



Ni Köpük Destekli Co Katalizörü Varlığında Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Yüksek Aktif Hidrojen Üretimi

Mehmet Sait İZGİ^{1*}, Ömer ŞAHİN², Sabit HOROZ³

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Siirt University, 56100 Siirt, Turkey

² İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya ve Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Fakültesi, İstanbul

³ Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Sivas, Türkiye

*Sorumlu Yazar (Corresponding author): saitizgi@siirt.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, akımsız kaplama yöntemi ile hazırlanan Co-B/Ni köpük katalizörü varlığında NaBH₄ hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. NaOH konsantrasyonu, NaBH₄ konsantrasyonu ve katalizör miktarı gibi farklı parametrelerin hidroliz üzerindeki etkisi incelendi. Optimum parametreler ışığında gerçekleştirilen hidroliz deneyleri sonucunda maksimum hidrojen üretim hızı ile aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 7050.00 ml/dk*g ve 26.00kJ*mol⁻¹ olarak elde edildi. Ayrıca, düşük maliyetli ve yüksek performansa sahip olan Co-B/Ni köpük katalizörünün yapısal ve morfolojik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri yapılarak incelendi.

Araştırma Makalesi

Makale Tarihiçesi

Geliş Tarihi : 12.10.2024

Kabul Tarihi : 28.11.2024

Anahtar Kelimeler

Co-B/Ni Köpük
hidrojen
sodyum borhidrür
hidroliz

Highly Active Hydrogen Production from Hydrolysis of Sodium Borohydride in the Presence of Ni Foam Supported Co Catalyst

Abstract

In this study, NaBH₄ hydrolysis experiments were carried out in the presence of a Co-B/Ni foam catalyst prepared by an electroless coating method. The effects of different parameters such as NaOH concentration, NaBH₄ concentration and catalyst amount on hydrolysis were investigated. As a result of the hydrolysis experiments carried out in the light of optimum parameters, the maximum hydrogen production rate and activation energy (E_a) were obtained as 7050.00 ml/min*g and 26.00 kJ*mol⁻¹, respectively. In addition, the structural and morphological properties of the low-cost and high-performance Co-B/Ni foam catalyst were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) measurements, respectively.

Research Article

Article History

Received : 12.10.2024

Accepted : 28.11.2024

Keywords

Co-B/Ni Foam
hydrogen
sodium borohydride
hydrolysis

1. Giriş

Yerleşik hidrojen depolama, uzun süredir hidrojen arabalarının ticarileştirilmesinde önemli bir teknolojik engel olarak görülmektedir (Schlapbach ve Züttel, 2011). Son 20 yıldaki kapsamlı araştırma çabalarına rağmen, pratik çalışma sıcaklıklarında ağırlıkça % 6'dan fazla hidrojeni geri dönüşümlü olarak depolayabilen hiçbir uygun hidrojen depolama cihazı keşfedilmemiştir. Kimyasal hidrit hidrolizi, hidrojen depolaması için geri dönüşü olmayan bir seçenek olarak yakın zamanda yeniden dikkatleri üzerine çekmiştir. Sodyum borhidrit (NaBH_4), yüksek hidrojen kapasitesi, alkali çözeltide iyi depolanabilirliği, hidrojen üretim hızının basit düzenlenmesi, orta çalışma sıcaklığı ve çevre dostu bir hidroliz ürünü gibi faydaları nedeniyle kimyasal hidritler arasında en fazla dikkati çekmiştir (Kong et al., 1999).

NaBH_4 çözeltisinden hidrojen üretiminin (HG) kontrol edilmesi, bir katalizörün kullanılmasını gerektirir. Ru, Pd, Pt, Pt-Pd, Pt-Ru alaşımları (Schlapbach ve Züttel, 2011; Elumalai et al., 2018; Bozkurt et al., 2019; Kim ve Kim, 2019; Yeh et al., 2020; Zhang et al., 2020), Ni ve Coboridler (Pei et al., 2017; Shi et al., 2019), Raney Ni ve Co (Fernandes et al., 2009; Bozkurt et al., 2019) ve florlu Mg bazlı alaşımların (Suda et al., 2001) hepsinin NaBH_4 'ün hidroliz sürecini hızlandırmada etkili olduğu gösterilmiştir. Asil metal katalizörler büyük katalitik aktiviteye sahipken, pahalı malzeme maliyetleri nedeniyle pratik kullanımları sınırlıdır. Daha ucuz geçiş metali (TM) katalizörleri ise sadece orta derecede katalitik aktiviteye sahiptir. Öte yandan, katalizör üretim süreçlerindeki son gelişmeler, TM katalizörlerinin katalitik aktivitesinde, hatta asil metal katalizörleri seviyesine kadar önemli artışlarla sonuçlanmıştır (Guo et al., 2020; Shen et

al., 2021). Ayrıca, reaktördeki NaOH içeriğinin yükseltilmesinin, TM katalizörlerini kullanan sistemlerin hidroliz performansını arttırdığı gösterilmiştir (Rakap, 2020; Şahin et al., 2020; Onat et al., 2021; Onat et al., 2024). Bu, alkalin stabilizatörün eklenmesinin hidroliz performansını her zaman bozduğu asil metal katalizör sistemlerinin durumuyla tam bir zıtlık içindedir (Xie et al., 2017). NaBH_4 'ü güvenli bir şekilde tutmak, yüksek bir NaOH konsantrasyonu gerektirdiğinden, NaOH çözeltisindeki TM katalizörlerinin artan dayanıklılığı, gerçek uygulamalarda asil metal katalizörlerinden açıkça daha iyi performans göstermiştir. Mükemmel katalitik aktivitesi ve ucuz maliyeti nedeniyle, Co-B katalizörü, talep üzerine hidrojen üretimi için tipik bir TM katalizörü olarak özel ilgi görmektedir. Yüksek HG oranlarına sahip Co-B katalizörleri, daldırma-kaplama (Lee et al., 2007), darbeli lazer biriktirme (Tang et al., 2017) ve elektro kaplama (Pornea et al., 2019) gibi yöntemler kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca, gelişmiş katalizör hazırlama teknikleri ile daha yüksek HG oranlarının elde edilebilmesi beklenmektedir. Akımsız kaplama, çeşitli altlık malzemeleri üzerinde fonksiyonel kaplamalar hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar et al., 2017; Shahzad et al., 2020). Bununla birlikte, hidroliz katalizörünün imalatında kullanımı sınırlıdır, çünkü geleneksel akımsız kaplama tekniği her zaman küçük bir çözelti/katalizör temas yüzeyi ile kalın bir kaplama ile sonuçlanır. Bu sorunun üstesinden gelmek için modifiye edilmiş bir akımsız kaplama yöntemi oluşturduk. Yüksek konsantrasyonda indirgeyici ajan (NaBH_4) ve birincil tuzun (CoCl_2) kullanılması ve stabilizatörün silinmesi, geliştirilmiş akımsız kaplama tekniğimizin temel unsurlarıdır. Ni köpük üzerinde desteklenen üretilen Co-B katalizörü, bu değişen kaplama koşullarının bir sonucu olarak geleneksel akımsız kaplama

teknikleri kullanılarak hazırlananlardan önemli ölçüde daha büyük bir yüzey alanına ve önemli ölçüde geliştirilmiş katalitik performansa sahiptir

Akımsız kaplama yöntemiyle hazırlanan Co-B/Ni köpük, Tablo 1'de verilen bileşimler ve çalışma koşulları ile A ve B çözeltilerinin kullanımını içermiştir.

2. Materyal ve Metot

Tablo 1. Akımsız Co-B kaplamanın banyo bileşimleri ve çalışma koşulları

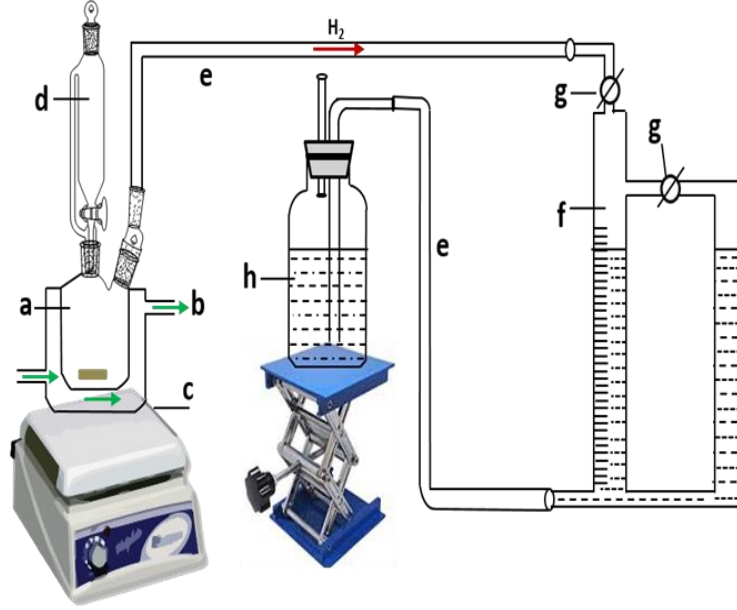
Banyo çözeltileri	Kimyasallar	Konsantrasyon (g*l ⁻¹)
Solution A	CoCl ₂ .6H ₂ O	50
	NH ₄ Cl	80
	NH ₃ ·H ₂ O (ml*l ⁻¹)	45
Solution B	NaBH ₄	40
	NaOH	10

Tüm kimyasal reaktifler analitik derecede ve alındığı gibi kullanılmıştır. Ni köpük, alkali hidroliz koşulları altında gözenekli yapısı, düşük yoğunluğu, yüksek termal ve kimyasal kararlılığı nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak seçilmiştir. Ni köpük (1.80 mm kalınlığında, % 99.9 saflıkta) Inco ATM (Shenyang) Co., Ltd. tarafından tedarik edilmiştir. Yaklaşık 57.5 mg cm⁻² alan yoğunluğu ve ortalama gözenek boyutu 0.20–0,50 mm olan bir ağ yapısına sahiptir. Kullanımdan önce, Ni köpüğü etanol içinde 10 dakika sonikasyona tabi tutularak temizlenip ardından ağırlıkça %10'luk bir HCl çözeltisine 1 dakika daldırılmıştır. Co-B/Ni köpük katalizörü, önceki çalışmada (Dai et al., 2008) ayrıntılı olarak açıklanan prosedür izlenerek hazırlanmıştır. Bir katalizör elde etmek için akımsız kaplama işlemi dört kez tekrarlanmıştır.

Co-B/Ni köpük katalizörünün yapısal ve morfolojik özellikleri sırasıyla toz X-ışını

kırınımı (XRD, Rigaku D/max-2500, Cu K radyasyonu) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, LEO Supra 35) ölçümleri yapılarak incelenmiştir.

Hidroliz deneyler için kullanılan sistemin şeması Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere bir gaz ölçüm setine bir pt sıcaklık probu ve bir kriyostattan meydana gelmektedir. Burada daha önceden belirlenen belli miktarda derişimdeki çözelti üzerine, sentezlenen Ni köpük destekli Co katalizörü daldırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada elde edilen katalizörlerin miktarına, pH konsantrasyonu ve farklı borhidrür konsantrasyonları incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Ayrıca çalışmanın kinetiğini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda Ni Köpük destekli katalizörün aktivasyon parametreleri belirlenmiştir.



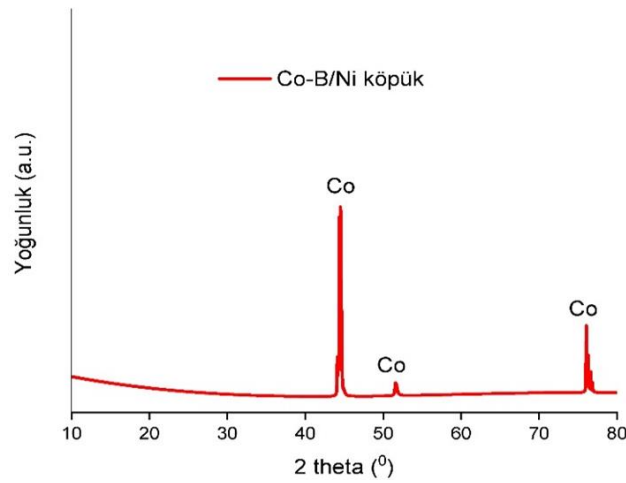
Şekil 1. NaBH₄ kullanılarak hidrojen üretimi için deneysel sistem 25 mL iki boyunlu ceketli reaktör (b) ceket (c) ısıtmalı karıştırıcı, (d) basınç dengeleme hunisi (e) kauçuk borular (f) büret (g) gaz musluğu, (h) dengeleme şişesi

3. Bulgular

3.1. Katalizör karakterizasyon sonuçları

Co-B/Ni köpük katalizörüne ait XRD kırınım desenleri Şekil 2'de gösterilmektedir. $2\theta = 44.42^\circ$, 51.59° ve 76.10° açılara karşılık gelen Co metaline ait kırınım desenleri gözlemlenmiştir. Bu gözlem, Dai ve ark. tarafından (Dai et al., 2008) sentezlenen Co-B katalizörüne ait XRD sonuçları ile

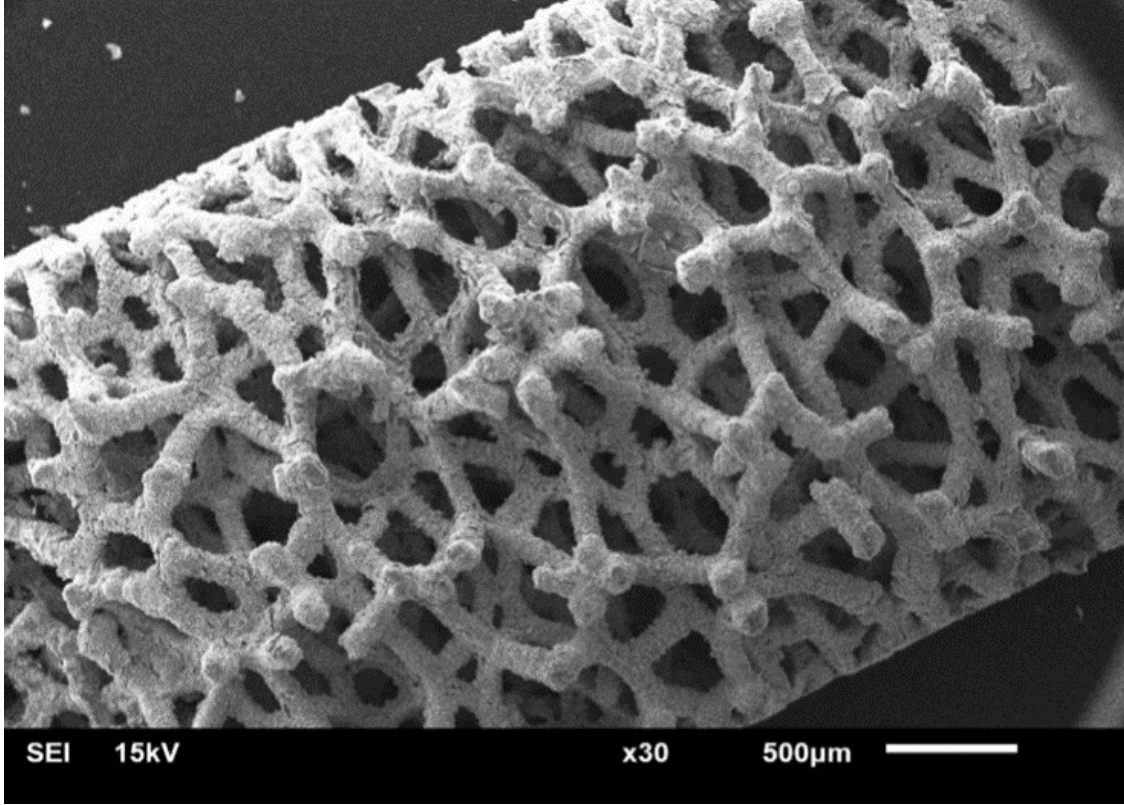
birebir örtüşmektedir. Ayrıca Huang ve ark. (Huang et al., 2017) 44.42° , 51.59° ve 76.10° açılarının (111), (200) ve (110) düzlemlerine karşılık geldiğini ve Co metalinin kübik bir yapıya sahip olduğunu ifade etmişlerdir. XRD kırınım pikleri baz alınarak yapılan hesaplamalar (Scherrer Eşitliği) doğrultusunda sentezlenen Co-B/Ni köpük katalizörünün ortalama kristalit boyutu yaklaşık olarak 17.23 ± 2 nm olarak tahmin edildi.



Şekil 2. Co-B/Ni köpük katalizörüne ait XRD kırınım desenleri

Co-B/Ni köpük katalizörüne ait SEM görüntüsü Şekil 3'de gösterilmektedir. Elde edilen SEM görüntüsüne göre Co-B/Ni köpük katalizörünün gözenekli ve nanometre boyuttaki kürelerden oluştuğu

gözlemlenmiştir. Bu durum katalizörün aktif yüzeyinin artırmakta ve bu bağlamda mevcut katalizörün daha etkin bir katalitik davranış göstermesine neden olabilmektedir.



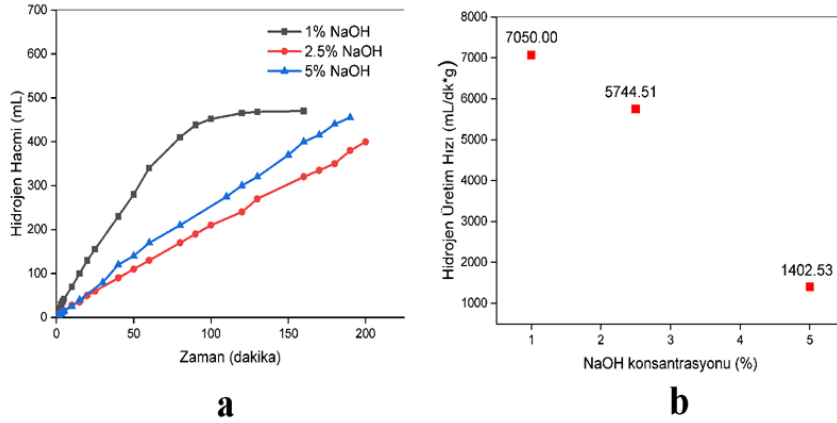
Şekil 3.Co-B/Ni köpük katalizörüne ait bir SEM görüntüsü

3.2. Hidroliz deney sonuçları

3.2.1. NaOH konsantrasyon etkisi

Bilindiği üzere sodyum bor hidrür bazik ortamda daha karardır. Bu sebepten ötürü hidroliz deneylerinde öncelikle çözeltinin pH'ının belirlenmesi önemlidir. Farklı NaOH konsantrasyonu (% 1- % 5)

varlığında hidrojen hacmine karşı zamana ve hidrojen üretim hızına karşı NaOH konsantrasyonuna ilişkin grafikler Şekil 4'de gösterilmektedir. Deney koşulları; % 2 lik (0.528M) NaBH₄, 25 mg katalizör (Co-B/Ni), 10 mL çözelti, 30 °C sıcaklık ve farklı NaOH konsantrasyonu.



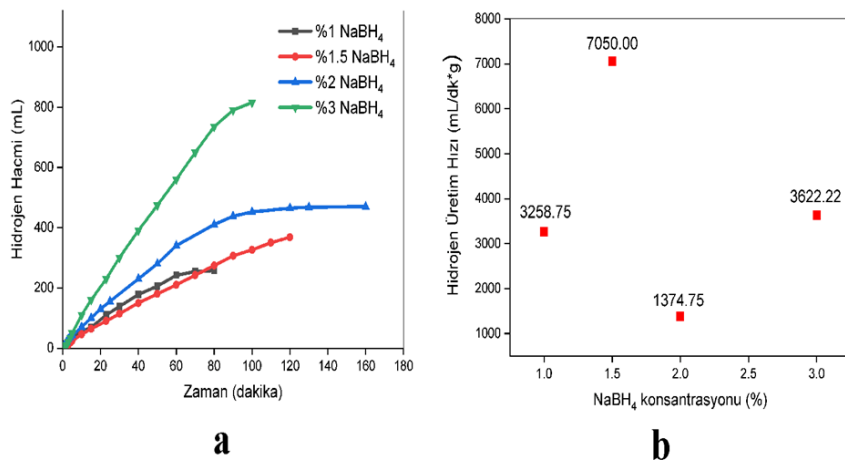
Şekil 4. NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerindeki etkisi: **a)** zamana göre hidrojen hacmi ve **b)** NaOH konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (%)

Yukarıdaki şekillerden görüleceği üzere düşük pH'larda başlangıç hızı 7050 mL.g⁻¹.dk⁻¹ iken daha yüksek NaOH konsantrasyonlarında ise azaldığı gözlemlenmektedir. Reaksiyonun bu şekilde olmasının asıl nedenleri; Öncelikle, artan NaOH ile aktif faz olan Co-B katalizörünün NaBH₄ varlığındaki oluşumunu artırmakta bununda aktiviteye olumlu etki yapacağı görülmektedir. Diğerleri ise artan NaOH ile çözeltinin hidrolizi sonucu OH⁻ iyonlarının azaltıcı rolü oynamasıyla proton derişimi azalmaktadır. Sonuç olarak yüksek NaOH konsantrasyonlarda gerçekleşen yavaş iyonlaşma katalizörün katalitik aktifliğini

olumsuz etkilemektedir. Bundan dolayı NaBH₄'ün Co-B/Ni köpük katalizörü varlığındaki hidrolizinde en uygun pH'ın belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu parametrede optimum NaOH konsantrasyonu %1 olarak belirlenmiştir.

3.2.2. NaBH₄ konsantrasyonu etkisi

Farklı NaBH₄ konsantrasyonu (% 1- % 3) varlığında hidrojen hacmine karşı zamana ve hidrojen üretim hızına karşı NaOH konsantrasyonuna ilişkin grafikler Şekil 5'de gösterilmektedir. Deney koşulları; % 1 NaOH, 25 mg katalizör (Co-B/Ni), 10 mL çözelti, 30 °C sıcaklık ve farklı NaBH₄ konsantrasyonu.



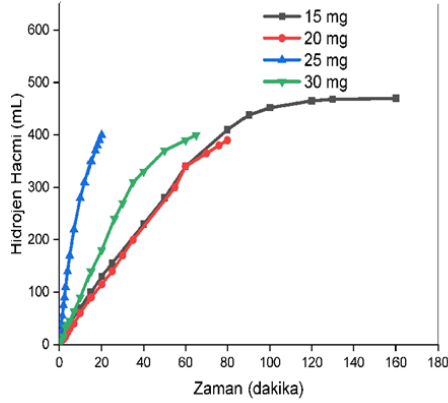
Şekil 5. NaBH₄ konsantrasyonunun hidrojen üretimi üzerindeki etkisi: **a)** zamana göre hidrojen hacmi ve **b)** NaBH₄ konsantrasyonuna karşı hidrojen üretim hızı (%)

Her iki şekilde de görüldüğü gibi optimum NaBH_4 konsantrasyonunun % 2 olduğu görülmektedir. Burada % 2'lik NaBH_4 konsantrasyonu ve Ni köpük/Co katalizörü varlığındaki hidrojen üretim hızı $7050 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{dk}^{-1}$ iken daha yüksek konsantrasyonlarda ise başlangıç hızının düştüğü görülmüştür. Bunun bu şekilde davranmasının sebebi borhidrür derişimi arttıkça oluşan hidrojen hacmi de artmaktadır. Bunun sonucunda ürünler kısmında oluşan metaboratın viskozitesi yüksek olduğundan dolayı çözeltinin

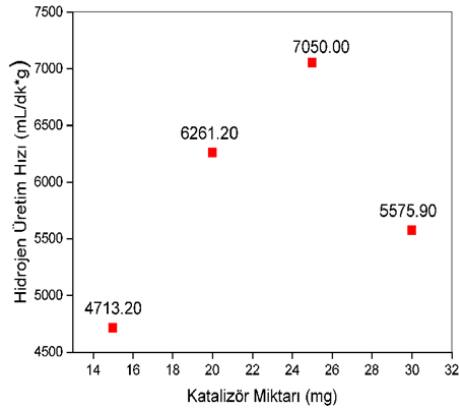
viskozitesi de artmakta, bununla birlikte artan viskozite çözeltilen yüzeye hidrojen transferinide zorlaştırmaktadır.

3.2.3. Katalizör miktarının etkisi

Farklı katalizör miktarı (15-30 mg) varlığında hidrojen hacmine karşı zamana ve hidrojen üretim hızına karşı katalizör miktarına ilişkin grafikler Şekil 6'da gösterilmektedir. Deney koşulları; % 1 NaOH, % 2 NaBH_4 konsantrasyonu, 10 mL çözelti, 30°C sıcaklık ve farklı katalizör (Co-B/Ni) miktarı.



a



b

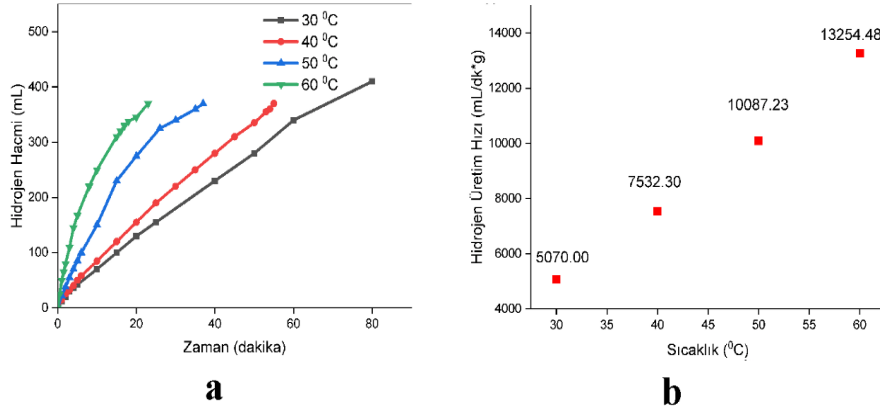
Şekil 6. Katalizör miktarının hidrojen üretimi üzerindeki etkisi: **a)** zamana göre hidrojen hacmi ve **b)** katalizör miktarına karşı hidrojen üretim hızı (%)

Şekil 6 incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça hem hidroliz reaksiyon süresi azalmakta hem de hidrojen üretim hızı artmaktadır. Ancak, katalizör miktarı 25 mg'dan 30 mg'a çıkarıldığında hidrojen üretim hızında bir azalma gözlemlenmiştir. Bu durum muhtemel nedeni, optimum katalizör miktarında katalizörün aktivitesi doymuş hale gelmektedir. Doymuş halden sonra, katalizör miktarındaki küçük bir artış hidroliz reaksiyonunun daha uzun sürede tamamlanmasını ve buna bağlı

olarak hidrojen üretim hızında bir düşüşe neden olmaktadır.

3.2.4. Sıcaklık etkisi

Farklı sıcaklık ($30-60^\circ\text{C}$) değerlerinde hidrojen hacmine karşı zamana ve hidrojen üretim hızına karşı sıcaklığa ilişkin grafikler Şekil 7'de gösterilmektedir. Deney koşulları; % 1 NaOH, % 2 NaBH_4 konsantrasyonu, 10 mL çözelti, 25 mg katalizör (Co-B/Ni) ve farklı sıcaklık değerleri.

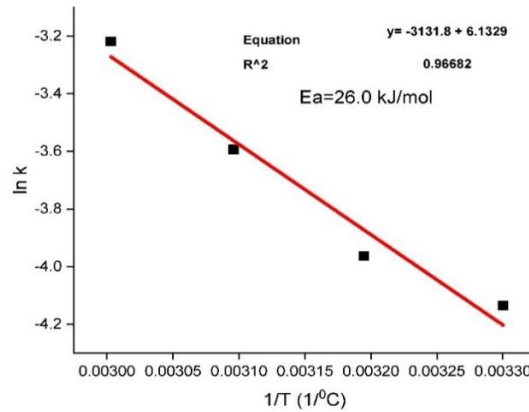


Şekil 7. Sıcaklığın hidrojen üretimi üzerindeki etkisi: **a)** zamana göre hidrojen hacmi ve **b)** hidrojen üretim hızı

Şekil 6'den de açıkça görüldüğü gibi hem hidroliz reaksiyonunu daha kısa sürede tamamlamak hem de daha yüksek hidrojen üretim hızı elde etmek için etkili yöntemlerden biri çözelti sıcaklığını arttırmaktır. Çözelti sıcaklığındaki bir artışın hidrojen üretim sürecini hızlandıracağı iyi bilinmektedir.

Aktivasyon enerjisi (E_a), her sıcaklık eğrisinin lineer bileşeninden oluşturulan

Arrhenius grafiği (Şekil 8) kullanılarak tahmin edildi. Co-B/Ni köpük katalizörünün E_a 'sı, $26.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplandı. Ni köpükdestek malzemesi olarak kullanıldığından, Co-B/Ni köpük katalizörünün arttırılmış katalitik aktivitesi, sıvı fazda daha düşük bir kütle transfer sınırlamasına bağlanabilir.



Şekil 8. Arrhenius grafiği

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, akımsız kaplama yöntemi ile hazırlanan Co-B/Ni köpük katalizörü varlığında NaBH_4 hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. NaOH konsantrasyonu, NaBH_4 konsantrasyonu ve katalizör miktarı gibi farklı parametlerin hidroliz üzerindeki etkisi incelenerek maksimum hidrojen üretim hızı sağlayan optimum

koşullar NaOH konsantrasyonu % 1, NaBH_4 konsantrasyonu % 1.5 ve katalizör miktarı 25 mg olacak şekilde belirlendi. Bu optimum koşullar altında maksimum hidrojen üretim hızı ile aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla $7050.00 \text{ ml/dk} \cdot \text{g}$ ve $26.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak elde edildi. Ayrıca yapılan karakterizasyonlarla hem katalizörümüzün morfolojisi hakkında bilgi SEM ölçümünde sentezlenen katalizörün hasır

şeklinde gözenekli bir yapıda olduğu ve gözeneklerin eşit bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.

XRD karakterizasyonunda ise Co-B/Ni köpük katalizörünün (111), (200) ve (110) düzlemlerine sahip bir kübik yapıda olduğu gözlemlendi. Böylece, bu yüksek performanslı ve düşük maliyetli Co-B/Ni köpük katalizörünün, hidrojen üretimi uygulamalarında umut verici bir rol üstlendiği açıkça görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Siirt Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 2017-SİÜMÜH-068 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Bozkurt, G., Özer, A., Yurtcan, A.B., 2019. Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co₃O₄. *Energy*, 180: 702-713.
- Dai, H.B., Liang, Y., Wang, P., Cheng, H.M., 2008. Amorphous cobalt-boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 177(1): 17-23.
- Elumalai, M., Rajasekaran, A. Chinnaraja, B., 2018. Performance of Pt-Ru-Mo ternary catalysts for borohydride electro-oxidation in membraneless fuel cell. *International Journal of Industrial Engineering and Management*, 2: 108-118.

- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7): 2893-2900.
- Guo, J., Wang, B., Yang, D., Wan, Z., Yan, P., Tian, J., Isimjan, T.T., Yang, X., 2020. Rugae-like Ni₂P-CoP nanoarrays as a bi-functional catalyst for hydrogen generation: NaBH₄ hydrolysis and water reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 265: 118584.
- Huang, J., Qian, W., Ma, H., Zhang, H., Ying, W., 2017. Highly selective production of heavy hydrocarbons over cobalt-graphene-silica nanocomposite catalysts. *RSC Advances*, 7(53): 33441-33449.
- Kim, Y., Kim, D.H., 2019. Understanding the effect of Pd size on formic acid dehydrogenation via size-controlled Pd/C catalysts prepared by NaBH₄ treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244: 684-693.
- Kong, V., Foulkes, F., Kirk, D., Hinatsu, J., 1999. Development of hydrogen storage for fuel cell generators. i: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(7): 665-675.
- Kumar, N., Chittappa, H., Bhat, V., 2017. Statistical analysis of electroless nickel coating on carbon fiber. *International Journal of Materials Science*, 12(2): 229-237.
- Lee, J., Kong, K.Y., Jung, C.R., Cho, E., Yoon, S. P., Han, J., Lee, T.G., Nam, S.W., 2007. A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 120(3-4): 305-310.

- Onat, E., Çevik, S., Şahin, Ö., Horoz, S., İzgi, M.S., 2021. Investigation of high catalytic activity catalyst for high hydrogen production rate: Co-Ru@MOF. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 1-7.
- Onat, E., İzgi, M.S., Şahin, Ö., Saka, C., 2024. Highly active hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride by caffeine carbon quantum dot-supported cobalt catalyst in ethanol solvent by hydrothermal treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51: 362-375.
- Pei, Z.W., Wu, C., Bai, Y., Liu, X., Wu, F., 2017. NaNH₂-NaBH₄ hydrogen storage composite materials synthesized via liquid phase ball-milling: Influence of Co-Ni-B catalyst on the dehydrogenation performances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(21): 14725-14733.
- Pornea, A.M., Abebe, M.W., Kim, H., 2019. Ternary NiCoP urchin like 3D nanostructure supported on nickel foam as a catalyst for hydrogen generation of alkaline NaBH₄. *Chemical Physics*, 516: 152-159.
- Rakap, M., 2020. PVP-Protected Pt-Ru nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *General Chemistry*, 6(4): 200003.
- Schlapbach, L., Züttel, A., 2011. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group*, 265-270.
- Shahzad, K., Fayyad, E.M., Nawaz, M., Fayyaz, O., Shakoor, R., Hassan, M. K., Umer, M.A., Baig, M., Raza, A., Abdullah, A.M., 2020. Corrosion and heat treatment study of electroless NiP-Ti nanocomposite coatings deposited on HSLA steel. *Nanomaterials*, 10(10): 1932.
- Shen, J., Chen, W., Lv, G., Yang, Z., Yan, J., Liu, X., Dai, Z., 2021. Hydrolysis of NH₃BH₃ and NaBH₄ by graphene quantum dots-transition metal nanoparticles for highly effective hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1): 796-805.
- Shi, L., Chen, Z., Jian, Z., Guo, F., Gao, C., 2019. Carbon nanotubes-promoted Co-B catalysts for rapid hydrogen generation via NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36): 19868-19877.
- Suda, S., Sun, Y.M., Liu, B.H., Zhou, Y., Morimitsu, S., Arai, K., Tsukamoto, N., Uchida, M., Candra, Y., Li, Z.P., 2001. Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts. *Applied Physics A*, 72(2): 209-212.
- Şahin, Ö., Bozkurt, A., Yayla, M., Kazıcı, H.Ç., İzgi, M.S., 2020. As a highly efficient reduced graphene oxide-supported ternary catalysts for the fast hydrogen release from NaBH₄. *Graphene Technology*, 5(3): 103-111.
- Tang, C., Qu, F., Asiri, A.M., Luo, Y., Sun, X., 2017. CoP nanoarray: a robust non-noble-metal hydrogen-generating catalyst toward effective hydrolysis of ammonia borane. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(4): 659-662.
- Xie, L., Wang, K., Du, G., Asiri, A.M., Sun, X., 2017. Self-standing cobalt oxide nanosheet array: An monolithic catalyst for effective hydrolysis of NaBH₄ in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(52): 30639-30645.

- Yeh, J.Y., Matsagar, B.M., Chen, S.S., Sung, H.L., Tsang, D.C., Li, Y.P., Wu, K.C.W., 2020. Synergistic effects of Pt-embedded, MIL-53-derived catalysts (Pt@ Al₂O₃) and NaBH₄ for water-mediated hydrogenolysis of biomass-derived furfural to 1, 5-pentanediol at near-ambient temperature. *Journal of Catalysis*, 390: 46-56.
- Zhang, J., Lin, F., Yang, L., He, Z., Huang, X., Zhang, D., Dong, H., 2020. Ultrasmall Ru nanoparticles supported on chitin nanofibers for hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis. *Chinese Chemical Letters*, 31(7): 2019-2022.