



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

Oğuz Kaan Özdemir

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, 34210, Turkey

Highlights:

- 5% wt. Ti is the optimum value
- 7.5% wt. NaBH₄ and 7.5 %wt. NaOH is standart solution for this catalyst.

Keywords:

- Sodium boron hydride
- Hydrolysis
- Co-Ti(II)-B
- Catalysts

Graphical/Tabular Abstract

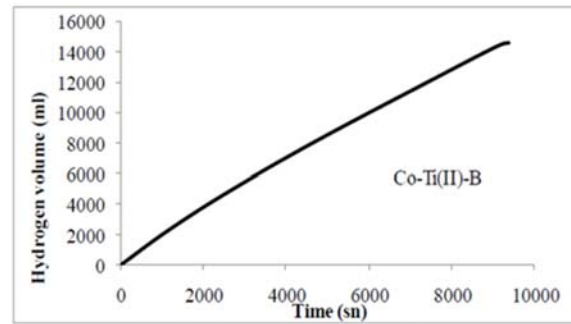
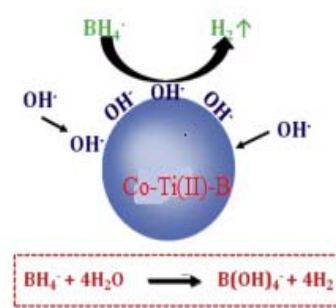


Figure A. Hydrolysis of NaBH₄ over the Co-Ti(II)-B catalyst

Article Info:

Research Article
Received: 24.05.2017
Accepted: 05.11.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.570889

Acknowledgement:

This research was supported by Scientific and Technological Research Council of Türkiye (TUBITAK) under the contract 113M551.

Correspondence:

Author: Oğuz Kaan Özdemir
e-mail: kozdemir@yildiz.edu.tr
phone: +90 545 630 1983

Purpose:

In this study, Co-Ti(II)-B catalyst was prepared by reduction of Ti⁺² cation, coming from TiCl₂ metal salt solution, and the aim of the present work is to study how the lower ionization energy of Ti⁺² affects catalytic properties for hydrolysis of NaBH₄. By the using of optimized fuel for Co-Ti(II)-B catalyst was tested under different conditions and its kinetic properties was investigated according to Power law.

Theory and Methods:

Co-Ti-B catalysts including different Ti/(Ti+Co) molar ratios and Co-B (absence of Ti) powder catalysts were synthesized by wet chemical reduction method. The XRD data were collected in the range of 5°-95° 2θ and continuous scan mode. Morphology of catalysts and the elemental compositions of the catalysts were analyzed by scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively. Differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric study were performed to determine their phase transformation behavior, curie transition and magnetic properties. This method was employed to estimate the Curie temperature (T_c) of produced catalysts by estimating the weight change due to magnetic flux. Activity tests were performed using 10 mg of dry catalyst and 10 ml of alkaline NaBH₄ solution in a batch type reactor which was immersed into the thermostatic water bath

Results:

Prepared Co-Ti(II)-B ternary catalysts which had different Ti/(Ti+Co) molar ratios (from 2.5% to 12.5%) were synthesized and their activities were tested by using alkaline NaBH₄ solution (5 wt.% NaBH₄ and 2 wt.% NaOH) at 323K. all the titanium doped catalysts have much better catalytic activity than sole Co-B catalyst. The HGR increases with rising Ti-content and reaches the maximum value at 5%, then decreases with further increase in titanium content. all the catalyst powders are amorphous structure, and there are not any peak belong to titanium or oxidize component. EDS analysis clearly show that, Ti and Co can successfully be reduced, simultaneously. Addition of Ti⁺² prevents the formation of Co₃B alloy and keep the amorphous catalyst structure. From the Arrhenius plot, the activation energies were calculated as 56.16 kJ mol⁻¹ for Co-Ti(II)-B catalysts.

Conclusion:

The highest hydrogen generation rate was obtained with 5% Ti/(Ti+Co) molar ratio, and for this catalyst the optimum fuel concentration was identified as 7.5 wt.% NaBH₄ with 7.5 wt.% NaOH.



Aktif Co-Ti (II) -B alaşım katalizörlerinin hidrojen üretiminde NaBH₄ hidroliz reaksiyonu ve çevresel etkiler için kinetik özelliklerin analizi

Oğuz Kaan Özdemir*

Yıldız Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, 34220, Türkiye

Ö N E Ç I K A N L A R

- Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu.
- En yüksek katalitik aktivite 5% ağırlık Ti ilavesi ile elde edilmiştir.
- Optimum yakıt konsantrasyonu 7,5 % ağırlık NaBH₄ ve 7,5 % ağırlık NaOH olarak belirlenmiştir.

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 24.05.2017

Kabul: 05.11.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.570889

Anahtar Kelimeler:

Kobalt titanyum (II) borit,
sodyum borohidrid,
hidrojen üretimi

ÖZET

Aktif olmayan soy metallerin ilavesi, katalizörün katalitik performansını etkiler. Bu çalışmada, sodyum borohidrit (NaBH₄) 'in katalitik hidroliziyle hidrojen üretimi için TiCl₂ metal tuzundan yeni ve verimli bir üçlü Kobalt-Titanyum (II) -Borid (Co-Ti(II)-B) katalizörleri hazırlanmıştır. Co-Ti(II)-B katalizörü yardımıyla, hidrojen üretim oranı, farklı titanyum konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, NaBH₄ konsantrasyonu ve NaOH (baz dengeleyici) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Katalizörün aktivitesi, termodinamik bakış açılarından analiz edilmiş ve Co-B katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Yüksek katalitik verimliliğe ek olarak, katalizör ciddi koşullarda yüksek kararlılık ve aktivasyon kaybına karşı yüksek tolerans gibi önemli özellikleri içermelidir. En yüksek hidrojen üretim oranı, %5 ağırlık Ti/(Ti + Co) molar oranı ile elde edilmiş ve bu katalizör için, optimum yakıt konsantrasyonu, ağırlıkça %7,5 NaOH ile %7,5 NaBH₄ olarak tanımlanmıştır.

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

H I G H L I G H T S

- Hydrolysis reaction of sodium boron hydride
- 5% wt. Ti is the optimum value
- 7.5% wt. NaBH₄ and 7.5 %wt. NaOH is standart solution for this catalyst

Article Info

Research Article

Received: 24.05.2017

Accepted: 05.11.2018

DOI:

10.17341/gazimmfd.570889

Keywords:

Cobalt titanium (II) boride,
sodium borohydride,
hydrogen generation

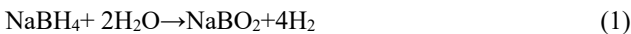
ABSTRACT

The addition of the active non-noble metal species can influence the catalytic performance of catalyst. In the present work, a new and efficient ternary Cobalt-Titanium(II)-Boride (Co-Ti(II)-B) catalysts were prepared from TiCl₂ metal salt for hydrogen generation by catalytic hydrolysis of Sodium borohydride (NaBH₄). By the help of Co-Ti(II)-B catalysis, hydrogen generation rate was measured as a function of different titanium concentration, solution temperature, NaBH₄ concentration, and NaOH (a base-stabilizer) concentration. The activity of the catalyst was analyzed from thermodynamic points of view and compared with the Co-B catalyst. In addition to high catalytic efficiency, the catalyst must also comprise important features like high stability in severe conditions and should have high tolerance against deactivation. The highest hydrogen generation rate was obtained with 5% Ti/(Ti+Co) molar ratio, and for this catalyst the optimum fuel concentration was identified as 7.5 wt. % NaBH₄ with 7.5 wt. % NaOH.

1. GIRIŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda enerji ihtiyacı fosil yakıtlarla sağlanmaktadır. Fosil yakıtlarının çevreyi olumsuz yönde etkilememesinin yanısıra sınırlı miktarlarda ki rezervlerinin yakın gelecekteki talepler için yeterli değildir. Bu nedenle; yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynakları geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Uzun yıllardır kimya endüstrisinde kullanılan hidrojen yakın gelecek için umut veren en önemli bir alternatiftir. Hidrojen hem fosil yakıtlardan hemde yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen ikincil bir enerji kaynağıdır. Son yıllarda hidrojen üretim yöntemlerinden başlıcaları; suyun elektrolizi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, buhar reformasyonu ve kömür veya biyokütlenin gazlaştırılmasıdır. Yüksek kükürt içeriğine sahip hidrokarbonlardan üretim, yüksek kükürt ve karbon bazlı emisyonların salınımına neden olur [1]. Dahası, çok düşük CO ve S konsantrasyonları bile polimer elektrolit yakıt hücrelerini (PEMFC) zehirleyebilir ve böylece yakıt hücresinin çalışma ömrünü önemli oranda azaltır. Elektroliz teknolojisi yüksek saflıkta hidrojen sağlar, buna karşılık yüksek maliyeti uzun süreli kullanımlarda sınırlayıcı etken olmaktadır. Hidrojenin üretimi kadar üretilen hidrojenin depolanması ve taşınımı da diğer bir önemli araştırma konusudur [2]. Yaygın hidrojen depolama sistemleri; basınçlı tanklar, yüksek yüzey alanlı materyaller (aktif karbon, karbon nanotüpler, metal organik çerçeveler (MOF) vs.) yüzeylerine hidrojenin adsorpsiyonu ve hidrojen depolayan alaşımlar olarak sınıflandırılabilir. Bu yöntemler arasından adsorpsiyon teknikleri diğer basınçlı sistemlere kıyasla daha güvenlidir, buna karşılık gravimetric ve hacimsel enerji yoğunlukları istenilen seviyede değildir. Basınç altında sıkıştırma yöntemi yüksek maliyetli ve tehlike arz eden bir yöntemdir. Bu nedenlerden dolayı bahsedilen teknikler ticarileştirme ve pratik uygulamalardan uzaktır [3].

Gravimetric ve hacimsel verimlilik açısından yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip kimyasal hidrürler (LiBH_4 , NaBH_4 ve KBH_4), hem saf hidrojen üretimi, hem de depolamada iyi adaydır[4]. Bu hidrürler arasında, hidrojen depolama kapasitesi (%10,9), yanıcı olmayan çözelti, aylarca bazik ortamda kararlı ve aynı zamanda temiz ve geri dönüşümlü bir üründür. Üstün özelliklerinden dolayı sodyum borhidrür, hidrojen üretim kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıklarda dahi, NaBH_4 'ten hidroliz yoluyla saf hidrojen üretimi mümkündür ve uygun katalizörlerin varlığında hidroliz reaksiyonu kolay kontrol edilebilir [5]. NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu Eş. 1'de verilmiştir:



Yukarıda verilen hidroliz reaksiyon stokiyo-metrisine göre, hidrojenin yarısı sudan gelmektedir. Alkali sodyum bor hidrür çözeltisi, organik/inorganik asitler, katalizörler ile katalize edilebilir [6, 7]. Fakat asitlerin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonların kontrolü zordur ve katalizör

olarak kullanılan asitlerin tekrar kullanılmasında mümkün değildir. Asit katalizörler yerine farklı metalik katalizörlerin de NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu için katalizör olarak kullanılabilir. Metalik katalizörlerin NaBH_4 'ün hidrolizinin geliştirilmesi için birçok çalışma literatürde belirtilmiştir. Platinyum grup metallerinin (PGM) geçiş metalleri arasında en yüksek katalitik aktiviteye sahiptir [7]. Platin grup metalleri hidroliz reaksiyonu için iyi bir katalizör olmasına karşılık, sınırlı rezervleri ve yüksek maliyetleri nedeniyle ticari olarak kullanılmaları mümkün değildir. Bu sebepten, birçok araştırma grubu, daha düşük maliyetli katalizörlerin (örneğin, Ni, Fe veya Co) geliştirilmesi üzerine çalışmalarını sürdürmektedir. Düşük maliyetli, yüksek aktiviteye sahip ve tekrar kullanılabilir katalizörlerin geliştirilmesi, hidrojen yakıt sisteminin ağırlığını ve maliyetini düşürerek hidrojenin gravimetric depolama kapasitesini ve ticarileştirilmesini iyileştirmek için önem arz etmektedir.

Asal olmayan katalizörler Co ve Ni, borid formlarında kullanıldıklarında daha iyi katalitik aktiviteye sahiptirler, çünkü metaloid, electron transferi ile aktif bölgelerin oksidasyona karşı dayanımını arttırmaktadır [8]. Bununla birlikte, Co ve Ni bazlı katalizörlerin aglomerasyonu ve bozulması hidrojen üretim hızını sınırlayabilir. Bu tip problemlerin çözülmesi için farklı destek malzemeleri [9-13] ve çeşitli geçişmetalleri ile alaşımlama [14-19] gibi teknikler geliştirilmiştir. Yüksek yüzey alanı sergileyen destek malzemeleri, katalizör parçacıklarının daha homojen dağılmasını sağlarken, katkılı geçiş elementleri atomik difüzyon bariyerleri [20], Lewis asit bölgesi [21] gibi davranabilir veya katalizör aktif alanlarının electron yoğunluğunu artırabilirler[8]. Şimdiye kadar, Co-W-B [14], Co-Cu-B [15], Co-Mn-B [16], Ni-Fe-B [17], Co-Mo-B [18], Co-Zn-B [19] hidrojen üretmek için NaBH_4 solüsyonunun katalitik hidrolizi için geliştirilmiştir. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak ilk defa Co-Ti(II)-B katalizörü başarıyla hazırlanmış ve katalitik özellikleri araştırılmıştır. Önce ki çalışmalarımızda TiCl_3 metal tuzundan elde edilen Ti^{+3} katyonunun indirgenmesi ile Co-Ti-B alaşım katalizörü hazırlanmıştır [22]. Bu çalışmada, TiCl_2 metal tuzu çözeltisinden gelen Ti^{+2} katyonunun indirgenmesi ile Co-Ti(II)-B katalizörü hazırlanmıştır. Bu çalışmanın amacı, Ti^{+3} 'ten daha düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan Ti^{+2} 'nin indirgenmesiyle katalitik özelliklerde ki değişimin gözlemlenmesidir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL RESULTS)

2.1. Katalizör Hazırlama (Catalyst Preparation)

Farklı Ti/(Ti+Co) molar oranları ve Co-B (Ti yokluğu) toz katalizörleri içeren Co-Ti(II)-B katalizörleri ıslak kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. İlk olarak, 0,02M CoCl_2 80ml etanol ile karıştırılmıştır. Bundan sonra, cobalt-etanol karışımına farklı miktarda TiCl_2 çözeltisi ilave edilmiştir. Nihai çözelti, öncelikle oda sıcaklığında 10

dakika karıştırılmış ve ardından daha önce 8°C'ye ayarlanmış olan subanyosu içerisine bırakılarak 30 dakika karıştırılmıştır. İndirgeme esnasında ve sonrasında çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla şiddetli bir hızla karıştırılmıştır. İndirgeyici olarak fazla miktarda NaBH₄ sulu çözeltisi, metal katyonlarının bulunduğu çözelti içerisine yavaşça damlalar halinde ilave edilmiştir. İndirgeme işlemi sonrasında, reaksiyon banyosu su banyosu içerisinde 5 dakika ve oda sıcaklığında 15 dakika daha karıştırılmış, böylece kobalt ve titanium iyonlarının tamamen indirgenmesi sağlanmıştır. Nihai siyah çökelti santrifüjle sıvıdan ayrılarak su ve etanol ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi sonucunda çöktürülen partiküller 95°C'de vakum altında 1saat süreyle kurutulmuştur. 1 saat sonunda vakumun alınması ile 95°C'de en az birsaat daha fırına konmuştur.

2.2. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst characterization)

Katalizörlerin yüzey morfolojileri, farklı büyütme altında taramalı elektronmikroskopisi ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin termal özellikleri, ısıtma ile birlikte faz geçişleri ve Curie geçiş sıcaklığı gibi özellikleri Perkin

Elmer STA6000 model termal analiz cihazı ile incelenmiştir. Termal analiz testleri azot atmosferi altında 10°C.min⁻¹lik bir ısıtma hızıyla partiküllerin sıcaklığının 30°C'den 600°C'ye çıkarılmasıyla yapılmıştır. Bu yöntem, manyetik akı nedeniyle ağırlık değişimini tahmin ederek üretilen katalizörlerin Curie sıcaklığını (T_c) belirlemek için kullanılmıştır [23].

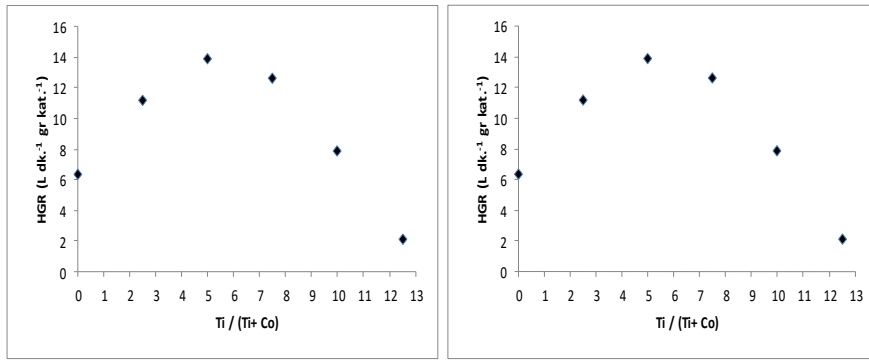
2.3. Katalizör Aktivite Testi (Catalytic Activity Tests)

Aktivite testleri, reactor sıcaklığını kontrol etmek üzere termostatik su banyosuna batırılmış ve Teflon kaplı manyetik karıştırma balığı ile 600dev/dak 'da karıştırılan yığın tipi bir reaktörde 10mg kuru katalizör ve 10ml alkalın NaBH₄ solüsyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

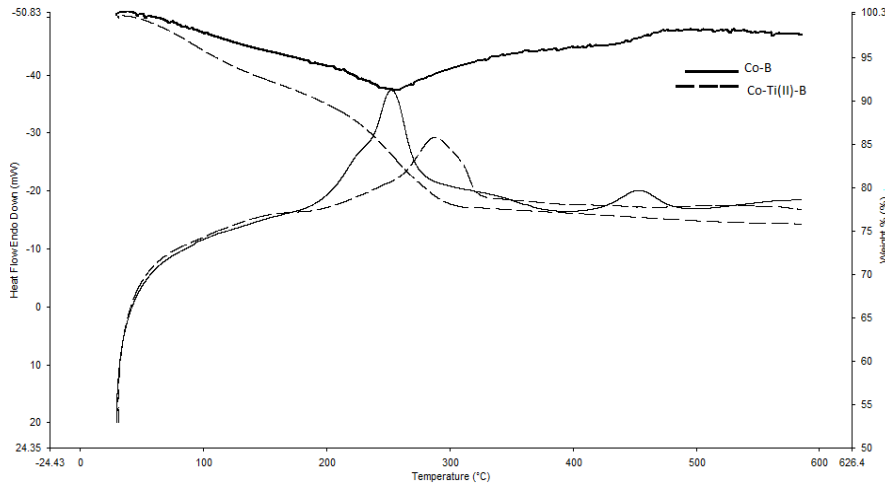
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Titanium Konstrasyonunun Etkisi (Effect of titanium concentration)

İlk olarak, farklı Ti/(Ti+Co) molar oranlarına (%2,5-12,5) sahip olan Co-Ti(II)-B üçlü katalizörleri sentezlenmiş ve



Şekil 1. Ti konsantrasyonunun a) hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi b) (Co-B ve CO-Ti(II)-B (5%) üzerine etkisi (Effect of Ti concentration on a) hydrogen production rate b) Effect on (Co-B and CO-Ti (2) -B (5%)



Şekil 2. Co-B ve Co-Ti(2)-B üçlü alaşımları için DSC ve TGA sonuçları (DSC and TGA traces of Co-B and Co-Ti(2)-B ternary alloy)

aktiviteleri alkalın NaBH_4 solüsyonu (ağırlıkça %5 NaBH_4 ve ağırlıkça %2 NaOH) 323K'de test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1a, $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Co})$ 'nun bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızını göstermektedir. Şekil 1a'dan net olarak görüldüğü üzere titanium takviyeli üçlü katalizörlerin hidrojen üretim hızları, Co-B katalizöründen çok daha fazladır. Bununla beraber, hidrojen üretim hızı farklı titanyum oranıyla parabolik bir değişim göstermektedir. Bu parabolik eğriye göre hidrojen üretim hızı (HGR) artan Ti içeriği ile artmakta ve %5 ağırlık oranında maksimum değere ulaşmaktadır. Ti oranının %5 ağırlık oranından daha fazla olması durumunda ise hidrojen üretim hızı düşmektedir. Şekil 1a'dan görülen diğer bir önemli özellik ise; hidrojen üretiminin kullanılan katalizör türüne bakılmaksızın, herhangi bir bekleme süresi olmadan başlamasıdır. Şekil 1b'de, hidroliz reaksiyonu için Co-B katalizörlerinin kullanılması durumunda, geçen zamanla birlikte NaBH_4 konsantrasyonunun azalması hidrojen üretim hızında da zamanla bir azalmaya sebep olmaktadır. Buna karşılık, Co-Ti(II)-B katalizörleri için aynı durum geçerli değildir ve hidrojen üretim hızı zamanla lineer olarak değişmektedir. Hidrojen üretim hızının zamanla lineer olarak değişim göstermesi katalizörün dengeli katalitik aktivitesini ortaya koyar. Sonuç olarak, hidrojen üretimi için gerekli olan toplam reaksiyon süresi, %5 ağırlık Ti ilavesi ile önemli oranda kısaltılmaktadır. Co-B ve Co-Ti(II)-B alaşımlarının faz dönüşüm davranışı DSC kullanılarak incelenmiştir. Şekil 2'de Co-B ve Co-Ti(II)-B numuneleri için kaydedilen DSC eğrilerini gösterilmektedir.

Şekil 2'de görüldüğü gibi Co-B için yaklaşık 250°C ve 460°C 'de iki ekzotermik pik bulunmaktadır. İlk ekzotermik pik, yapısal gevşemeden kaynaklanabilir [24]. İkinci ekzotermik pik ise Co_3B fazının oluşumuna bağlı olabilir. Yipping vd. [25], Co-B alaşımı için yaklaşık 200°C ve 480°C olmak üzere iki ekzotermik reaksiyon gözlemlemiştir. Bu iki reaksiyondan ilkinin, katalizörlerin yapısal gevşemesinden kaynaklandığını diğerinin ise ısıtma ile birlikte amorf Co-B partiküllerinin kristallenme göstererek Co_3B fazının oluşumu şeklinde yorumlamışlardır. Öte yandan, üçlü Co-Ti(II)-B için yaklaşık 280°C 'de yalnızca tek bir ekzotermik pik bulunmaktadır. Co-B partiküllerinden farklı olarak herhangi bir faz geçişi görülmemektedir. Faz dönüşümü ile bağdaştırılan ikinci ekzotermik zirvenin bulunmaması, katalizörlerin yapısına eklenen Ti metalinin faz dönüşümünü önlediği ve böylelikle başlangıçta ki amorf yapıyı koruduğu şeklinde yorumlanabilir. Amorf yapı kısa aralıklarda düzenli, uzun aralıklarda ise düzensiz oluşu, doymamış yüzey koordinasyon bölgeleri ve kristal kusurları bulunmayan benzersiz bir yapıya sahip olduğundan, borhidrürün hidrolizinde katalitik aktiviteyi artırabilir [26]. Benzer sonuçlar XRD eğrilerinden de görülmektedir.

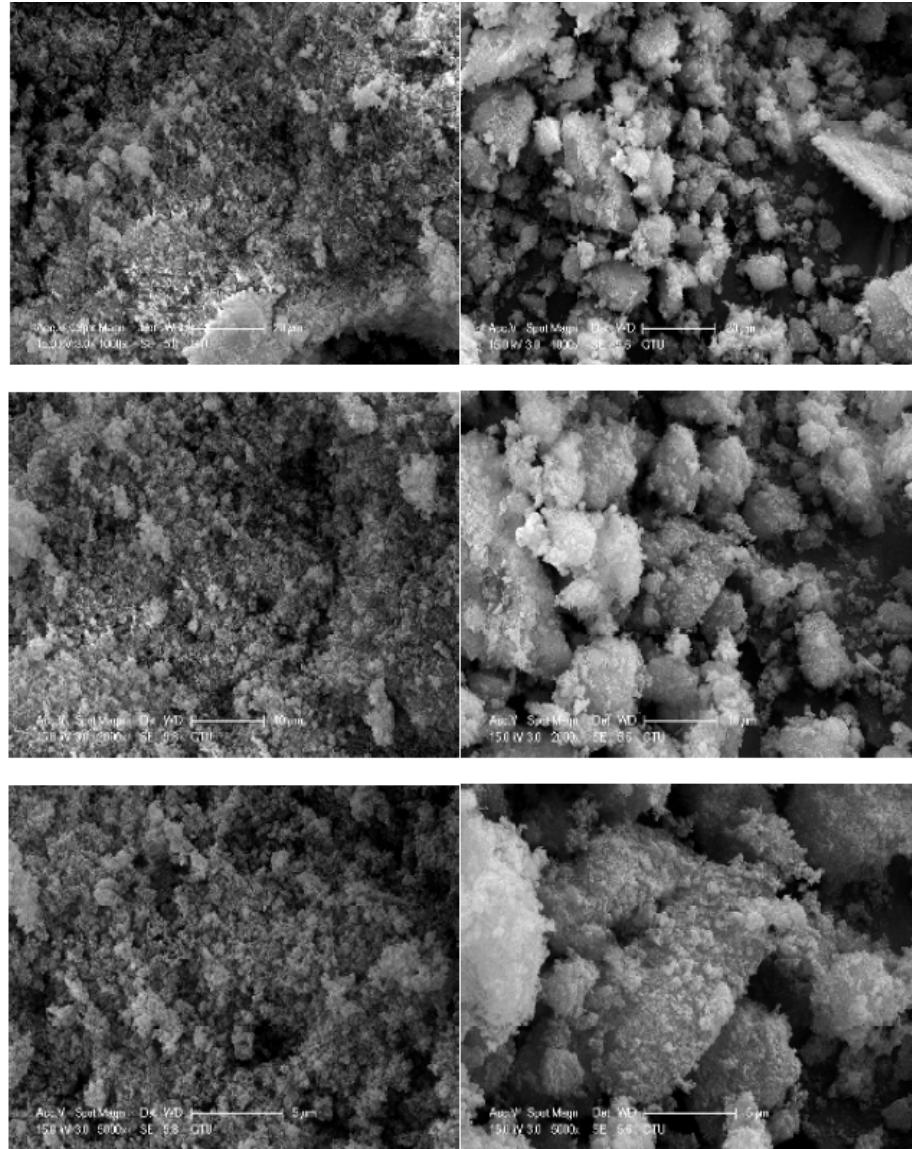
Co-B ve Co-Ti(II)-B alaşımlarının termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri, azot atmosferi için de $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ 'lık bir ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş ve TGA analizleri sonucunda katalizörlerin Curie geçiş sıcaklığının belirlenmesi

amaçlanmıştır. Şekil 2'den görüldüğü üzere, Co-B katalizörleri için iki Curie geçişi bulunmaktadır. Yaklaşık 250°C 'de gözlenen ilk pik, kobaltın Curie dönüşümü olarak yorumlanabilir. 450°C civarındaki ikinci pik ise Co_3B fazının Curie geçişini belirtmektedir [25]. Bununla birlikte, Co-Ti(II)-B'nin TGA eğrisi, Co-B katalizörünün ilk pikine benzer olarak yaklaşık 250°C 'de bir Curie dönüşümü sergiler; fakat Co-Ti(II)-B katalizörleri için herhangi başka bir Curie geçiş piki gözlenmemiştir. Görüldüğü üzere Şekil 2'de verilen termal analiz sonuçları birbirlerini destekler niteliktedir.

Şekil 3'de verilen farklı büyütme oranlarında ki SEM görüntüleri incelendiğinde, titanium ilavesi ile aglomerasyonun başladığı bunun sonucunda daha küçük partikül boyutuna sahip birçok küresel parçacıkların katalizörlerin yüzeyinde toplandığı görülmektedir. Buna ilaveten, katalizörlerin topaklanması sonucunda, gözenek boyutları değişmiş ve başlangıçtaki mikrogözenekler yerine, mezogözeneklerin oluştuğu düşünülmektedir. Oluşan bu mezogözenekler Co-Ti(II)-B katalizörlerinin kütle transfer sınırlamasını nispeten zayıflattığı ve böylece daha yüksek miktarda hidrojen gazının hızlı bir şekilde serbest bırakılması sonucu hidrojen üretim hızına olumlu bir etkiye bulunmuştur. Bununla birlikte, titanium ilavesi bir destek malzemesi gibi davranıyor ve Co-B katalizörlerinin stabilitesini artırdığı ve kristalin faz oluşumunu engellediği düşünülmektedir.

3.2. NaOH ve NaBH_4 konsantrasyonunun etkileri (The effects of NaOH and NaBH_4 concentration)

Hidroliz için kullanılan NaBH_4 çözeltisi genellikle belirli oranlarda NaOH ve NaBH_4 'ün karıştırılması ile oluşturulur. Yakıt içerisinde ki NaOH ve NaBH_4 'ün konsantrasyon seviyeleri hidrojen üretim hızını önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle, kullanılacak olan her bir katalizör için en iyi yakıt bileşiminin belirlenmesi gereklidir. Co-Ti(II)-B katalizörleri için optimum yakıt bileşiminin belirlenmesi için ilk olarak farklı NaBH_4 konsantrasyonlarının etkisi incelenmiştir. Farklı NaBH_4 konsantrasyonlarının Co-Ti(II)-B katalizörlerinin hidrojen üretim hızına olan etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'de görüldüğü üzere hidrojenin üretim hızının NaBH_4 konsantrasyonu ile parabolik olarak değişmektedir. NaBH_4 konsantrasyonu artırıldığında hidrojen üretim hızı başlangıçta artar ve ağırlıkça %7,5 oranında maksimuma ulaşılır. Bununla birlikte, NaBH_4 konsantrasyonunda daha fazla artış, hidrojen üretim hızında önemli ölçüde azalmaya neden olmaktadır. Yüksek NaBH_4 konsantrasyonu daha fazla hidrojen gaz çıkışına sebep olur, fakat bununla paralel olarak düşük çözünürlüğe sahip NaBO_2 oluşumunda da artış gösterir. Bununla birlikte fazla miktardaki NaBH_4 , sulu ortam için yüksek alkalilik ve viskozite oluşturur; bu sayede katalizör aktif alanlarına veya aktif alanlardan çözelti içerisine kütle transferi zorlaşır [27]. NaBH_4 sulu çözeltide kararlı değildir ve kendiliğinden hidrolize uğrar. NaOH genellikle pH değerini yükseltmek ve kendinden hidrolizi minimum seviyeye çekmek için NaBH_4 sulu solüsyonu içine katılır. Bu nedenle, NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyon hızı



Şekil 3. Farklı büyütle ile Co-B ve Co-Ti (II)-B katalizörünün SEM görüntüleri.
(SEM images of Co-B and Co-Ti(II)-B catalysis with different magnification.)

üzerindeki etkisi, NaBH_4 konsantrasyonunu %7,5'de tutarken NaOH 'nin farklı başlangıç konsantrasyonları ile başlayan bir dizi deneyin gerçekleştirilmesi yoluyla incelenmiştir. NaOH konsantrasyonunun Co-Ti(II)-B katalizörlerinin hidrojen üretim oranına üzerinde ki etkisi Şekil 5'te gösterilmiştir.

Literatür de yapılan birçok çalışmada NaOH konsantrasyonunun farklı katalizörler için hidrojen üretim hızını farklı şekilde etkilediği gösterilmektedir. Şekil 5'te, üçlü Co-Ti(II)-B katalizörü için, hidrojen üretim hızı, NaOH konsantrasyonunun %7,5'e kadar yükselmesiyle birlikte artmakta ve elde edilen en yüksek hızdan sonra düşmektedir. Katalizörlerin benzer davranışı Yuan vd. tarafından [16], Ding vd. [15], Liu vd. [28], Ingersoll vd. [29], Manna vd. [30] tarafından yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir. Mamma vd. [30] B(OH)_4^- çözünürlüğünün artan pH ile

azaldığını ve bunun sonucunda daha çok aktif bölgenin serbest kaldığını savunmuşlardır. Buna karşılık fazla miktarda NaOH ilavesi ise OH^- iyonun kobalt aktif bölgelerine adsorbe olması nedeniyle veya yüksek pH değerlerinde düşük çözünürlüğe sahip NaBO_2 'ların çökmesi sonucu katalitik aktiviteyi olumsuz etkiler [4,19,29]. Bu çalışmada, %5 ağırlıkta Ti bileşimi içeren üçlü Co-Ti(II)-B katalizörleri için en iyi katalitik aktivitenin sağlandığı optimum yakıt bileşeni olarak %7,5 ağırlıkta NaOH ile stabilize edilmiş %7,5 ağırlıkta NaBH_4 olarak belirlenmiştir.

3.3. Reaksiyon sıcaklığının etkisi (Effect of reaction temperature)

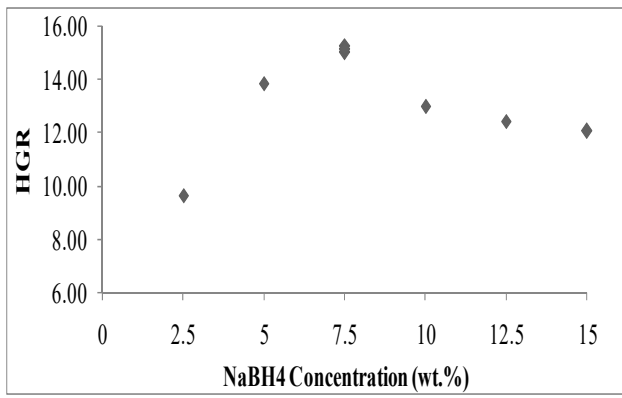
Reaksiyon sıcaklığının (293K ila 313K arasında değişen) bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızı, 10mg Co-Ti(II)-B katalizör ve 10ml alkalik NaBH_4 solüsyonunun (ağırlıkça %7,5 NaBH_4 + %7,5 NaOH) hidroliziyle incelenmiştir.

Kullanılan katalizörler en yüksek aktivitenin elde edildiği %5 ağı. Ti/(Ti+Co) molar oranına sahiptir. Katalitik reaksiyon hızı, artan ortam sıcaklığı ile birlikte önemli oranda artış göstermektedir ve 313K'de en yüksek hidrojen üretim hızına ulaşılmıştır. Arrhenius (Eş. 2) denklemi genellikle hidrojen üretim hızının sıcaklık bağımlılığını açıklar.

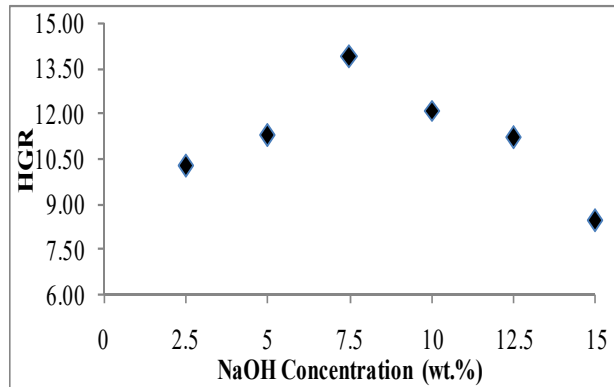
$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (2)$$

Bu denklemde K, hidrojen üretim oranıdır ($L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{gr}^{-1}$), k_0 üstel faktördür, E_a aktivasyon enerjisini ($J \cdot \text{mol}^{-1}$), R gaz sabiti ($8.314 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ve T mutlak sıcaklığı (K) belirtmektedir. Bu nedenle, Arrhenius eğrisinin eğimi, aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılır.

Şekil 6'da %5 ağı. Ti/(Ti+Co) molar oranına sahip Co-Ti(II)-B üçlü katalizörünün Arrhenius eğrisi verilmiştir. Ayrıca, Co-Ti(II)-B katalizörünün aktivasyon enerjisi daha önce ki çalışmamızda sentezlenen Co-Ti-B'den daha yüksektir [22]. Öte yandan, hidrojen üretim hızını karşılaştırsak, Co-Ti(II)-B, Ti^{+3} katyonlarının indirgenmesi ile sentezlenen katalizörlere göre çok daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Farklı NaBH₄ konsantrasyonları için hidrojen üretim değerleri.
(Hydrogen production values for different NaBH₄ constructions)



Şekil 5. NaOH konsantrasyonunun Co-Ti(II)-B katalizörlerinin hidrojen üretim oranı üzerindeki etkisi
(Effect of NaOH concentration on the Hydrogen Production Rate of Co-Ti(II)-B catalysts)

3.4. Power Yasası ve Reaksiyon Kinetiği (Power law and reaction orders)

Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonuna göre; Reaktantlar 1mol NaBH₄ ve 4 mol H₂O molekülüdür. Reaksiyon hızı Power yasası olarak Eş. 3'de ki gibi yazılabilir;

$$r = k \cdot [\text{NaBH}_4]^{\alpha} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{\delta} \quad (3)$$

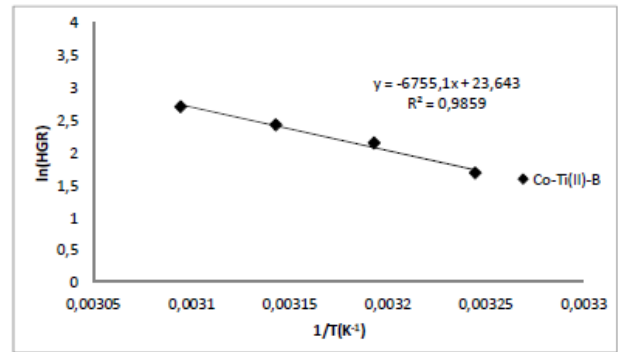
Burada k, $A_0 \cdot \exp(-E_a/(RT))$, r, hidrojen üretim hızı, [NaBH₄] ve [H₂O] sırasıyla NaBH₄ ve H₂O'nun molar konsantrasyonudur. Fazla su (örn., mol oranı H₂O/BH⁺ >>50), [H₂O]^δ terimi sabit olarak görülmektedir [31]. Bununla birlikte, çözelti alkalitesi ve katalizör miktarı reaksiyon hızını etkileyebilir. Alkalik sodyum borhidrür katalitik hidroliz reaksiyon hızı Eş. 4'de gösterilmiştir.

$$r_{\text{H}_2} = k \cdot [\text{NaBH}_4]^{\alpha} \cdot [\text{NaOH}]^{\beta} \cdot [\text{katalizör oranı}]^{\gamma} \quad (4)$$

NaBH₄ konsantrasyon etkisi için oran ifadesi Eş. 5'de gösterilmiştir ve denklemin her iki tarafının e tabanında logaritması alınarak Eş. 6 elde edilir.

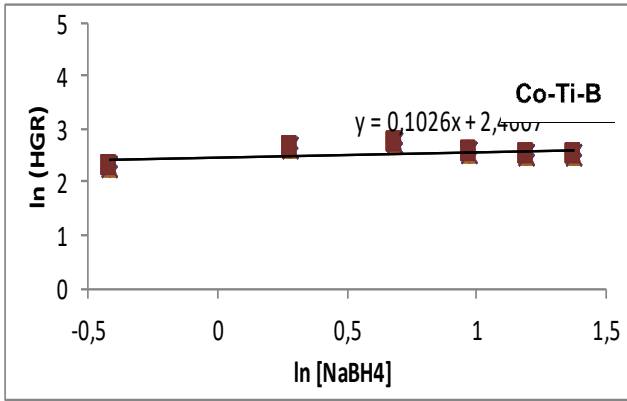
$$r_{\text{H}_2} = k \cdot [\text{NaBH}_4]^{\alpha} \quad (5)$$

$$\ln(r_{\text{H}_2}) = \ln(k) + \alpha \ln([\text{NaBH}_4]) \quad (6)$$



Şekil 6. %5 Ti/(Ti+Co) molar oranına sahip Co-Ti(II)-B üçlü katalizörünün aktivasyon enerjisi
(The activation energy of the Co-Ti(II)-B triple catalyst with a molar ratio of 5%Ti/(Ti+Co))

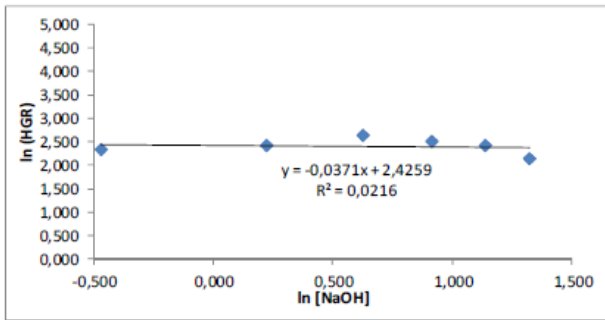
Şekil 7, 50°C'de NaOH konsantrasyonunun ve katalizör miktarının sırasıyla %7,5 ve 10mg'da sabit tutulduğu NaBH₄ solüsyonunun farklı konsantrasyonunun (0,66 ila 3,96M) bir fonksiyonunu göstermektedir. Ln(HGR) ile ln(NaBH₄) çizgisi 0,102 eğimi olan düz bir çizgidir. Yakıt solüsyonunda ki NaBH₄ konsantrasyonu arttırılırken, hidrojen üretim oranı düşmüştür. Katalitik aktivite ve reaksiyon hızı, NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olmadığı anlamına gelen sıfırıncı dereceden reaksiyon kineği, genellikle spesifik deneysel koşullar için gözlemlenir. Çözeltinin viskozitesinde, çözeltinin pH değerinde ve/veya reaksiyon sıcaklığında bir artış ile sıfırdan farklı bir düzeye geçiş gözlenmiştir. Eş. 7, NaOH konsantrasyonunun etkisini göstermektedir ve denklemin her iki tarafının e tabanında logaritması alınarak Eş. 8 elde edilmektedir:



Şekil 7. 50°C'de NaOH konsantrasyonunun ve katalizör miktarının sırasıyla %7,5 ve 10mg'de sabit tutulduğu NaBH₄ solüsyonunun farklı konsantrasyonunun (0,66 ila 3,96 M) bir fonksiyonunu (A function of NaOH concentration at 50°C and a different concentration of NaBH₄ solution (0.66 to 3.96 M) in which the amount of catalyst was kept constant at 7.5 % and 10%)

$$r_{H_2} = k * [NaOH]^{\beta} \quad (7)$$

$$\ln(r_{H_2}) = \ln(HGR) = \ln(k) + \beta \ln([NaOH]) \quad (8)$$



Şekil 8. 50 °C'de farklı NaOH konsantrasyonuna (0,25 ila 3,75M) karşı hidrojen üretim hızının logaritmik gösterimi (Shows a graph of the rate of hydrogen production versus NaOH concentration (0.25 to 3.75M) at both logarithmic scale and 50°C)

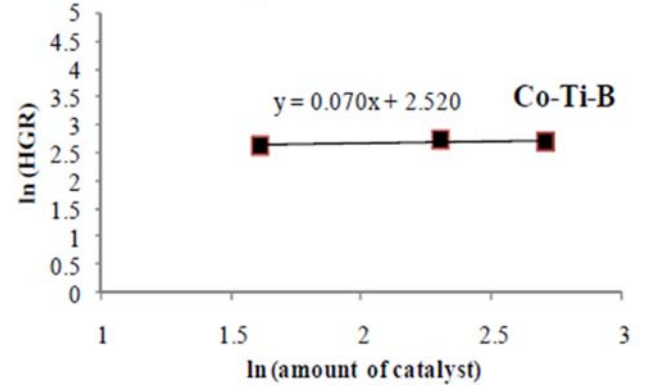
Şekil 8, 50°C'de farklı NaOH konsantrasyonuna (0,25 ila 3,75M) karşı hidrojen üretim hızının logaritmik olarak göstermektedir. Yakıt solüsyonunun diğer parametreleri; NaOH konsantrasyonu ve katalizör miktarı, ağırlıkça %7,5 ve 10mg'da sabit tutulmaktadır.

NaOH konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesi 0,037'dir. Yakıt solüsyonunda ki NaOH konsantrasyonu arttırılırken hidrojen üretim oranı azalır. OH⁻ anyonları, BH₄⁻'yi katalizör yüzeyine aktarmayla rekabet eder. Boran vd.[31] NaOH konsantrasyonuna göre reaksiyon derecesinin karbon destekli platin katalizörlerde 0,22 olduğunu bildirmişlerdir.

Kullanılan katalizör miktarının etkisinin oranı fadesi ve bu denklemin her iki tarafının e tabanında logaritmik versiyonu, Eş. 9 ve Eş. 10'da sırasıyla verilmiştir:

$$r_{H_2} = k * [katalizör miktarı]^{\gamma} \quad (9)$$

$$\ln(r_{H_2}) = \ln(HGR) = \ln(k) + \gamma \ln([katalizör miktarı]) \quad (10)$$



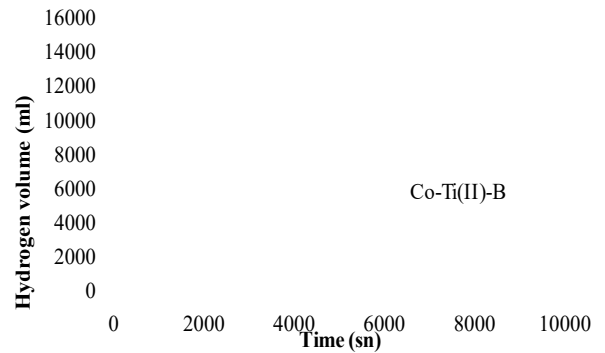
Şekil 9. 50°C'de NaOH konsantrasyonuna (0,25 ila 3,75M) karşı hidrojen üretim hızının grafiği (Graph of the hydrogen production rate versus NaOH concentration (0.25to3.75M) at both logarithmic scale and 50°C)

Şekil 9 50°C'de farklı NaOH konsantrasyonuna (0,25 ila 3,75M) karşı hidrojen üretim oranının grafiğini göstermektedir. Şekil 9, Hidrojen üretim hızı katalizör miktarının artmasıyla artmaktadır. Yüksek katalizör miktarı, daha yüksek aktif yüzey alanı anlamına gelmektedir. Ln(HGR)-ln(katalizör miktarı) ile lineer olarak değiştiği ve düz çizginin eğimi 0,07 olarak hesaplanmıştır ve bu da katalizör miktarına göre reaksiyon sırasını belirlemektedir. Literatürde, katalizör ile ilgili reaksiyon hızı rapor edilmiştir; karbon destekli katalizör için 1,05, Zou vd. [32] ve Niu vd. tarafından 0,16 karbon destekli Co katalizörü kullanılmıştır[33].

Yeni bir Co-Ti(II)-B katalizörü üzerinde NaOH ile engellenmiş Na BH₄ solüsyonlarının hidroliz kinetiği incelenmiş ve aşağıda oranlama yapılmıştır:

$$r_{H_2} = A_0 * \exp(-68.97/(RT)) * [NaBH_4]^{0.102} * [NaOH]^{-0.037} * [katalizör oranı]^{0.070}$$

Kinetik, hidrojen üretim hızının katalizör miktarı, NaBH₄ ve NaOH konsantrasyonlarında gözlenen bağımlılığını açıklar.



Şekil 10. Zamana karşı üretilen hidrojen hakim grafiği (Generated hydrogen volume versus time graph)

Co-Ti(II)-B katalizörünün stabilite özellikleri uzun dönem kararlılık testi ile araştırılmıştır. Uzun süreli kararlılık

testinde, aynı miktarda katalizör üzerine 100ml'lik bir yakıt dökülmüş ve üretilen hidrojen hacmine karşı zaman grafiği Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 10, Co-Ti(II)-B katalizörünün hidroliz reaksiyon hızının, bütün deney boyunca dengeli olduğunu göstermektedir. Co-Ti(II)-B katalizörü için üretilen metaboratların, katalizörün aktif yüzey alanını bloke edemediği ve Co-Ti(II)-B katalizörün daha düşük bir aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Katalizör, sıcak ve zor koşullar altında herhangi bir bozunma olmadan hidroliz reaksiyonu tamamlanmaya kadar etkili bir şekilde çalışmıştır. Co-Ti(II)-B katalizörünün sadece yüksek aktivite göstermediğini, aynı zamanda uzun vadeli kararlılığa sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Co-Ti(II)-B'nin kararlılık testi, DSC, TGA eğrileri ve SEM görüntülerini iyi bir şekilde desteklemektedir. Bu sonuç, Co-Ti(II)-B katalizörlerinin pratik uygulamalar için NaBH_4 'ün hidrolizi için umut verici bir katalizör olduğunu açıkça göstermektedir.

4.SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu makalede ilk kez üçlü Co-Ti(II)-B, alkali NaBH_4 solüsyonlarının hidrolizi için kimyasal redüksiyon yöntemi ile farklı Ti/(Ti+Co) molar oranları ile sentezlenmiştir. Co-Ti(II)-B ve Co-B katalizörleri aynı koşullar altında hazırlanmış ve katalitik aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Aktivite testi sonuçları, az miktarda Ti'nin bile katalizörlerin katalitik etkinliğini arttırdığını açıkça göstermektedir. Titanyum konsantrasyonu %5ağ. Ti/(Ti+Co) molar oranı olduğunda, hidrojen üretim hızı maksimum $13,87 \text{ L/dak}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ değerine ulaşmış ve daha sonraki Ti katkılması ile azalmaya başlamıştır. Dahası, zamanın bir fonksiyonu olarak salınan hidrojen hacmi, Co-Ti(II)-B ve Co-B'nin NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu için farklı reaksiyon kinetiğine sahip olduğunu gösterir. Böylece Co-Ti(II)-B katalizörleri varlığında HGR değeri Co-B'den daha yüksektir. DSC eğrileri Co_3B 'nin oluşumu ve yapısal gevşemeye tekabül eden Co-B için iki ekzotermik pik noktası sergilemektedir. Öte yandan, Co-Ti(II)-B için DSC eğrisi, yapısal gevşemeye tekabül eden yalnızca bir ekzotermik pik gösterir. Termomanyetik çalışma, Co-B için Co ve Co_3B 'nin Curie geçişini sergiler, ancak Co-Ti(II)-B için TGA eğrisi, Co TGA eğrilerinin bir Curie geçişi DSC çalışmalarında yapılan gözlemleri teyit eder. Bu çalışmalar Ti^{+2} ilavesinin Co_3B oluşumunun oluşumunu engellediğini ve amorf katalizör yapısını koruduğunu açıkça kanıtlamıştır. Üçlü alaşımlar için optimum yakıt kompozisyonları ağırlıkça %7,5 NaBH_4 ve ağırlıkça %7,5 NaOH olarak belirlenmiştir. Co-Ti(II)-B katalizörleri tarafından katalize edilen alkalin NaBH_4 hidroliz reaksiyonu, sıcaklık 313K 'a kadar yükselirken katlanarak artmıştır. Arrhenius planından, aktivasyon enerjileri, Co-Ti(II)-B katalizörleri için $56,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Son olarak Co-Ti(II)-B katalizörü, sıcak ve zor koşullar altında gerçek leşen uzun süreli kararlılık testinde iyi bir etkinliğe sahip olduğu için, pratik uygulamalara yönelik umut verici bir aday olabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu araştırma 113M551 nolu Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu(TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kothari,R.,Buddhi,D.,Sawhney,R.L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,12, 553–563, 2008.
2. Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L., Wang, Y. An overview of hydrogen production Technologies, *Catalysis Today*,139, 244–260, 2009.
3. Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 395–408, 2005.
4. Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N., Miotello,A. Enhanced hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 using “Co-B nanoparticles supported on Carbon film” catalyst synthesized by pulsed laser deposition. *Catalysis Today*, 170, 20–26, 2011.
5. Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua., M.S. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975, 2000.
6. Schlesinger HI, Brown HC, Finholt AE, et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J American Chemical Society*, 75 (1), (1953), 215-219.
7. Brown, H.C., Brown,C.A. New highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride, *J. American Chemical Society*, 84, 1493, (1962).
8. Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH_4 with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study. *J. Power Sources*, 188, 411–420, 2009.
9. Li, H., Wang, W., Li,H., Jing-Fa, Deng. Crystallization Deactivation of Ni-P/SiO₂ Amorphous Catalyst and the Stabilizing Effect of Silica Support on the Ni-P Amorphous Structure. *Journal of Catalysis*, 194, 211–221, 2000.
10. Bai, Y., Wu, C., Wu, Yi.B. Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH_4 solution. *Materials Letter*, 60, 2236–2239, 2006.
11. Ozdemir, O.K., Hasimoglu, A., Ahsen, A.S. Synthesis of graphene-based Co-B catalyst via simultaneous chemical reduction for hydrolysis of sodium borohydride. *J. Renewable and Sustainable Energy*, 5, 063135, 2013.
12. Chamoun, R., Demirci,U.B., Zaatar,Y., Khoury,A., Miele,P. Co- $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu as shaped catalyst in NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6583-6591, 2010.
13. Crisafulli, C., Scire, S, Salanitri, M., Zito, R., Calamia, S. Hydrogen production through NaBH_4 hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3817-3826, 2011.
14. Dai, H.B., Liang,Y., Wang,P., Yao,X.D., Rufford,T., Lu,M., Cheng, H.M. High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride

- solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4405–4412, 2008.
15. Ding, X.L., Yuan, X., Jia, C., Ma, Z.F. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11077-11084, 2010.
 16. Yuan, X., Jia, C., Ding, X.L., Ma, Z.F., Effects of heat-treatment temperature on properties of Cobalt-Manganese-Boride as efficient catalyst toward hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 995-1001, 2012.
 17. Nie, M., Zou, Y.C., Huang, Y.M. Ni-Fe-B catalysts for NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1568-1576, 2012.
 18. Zhuang, D.W., Zhang, J.J., Dai, H.B., Wang, P. Hydrogen generation from hydrolysis of solid sodium borohydride promoted by a cobalt-molybdenum-boron catalyst and aluminum powder, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10845-10850, 2013.
 19. Xiang, C., Jiang, D., She, Z., Zou, Y., Chu, H., Qiu, S., Zhang, H., Xu, F., Tang, C., 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, 4111-4118, 2015.
 20. Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A., Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *Journal of Catalysis*, 271, 315–324, 2010.
 21. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution with Cr-promoted Co-B amorphous catalyst, *Appl Catal B: Environ.* 92, 68-74, 2009.
 22. Aydin, M., Hasimoglu, A., Ozdemir, O.K. Kinetic properties of Cobalt-Titanium-Boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1, 239-248, 2016.
 23. Perkin Elmer. TGA-& Thermogravimetric Analyzer-User's Manual, Perkin Elmer, Inc, 2017.
 24. Narayanan T.S., N.S., Stephan, A., Guruskanthan, S. Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 179, 56-62, 2004.
 25. Yipping, L., Hadjipanayis, G.C., Sorensen, C.M. MagnJ. Magnetic and structural properties of ultrafine Co-B particles. *Magnetic Materials*, 79, 321, 1989.
 26. Xiang, C., Jiang, D., She, Z., Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline sodium borohydride using a cobalt-zinc-boron/graphene nanocomposites treated with sodium hydroxide. *Int J. Hydrogen Energy*, 40 (11), 4111-4118, 2015.
 27. Aydin, M., Hasimoglu, A., Bayrak, Y., Ozdemir, O.K. Kinetic properties of co-reduced Co-B/graphene catalyst powder for hydrogen generation of sodium borohydride. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7 (9), 013117, 2015.