenmiş grafen oksit [55] veya grafen [56, 57] gibi malzemelerle desteklenmesi ile artırılabilir.

NaBH_4 hidrolizi için geliştirilen Co-esaslı malzemeler arasında yer alan kobalt oksit/borür nanopartikülleri gibi nanoölçekli katalizörler tatmin edici katalitik aktiviteler sergilemelerine rağmen, aynı zamanda katalitik aktivite kaybına yol açan topaklanma eğilimindedir [58]. Kobalt nanopartiküllerini desteklemek için Zhu vd. [58] karbon aerojelleri ve Niu vd. [59] ticari silindirik aktif karbon olmak üzere farklı karbon substratlar kullanmıştır. Ye vd. [60] kobalt partikülünü immobilize etmek için destek olarak alüminyum oksit (Al_2O_3), Chamoun vd. [61] üç farklı ham kil desteğini kullanmıştır. Destek kullanımının yanı sıra katalizör seçimiindeki bir diğer önemli nokta ise katalizörün yüzey asit/baz karakteridir [62]. Bennici vd. [63], Co katkılı katalizörler için farklı asit/baz yüzey özelliklerine sahip çeşitli destek malzemeleri (hidrotalsitler, $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, heteropolianyonlar)

kullanmıştır. Bunun nedeni, heteropolianyonlar (asit katılar) [64], hidrotalsitler ve $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (bazik katılar) [65-67] desteklerinin asit/baz karakterlerinin etkisini karşılaştırmak, destek-aktif faz etkileşiminde ve dolayısıyla katalitik aktivitede desteğin oynadığı rol hakkında daha fazla bilgi edinmektir. Heteropolianyonik destekler üzerinde hazırlanan iki katalizör kullanıldığında kayda değer bir reaksiyon hızı ölçülmüştür. Toplam 7 dakikalık reaksiyon süresi sonunda Co/KWPA ve Co/CsWPA için sırasıyla 5413 ve $4039 \text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ reaksiyon hızı ile bu iki katalizörün, pahalı ticari soy metal esaslı katalizör Pt/C ($12340 \text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) ile karşılaştırıldığında dikkate değer bir aktivite gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır [63]. Son yıllarda destek türleriyle ilgili NaBH_4 hidrolizinden H_2 üretimi üzerine yapılan çalışmalar bölüm sonunda özet olarak Tablo 1'de verilmiştir.

2.1. Killer (Clays)

Heterojen katalizörlerin hazırlanmasında önemli destek malzemeleri arasında yer alan kil mineralleri çevre dostu, ucuz, verimli, yeniden kullanılabilir ve işlenmesi kolay olma, iyon değiştirilebilirliği gibi farklı özelliklerinin yanı sıra mezo gözenekleri ile yüksek yapısal ve termal dayanımları nedeniyle destek malzemesi olarak tercih edilmektedir [27]. Balbay vd. [68] farklı asitlerle modifiye edilmiş montmorillonit (MMT) kilini, Co-B ve Co-Fe-B katalizörü için destek malzemesi olarak kullanmıştır. $\text{MMT}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{CoB}$ ve $\text{MMT}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{Co}-\text{Fe}-\text{B}$ katalizörleri için maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1869 ve $4536 \text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$, aktivasyon enerjileri ise sırasıyla $49,5$ ve $38,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Kıpçak ve Kalpazan [69], emdirme ve kimyasal indirgeme yöntemi ile ham bentonit (CoB/bentonit) ve Na-değişimli bentonit (CoB/Na-bentonit) üzerinde desteklenen CoB katalizörlerinin H_2 üretim hızı üzerindeki etkilerini incelemiştir. CoB/bentonit ve CoB/Na-bentonit için maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla $921,94$ ve $1601,45 \text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{kat}}^{-1}$, aktivasyon enerjileri (E_a) ise sırasıyla $55,76$ ve $56,61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Selvitepe vd. [27] fosforik asitle muamele edilmiş sepiolit kili üzerinde desteklenen CoB katalizörünü NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretmek için kullanmıştır. Bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi fosforik asitle muamele edilmiş sepiolit üzerinde desteklenen Co-B (%20) katalizörü ile yaklaşık 80 dakika iken, asitsiz sepiolit destekli Co-B (%20) katalizörü ile yaklaşık 260 dakika olmuştur. Bu hidroliz reaksiyonunun 30 ve 60 °C'deki maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1486 ve $5025 \text{ mL}\cdot\text{dk}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak, aktivasyon enerjisi $21,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Hosgun vd. [70] Co esaslı bir sistemin katalitik aktivitesini ve yeniden kullanılabilirliğini arttırmak için destek malzemesi olarak hallosit (Hly) kullanmış, metal yükleme ve reaksiyon parametrelerinin NaBH_4 hidrolizi üzerindeki ikili etkisini araştırmıştır. Co-B/Hly destekli katalizör kullanıldığında optimum reaksiyon koşulları $0,44 \text{ M NaBH}_4$; $10,66 \text{ mg}$ katalizör; $39,96$ °C'lik reaksiyon sıcaklığı ve kütlece %5,01 Co yüklemesi olmak üzere Tepki Yüzey Metodu

ile belirlenmiştir. Bu koşullar altında maksimum hidrojen üretim hızı $33,854 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ olmuştur. Tian vd. [45], aktif karbon ve karbon nanotüp gibi diğer bazı inert taşıyıcılarla karşılaştırıldığında atapulgit kilinin maliyetinin çok daha düşük olması nedeniyle, taşınabilir yakıt hücresi alanlarında değerlendirilen atapulgit kili destekli kobalt-borür (Co-B) katalizörünü kullanmıştır. Bu tür katalizörler kullanılarak hidrojen üretiminin aktivasyon enerjisinin $56,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğu tahmin edilmiş, çevrim deneyinde 1. çevrimden 9. çevrime doğru ortalama hidrojen üretim hızının $1,27 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co-B}}^{-1}$ 'den $0,87 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co-B}}^{-1}$ 'e doğru kademeli olarak azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.

2.2. Metal oksitler (Metal oxides)

Çeşitli malzemeler arasında, TiO_2 benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri, olağanüstü kararlılığı, düşük fiyatı, toksik olmaması ve bolluğu nedeniyle alternatif bir destekleyici malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [71, 72]. Ayrıca, TiO_2 yüzeylerinde Brønsted asit bölgeleri (yüzeğe bağlı hidroksil grubu, yani Ti-OH) ve Lewis asit bölgeleri (açıkta kalan Ti^{n+} katyonu) olmak üzere iki tür asit bölgesi bulunmaktadır [73, 74]. NaBH_4 hidrolizi bir asit tarafından katalize edilebildiğinden [75, 76], TiO_2 bu reaksiyon için ideal bir destekli metal katalizörü olarak kullanılabilir. Gilani vd. [77] düzensiz filamentler (DF-NT'ler) ve düzenli serbest duran TiO_2 nanotüpler (FS-NT'ler) olmak üzere farklı TiO_2 nanoyapılarını sırasıyla hidrotermal ve kimyasal destekli iki aşamalı anodizasyon yöntemleriyle üretmiştir. Sonuçlar, küresel TiO_2 'nin katalitik aktiviteye sahip olduğunu ve FS-NT'ler tarafından H_2 üretim hızının ($18,4 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1}$) sırasıyla DF-NT'ler ve küresel TiO_2 nanopartikülleri tarafından elde edilen üretim hızlarından 1,67 ve 5,26 kat daha fazla olduğunu göstermiştir. FS-NT'lerin bu üst sınıf katalitik davranışı, yüksek yüzey alanı ($112,77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ve reaktiflerin aktif bölgelere kolayca aktarılmasını sağlayan nanotüplerin düzenli yapılması ile ilişkilendirilmiştir. Şahin vd. [78] Co-B- TiO_2 katalizörünün hazırlanmasında su yerine metanol kullanılması ve plazma işlemi uygulanmasının hidrojen üretimi üzerindeki etkisini incelemiştir. Metanolde hazırlanan Co-B- TiO_2 katalizörü ($3031 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), suda hazırlanan Co-B- TiO_2 katalizörü ($1017 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) için elde edilenden yaklaşık 3,0 kat daha yüksek olan maksimum hidrojen üretim oranını sergilemiştir. Buna ek olarak, su ve metanolde hazırlanan plazma ile işlenmiş Co-B- TiO_2 katalizörleri için maksimum hidrojen üretim oranları sırasıyla 1320 ve $2656 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Metanolde hazırlanan plazma ile işlenmiş Co-B/ TiO_2 katalizörü ve metanolde hazırlanan Co-B/ TiO_2 katalizörü ile NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için n'inci dereceden reaksiyon modelinin aktivasyon enerjileri sırasıyla $41,29$ ve $36,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kılınç ve Şahin [79], TiO_2 esaslı Cu(II)-Schiff Baz kompleks katalizörün NaBH_4 hidrolizi için kullanılmasına ilişkin deneysel sonuçlara göre, 20 – $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığı için $25,196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 'lik aktivasyon enerjisi hesaplamıştır. Hidrojen üretim hızı ise $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $50 \text{ }^\circ\text{C}$

için sırasıyla 14020 ve $22071 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Shen vd. [80] yaptıkları çalışmada, farklı oranlarda CoB içeren Ag ile aktive edilmiş TiO_2 destekli katalizörü elektrolitik olmayan biriktirme yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Desteksiz CoB katalizörü ile karşılaştırıldığında, CoB/Ag- TiO_2 katalizörlerinin alkali sulu çözeltide NaBH_4 'ün hidrolizinde çok daha iyi katalitik aktivite ve daha yüksek kararlılık gösterdiğini ve katalizörlerin hava oksidasyonuna karşı duyarlı olduğunu belirlemiştir. Kütlece %2,8'lik CoB'nin yükleme miktarı için hidrojen üretim hızı $6294 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ 'e ulaşmıştır. Katalitik aktivitenin 5 döngüden sonra neredeyse %70'ini koruyabildiği, Co^0 ile B^0 ve Ag^0 arasındaki elektron transfer etkileri ve yüzey bileşiminin de katalitik aktiviteyi etkileyebileceği bildirilmiştir. Mevcut deneysel koşullar altında, $2,8 \text{ CoB/Ag-TiO}_2$ katalizörünün özgül aktivasyon enerjisi $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak belirlenmiş ve kinetik denklem $r = -4d[\text{NaBH}_4]/dt = k[\text{katalizör}]^{1,20}[\text{NaBH}_4]^{-0,40}[\text{NaOH}]^{0,06} \approx k'[\text{katalizör}]$ (6) olarak çıkarılmıştır. Son yıllarda, hidrojen titanat nanotüpleri (HTNT'ler) özellikle yüksek performansa sahip yeni bir katalizör substratı olarak geliştirilmiştir. Li vd. [81] geliştirdikleri Co/HTNT katalizörünü hidroliz reaksiyonunda kullanmışlardır. Buna göre, Co/HTNT ile $1,04 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ 'lik bir hidrojen üretim hızı sağlandığı ve reaksiyonun aktivasyon enerjisinin $29,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğu bildirilmiştir.

CeO_2 , yüksek oksijen depolama kapasitesi ve yakıt hücrelerinde kullanım kolaylığı nedeniyle destek malzemesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [82]. İzgi vd. [36] yaptıkları çalışmada, CeO_2 destekli Cr katkılı Co-B (Co-Cr-B/ CeO_2) katalizörlerinin NaBH_4 hidrolizindeki verimliliğini incelemiştir. Optimize edilmiş Co-Cr-B/ CeO_2 katalizörünün mükemmel bir hidrojen üretim oranı ($9182 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$) ve düşük aktivasyon enerjisi ($35,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) sergilediği sonucuna ulaşılmıştır. Co-Cr-B/ CeO_2 katalizörünün güçlü katalitik performansının, multi-metalik nanoparçacıklar arasındaki sinerjik etkiye ve metal ile destek malzemesi arasındaki etkili yük transfer etkileşimlerine dayandığı düşünülmüştür. Santos vd. [32] geliştirdikleri kobalt modifiyeli niyobyum esaslı katalizörün ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Co Synt.}$), aynı koşullar altında hiçbir aktivite göstermeyen diğer katalizörlerin aksine, 60 dakikada 250 mL hidrojen vererek üstün katalitik aktivite gösterdiğini bildirmiştir. Bu gelişmiş aktivite, Langmuir-Hinshelwood bimoleküler mekanizmasını takiben yüzey hidroksil gruplarının ve metalik Co nanopartiküllerinin varlığına atfedilmiştir. $11,37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi ile H_2 üretim hızında sıcaklık kritik bir faktör olarak tanımlanmıştır.

Al_2O_3 , bifonksiyonel Brønsted ve Lewis asit ve baz bölgeleri gibi benzersiz yüzey özelliklerine sahiptir. Al_2O_3 , nikel sinterleme ve karbon birikintileri nedeniyle Ni/ Al_2O_3 katalizörlerinin deaktivasyonundan sorumludur, ancak Al_2O_3 , kimyasal ve fiziksel kararlılığı ve mekanik özellikleri nedeniyle Ni katalizörleri için uygun bir destek malzemesidir. Bu nedenle, birçok araştırmacı farklı hazırlama yöntemleri kullanarak

Ni/Al₂O₃'ün özelliklerini iyileştirmeye çalışmıştır [83, 84]. Katalizör modifikasyonu, metal yüzeyindeki aktif türleri bloklamak, katalizör yüzeyinin elektronik özelliklerini veya geometrik yapısını değiştirmek için kullanılabilir [85]. Kılıç vd. [86], Al₂O₃ üzerinde desteklenen %1 nikel içeren Ni-salisilaldimin kompleksinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda, elde edilen maksimum hidrojen üretim hızının 62535 mL·dk⁻¹·g⁻¹, Arrhenius aktivasyon enerjisinin 27,29 kJ·mol⁻¹ ve NaBH₄'ün reaksiyon hız mertebesi için n değerinin yaklaşık 0,33 olduğunu bulmuştur. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırıldığında, kompleks katalizörün birinci katalitik kullanıma kıyasla beşinci kullanımdan sonra aktivitesini %100 koruduğu belirlenmiştir. Alkali sodyum borhidür çözeltisinin katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi (HG) için Ye vd. [60] aktif karbon ve γ -Al₂O₃ olmak üzere farklı desteklere sahip destekli Co katalizörleri hazırlamıştır. Sonuç olarak, γ -Al₂O₃ destekli Co katalizörünün özel yapısı nedeniyle çok etkili olduğu belirlenmiş, 220 mL·dk⁻¹·g_{katalizör}⁻¹'lik maksimum HG oranı ve yaklaşık %100 verim elde edilmiştir. HG reaksiyonu için Co/ γ -Al₂O₃ ve Co/aktif karbonun aktivasyon enerjileri sırasıyla 32,63 ve 45,64 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Jeong vd. [87] tarafından daha yüksek NaBH₄ ve aynı NaOH konsantrasyonunda Co-B katalizörü ile elde edilen 64,87 kJ·mol⁻¹ değerinden ve Kaufman ve Sen [88] tarafından bildirilen değerlerden (Co, 75 kJ·mol⁻¹; Ni, 71 kJ·mol⁻¹; Raney Ni, 63 kJ·mol⁻¹) çok daha düşüktür.

Manyetik katalizör destekleri olarak kullanılan spinel ferritlerden biri olan NiFe₂O₄, yüksek termal kararlılığa ve süperparamanyetik özelliğe sahiptir [89]. Örneğin, Gao vd. [90] tarafından hazırlanan Pd yüklü NiFe₂O₄ katalizörü, katalitik aktiviteyi ve geri dönüştürülebilirliği büyük ölçüde artırmıştır. Metal borürlerin katalitik aktivitesinin, aktif metal bölgelerinde yan ürün toksik madde adsorpsiyonu nedeniyle uzun çalışma süresinde kademeli olarak azalabileceği bilinmektedir. Yüksek kararlılığa ve süperparamanyetik özelliğe sahip NiFe₂O₄ ferrit, bu sorunları çözmeye umut verici olduğu için NiFe₂O₄ destekli metal borat katalizörlerinin araştırılması ön plandadır. Liang vd. [91] NiB/NiFe₂O₄ katalizörü için saf NiB'den çok daha yüksek olan 299,88 mL·dk⁻¹·g⁻¹'lik hidrojen üretim oranı elde etmiştir. Ayrıca, NiB/NiFe₂O₄ katalizörü için iyileştirilmiş yeniden kullanım kararlılığı elde edilmiş, beşinci çalışmadan sonra başlangıç katalitik aktivitesinin %83,3'ü korunabilmiştir. Chen vd. [92] geliştirdikleri çekirdek-kabuk yapısına sahip manyetik karbon üzerinde desteklenen geri dönüştürülebilir kobalt nanokatalizörü (Co/Fe₃O₄@C) ile oda sıcaklığında 1403 mLH₂·dk⁻¹·g_{kat}⁻¹ değerinde toplam hidrojen üretim hızı elde etmiş ve aktivasyon enerjisini 49,2 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplamıştır. Yeniden kullanılabilirlik testi, NaBH₄ substratındaki hidrojenin, beş hidrolitik reaksiyon çalışmasından sonra bile 25 dakika içinde 832 mLH₂·dk⁻¹·g_{kat}⁻¹ minimum hidrojen üretim hızıyla tamamen salınabileceğini ortaya koymuştur.

2.3. Karbonlu Malzemeler (Carbonaceous Materials)

Aktif karbonun güçlü bazik ve asidik ortamlarda çok kararlı olduğu ve özellikle aktif bileşenlerin dağılımı için faydalı olan yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir. Soy metallerin yüksek maliyeti ve sınırlı bulunabilirliği göz önüne alındığında, üstün aktivite ve dayanıklılığa sahip soy-metal içermeyen katalizörler geliştirmek endüstriyel açıdan daha pratiktir. Xu vd. [93] düşük maliyetli ve yüksek performanslı geçiş metali katalizörlerinin yakıt hücresi alanlarında sodyum borohidürün katalitik hidrolizi ile yerleşik hidrojen üretim sistemlerinin geliştirilmesi için çekici olduğunu göz önünde bulundurarak, karbon destekli kobalt katalizörlerini incelemiştir. Destekli kobalt katalizörünün katalitik aktivitesinin kalsinasyon sıcaklıklarına oldukça bağlı olduğu bulunmuştur. Hidrojen üretim hızının 200-400 °C aralığındaki kalsinasyon sıcaklıklarında arttığı, ancak 500 °C'nin üzerindeki yüksek kalsinasyon sıcaklığının aktivitede belirgin bir azalmaya yol açtığı bildirilmiştir. Katalizör şekillerinin farklı kütle ve ısı transferi yoluyla hidroliz reaksiyonunu etkilediğini vurgulayan Zou vd. [94], toz ve küresel olmak üzere farklı şekillerde rutenyum-aktif karbon katalizörleri (Ru/C) üretmiştir. Sonuçlar, toz Ru/C katalizörleri ile NaBH₄ çözeltisinin HG kinetiğinin küresel Ru/C katalizörleri ile olandan tamamen farklı olduğunu göstermiştir. Bunun başlıca nedeni, Ru/C katalizörleri ile reaksiyon sırasında hem kütle hem de ısı transferinin önemli roller oynaması olarak açıklanmıştır. Toz Ru/C katalizörleri ve küresel katalizörler kullanılarak NaBH₄ hidrolizi için hidrojen üretimi genel kinetik hız denklemleri sırasıyla;

$$r = A \exp(-50740/RT) [\text{katalizör}]^{1,05} [\text{NaOH}]^{-0,13} [\text{NaBH}_4]^{-0,25} \quad (7)$$

$$r = A \exp(-52120/RT) [\text{katalizör}]^{1,00} [\text{NaOH}]^{-0,21} [\text{NaBH}_4]^{-0,27} \quad (8)$$

olarak tanımlanmıştır. Toz Ru/C katalizörleri ve küresel Ru/C katalizörleri ile farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 50,74 ve 52,12 kJ·mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bir başka çalışmada Zou vd. [95], çeşitli indirgeyici pH değerleri ve indirgeyici maddeler altında Ru-aktif karbon (Ru/C) katalizörlerinin dayanıklılığını test etmiştir. Ru/C katalizörlerinin deaktivasyonunun; Ru kaybı, katalizör yüzeyinde yan ürünlerin birikmesi ve Ru parçacıklarının kümelenmesi olmak üzere üç faktörün kapsamlı etkisi sonucu oluştuğu kabul edilmiştir. Bir başka çalışmada, γ -Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ ve aktif karbon olmak üzere farklı destekler ve özellikle farklı metal öncüllerinin Ru/aktif karbon sisteminin katalitik performansı üzerindeki etkisine odaklanarak en aktif katalizörün ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Ru/aktif karbon >> Ru/CeO₂ > Ru/TiO₂ > Ru/ γ -Al₂O₃ sırasıyla elde edilen katalitik aktivite üzerinde desteğin güçlü bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. En aktif sistem olan Ru/aktif karbon üzerinde, Ru yüklemesinin ve metal öncülünün (RuCl₃ ve Ru(NO)(NO₃)₃) etkisi daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Her iki metal öncül için aktivitenin Ru içeriği arttıkça arttığı, ayrıca RuCl₃ ile hazırlanan katalizörlerin daha aktif olduğu belirlenmiştir [96]. Niu vd. [59] kütlece

%13,20 Co yüklemesine sahip aktif karbon destekli kobalt katalizörü ile 27 °C'de 10,29 L_{H2}·dk⁻¹·g_(kobalt)⁻¹ değerinde ortalama hidrojen üretim hızı elde etmiştir. Bu değer de literatürde çokça bildirilen verilerden daha yüksek olan 1473,4 mol_{H2}·mol_(kobalt)⁻¹·h⁻¹'lik bir devir frekansına (TOF) karşılık gelmektedir. Ayrıca hız denklemi

$$r = A \exp(-42190/RT) [\text{kobalt}]^{0,16} [\text{NaOH}]^{0,23} [\text{NaBH}_4]^{0,30} \quad (9)$$

olacak şekilde tanımlanmıştır.

Zhao vd. [35] karbon siyahı kullanarak emdirme-kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırladıkları üç farklı metal oranına sahip karbon destekli Co-B katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarını desteksiz Co-B katalizörü ile kıyaslamıştır. Buna göre, desteksiz Co-B katalizörünün 25 °C'de ortalama hidrojen üretim hızı 1127,2 mL·dk⁻¹·g⁻¹ olarak, Co-B yüklemesi yapılan karbon destekli katalizörler için ise metal oranı kütlece %30 için 1268,1 mL·dk⁻¹·g⁻¹, %15,6 için 1482,1 mL·dk⁻¹·g⁻¹ ve %7,44 için 2073,1 mL·dk⁻¹·g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Hidrojen üretim reaksiyonu için kütlece %30 oranında Co-B içerikli katalizörün aktivasyon enerjisi 57,8 kJ·mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, destekli katalizörün daha yüksek aktivite göstermesi, destek kullanımı ile yakıt hücreleri için mobil hidrojen üretiminde potansiyel uygulama alanlarının oluşabileceği ile ilişkilendirilmiştir. Baydaroglu vd. [51] NaBH₄ çözeltisinin katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi üzerinde katalizör hazırlama tekniklerinin etkisini incelerken, "indirgeme-çöktürme" yöntemi ile hazırlanan aktif karbon ve karbon siyahı destekli katalizörlerin, aynı Co içeriğine rağmen geleneksel "emdirme-indirgeme" yöntemi ile hazırlananlara göre çok daha aktif olduğunu bulmuştur. 23,94 L·dk⁻¹·g_{Co}⁻¹ olan maksimum hidrojen üretimi, aktivasyon enerjisini 56,7 kJ·mol⁻¹'e düşüren karbon siyahı destekli Co-B kullanılarak elde edilmiştir.

Fiorenza vd. [97] karbon destekli Co (kütlece %10) katalizörlerine küçük miktarlarda Ru (kütlece %0,5-1) eklenmesinin etkisini araştırmıştır. NaBH₄ hidrolizinde, Ru-Co/karbon katalizörlerinin aktivitesi, monometalik numunelerin aktivitelerinin toplamından belirgin şekilde daha yüksek bulunmuştur. Ru-Co bimetalik katalizörlerin performansları, Ru ve Co türleri arasında bir etkileşimin meydana gelmesiyle ilişkilendirilmiş, bu da karbon desteği üzerinde daha homojen bir dağılıma sahip daha küçük rutenyum ve kobalt oksit parçacıklarının oluşumuyla sonuçlanmıştır. Ru-Co katalizörlerinin indirgeme adımı sırasında oluşan Ru⁰'ın H₂ aktivasyonunu desteklediği ve böylece kobalt öncüsünün indirgeme derecesini ve Co nükleasyon merkezlerinin sayısını artırdığı öne sürülmüştür. Hidrit reaksiyon ortamında kobalt ve rutenyum türlerinin ikincil indirgenmesi de meydana gelmekte ve bu nedenle katalitik deneyden önceki katalizörün durumu reaksiyon ortamında oluşan aktif fazın durumunu belirlemektedir. Karbon nanotüpler (CNT'ler) olağanüstü elektronik, termal, biyoyumlu ve optik özellikleri sayesinde çeşitli reaksiyonlar için destekli kataliz kimyasında çok kullanışlı ve çekici bir destek malzemesi olarak

görülmektedir [98-100]. Karbon nanotüplerin sadece bir katalizör desteği olarak değil, aynı zamanda geniş yüzey alanı, mükemmel adsorpsiyon özelliği, yüksek mekanik ve termal özellikleri nedeniyle mükemmel bir düzenleyici olarak rapor edildiği iyi bilinmektedir [101]. NaBH₄'ün hidrolizi reaksiyonunda kullanılan karbon nanotüp-esaslı katalizörlere örnek olarak MWCNT-TiO₂ nano-kompozitler [98], MWCNT/Co-B katalizörler [99], CoP-CNT nano-hibrit malzemeler [100], PAN/CoCl₂/CNT kompozitler [102], Ru(0)-MWCNT [103], kobalt emdirilmiş Fe₃O₄-CNT'ler [104], CNT-Fe-Al₂O₃ [105], CNT-Fe/Co-MgAl₂O₄, CNT-Co-MgO [106], Fe₃O₄/Pt nanopartikülleri eklenmiş CNT'ler [107] sıralanabilmektedir. Prasad vd. [108] yaptıkları çalışmada, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler üzerinde desteklenen Fe₂O₃ nanopartiküllerini kullanarak hibrit nano yapı içeren katalizör sentezlemişlerdir. Katalizörün (0,037 g), hidrojen üretim reaksiyonuna karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve oda sıcaklığında sadece 140 dakikalık reaksiyon süresinde 1368 mL hidrojen ürettiği belirlenmiştir. Katalizör sadece yüksek verimlilik göstermekle kalmayıp, aynı zamanda literatürde bildirilen değerlere kıyasla 15,92 kJ·mol⁻¹ olmak üzere daha düşük aktivasyon enerjisi de ortaya koymuştur.

Patel vd. [109] darbeli lazer biriktirme (PLD) tekniğini kullanarak karbon filmler üzerine desteklenen Co-B nanopartikül katalizörünü geliştirmiş, NaBH₄ hidrolizinde elde edilen düşük aktivasyon enerjisi (~31 kJ·mol⁻¹) ve yüksek H₂ üretim hızı (8,1 L_{H2}·dk⁻¹·g_{katalizör}⁻¹) ile katalizörün yüksek performansı desteklenmiştir.

Günümüzde, grafen esas olarak katalitik alanda destek malzemesi olarak araştırılmaktadır. Hem grafen hem de karbon nanotüplerin karbon malzemelere ait olduğu ve bazı benzerliklere sahip olduğu düşünüldüğünde, katalizörlere grafen eklenmesinin katalitik performansı önemli ölçüde iyileştirmek için mükemmel bir modifikasyon üretebileceği beklenmektedir. İki boyutlu grafen yalnızca iyi kimyasal ve termal kararlılığa sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda geniş yüzey alanı ve mükemmel elektronik iletkenliğe de sahiptir [110-112]. Grafenin yüksek dağılımlı metal nanopartikülleri sabitlemek için ideal bir destek malzemesi olduğu kanıtlanmıştır [113, 114]. Grafenin Co-B esaslı katalizörlere dahil edilmesinin, özgül yüzey alanının artması ve aktif Co bölgelerindeki elektronların zenginleştirilmesi nedeniyle katalitik aktiviteyi iyileştirdiği gösterilmiştir [37, 115]. Shi vd. [116] grafen oksit (GO) modifiye edilmiş Co-B katalizörlerini sentezlemiştir. Yüzey türleri karakterizasyonu sonuçları, indirgenmiş GO (r-GO) tarafından B'dan Co'ya doğru kolaylaştırılan bir elektron transferi nedeniyle aktif Co bölgelerindeki elektron yoğunluğunun arttığını göstermiştir. 50 mg GO modifiyeli Co-B katalizörünün 14,34 L·dk⁻¹·g_{katalizör}⁻¹'lik bir hidrojen üretim hızı ve 26,2 kJ·mol⁻¹'lik çok daha düşük bir aktivasyon enerjisi ile yüksek aktivite gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca, yeniden kullanılabilirlik değerlendirmeleri, katalizörün 5 katalitik

döngüden sonra hala başlangıç aktivitesinin %81,5'ini sağlayan yüksek stabiliteyi koruduğunu göstermiştir. Zhu vd. [117], kolloidal karbon küre (CCS) destekli kobalt katalizörü kullanılarak elde edilen $10,4 \text{ L}_{\text{H}_2} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{kobalt}}^{-1}$ hızındaki üstün katalitik performansı, CCS yüzeyindeki bol oksijen içeren gruplarla kobalt iyonları/metal kombinasyonunun oluşturduğu oldukça dağılmış aktif bölgelere bağlamıştır. İlerleyen çalışmalarında Zhu vd. [58], borik asit varlığında glikozun hidrotermal işlemiyle oksijen açısından zengin fonksiyonel gruplara ve yüksek yüzey alanına sahip karbon aerogelleri (CAs) sentezlemiş ve kobalt katalizörlerinin (CAs/Co) yüklenmesi için destek olarak kullanmıştır. Bu katalizör ile $11,22 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{kobalt}}^{-1}$ lik yüksek bir hidrojen üretim hızına ulaşılmış, aktivasyon enerjisinin $38,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olduğu bulunmuştur.

2.4. Polimer/Jel (Polymer/Gel)

Polimerik destekleyici malzemeler stabilite, yüksek mekanik mukavemet ve kolay işlenebilirlik sağlamaktadır [118]. Uygun bir destekleyici/stabilize edici malzeme, katalizörün belirli özelliklerinde iyileşmeye yol açabilmektedir [119]. Akbar vd. [120] bir biyopolimer türü olan kitosan (CH) destekli bakır (Cu) nanopartikül katalizörü (CH@Cu) ile $2093 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olmak üzere yüksek hidrojen üretim hızı elde edildiğini bildirmiştir.

Demirci ve Sahiner [121], farklı metaller yükledikleri poli(etilen imin) mikrojeller (PEI-M, M: Co, Ni ve Cu) arasında PEI-Co kompozit katalizör sisteminin NaBH_4 ve NH_3BH_3 'ün hidroliz reaksiyonlarında diğer metal içeren kompozitlerden daha iyi katalitik performanslara sahip olduğunu belirlemiştir. NH_3BH_3 'ün hidrolizinde PEI-Co katalizörünün devir frekansı (TOF) değerinin NaBH_4 hidrolizinden yaklaşık 12,5 kat daha fazla olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde, Sahiner'in araştırma grubu kobalt nanopartiküllerini immobilize etmek için kriyojeller [122, 123], mikrojeller [124], hidrojel [125] ve iyonik sıvı kompozitler [126] dahil olmak üzere çeşitli polimerik destekler geliştirmiştir. Bu malzemelerin hazırlanması, nispeten daha küçük olan parçacıkları desteklere sabitlemek için uzun hazırlama süresi ve karmaşık sentez prosedürleri gerektiren post-modifikasyon sırasında, küçük boyuttaki kobalt-esaslı parçacıklar da birleşerek katalizörlerin reaktifliğini azaltabilmektedir. Bu nedenle, tek adımda kolayca hazırlanabilen ve eşit şekilde dağıtılmış kobalt nanopartiküllerinden oluşan kobalt-gömülü malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Bu kapsamda, Lin ve Chang [127] yaptıkları çalışmada, kobalt-esaslı Zeolitik İmidazolat Çerçevesinden (ZIF-67) türetilen, hazırlanması kolay karbon destekli bir kobalt malzemesi geliştirmiştir. Tek adımlı karbonizasyon yoluyla, ZIF-67 kolayca gözenekli bir manyetik kobalt/karbon kompozitine (MCCC) dönüştürülmektedir.

Alkali koşullar altında MCCC katalizörünün, önemli ölçüde düşük aktivasyon enerjisiyle ($25,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) üstün bir katalitik kapasite gösterdiği belirlenmiştir.

Buğday samanı selülozu (WSC) esaslı hidrojele Ni veya Cu nanopartiküllerinin eklenmesi ile oluşturulan katalizörler kullanıldığında NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklardaki hidroliz reaksiyonunun kinetik analizine dayanarak, WSC esaslı hidrojel-Ni ve hidrojel-Cu kompozitleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla $32,66$ ve $34,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızları, WSC esaslı hidrojel-Ni ve hidrojel-Cu kompozitleri için sırasıyla $129,96$ ve $27,84 \text{ mL}_{\text{H}_2} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur [128].

2.5. Katmanlı Çift Hidroksitler (Layered Double Hydroxides, LDH)

Mahpuduz vd. [129] magnezyum-alüminyum katmanlı çift hidroksit (LDH) üzerinde desteklenen çeşitli ortalama çaplara sahip kobalt nanopartikülleri (Co-NP'ler) sentezlemiştir. 6 mM Co-sitrat çözeltisinden sentezlenen katalizörün $4520 \pm 251 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Co}}^{-1}$ lik en yüksek H_2 üretim oranını sergilemesi katalizörün optimum Co-NP boyutuna sahip olduğunu göstermiştir. Bu optimum katalizör için aktivasyon enerjisi $56,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Katalizör aynı koşullar altında beş kez tekrarlı test edildiğinde neredeyse aynı dönüşümün elde edilebildiği, ancak katalizörün katalitik aktivitesinin giderek azaldığı gözlenmiştir.

2.6. Ni Köpük (Ni Foam)

Katalizör şablonu olarak kullanılan Ni köpüğü gibi substratlar üzerine kaplanmış ince film katalizörler hem ince film katalizör şablonunun NaBH_4 çözeltisine basitçe yerleştirilmesiyle H_2 üretiminin başlatılabilmesi hem de katalizör şablonu ile NaBH_4 çözeltisi arasındaki temas alanı ayarlanarak üretim hızının kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle hidrojen sistemleri için oldukça uygundur. Benzer şekilde, katalizör şablonu çözeltiden geri çekilerek H_2 üretimi durdurulabilir. Bu nedenle, özel bir katalizör ayırma ünitesi gerekmediğinden H_2 jeneratörünün tasarımı basitleştirilebilir. Ayrıca, ince film katalizör şablonları sürekli olarak yeniden kullanılabilir ve böylece H_2 üretim sisteminin genel maliyeti düşürülebilir. Bu bilgiler doğrultusunda Krishnan vd. [130] yaptıkları çalışmada, akımsız (electroless) ve elektro kaplama teknikleri kullanarak Ni-köpük alt tabakalar üzerinde ince film CoB alaşım katalizörleri hazırlamıştır. Akımsız ve elektro kaplamalı ince film CoB/Ni-köpük şablonları ile sırasıyla $1,64$ ve $0,30 \text{ L} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olmak üzere maksimum H_2 üretim oranları elde edilmiştir. Aktivasyon enerjileri ise akımsız ve elektro kaplamalı CoB/Ni-köpük için sırasıyla $44,47$ ve $54,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. NaBH₄ hidrolizinden H₂ üretiminde son yıllarda kullanılan katalizörler ve destek türleri (Catalysts and support types used in recent years in H₂ production from NaBH₄ hydrolysis)

Çalışma grubu	Kullanılan katalizör	Destek malzemesi	Aktivite
Zhao vd. [33]	• Mo- modifiye Co-Pd-B • Pd- modifiye Co-B	• Co-Pd-B • Co-B katalizör tozları	Co-Mo-Pd-B için Ea: 36,36 kJ·mol ⁻¹
Fernandes vd. [34]	• Cr- modifiye Co-B	• Co-Cr-B katalizör alaşım tozları	Co-Cr-B için Ea: 37 kJ·mol ⁻¹
Bennici vd. [63]	• Co/KWPA • Co/CsWPA • Pt/C	• WPA • C	Pt/C için HGR: 12340 mL·dk ⁻¹ ·g _{Pt} ⁻¹
Balbay vd. [68]	• MMT-H ₃ PO ₄ -CoB • MMT-H ₃ PO ₄ -Co-Fe-B	• Montmorillonit (MMT)	HGR: 1869 ve 4536 mL·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Kıpçak ve Kalpazan, [69]	• CoB/bentonit • CoB/Na-bentonit	• Bentonit	HGR: 921,94 ve 1601,45 mL·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Selviye vd. [27]	• Sepiolit destekli Co-B	• Sepiolit	HGR: 5025 mL·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Hosgun vd. [70]	• Co-B/Hly	• Halloysit (Hly)	HGR: 33,854 mL·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Tian vd. [45]	• Atapulgit kili destekli (Co-B)	• Atapulgit	Ea: 36,32 kJ·mol ⁻¹
Gilani vd. [77]	• TiO ₂ -DF-NT • FS-NT	• DF-NT • FS-NT	TiO ₂ -FS-NT için HGR: 18,4 mL·dk ⁻¹
Şahin vd. [78]	• Co-B-TiO ₂ (su ve metanol ile hazırlama)	• TiO ₂	Cözücü: Metanol için HGR: 3031 mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹
Kılınç ve Şahin [79]	• TiO ₂ esaslı Cu(II)-Schiff Baz kompleks	• TiO ₂	HGR: 22071 mL H ₂ ·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Shen vd. [80]	• CoB/Ag-TiO ₂	• TiO ₂	HGR: 6294 mL·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Li vd. [81]	• Co/HTNT	• HTNT	hidrojen üretim hızı HGR: 1,04 L·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
İzgi vd. [36]	• Co-Cr-B/CeO ₂	• CeO ₂	HGR: 9182 mL·dk ⁻¹ ·g _{metal} ⁻¹
Santos vd. [32]	• Nb ₂ O ₅ /Co	• Nb ₂ O ₅	Ea: 11,37 kJ·mol ⁻¹
Kılınç vd. [86]	• Ni-salisilaldimin- Al ₂ O ₃	• Al ₂ O ₃	HGR: 62535 mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹
Ye vd. [60]	• Co/γ-Al ₂ O ₃ • Co/aktif karbon	• γ-Al ₂ O ₃ • Aktif karbon	Ea: 32,63 ve 45,64 kJ·mol ⁻¹
Liang vd. [91]	• NiB/NiFe ₂ O ₄	• NiFe ₂ O ₄	HGR: 299,88 mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹
Chen vd. [92]	• Co/Fe ₃ O ₄ @C	• Fe ₃ O ₄ @C	HGR: 1403 mL·H ₂ ·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Zou vd. [94]	• Toz Ru/C • Küresel Ru/C	• C	Ea: 50,74 ve 52,12 kJ·mol ⁻¹
Niu vd. [59]	• Co-AC	• AC	HGR: 10,29 L _{H₂} ·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Zhao vd. [35]	• Co-B-C	• C	HGR: 2073,1 mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹
Baydaroğlu vd. [51]	• Co-B-C • Co-B-AC	• Karbon siyahı • Aktif karbon	Co-B-C için HGR: 23,94 L·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Prasad vd. [108]	• Fe ₂ O ₃ /CNT	• Fonksiyonelleştirilmiş CNT	Ea: 15,92 kJ·mol ⁻¹
Patel vd. [147]	• Co-B/karbon film	• Karbon filmler	HGR: 8,1 L _{H₂} ·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Shi vd. [116]	• Co-B/GO	• Grafen oksit (GO)	HGR: 14,34 L·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Zhu vd. [117]	• Co/CCS	• Kolloidal karbon küre (CCS)	HGR: 10,4 L _{H₂} ·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Akbar vd. [120]	• CH@Cu	• Kitosan (CH)	HGR: 2093 mL·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹
Lin ve Chang [127]	• Co-MCCC	• ZİF-67'den türetilen manyetik kobalt/karbon kompoziti (MCCC)	Ea: 25,8 kJ·mol ⁻¹
Mahpudiz vd. [129]	• Co-NP	• Katmanlı çift hidroksit (LDH)	HGR: 4520 ± 251 mL·dk ⁻¹ ·g _{Co} ⁻¹
Krishnan vd. [130]	• İnce film CoB-Ni köpük	• Ni-köpük alt tabaka	HGR: 1,64 L·dk ⁻¹ ·g _{kat} ⁻¹

3. NaBH₄'ÜN KATALİTİK HİDROLİZİNDE REAKSİYON PARAMETRELERİNİN ETKİSİ (EFFECT OF REACTION PARAMETERS ON CATALYTIC HYDROLYSIS OF NaBH₄)

NaBH₄'ün katalizör varlığında hidroliz reaksiyonunda hidrojen üretim hızını etkileyen en önemli parametreler: katalizör miktarı, metal yükleme oranı, NaBH₄ konsantrasyonu vb. Buna ek olarak, çözelti sıcaklığı [10, 131-133], NaOH konsantrasyonu [131, 132], pH [10,

134], reaksiyon süresi [135], katalizör destek malzemesinin miktarı da önemli parametrelerdendir [132].

3.1. Katalizör Miktarı Etkisi (Effect of Catalyst Amount)

Patel vd. [10], NaBH₄'ün hidrolizi yöntemiyle H₂ üretimi için katalizör olarak kobalt sülfür (CoS) kullanmıştır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen bu katalizör, saf halde ve nano-boyuttur. Katalizör miktarının H₂ üretim

verimine etkisinin belirlenmesi için 25 °C'de 0,5 g NaBH₄ ile farklı miktarda CoS katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz hidroliz yoluyla üretilen hidrojen miktarının en yüksek değerinin 45 mL olduğu belirlenirken, H₂ üretim veriminin ise katalizör miktarıyla doğrusal olarak arttığı belirlenmiş ve CoS nanopartikülleri tarafından hidrolizin katalizlenerek en yüksek H₂ üretim hızı ~150 mL olarak hesaplanmıştır. Al-Enizi vd. [136], Kim ve Hwang [137] ve Kord vd. [138] de yaptıkları çalışmalarda farklı metal katalizörler kullanmalarına rağmen benzer sonuçları bulmuştur. Bu araştırmacılar, NaBH₄'ün suda sınırlı çözünürlüğü nedeniyle katalizörsüz hidroliz reaksiyonlarında H₂ üretim hızının nispeten zayıf olduğunu belirtmiştir.

Mirshafiee ve Mehran Rezaei [139], Co-Fe/CQD (Karbon kuantum nokta) nano-katalizör kullandıkları çalışmalarında 10, 15, 20 ve 25 mg katalizör için elde edilen maksimum hidrojen üretim hızı değerlerini sırasıyla 11,33; 20,20; 28,00 ve 11,67 mL·dk⁻¹·g⁻¹ katalizör olarak belirlemiştir. Katalizör miktarı 10 mg'den 20 mg'ye çıkarıldığında maksimum HGR artmıştır. Ancak, katalizör miktarı 20 mg'den 25 mg'ye artırıldığında maksimum HGR'nin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, katalizör miktarındaki artışın başlangıçta daha fazla aktif bölgeyi sodyum borhidrite maruz bırakması olarak açıklanmıştır. Bu aktif bölgeler, sodyum borhidrit molekülündeki B-H bağının kırılmasına ve daha fazla hidrojen üretmek için suyla reaksiyona girebilen BH₃ moleküllerinin oluşumuna neden olabilir [140]. Ayrıca, B(OH)₃, B(OH)₄ ve HBO₂ gibi aktif katalizör bölgelerinde oluşan ara türler, daha fazla hidroliz reaksiyonunda ek hidrojen açığa çıkarabilir. Ancak katalizörün fazla olması durumunda reaksiyon çözeltisinin konsantrasyonu artar, bu da kütle transferinde sınırlamalara ve katalizör aktivitesinde azalmaya yol açabilir.

3.2. Metal Yükleme Oranı Etkisi (Effect of Metal Loading Ratio)

Özdemir [131], Ti/(Ti+Co) molar oranı %2,5-12,5 arasında değişen katalizörler sentezlemiştir. Hidrojen üretim hızı artan Ti oranıyla parabolik bir değişim göstermektedir. En yüksek H₂ üretim hızı %5 Ti içeren katalizörde ~14 mL·dk⁻¹·g⁻¹ katalizör olarak belirlenmiştir. Mirshafiee ve Rezaei, [139] Co-Fe/CQD kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarında parametre olarak Co:Fe oranını değiştirmiştir. Metal yüklü olmayan CQD'nin hidrojen üretim hızı çok düşüktür ve bu da katalitik bir rolü olmadığını göstermektedir. Ancak, Co, CQD destek malzemesine aktif bir faz olarak yüklendiğinde, hidrojen üretim oranı önemli ölçüde artmıştır. Demir metali promotör olarak eklendikten sonra ise, hidrojen üretimi daha kısa zamanda maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bimetalik nanopartiküller arasında, Co-Fe(95-5)/CQD katalizörü, benzer koşullar altında diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında en yüksek hidrojen üretim hızına (20200 mL·dk⁻¹·g⁻¹) sahiptir. Bu katalizör, yalnızca 1 dakika içerisinde 303 mL hidrojen üreterek, daha kısa reaksiyon süresinde maksimum verime ulaşmıştır. Daha önceki çalışmalarında da benzer

sonuç bulan araştırmacılar Mirshafiee ve Rezaei, [135] bu işlemde, önce reaktanların (BH₄⁻ ve H₂O), katalizör üzerinde adsorbe edildiğini, daha sonra BH₄⁻ iyonlarının kemisorpsiyona uğradığını savunmaktadır. Öte yandan, hidroliz reaksiyonundan sorumlu aktif bölgeler elektron açısından zengin kobalt nanopartikülleridir ve bimetalik katalizörler ise elektron transfer özelliklerine sahip olma avantajına sahiptir. Bu sebeple, Fe eklendiğinde, Co aktif bölgelerinin elektron yoğunluğu artar [141, 142], Onat ve Ekinci [132], Co-Cr/Kaolin bimetalik katalizörlerinde metal oranını değiştirerek, sentezledikleri katalizörü NaBH₄'ün hidrolizi ile H₂ üretim reaksiyonunda kullanmıştır. Metal oranı ile H₂ üretim hızı verileri incelendiğinde aralarında parabolik bir ilişki olduğu belirlenmiş ve en yüksek H₂ üretim hızını %90 kaolin miktarı ile 4084 mL·dk⁻¹·g⁻¹ katalizör olarak belirlemiştir.

3.3. NaBH₄ Konsantrasyonu Etkisi (Effect of NaBH₄ Concentration)

NaBH₄ konsantrasyonunun H₂ üretim hızı üzerine etkilerini incelemek için yapılan çalışmada Abdel-Salam vd. [133] NaBH₄ konsantrasyonu 2; 2,5; 3 ve 3,5 mmol olarak değiştirilmiştir. Hidrojen üretim hızı artan NaBH₄ konsantrasyonu hafifçe artmıştır. Ancak, hidrojen üretim hızındaki bu artış NaBH₄ konsantrasyonu 3 mmol'ü aştığında gözlenmemiştir. Araştırmacılar hidroliz hızının artan NaBH₄ konsantrasyonu azalmasını; katalizörün yüzeyinde NaBO₂ çökmesine ve dolayısıyla katalitik performansın bozulmasına bağlamışlardır. Chen vd. [92] manyetik çekirdek-kabuk yapılı karbon üzerine katıldıkları kobalt nanopartiküller ve Hashimi vd. [143] ise bakır nano-tel katalizör varlığında gerçekleştirdikleri H₂ üretim reaksiyonunda benzer sonuçlar ile karşılaşmıştır.

3.4. Çözelti Sıcaklığı Etkisi (Effect of Solution Temperature)

Abdel-Salam vd. [133], çözelti sıcaklığının H₂ üretim hızı ve reaksiyonun kinetik davranışına etkisini incelemek için 297,15-312,15 K sıcaklık aralığında farklı deneyler gerçekleştirmiştir. Elde ettikleri sonuçlar, H₂ üretim hızının sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisi (E_a) ise 14,7 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Kılınç [144], SiO₂ destekli-Ni(II)-Schiff Bazı kompleks katalizörü kullanarak farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdiği NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunda sıcaklık arttıkça, reaksiyonun tamamlanma süresinin kıaldığını belirlemiştir. 20-50 °C sıcaklık aralığında bu reaksiyonun E_a değeri 16,63 kJ·mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Onat ve Ekinci [132], sıcaklığın H₂ üretim hızına etkisini incelemek için aktif çarpışma teorisini kullanmıştır. Kaolin destekli Co-Cr bimetalik katalizörünün kullanıldığı bu çalışmada, 30 °C'de hidrojen üretim hızı 5007 mL·g⁻¹·dk⁻¹, 60 °C'de ise 30325 mL·g⁻¹·dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. Buna göre, sıcaklık arttığında parçacıklar arasında daha fazla etkileşim meydana gelmektedir ve sıcaklık arttığında reaksiyon hızında kayda değer bir artış gözlemlenmiştir [145, 146].

3.5. NaOH Konsantrasyonu/pH Etkisi (Effect of NaOH concentration/pH)

Literatürde yer alan pek çok çalışmada NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızını farklı katalizörler için farklı şekilde etkilediği belirlenmiştir. Özdemir [131], reaksiyon çözeltisindeki NaOH konsantrasyonunun Co-Ti(II)-B alaşım katalizörü ile H₂ üretim hızına etkisini belirlemek için kütlece NaOH konsantrasyonunu %2,5 ile %15 arasında değiştirmiştir. Bu değişime karşılık, H₂ üretim hızı parabolik olarak değişmektedir ve en yüksek hız %7,5 NaOH varlığında elde edilmiştir. Araştırmacılar, ortamdaki NaOH oranına bağlı olarak pH yükseldikçe, B(OH)₄ çözünürlüğünün arttığını ve daha çok aktif bölgenin serbest kaldığını savunmuşlardır. H₂ üretim hızı en yüksek değere ulaştıktan sonra, daha fazla NaOH ilavesi ile OH⁻ iyonu katalizörün aktif bölgelerine adsorbe olmakta ya da pH arttıkça NaBO₂'nin çözünürlüğü düşerek çökmekte ve katalitik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir [147, 37]. Patel vd. [10], CoS nanopartikül ile katalitik hidroliz için pH değerini 7-10 aralığında değiştirmiş ve önceki çalışmalara benzer olarak H₂ üretim hızı değişiminin parabolik değiştiğini belirleyerek, pH değerini 8 olarak optimize etmiştir. Mirshafiee ve Mehran [139], Co-Fe/CQD katalizörü ile yaptıkları çalışmada, reaksiyon çözeltisindeki NaOH miktarını kütlece %2-5 aralığında değiştirmiştir. NaOH arttıkça artan H₂ üretim hızı, NaOH miktarı %4 olduğunda maksimum seviyeye ulaşmış ve %5 olduğunda azalma eğilimi göstermiştir. Araştırmacılar, NaOH miktarının optimum değeri aştığında, çözeltinin viskozitesinde ve alkalinitesinde bir

artışa neden olduğunu, bunun da hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmesini zorlaştıran su aktivitesini azalttığını bildirmiştir. Bu bulguya ek olarak, NaOH'ın fazlası kullanılırsa, NaBO₂ yan ürünlerinin çözünürlüğü azalabilir ve bu türlerin katalizör yüzeyinde çökmesiyle, aktif bölgeleri tıkayabilir sonucuna varmışlardır.

3.6. Reaksiyon Süresi Etkisi (Effect of Reaction Time) NaBH₄'ün hidrolizi yöntemiyle H₂ sentezi reaksiyonunda, reaksiyon süresi; kullanılan katalizör türü, metal türü, katalizör miktarı, reaksiyon koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Mirshafiee ve Mehran [139] Co-Fe(95-5)/CQD katalizörü ile yalnızca 1 dakikada 303 mL H₂ üretimini sağlamıştır. Aynı çalışmada Co/CQD katalizörü ile bu değere ulaşmak için reaksiyon süresi 2,5 dk olarak bulunmuştur.

3.7. Katalizör Destek Malzemesi Miktarının Etkisi (Effect of Catalyst Support Amount)

Onat ve Ekinci [132], farklı kaolin oranlarına dayalı hidrojen üretimine ilişkin verileri incelemek için Co-Cr yükledikleri kaolin oranını %70-95 aralığında değiştirmiştir. Kaolin oranı %70 iken, reaksiyon hızla tamamlanmıştır fakat hidrojen miktarının maksimum üretim oranının %90 kaolin kullanıldığında elde edildiği bulunmuştur. %90 kaolin varlığında H₂ üretim hızı 4084 mL·dk⁻¹·g⁻¹ katalizör olarak belirlenmiştir.

Bazı reaksiyon parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerine etkisi Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Bazı reaksiyon parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerine etkisi (Effect of some reaction parameters on hydrogen production rate)

Katalizör Miktarının Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (mg katalizör)	HGR (mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹)
Mirshafiee ve Mehran Rezaei [139]	Co-Fe/CQD (Karbon kuantum nokta)	10	11,33
		15	20,20
		20	28,00
		25	11,67
Metal Yükleme Oranı Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (molar oran Ti/(Ti+Co))	HGR (L·dk ⁻¹ ·g ⁻¹)
Özdemir [131]	Co-Ti(II)-B	0	~ 6,1
		2,5	~ 11,9
		5,0	~ 14,0
		7,5	~ 13,0
		10,0	~ 7,9
		12,5	~ 1,9
NaBH₄ Konsantrasyonu Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (mmol NaBH ₄)	H ₂ (mL)
Abdel-Salam vd. [133]	Ag/CoFe ₂ O ₄ -CNT	2,0	~ 250
		2,5	~ 300
		3,0	~ 399
		3,5	~ 400

Tablo 2. (Devam) Bazı reaksiyon parametrelerinin hidrojen üretim hızı üzerine etkisi (Effect of some reaction parameters on hydrogen production rate)

Çözelti Sıcaklığı Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (K)	H ₂ (mL)
Abdel-Salam vd. [133]	Ag/CoFe ₂ O ₄ -CNT	297,15	~ 375
		302,15	~ 402
		307,15	~ 410
		312,15	~ 450
NaOH Konsantrasyonu/pH Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (pH)	HGR (mL·dk ⁻¹ ·g ⁻¹)
Patel vd. [10]	CoS nanopartikül	7	~ 118
		8	~ 215
		9	~ 155
		10	~ 122
Reaksiyon Süresi Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (dk)	H ₂ (mL)
Mirshafiee ve Mehran [139]	Co-Fe (95-5)/CQD	1	~ 300
		2	~ 340
		3	~ 345
Katalizör Destek Malzemesi Miktarının Etkisi			
Çalışma Grubu	Kullanılan Katalizör	Reaksiyon Parametresi (% kaolin)	H ₂ (mL)
Onat ve Ekinci [132]	Co-Cr/kaolin	95	~ 135
		90	~ 310
		80	~ 330
		70	~ 470

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Çalışmada son yıllarda NaBH₄'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretimi üzerine yapılan araştırmalar özetlenmektedir. Ru ve Pt gibi değerli metaller katalitik hidrolizde mükemmel performansa sahiptir, ancak yüksek fiyatları ve bulunabilirlik kısıtlamaları pratik üretimde yaygın olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, nispeten düşük maliyetli bazı değerli olmayan metaller araştırmacıların ilgisini çekmiş ve Co, Ni vb. metallerin bulunduğu malzemeler üzerine çok sayıda derinlemesine araştırma yürütülmüştür. Bu değerli olmayan metal malzemeler de hidrojen üretiminde yüksek verimlilik göstermiştir. Ancak, reaksiyon sürecinde bu metal parçacıkları kümeleşme eğilimindedir, bu da katalitik aktiviteyi büyük ölçüde azaltmakta ve yeniden kullanım elverişliliğini kısıtlamaktadır. Bu nedenle, karbonlu malzemeler, nikel köpük, metal oksitler ve benzeri substratlar sıklıkla taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler kümeleşme sorunlarını etkili bir şekilde azaltmakta ve katalizörün döngü performansını ve pratikliğini de artırmaktadır. Yapılan derleme çalışması kapsamında incelenen makalelerde, en yüksek hidrojen üretim hızlarına sahip katalizörler Ni-salisilaldimin-Al₂O₃ (62535 mL·dk⁻¹·g⁻¹) > Co-B-C (23940 mL·dk⁻¹·g_{Co}⁻¹) > TiO₂ esaslı Cu(II)-Schiff Baz kompleks (22071 mL H₂·dk⁻¹·g_{kat}⁻¹) > Co-B/GO (14340 mL·dk⁻¹·g_{katalizör}⁻¹) > Pt/C (12340 mL·dk⁻¹·g_{Pt}⁻¹) olacak şekilde sıralanabilmektedir.

İncelenen çalışmalar NaBH₄'ün katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi için farklı katalizörler kullanıldığında 11-52 kJ·mol⁻¹ aralığında değişen aktivasyon enerjisi ihtiyacı duyulduğunu; bununla birlikte hidrojen üretim miktarı üzerinde etkili parametrelerin katalizördeki aktif metal oranı ve katalizör miktarı olduğunu ortaya çıkarmıştır. Ancak, NaBH₄'ün hidrojen üretiminde hala çözülememiş bazı zorluklar bulunmaktadır. Şu anda, NaBH₄ hidrolizinin reaksiyon mekanizması tam olarak açıklanmamıştır ve hidrojen salımı nedeniyle hidroliz reaksiyonu sırasında yerinde karakterize edilmesi zordur ve katalizörün ve ara maddelerin yüzey durumu hakkında bilgi eksikliği, katalitik mekanizmanın derinlemesine incelenmesinde zorluklar yaratmaktadır. Önceki çalışmalar, geri dönüşüm sırasında katalizör performansının bozulmasının nedenlerinin esas olarak morfolojik değişiklikler ve yüzeyde NaBO₂ birikimi veya adsorpsiyonu olduğunu göstermiştir. Sonuçlar hidrojen üretim tekniklerinin rekabetçi olması ve mevcut uygulamaların yeniden canlanması için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Hidrojen üretimi için çeşitli malzemeler geliştirilmiş, ancak şu ana kadar mobil uygulamaların ihtiyaçlarını sağlayan bir malzemeye literatürde rastlanmamıştır. Bunun için araştırmacıların ilerlemeyi sağlaması gerektiği ve ticarileştirme amaçları için yeni kanalların gerekli olduğu görülmüştür.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal/özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Gamze GÜNDÜZ MERİÇ: Fikrin oluşturulması, literatür taraması ve yazımda katkıda bulunmuştur.

Adife Şeyda YARGIÇ: Literatür taraması, eleştirel inceleme ve yazımda katkıda bulunmuştur.

Elif YAMAN ÇAMLI: Konu taslağının oluşturulması, literatür taraması ve yazımda katkıda bulunmuştur.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Büyüç, P., Eryaşar, A., "Energy and exergy analysis of green hydrogen production," *Politeknik Dergisi*, 28(2): 461-468. (2025).
- [2] Osman A. I., Chen L., Yang M., Msigwa G., Farghali M., Fawzy S. and Yap P. S., "Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 21(2): 741-764, (2023).
- [3] Raihan A, Tuspekova A., "Dynamic impacts of economic growth, energy use, urbanization, agricultural productivity, and forested area on carbon emissions: New insights from Kazakhstan", *World Development Sustainability*, 1: 100019, (2022).
- [4] Wei Y., Wang M., Fu W., Wei L., Zhao X., Zhou X. and Wang H., "Highly active and durable catalyst for hydrogen generation by the NaBH₄ hydrolysis reaction: CoWB/NF nanodendrite with an acicular array structure", *Journal of Alloys and Compounds*, 836: 155429, (2020).
- [5] Osman A. I., Mehra N., Elgarahy A. M., Hefny M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A. A. H. and Rooney D. W., "Hydrogen production, storage, utilisation and environmental impacts: a review", *Environmental Chemistry Letters*, 1-36, (2022).
- [6] Yue M., Lambert H., Pahon E., Roche R., Jemei, S. and Hissel D., "Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146: 111180, (2021).
- [7] Megia P. J., Vizcaino, A. J., Calles J. A. and Carrero A., "Hydrogen production technologies: from fossil fuels toward renewable sources", *A Mini Review. Energy & Fuels*, 35(20): 16403-16415, (2021).
- [8] Yörük, Ö., Uysal, D., & Doğan, Ö. M., "Low-voltage hydrogen production from formic acid: The role of different electrolysis parameters," *Politeknik Dergisi*, Early Access: 1-1 (2025).
- [9] Dragan M., "Hydrogen storage in complex metal hydrides NaBH₄: hydrolysis reaction and experimental strategies", *Catalysts*, 12(4): 356, (2022).
- [10] Patel D. M., Gujarati V. P., Sumesh C. K. and Pataniya P. M., "Enhanced hydrolysis of NaBH₄ using cobalt sulphide for hydrogen production", *Inorganic Chemistry Communications*, 166: 112678, (2024).
- [11] Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J. and Binder M., "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10): 969-975, (2000).
- [12] Saka C., Şahin Ö., Demir H., Karabulut A. and Sarıkaya A., "Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis with a Cu-Co-based catalyst: a kinetic study", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37(9): 956-964, (2015).
- [13] Zahmakiran M. and Ozkar S., "Intrazeolite ruthenium (0) nanoclusters: a superb catalyst for the hydrogenation of benzene and the hydrolysis of sodium borohydride", *Langmuir*, 24(14): 7065-7067, (2008).
- [14] Altaf C. T., Minkina V. G., Shabunya S. I., Colak T. O., Sankir N. D., Şankir, M and Kalinin V. I., "Ruthenium and platinum-modified titanium dioxide support for NaBH₄ hydrolysis", *Acs Omega*, 8(39): 36100-36108, (2023).
- [15] Patel N., Patton B., Zanchetta C., Fernandes R., Guella G., Kale, A. and Miotello A., "Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1): 287-292, (2008).
- [16] Netskina O. V., Kochubey D. I., Prosvirin I. P., Kellerman D. G., Simagina V. I. and Komova O. V., "Role of the electronic state of rhodium in sodium borohydride hydrolysis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 390: 125-132, (2014).
- [17] Hua D., Hanxi Y., Xiping, A. and Chuansin C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(10): 1095-1100, (2003).
- [18] Lee J., Kong K. Y., Jung C. R., Cho E., Yoon S. P., Han J., Lee T. G. and Nam S. W., "A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution", *Catalysis Today*, 120(3-4): 305-310, (2007).
- [19] Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J. and Binder M., "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10): 969-975, (2000).
- [20] Krishnan P., Yang T. H., Lee W. Y. and Kim C. S., "PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", *Journal of Power Sources*, 143(1-2), 17-23, (2005).

- [21] Jafarzadeh H., Karaman C., Güngör, A., Karaman O., Show P. L., Sami, P. and Mehrizi A. A., "Hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis catalyzed by cobalt ferrite anchored nitrogen-and sulfur co-doped graphene hybrid nanocatalyst: artificial neural network modeling approach", *Chemical Engineering Research and Design*, 183: 557-566, (2022).
- [22] Li Y., Zhou G., Yin J., Chen J., Tang C., Liu C. and Zhang L., "Photo-thermal synergic enhancement of $\text{Co}_x\text{FeAl-LDHs}$ for hydrogen generation from hydrolysis of NaBH_4 ", *Applied Surface Science*, 610: 155325, (2023).
- [23] Groven L. J., Pfeil T. L. and Pourpoint T. L., "Solution combustion synthesized cobalt oxide catalyst precursor for NaBH_4 hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(15): 6377-6380, (2013).
- [24] Li H., Liao J., Zhang X., Liao W., Wen L., Yang J. and Wang R., "Controlled synthesis of nanostructured Co film catalysts with high performance for hydrogen generation from sodium borohydride solution", *Journal of Power Sources*, 239: 277-283, (2013).
- [25] Hua D., Hanxi Y., Xinping, A. and Chuansin C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(10): 1095-1100, (2003).
- [26] Çakanyıldırım Ç. ve Gökçeoğlu G., "NaBH₄ hidrolizi için Al₂O₃ destekli çok bileşenli nano katalizör sentezi ve kinetik değerlendirmesi", *Politeknik Dergisi*, 26(1): 143-152, (2023).
- [27] Selvitpe N., Balbay, A. and Saka C., "Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH_4 hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(31): 16387-16399, (2019).
- [28] Cho K. W. and Kwon H. S., "Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Catalysis Today*, 120(3-4): 298-304, (2007).
- [29] Kaya C., Özdemir, J. H., Elçiçek, H., Özdemir, O. K., Kökkülank, G. and Ünlügençoğlu K., "Enhancing the efficiency of sodium borohydride hydrolysis with a novel CoB-Triton catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 51: 489-503, (2024).
- [30] Xu F., Ren J., Ma J., Wang Y., Zhang K., Cao Z. and Bai S., "A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH_4 solution catalyzed by Co-based catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 50: 827-844, (2024).
- [31] Lu Y. C., Chen M. S. and Chen Y. W., "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 and CeO_2 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5): 4254-4258, (2012).
- [32] Santos F. L., Giroto A. S., Torres J. A., Oliveira A. V., e Santos V. M. and Nogueira A. E., "Hydrogen generation via NaBH_4 hydrolysis over cobalt-modified niobium oxide catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 92: 113-123, (2024).
- [33] Zhao Y., Ning Z., Tian J., Wang H., Liang X., Nie S. and Li X., "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution on Co-Mo-Pd-B amorphous catalyst with efficient catalytic properties", *Journal of Power Sources*, 207: 120-126, (2012).
- [34] Fernandes R., Patel N. and Miotello A., "Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH_4 solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(1-2): 68-74, (2009).
- [35] Zhao J., Ma, H. and Chen J., "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution using carbon-supported Co-B as catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18): 4711-4716, (2007).
- [36] İzgi M. S., Baytar O., Şahin, Ö. and Kazıcı H. Ç., "CeO₂ supported multimetallic nano materials as an efficient catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH_4 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60): 34857-34866, (2020).
- [37] Xiang C., Jiang D., She Z., Zou Y., Chu H., Qiu S., Zhang H., Xu F., Tang, C. and Sun L., "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, (2015).
- [38] Akbayrak S., Tonbul, Y. and Özkar S., "Ceria supported rhodium nanoparticles: superb catalytic activity in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 198: 162-170, (2016).
- [39] Shen J., Xu D., Ji J., Zhang, Q. and Fan X., "In situ evolved defective TiO_2 as robust support for CoB-catalyzed hydrolysis of NaBH_4 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(3): 1001-1010, (2023).
- [40] Manna J., Roy B., Pareek, D. and Sharma P., "Hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis using Co-B/ AlPO_4 and Co-B/bentonite catalysts", *Catalysis, Structure & Reactivity*, 3(4): 157-164, (2017).
- [41] Joydev M., Binayak, R. and Pratibha S., "Zeolite supported cobalt catalysts for sodium borohydride hydrolysis", *Applied Mechanics and Materials*, 490: 213-217, (2014).
- [42] Zahmakiran M. and Ozkar S., "Zeolite-confined ruthenium (0) nanoclusters catalyst: record catalytic activity, reusability, and lifetime in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", *Langmuir*, 25(5): 2667-2678, (2009).
- [43] Wen L., Su J., Wu X., Cai P., Luo, W. and Cheng G., "Ruthenium supported on MIL-96: an efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30): 17129-17135, (2014).

- [44] Saka C., Eygi, M. S. and Balbay A., "Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5): 3876-3886, (2021).
- [45] Tian H., Guo, Q. and Xu D., "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst", *Journal of Power Sources*, 195(8): 2136-2142, (2010).
- [46] Saka C., Kaya, M. and Bekiroğullari M., "Spirulina Platensis microalgae strain modified with phosphoric acid as a novel support material for Co-B catalysts: its application to hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(4): 2872-2883, (2020).
- [47] Kamal T., Khan S. B. and Asiri A. M., "Nickel nanoparticles-chitosan composite coated cellulose filter paper: an efficient and easily recoverable dip-catalyst for pollutants degradation", *Environmental Pollution*, 218: 625-633, (2016).
- [48] Sahiner N., "Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis", *Progress in Polymer Science*, 38(9): 1329-1356, (2013).
- [49] Schaqui H., Brahmi Y. and Ju W., "Facile and universal method for the synthesis of metal nanoparticles supported onto carbon foams", *Cellulose*, 27(1): 263-271, (2020).
- [50] Yıldız D., Sarıboğa E., Altınay B. S., Denkteş D., Şirin G., Altun Ş. N., Kaya Ş., Demir Kıvrak H. and Korkmaz N., "Activated carbon from waste fabrics as a catalyst for NaBH₄ methanolysis", *Process Safety and Environmental Protection*, 185: 831-838, (2024).
- [51] Baydaroglu F., Özdemir E. and Hasimoğlu A., "An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3): 1516-1522, (2014).
- [52] Xu D., Wang H., Guo Q. and Ji S., "Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH₄", *Fuel Processing Technology*, 92(8): 1606-1610, (2011).
- [53] Chen W., Ji J., Duan X., Qian G., Li P., Zhou X., Chen D. and Yuan W., "Unique reactivity in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Chemical Communications*, 50(17): 2142-2144, (2014).
- [54] Yao Q., Lu Z. H., Jia Y., Chen X. and Liu X., "In situ facile synthesis of Rh nanoparticles supported on carbon nanotubes as highly active catalysts for H₂ generation from NH₃BH₃ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(5): 2207-2215, (2015).
- [55] Chou C. C., Hsieh C. H. and Chen B. H., "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni-Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts", *Energy*, 90: 1973-1982, (2015).
- [56] Feng W., Yang L., Cao N., Du C., Dai H., Luo W. and Cheng G., "In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(7): 3371-3380, (2014).
- [57] Shen J., Yang L., Hu K., Luo W. and Cheng G., "Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2): 1062-1070, (2015).
- [58] Zhu J., Li R., Niu W., Wu Y. and Gou X., "Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25): 10864-10870, (2013).
- [59] Niu W., Ren D., Han Y., Wu Y. and Gou X., "Optimizing preparation of carbon supported cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 543: 159-166, (2012).
- [60] Ye W., Zhang H., Xu D., Ma L. and Yi B., "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", *Journal of Power Sources*, 164(2): 544-548, (2007).
- [61] Chamoun R., Demirci B., Cornu D., Zaatar Y., Khoury R., Khoury A. and Miele P., "From soil to lab: Utilization of clays as catalyst supports in hydrogen generation from sodium borohydride fuel", *Fuel*, 90(5): 1919-1926, (2011).
- [62] Akdim O., Demirci U. B. and Miele P., "Highly efficient acid-treated cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11): 4780-4787, (2009).
- [63] Bennici S., Yu H., Obeid E. and Auroux A., "Highly active heteropolyanions supported Co catalysts for fast hydrogen generation in NaBH₄ hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13): 7431-7442, (2011).
- [64] Lefebvre F., Liu-Cai F. X. and Auroux A., "Microcalorimetric study of the acidity of tungstic heteropolyanions", *Journal of Materials Chemistry*, 4(1): 125-131, (1994).
- [65] Clacens J. M., Genuit D., Delmotte L., Garcia-Ruiz A., Bergeret G., Montiel R., Lopez J. and Figueras F., "Effect of the support on the basic and catalytic properties of KF", *Journal of Catalysis*, 221(2): 483-490, (2004).
- [66] Clark J. H., "Fluoride ion as a base in organic synthesis", *Chemical Reviews*, 80(5): 429-452, (1980).
- [67] Prescott H. A., Li Z. J., Kemnitz E., Trunschke A., Deutsch J., Lieske H. and Auroux A., "Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an

- investigation of catalytic activity and acid–base properties”, *Journal of Catalysis*, 234(1): 119-130, (2005).
- [68] Balbay A., Selvitepe N. and Saka C., “Fe doped-CoB catalysts with phosphoric acid-activated montmorillonite as support for efficient hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1): 425-438, (2021).
- [69] Kıpçak İ. and Kalpazan E., “Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(50): 26434-26444, (2020).
- [70] Hosgun S., Ozdemir M. Sahin Y. B., “Optimization of hydrogen generation by catalytic hydrolysis of NaBH₄ with halloysite-supported CoB catalyst using response surface methodology”, *Clays and Clay Minerals*, 69(1): 128-141, (2021).
- [71] Dadkhah M., Salavati-Niasari M. and Mir N., “Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles by using new shape controllers and its application in dye sensitized solar cells”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6): 4039-4044, (2014).
- [72] Masjedi M., Mir N., Noori E., Gholami T. and Salavati-Niasari M., “Effect of Schiff base ligand on the size and the optical properties of TiO₂ nanoparticles” *Superlattices and Microstructures*, 62: 30-38, (2013).
- [73] Bhattacharyya K., Danon A., Vijayan B. K., Gray K. A., Stair P. C. and Weitz E., “Role of the surface Lewis acid and base sites in the adsorption of CO₂ on titania nanotubes and platinumized titania nanotubes: an in situ FT-IR study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(24): 12661-12678, (2013).
- [74] Harima Y., Fujita T., Kano Y., Imae I., Komaguchi K., Ooyama Y. and Ohshita J., “Lewis acid sites of TiO₂ surface for adsorption of organic dye having pyridyl group as anchoring unit”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(32): 16364-16370, (2013).
- [75] Ramya K., Dhathathreyan K. S., Sreenivas J., Kumar S. and Narasimhan S., “Hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride”, *International Journal of Energy Research*, 37(14): 1889-1895, (2013).
- [76] Shang Y., Chen R. and Jiang G., “Kinetic study of NaBH₄ hydrolysis over carbon-supported ruthenium”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22): 6719-6726, (2008).
- [77] Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., Akbari M. and Tafazoli Motie P., “Hydrogen evolution from catalytic hydrolysis of NaBH₄: Comparative study between the catalytic activity of TiO₂ nanotubes with various arrangements”, *Journal of Nanostructures*, 9(3): 587-599, (2019).
- [78] Şahin Ö., İzgi M. S., Onat E. and Saka C., “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, (2016).
- [79] Kılınç D. and Şahin, Ö., “Effective TiO₂ supported Cu-Complex catalyst in NaBH₄ hydrolysis reaction to hydrogen generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(34): 18858-18865, (2019).
- [80] Shen X., Wang Q., Wu Q., Guo S., Zhang Z., Sun Z., Liu B., Wang Z., Zhao B. and Ding W., “CoB supported on Ag-activated TiO₂ as a highly active catalyst for hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution”, *Energy*, 90: 464-474, (2015).
- [81] Li R., Zhang F., Zhang J. and Dong H., “Catalytic hydrolysis of NaBH₄ over titanate nanotube supported Co for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(8): 5260-5268, (2022).
- [82] Na H. S., Shim J. O., Ahn S. Y., Jang W. J., Jeon K. W., Kim H. M., Lee Y. L., Kim K. J. and Roh H. S., “Effect of precipitation sequence on physicochemical properties of CeO₂ support for hydrogen production from low-temperature water-gas shift reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37): 17718-17725, (2018).
- [83] Simell P. A., Hepola J. O. and Krause A. O. I., “Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts”, *Fuel*, 76(12): 1117-1127, (1997).
- [84] Wu C. and Williams P. T., “Hydrogen production by steam gasification of polypropylene with various nickel catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4): 152-161, (2009).
- [85] Wang S. and Lu G. Q., “Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 75(7): 589-595, (2000).
- [86] Kılınç D., Şahin Ö. and Saka C., “Salicylaldimine-Ni complex supported on Al₂O₃: Highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1): 251-261, (2018).
- [87] Jeong S. U., Kim R. K., Cho E., Kim H. J., Nam S. W., Oh I. H., Hong S. A. and Kim S. H., “A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst”, *Journal of Power Sources*, 144(1): 129-134, (2005).
- [88] Kaufman C. M. and Sen B., “Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (2): 307-313, (1985).
- [89] Ren A., Liu C., Hong Y., Shi W., Lin S. and Li P., “Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic NiFe₂O₄/Bi₂O₃ heterostructures”, *Chemical Engineering Journal*, 258: 301-308, (2014).
- [90] Gao Z., Feng Y., Cui F., Hua Z., Zhou J., Zhu Y. and Shi J., “Pd-loaded superparamagnetic mesoporous

- NiFe₂O₄ as a highly active and magnetically separable catalyst for Suzuki and Heck reactions”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 336(1-2): 51-57, (2011).
- [91] Liang Z., Li Q., Li F., Zhao S. and Xia X., “Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ based on high stable NiB/NiFe₂O₄ catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(7): 3971-3980, (2017).
- [92] Chen B., Chen S., Bandal H. A., Appiah-Ntiamoah R., Jadhav A. R. and Kim H., “Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(19): 9296-9306, (2018).
- [93] Xu D., Dai P., Liu X., Cao C. and Guo Q., “Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution”, *Journal of Power Sources*, 182(2): 616-620, (2008).
- [94] Zou Y. C., Nie M., Huang Y. M., Wang J. Q. and Liu H. L., “Kinetics of NaBH₄ hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(19): 12343-12351, (2011).
- [95] Zou Y. C., Huang Y. M., Li X. and Liu H. L., “A durable ruthenium catalyst for the NaBH₄ hydrolysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(7): 4315-4322, (2011).
- [96] Crisafulli C., Scirè, S., Salanitri M., Zito R. and Calamia S., “Hydrogen production through NaBH₄ hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(6): 3817-3826, (2011).
- [97] Fiorenza R., Scirè S. and Venezia A. M., “Carbon supported bimetallic Ru-Co catalysts for H₂ production through NaBH₄ and NH₃BH₃ hydrolysis”, *International Journal of Energy Research*, 42(3): 1183-1195, (2018).
- [98] Dai K., Peng T., Ke D. and Wei B., “Photocatalytic hydrogen generation using a nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation”, *Nanotechnology*, 20(12): 125603, (2009).
- [99] Huang Y., Wang Y., Zhao R., Shen P. K. and Wei Z., “Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23): 7110-7115, (2008).
- [100] Liu Q., Tian J., Cui W., Jiang P., Cheng N., Asiri A. M. and Sun X., “Carbon nanotubes decorated with CoP nanocrystals: a highly active non-noble-metal nanohybrid electrocatalyst for hydrogen evolution”, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(26): 6710-6714, (2014).
- [101] Serp P., Corrias M. and Kalck, P., “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, 253(2): 337-358, (2003).
- [102] Li F., Arthur E. E., La D., Li Q., and Kim H., “Immobilization of CoCl₂ (cobalt chloride) on PAN (polyacrylonitrile) composite nanofiber mesh filled with carbon nanotubes for hydrogen production from hydrolysis of NaBH₄ (sodium borohydride)”, *Energy*, 71: 32-39, (2014).
- [103] Akbayrak S. and Özkaz S., “Ruthenium (0) nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotube as highly active catalyst for hydrogen generation from ammonia-borane”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(11): 6302-6310, (2012).
- [104] Bandal H. A., Jadhav A. R. and Kim, H., “Cobalt impregnated magnetite-multiwalled carbon nanotube nanocomposite as magnetically separable efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis”, *Journal of Alloys and Compounds*, 699:1057-1067, (2017).
- [105] Laurent C., Peigney A., Dumortier O. and Rousset, A., “Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14): 2005-2013, (1998).
- [106] Flahaut E., Peigney A., Laurent C., Marliere, C. Chastel, F. and Rousset, A. “Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties”, *Acta Materialia*, 48(14): 3803-3812, (2000).
- [107] He H. and Gao, C., “Synthesis of Fe₃O₄/Pt nanoparticles decorated carbon nanotubes and their use as magnetically recyclable catalysts”, *Journal of Nanomaterials*, 2011(1), 193510. (2011).
- [108] Prasad D., Patil K. N., Sandhya N., Chaitra C. R., Bhanushali J. T., Samal A. K., Keri R. S., Jadhav A. H. and Nagaraja B. M., “Highly efficient hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using eminently competent recyclable Fe₂O₃ decorated oxidized MWCNTs robust catalyst”, *Applied Surface Science*, 489: 538-551, (2019).
- [109] Patel N., Fernandes R., Bazzanella N. and Miotello A., “Enhanced hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using ‘Co-B nanoparticles supported on carbon film’ catalyst synthesized by pulsed laser deposition”, *Catalysis Today*, 170(1): 20-26, (2011).
- [110] Julkapli N. M. and Bagheri S., “Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2): 948-979, (2015).
- [111] Wang C. and Astruc D., “Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts”, *Progress in Materials Science*, 94: 306-383, (2018).
- [112] Zhang R., Zheng J., Chen T., Ma G. and Zhou W., “RGO-wrapped Ni-P hollow octahedrons as noble-metal-free catalysts to boost the hydrolysis of ammonia borane toward hydrogen generation”, *Journal of Alloys and Compounds*, 763: 538-545, (2018).
- [113] Yang Y., Lu Z. H., Hu Y., Zhang Z., Shi W., Chen X. and Wang T., “Facile in situ synthesis of copper nanoparticles supported on reduced graphene oxide for

- hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane," *RSC Advances*, 4(27): 13749–13752, (2014).
- [114] Yao Q., Lu Z. H., Huang W., Chen X. and Zhu J., "High Pt-like activity of the Ni–Mo/graphene catalyst for hydrogen evolution from hydrolysis of ammonia borane," *Journal of Materials Chemistry A*, 4(22): 8579–8583, (2016).
- [115] Cui Z., Guo Y. and Ma J., "In situ synthesis of graphene supported Co–Sn–B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3): 1592–1599, (2016).
- [116] Shi L., Xie W., Jian Z., Liao X. and Wang Y., "Graphene modified Co–B catalysts for rapid hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33): 17954–17962, (2019).
- [117] Zhu J., Li R., Niu W., Wu Y. and Gou X., "Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride," *Journal of Power Sources*, 211: 33–39, (2012).
- [118] Haider S., Kamal T., Khan S. B., Omer M., Haider A., Khan F. U. and Asiri A. M., "Natural polymers supported copper nanoparticles for pollutants degradation," *Applied Surface Science*, 387: 1154–1161, (2016).
- [119] Chen X., Xu X. J., Zheng X. C., Guan X. X. and Liu P., "Chitosan supported palladium nanoparticles: The novel catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane," *Materials Research Bulletin*, 103: 89–95, (2018).
- [120] Akbar S., Qureshi M. N. and Khan S. A., "Fabrication of chitosan supported copper nano catalyst for the hydrogen gas production through methanolysis and hydrolysis of NaBH₄," *International Journal of Hydrogen Energy*, 101: 313–322, (2025).
- [121] Demirci S. and Sahiner N., "Superior reusability of metal catalysts prepared within poly (ethylene imine) microgels for H₂ production from NaBH₄ hydrolysis," *Fuel Processing Technology*, 127: 88–96, (2014).
- [122] Sahiner N., Seven F. and Al-Lohedan H., "Super-fast hydrogen generation via super porous QP(VI)-M cryogel catalyst systems from hydrolysis of NaBH₄," *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13): 4605–4616, (2015).
- [123] Yildiz S., Aktas N. and Sahiner N., "Metal nanoparticle-embedded super porous poly (3-sulfopropyl methacrylate) cryogel for H₂ production from chemical hydride hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(27): 14690–14700, (2014).
- [124] Sahiner N. and Yasar A. O., "Monodispersed p(2-VP) and p(2-VP-co-4-VP) particle preparation and their use as template for metal nanoparticle and as catalyst for H₂ production from NaBH₄ and NH₃BH₃ hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20): 10476–10484, (2014).
- [125] Seven F. and Sahiner N., "Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts," *Journal of Power Sources*, 272: 128–136, (2014).
- [126] Sahiner N. and Yasar A. O., "Co nanoparticle decorated magnetic core, polymeric ionic liquid shell composites for H₂ production," *Fuel Processing Technology*, 144: 124–131, (2016).
- [127] Lin K. Y. A. and Chang H. A., "Efficient hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework," *Chemical Engineering Journal*, 296: 243–251, (2016).
- [128] Ding J., Li Q., Su Y., Yue Q., Gao B. and Zhou W., "Preparation and catalytic activity of wheat straw cellulose-based hydrogel–nanometal composites for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(21): 9978–9987, (2018).
- [129] Mahpudiz A., Lim S. L., Inokawa H., Kusakabe K. and Tomoshige R., "Cobalt nanoparticle supported on layered double hydroxide: Effect of nanoparticle size on catalytic hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis," *Environmental Pollution*, 290: 117990, (2021).
- [130] Krishnan P., Advani S. G. and Prasad A. K., "Thin-film CoB catalyst templates for the hydrolysis of NaBH₄ solution for hydrogen generation," *Applied Catalysis B: Environmental*, 86(3–4): 137–144, (2009).
- [131] Ozdemir O., "Analysis of kinetic properties for the hydrolysis reaction of NaBH₄ and environmental effects in the hydrogen production of activated Co–Ti(II)–B alloy catalysts," *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), (2019).
- [132] Onat E. and Ekinici S., "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, (2024).
- [133] Abdel-Salam M. O., Kim Y., Moustafa Y. M. and Yoon T., "Design a well-dispersed Ag-based/CoFe₂O₄–CNT catalyst for hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis," *Ceramics International*, 50(22): 46419–46428, (2024).
- [134] Ma J., Han Y., Wang X., Wang Y., Zhang K., Cao Z. and Wu S., "Co–PB/Ti foil as an efficient catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of NaBH₄ solution," *Materials Research Bulletin*, 179: 112992, (2024).
- [135] Mirshafiee F. and Rezaei M., "Enhancing hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis and the role of a Co/CuFe₂O₄ nanocatalyst in a continuous flow system," *Scientific Reports*, 14(1): 9659, (2024).
- [136] Al-Enizi A. M., El-Halwany M. M., Shaikh S. F., Pandit B. and Yousef A., "Electrospun nickel nanoparticles@poly (vinylidene fluoride-

- hexafluoropropylene) nanofibers as effective and reusable catalyst for H₂ generation from sodium borohydride,” *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11): 104207, (2022).
- [137] Kim G. J. and Hwang H. T., “Thermal hydrolysis of solid-state sodium borohydride for noncatalytic hydrogen generation,” *Chemical Engineering Journal*, 424: 130445, (2021).
- [138] Kord S., Fathirad F., Afzali D. and Fayazi M., “Boron–Cobalt–Nickel–Yttrium nanocatalysts for hydrogen production from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution,” *Inorganic Chemistry Communications*, 136: 109130, (2022).
- [139] Mirshafiee F. and Rezaei M., “Synergistic catalytic performance of Co–Fe/CQD nanocatalyst for rapid hydrogen generation through NaBH₄ hydrolysis,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 79: 139–149, (2024).
- [140] Ekinçi A., Şahin Ö. and Horoz S., “Kinetics of catalytic hydrolysis of NaBH₄ solution: Ni–La–B catalyst,” *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58(1): 113–121, (2022).
- [141] Wang Y. P., Wang Y. J., Ren Q. L., Li L., Jiao L. F., Song D. W. and Yuan H. T., “Ultrafine amorphous Co–Fe–B catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ solution to generate hydrogen for PEMFC,” *Fuel Cells*, 10(1): 132–138, (2010).
- [142] Abutaleb A., Maafa I. M., Zouli N., Yousef A. and El-Halwany M. M., “Synthesis of trimetallic nanoparticle (NiCoPd)-supported carbon nanofibers as a catalyst for NaBH₄ hydrolysis,” *Membranes*, 13(9): 783, (2023).
- [143] Hashimi A. S., Nohan M. A. N. M., Chin S. X., Khiew P. S., Zakaria S. and Chia C. H., “Copper nanowires as highly efficient and recyclable catalyst for rapid hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride,” *Nanomaterials*, 10(6): 1153, (2020).
- [144] Kılınç D., “Silika destekli Ni(II)-salisilaldimin kompleksinin sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen üretimindeki katalitik etkisinin incelenmesi,” *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(1): 296–310, (2018).
- [145] Zhang X., Cheng Y., Li C., Guo Q. and Meng X., “Catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution for hydrogen evolution in a micro-scale fluidized bed reactor,” *International Journal of Energy Research*, 44(8): 6758–6766, (2020).
- [146] Patel N. and Miotello A., “Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3): 1429–1464, (2015).
- [147] Patel N., Fernandes R., Santini A. and Miotello A., “Co–B nanoparticles supported on carbon film synthesized by pulsed laser deposition for hydrolysis of ammonia borane,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2): 2007–2013, (2012).

ERKEN ÇÖR