

## تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با استفاده از نانو کاتالیست فلزی Ni-B تثبیت شده بر چوب ذرت

سجاد قاسمی واجارگاه، ندا گیلانی<sup>+</sup>

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

**چکیده:** هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) را می‌توان به عنوان یک رویکرد موثر و مطمئن برای تولید پایدار هیدروژن به عنوان یک منبع سوخت پاک در نظر گرفت. در این پژوهش، کاتالیست‌های فلزی Ni-B بر پایه چوب ذرت با روش آبکاری الکترولس ساخته شدند. مشاهده شد که مقدار pH محلول الکترولس تاثیر زیادی بر عملکرد تولید هیدروژن دارد. کاتالیست‌های ساخته شده با استفاده از روش‌های مختلف مانند  $\text{EDS/mapping}$ ،  $\text{FE-SEM}$ ،  $\text{XRD}$  و  $\text{ICP-OES}$  مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج به دست آمده، نانو کاتالیست فلزی Ni-B در  $\text{pH}=1$  با اندازه ذرات کوچکتر بهترین عملکرد را از خود نشان داد و سرعت متوسط تولید هیدروژن آن  $40.1/0.6 \text{ mL/min.gr}$  محاسبه شد. بر اساس مطالعات سینتیکی انجام شده، درجه واکنش هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید از درجه صفر و درجه یک نسبت به غلظت سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیست پیروی می‌کند. انرژی فعال سازی برای این واکنش کاتالیستی  $55/54 \text{ KJ/mol}$  محاسبه شد. همچنین طبق محاسبات ترمودینامیکی انجام شده، آنتالپی و آنتروپی فعال سازی به ترتیب  $53/26 \text{ KJ/mol}$  و  $-0/1 \text{ KJ/K.mol}$  تعیین شد. نانو کاتالیست فلزی Ni-B بعد از سه مرتبه استفاده مجدد، توانست پایداری خوبی را در محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید از خود نشان دهد.

**واژگان کلیدی:** سدیم بوروهیدرید، تولید هیدروژن، هیدرولیز کاتالیستی، چوب ذرت، کاتالیست فلزی Ni-B

**KEYWORDS:**  $\text{NaBH}_4$ , Hydrogen generation, Catalytic hydrolysis, Corncob, Ni-B metallic catalyst

### مقدمه

امروزه بیشتر انرژی مورد نیاز جهان توسط سوخت‌های فسیلی مانند نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی تامین می‌شود. منابع انرژی مبتنی بر سوخت‌های فسیلی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی مانند گرمایش جهانی و تغییرات آب و هوایی می‌شوند [۲،۱]. انرژی باد، آبی، خورشیدی، زمین گرمایی و هیدروژن به عنوان منابع انرژی تجدیدپذیر در نظر گرفته می‌شوند که هیدروژن به دلیل چگالی انرژی نسبتاً بالا ( $146 \text{ KJ/g}$ )، منابع فراوان و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست، یکی از مناسب‌ترین حامل‌های انرژی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی شناخته می‌شود [۴،۳]. هیدروژن را می‌توان در بسیاری از کاربردها، مانند کاوش در فضا، فرآیندهای صنعتی، تولید برق و وسایل نقلیه استفاده کرد. در حال حاضر، اصلاح بخار گاز طبیعی و گازی‌سازی زغال سنگ پرکاربردترین روش‌های تجاری برای تولید هیدروژن در مقیاس بزرگ هستند. با این حال، این روش‌ها مقادیر قابل توجهی دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) تولید می‌کنند. در سال‌های اخیر، هیدریدهای شیمیایی مانند  $\text{NaBH}_4$ ،  $\text{LiBH}_4$  و  $\text{KBH}_4$  به عنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای تولید هیدروژن به روشی کارآمد، پایدار، قابل استفاده مجدد و با حداقل انتشار دی‌اکسید کربن مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶،۵].

امروزه بیشتر انرژی مورد نیاز جهان توسط سوخت‌های فسیلی مانند نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی تامین می‌شود. منابع انرژی مبتنی بر سوخت‌های فسیلی باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی مانند گرمایش جهانی و تغییرات آب و هوایی می‌شوند [۲،۱]. انرژی باد، آبی، خورشیدی، زمین گرمایی و هیدروژن به عنوان منابع انرژی تجدیدپذیر در نظر گرفته می‌شوند که هیدروژن به دلیل چگالی انرژی نسبتاً بالا ( $146 \text{ KJ/g}$ )، منابع فراوان و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست، یکی از مناسب‌ترین حامل‌های انرژی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی شناخته می‌شود [۴،۳]. هیدروژن را

+E-mail: n.gilani@guilan.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

غیرفعال شدن در طول زمان باشند [۲۷-۲۵]. یکی از روش‌های پوشش دهی آبکاری الکترولس<sup>۱</sup> می‌باشد. از روش الکترولس با هدف ایجاد پوشش فلزی پیوسته و یکنواخت استفاده می‌شود [۲۶، ۲۸]. در این مطالعه، کاتالیست‌های فلزی نیکل-بور با استفاده از روش آبکاری الکترولس برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید سنتز شدند. همچنین، برای اولین بار از چوب ذرت<sup>۲</sup> به عنوان پایه کاتالیستی برای کاتالیست‌های Ni-B استفاده شد. در طی فرایند برداشت ذرت، مقدار زیادی از چوب ذرت به عنوان ضایعات کشاورزی دور ریخته یا سوزانده می‌شود، که ممکن است پیامدهای زیست محیطی منفی به دنبال داشته باشد [۲۹، ۳۰]. استفاده کارآمد از پسماند زیست توده نه تنها هزینه سنتز کاتالیست را کاهش می‌دهد بلکه می‌تواند به کاهش مشکلات زیست محیطی ناشی از دفع نامناسب آن منجر شود [۳۱، ۳۲]. به منظور بهبود فعالیت کاتالیستی، اثر pH های مختلف محلول الکترولس به عنوان پارامتری تاثیرگذار در ساخت کاتالیست برای یافتن شرایط آماده سازی بهینه بررسی شد. علاوه بر این، ریخت‌شناسی، ساختار بلوری، مقدار دقیق عناصر موجود، پخش یکنواخت و مناسب ذرات فلزی بر روی چوب ذرت نیز مورد بحث قرار گرفته است. در ادامه تاثیر پارامترهای واکنش از جمله غلظت سدیم بوروهیدرید، سدیم هیدروکسید و مقدار کاتالیست بر سینتیک واکنش و سرعت متوسط تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس فعالیت در دماهای مختلف، انرژی فعال سازی و پارامترهای ترمودینامیکی این واکنش کاتالیستی نیز محاسبه شد.

### بخش تجربی

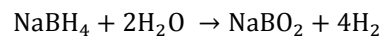
#### مواد آزمایشگاهی

تمام مواد شیمیایی لازم به منظور ساخت کاتالیست و آزمایش تولید هیدروژن در این پژوهش شامل کلرید نیکل ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۹۹٪)، آمونیوم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ، ۹۹٪)، بوریک اسید ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ، ۹۹٪)، گلابسین ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ، ۹۹٪)، تری سدیم سیترات ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ، ۹۹٪)، دی میتیل آمینو بوران ( $\text{DMAB}$ ، ۹۶٪)، کلرید قلع ( $\text{SnCl}_2$ ، ۹۸٪)، پالادیم کلرید ( $\text{PdCl}_2$ ، ۵۹٪)، هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ ، ۳۷٪)، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، ۹۹٪)، سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ ، ۹۸٪) و سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ، ۹۸٪) از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

#### روش سنتز کاتالیست

به منظور آماده‌سازی پایه کاتالیستی ابتدا چوب ذرت (CC) تهیه شده چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد تا هرگونه آلودگی روی سطح آن از بین برود. چوب ذرت شسته شده به مدت ۸ ساعت

در میان هیدریدهای شیمیایی مختلف، سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) به دلیل چگالی ذخیره‌سازی هیدروژن بالا (۱۰/۶ wt.%)، پایداری زیست محیطی و غیر قابل اشتعال بودن از جایگاه با اهمیتی برخوردار است [۷-۹]. علاوه بر این، محصول حاصل از هیدرولیز آن، سدیم متابورات ( $\text{NaBO}_2$ )، محلول در آب و بی ضرر است، و همچنین می‌تواند به سدیم بوروهیدرید بازیافت شود [۴، ۱۰]. هیدرولیز خود به خودی سدیم بوروهیدرید با آب از طریق واکنش ۱ در دمای اتاق انجام می‌شود [۱۱].



$$\Delta H = -217 \text{ KJ/mol}$$

(۱)

به طور معمول برای جلوگیری از هیدرولیز خود به خودی سدیم بوروهیدرید، سدیم هیدروکسید ( $\text{NaOH}$ ) به عنوان یک عامل تثبیت کننده به محلول واکنش اضافه می‌شود و تنها در حضور کاتالیست مناسب، گاز هیدروژن آزاد می‌شود [۱۲]. تولید هیدروژن از طریق هیدرولیز خود به خودی سدیم بوروهیدرید در دمای اتاق با سرعت کم انجام می‌شود. بنابراین ساخت یک کاتالیست مناسب برای افزایش سرعت واکنش و تولید هیدروژن با راندمان بالا بسیار ضروری است [۱۳، ۱۴]. تاکنون کاتالیست‌های مختلف همگن و ناهمگن برای تسریع تولید هیدروژن در این فرایند گزارش شده است [۱۵]. فلزات نجیب مانند پلاتین ( $\text{Pt}$ ) [۱۶]، پالادیم ( $\text{Pd}$ ) [۱۷]، روتیم ( $\text{Ru}$ ) [۱۸] و رودیم ( $\text{Rh}$ ) [۱۹]، فعالیت و پایداری بالایی در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید از خود نشان دادند. اما کاربرد آن‌ها به دلیل هزینه بالا و کمیاب بودن محدود شده است. بنابراین، تحقیقات به سمت استفاده از فلزات واسطه به دلیل هزینه کم، فعالیت کاتالیستی قابل توجه و پایداری خوب هدایت شده است [۲۰]. فلزات واسطه مانند کبالت ( $\text{Co}$ ) و نیکل ( $\text{Ni}$ ) عملکرد چشمگیری در تولید هیدروژن از طریق هیدرولیز سدیم بوروهیدرید از خود نشان داده‌اند. به خصوص، مشخص شده است که ترکیب آن‌ها با یک شبه فلز مانند بور ( $\text{B}$ ) یا فسفر ( $\text{P}$ ) می‌تواند فعالیت کاتالیستی را به دلیل تغییر حالت‌های الکترونی فلزات فعال بهبود بخشد [۲۱، ۲۲]. نیکل یک فلز ارزان قیمت در نظر گرفته می‌شود. این ویژگی مهم، نیکل را در مقایسه با کبالت به یک انتخاب جذاب در ساختارهای کاتالیست تبدیل می‌کند [۲۳، ۲۴]. کاتالیست‌های مربوطه را می‌توان به صورت پودر یا پوشش تهیه کرد. با این حال، کاتالیست‌های پودری دارای معایبی از جمله جداسازی دشوار و انباشته شدن هستند. در مقابل کاتالیست‌های تهیه شده به شکل پوشش به راحتی جدا، جمع‌آوری و بازیافت می‌شوند و می‌توانند پایدارتر و مقاوم‌تر در برابر

(۱) Electroless plating

(۲) Corncob (CC)

کاتالیستی از آنالیز (ICP-OES ; Agilent7500) استفاده شد.

### آزمایش تولید هیدروژن

فعالیت کاتالیستی Ni-B در هیدرولیز محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید با اندازه‌گیری سرعت تولید هیدروژن ارزیابی شد. به طور کلی، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۵ wt.% NaBH<sub>4</sub> و ۱/۵ wt.% NaOH به یک بالن دو دهانه ته گرد ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، سپس بالن درون حمام آب قرار می‌گیرد تا به دمای ۳۰۳ K برسد. پس از آن، مقدار مشخصی از کاتالیست فلزی به محلول فوق که بر روی همزن مغناطیسی قرار دارد افزوده می‌شود. در همین حال، تولید هیدروژن بلافاصله آغاز و حجم گاز هیدروژن تولیدی با روش جابجایی آب در زمان‌های مشخص اندازه‌گیری می‌شود. سرعت متوسط تولید هیدروژن<sup>۱</sup> (HGR) بر اساس حجم تولید هیدروژن، زمان واکنش و مقدار کاتالیست بدون احتساب وزن پایه کاتالیستی توسط معادله ۳ محاسبه شد [۳۳].

$$HGR(mL/min, gr) = \frac{V(mL)}{m_{Ni-B}(gr).t(min)} \quad (3)$$

به منظور مطالعه سینتیک واکنش، مقادیر مختلف از غلظت‌های سدیم بوروهیدرید (۱/۵ تا ۷/۵ درصد وزنی)، سدیم هیدروکسید (۱/۵ تا ۱۵ درصد وزنی) و وزن‌های مختلف کاتالیست فلزی مورد آزمایش قرار گرفت. در ادامه، برای محاسبه انرژی فعال سازی و پارامترهای ترمودینامیکی واکنش، اثر دما در ۳۰۳ K، ۳۰۸ K، ۳۱۳ K و ۳۱۸ K مورد بررسی قرار گرفت.

### نتایج و بحث

#### مشخصه یابی کاتالیست

##### بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست‌های ساخته شده در مقادیر مختلف pH در محدوده ۸۰°-۱۰°=۲θ در شکل ۱ دو پیک در حدود ۲۲°=۲θ و ۴۵°=۲θ را نشان می‌دهد. پیک با شدت متوسط در حدود ۲۲°=۲θ در تمامی نمونه‌ها نشان دهنده ساختار سلولزی چوب ذرت است که به عنوان پایه کاتالیستی استفاده شده است [۳۱]. پیک وسیع با شدت متوسط در حدود ۴۵°=۲θ در تمامی نمونه‌ها را می‌توان به ساختار آمورف نانو ذرات Ni-B که بر روی پایه کاتالیستی قرار گرفته نسبت داد [۳۴].

##### بررسی ریخت‌شناسی سطح و پراکندگی عناصر

به منظور تجزیه و تحلیل اثر pH های مختلف محلول کترولس بر ریخت‌شناسی سطح، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

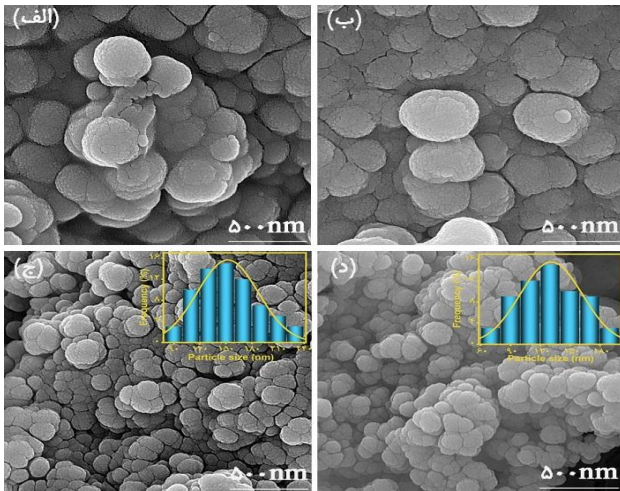
در دمای ۳۷۸ K خشک شد و سپس آسیاب و با مش ۱۰ الک شد. حساس‌سازی سطح پایه کاتالیستی با اضافه کردن مقدار مشخصی از چوب ذرت به درون محلول (۲ gr/L کلرید قلع + ۱ wt.% هیدروکلریک اسید) و قرار گرفتن در حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. سپس چوب ذرت حساس شده برای حذف محلول حساس کننده اضافی با آب مقطر به خوبی شسته شد و سپس به داخل محلولی شامل (۰/۵ gr/L پالادیم کلرید + ۱ wt.% هیدروکلریک اسید) به منظور فعال سازی سطح افزوده می‌شود و مجدد به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار می‌گیرد. در نهایت، پایه کاتالیستی قبل از افزودن به محلول کترولس با آب مقطر شسته می‌شود. محلول کترولس Ni-B شامل ۰/۶ mol/L کلرید نیکل، ۰/۴ mol/L بوریک اسید، ۰/۵۸ mol/L آمونیوم کلرید، ۰/۲ mol/L گلیسین، ۰/۳۶ mol/L تری سدیم سیترات و ۰/۳ mol/L دی میتیل آمینو بوران می‌باشد. محلول کترولس حرارت داده می‌شود تا به دمای ۳۳۸ k برسد. مقادیر pH محلول کترولس Ni-B بر روی ۲، ۳، ۴ و ۱ با اضافه کردن هیدروکلریک اسید تنظیم شد. در ادامه با افزودن پایه کاتالیستی فعال شده به محلول کترولس واکنش اتوکاتالیستی آغاز می‌شود. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه، محلول کترولس در حمام آب سرد قرار می‌گیرد تا دمای آن کاهش یابد. سرانجام کاتالیست فلزی از محلول خارج شده و با آب مقطر شستشو داده می‌شود و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵۳ K در کوره تحت خلا خشک می‌گردد. برای محاسبه وزن کاتالیست فلزی Ni-B از معادله ۲ استفاده شد [۲۶]. در این معادله m<sub>Ni-B</sub> معرف وزن کاتالیست فلزی بدون احتساب وزن پایه کاتالیستی، m<sub>Ni-B/CC</sub> وزن کاتالیست فلزی به همراه پایه کاتالیستی و m<sub>CC</sub> وزن پایه کاتالیستی می‌باشد.

$$m_{Ni-B} = m_{Ni-B/CC} - m_{CC} \quad (2)$$

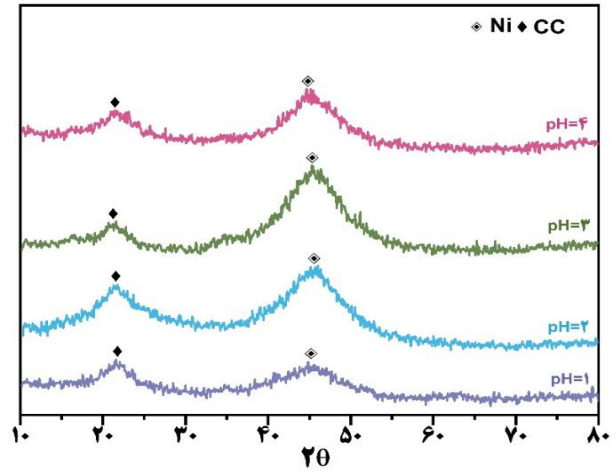
#### مشخصه یابی

مشخصه یابی کاتالیست‌های فلزی Ni-B توسط آنالیزهای XRD، EDS/MAP، FE-SEM و ICP-OES مورد بررسی قرار گرفته است. پراش اشعه ایکس گسیل شده از Cu Kα در گسترده ۸۰°-۱۰°=۲θ توسط دستگاه (XRD; Philips PW1730)، به منظور مطالعه ساختار کریستالی کاتالیست‌های فلزی استفاده شد. شناسایی ریخت‌شناسی سطح، عناصر موجود و پراکندگی عناصر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس توسط (FESEM/EDS; Tescan Mira3) صورت گرفت. همچنین، برای اندازه‌گیری میزان فلزهای رسوب کرده بر پایه

(۱) Hydrogen generation rate



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای کاتالیست Ni-B/CC در مقادیر مختلف pH: (الف) ۴ - (ب) ۳ - (ج) ۲ - (د) ۱

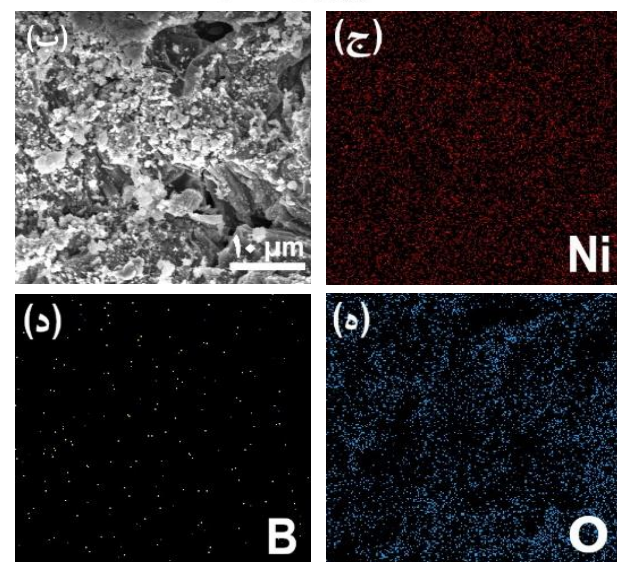
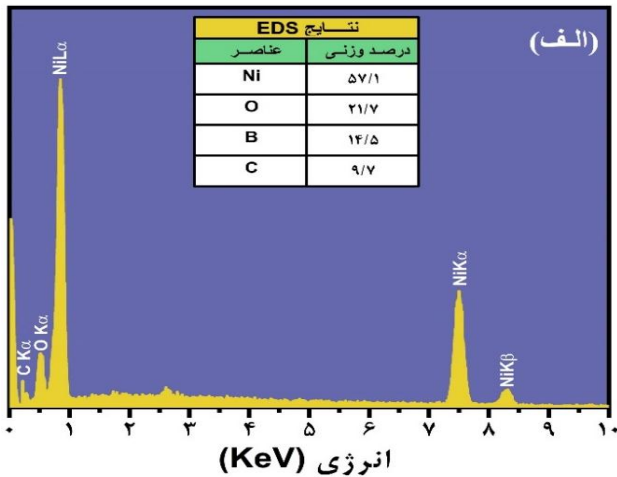


شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس برای کاتالیست Ni-B/CC در pH های مختلف

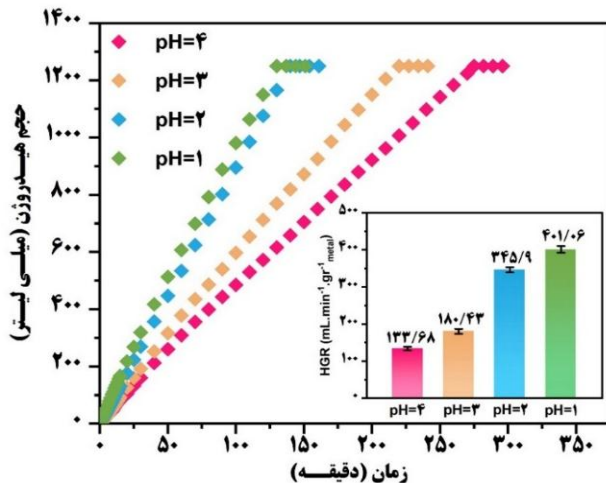
گسیل میدانی (FE-SEM) کاتالیست‌های Ni-B بر پایه چوب ذرت در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس تصاویر (الف-د) مشاهده می‌شود که شکل ظاهری ذرات ایجاد شده شبه کروی است، اما اندازه ذرات در مقادیر مختلف pH متفاوت می‌باشد. هنگامی که مقدار pH روی ۴ و ۳ تنظیم می‌شود (شکل ۲-الف و ۲-ب) سطح کاتالیست، ذرات کروی نامنظم با اندازه بزرگ را نشان می‌دهد. با کاهش مقدار pH به ۲ (شکل ۲-ج) اندازه ذرات کاهش و تعداد ذرات کروی افزایش می‌یابد و نانو ذرات کروی به طور نسبتاً یکنواختی روی سطح توزیع شده است. با توجه به نمودار توزیع اندازه ذرات در pH=۲ اندازه متوسط ذرات حدود ۱۵۰ نانومتر می‌باشد. با کاهش بیشتر pH به ۱ نمونه Ni-B ساختار کروی منظم‌تری را نشان می‌دهد و اندازه متوسط ذرات نسبت به pH=۲ کمی کاهش می‌یابد و به ۱۳۰ نانومتر می‌رسد. نانو ساختار جدید با اتصال ذرات کروی کوچک می‌تواند سطح ویژه بالا و مکان‌های فعال‌تری را در سطح کاتالیست فراهم کند که برای فعالیت کاتالیستی بالا مهم است [۳۵]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار pH یک پارامتر موثر بر ریخت‌شناسی سطح و رشد ذرات می‌باشد. میزان پراکندگی و مقدار عناصر در pH=۱ بر روی چوب ذرت توسط آنالیز EDS/mapping در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به آنالیز EDS (۳-الف)، پیک‌های مربوط به فلز نیکل، کربن و اکسیژن به وضوح قابل مشاهده است. همچنین، آنالیز mapping (۳-ب-ه)، پراکندگی عناصر نیکل و بور و اکسیژن را بر روی پایه کاتالیستی نشان می‌دهد.

**بررسی ترکیب درصد دقیق عناصر**

به منظور تعیین ترکیب درصد دقیق عناصر کاتالیست فلزی Ni-B در pH های مختلف، آنالیز ICP-OES انجام شد. نتایج در جدول ۱ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با کاهش pH محلول الکترولس



شکل ۳- (الف) - طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و (ب-ه) - پراکندگی عناصر نیکل، بور و اکسیژن برای کاتالیست Ni-B/CC در pH=۱



شکل ۴- نمودار تاثیر مقادیر مختلف pH محلول الکتروکترولس در کاتالیست فلزی Ni-B برای هیدرولیز محلول قلبایی سدیم بوروهیدرید و نمودار سرعت متوسط تولید هیدروژن (۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید-۱/۵ درصد وزنی سدیم هیدروکسید-۳۰۳ کلورین).

الکترون بیشتری است، که باعث ارتقای انتقال الکترون بین کاتالیست و واکنش دهنده ( $\text{NaBH}_4$ ) می‌شود. این انتقال الکترون افزایش یافته، جذب آنیون‌های  $\text{BH}_4^-$  را در سطح کاتالیست هموار می‌کند که برای فرایند هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید مفید است و منجر به افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود [۳۸،۳۶]. بنابراین، کاتالیست Ni-B در  $\text{pH}=1$  که عملکرد بهتری در تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید از خود نشان داده است، برای مطالعات سینتیکی در قسمت‌های بعد انتخاب شد.

#### بررسی تاثیر غلظت سدیم بوروهیدرید

همانطور که در شکل ۵-الف نشان داده شده است، به منظور مطالعه تاثیر غلظت سدیم بوروهیدرید بر سینتیک واکنش، غلظت آن در بازه  $1/5$  تا  $7/5$  درصد وزنی مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین در این حالت مقدار سدیم هیدروکسید در  $1/5$  درصد وزنی ثابت نگه داشته شد. با توجه به نتایج به دست آمده، تغییر غلظت سدیم بوروهیدرید تاثیر محسوسی بر سرعت متوسط تولید هیدروژن ندارد. به منظور تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت سدیم بوروهیدرید، نمودار لگاریتم سرعت متوسط تولید هیدروژن بر حسب لگاریتم غلظت‌های مختلف سدیم بوروهیدرید در شکل ۵-ب رسم شده است. طبق نمودار، شیب خط عبوری از نقاط  $0.368$  تعیین شد که درجه واکنش را نسبت به غلظت سدیم بوروهیدرید صفر نشان می‌دهد. با توجه به مطالعات قبلی، تعدادی از محققان نیز سینتیک مرتبه صفر را گزارش کرده‌اند که به معنی عدم وابستگی سرعت تولید هیدروژن به غلظت سدیم بوروهیدرید است [۴۴-۴۱].

جدول ۱- نتایج آنالیز ICP-OES به منظور تعیین ترکیب درصد عناصر کاتالیست فلزی Ni-B در pH های مختلف

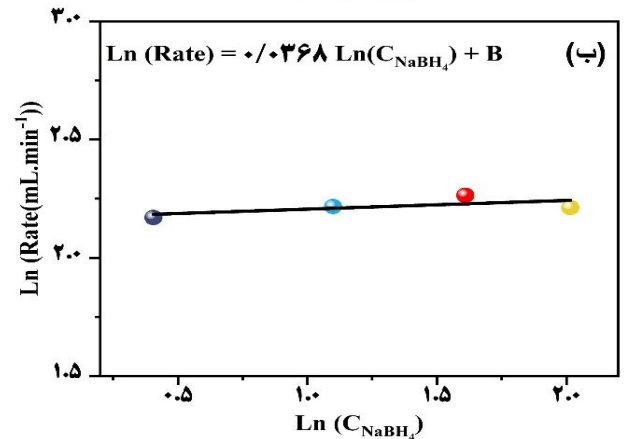
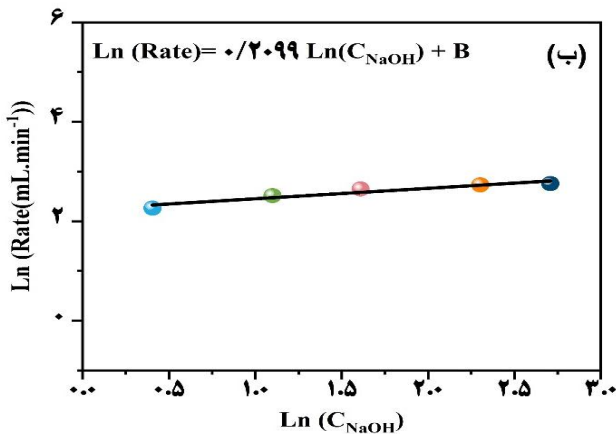
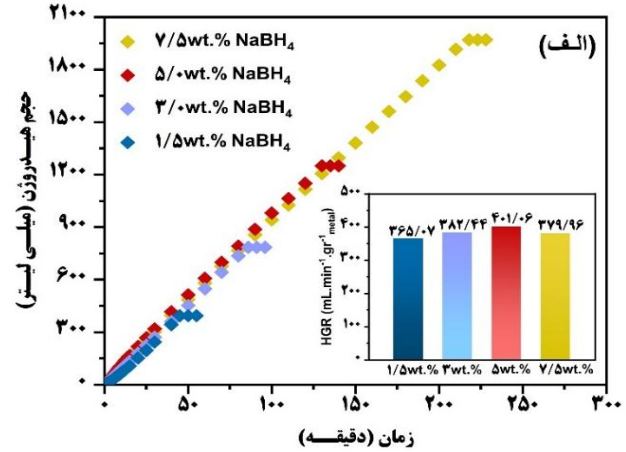
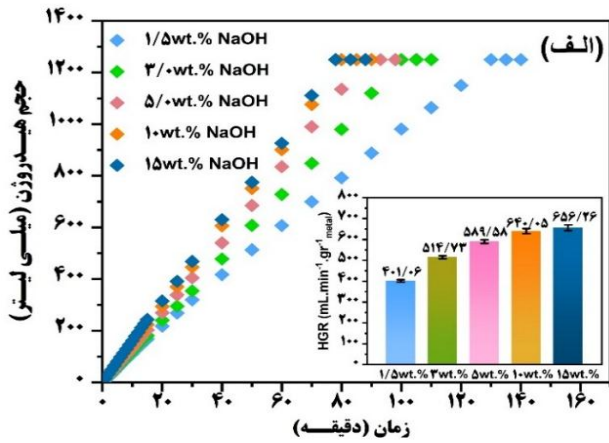
pH=۱	pH=۲	pH=۳	pH=۴	عناصر
۹۴/۵۹	۹۵/۱	۹۵/۸	۹۷/۶۳	نیکل (درصد وزنی)
۵/۴۱	۴/۹۰	۴/۲۰	۲/۳۷	بور (درصد وزنی)

از ۴ تا ۱، مقدار بور اندکی افزایش می‌یابد و در  $\text{pH}=1$  به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این نتایج نشان می‌دهد که تغییرات pH می‌تواند بر روی ترکیب شیمیایی عنصری کاتالیست موثر باشد. افزایش مقدار بور تاثیر مثبتی بر فعالیت کاتالیستی دارد و می‌تواند به بهبود پراکندگی فاز فلزی روی سطح کاتالیست کمک کند که منجر به افزایش سطح موثر کاتالیست می‌شود [۳۶،۳۷]. همچنین، حضور بور در ساختار کاتالیست انتقال الکترون به مدار خالی d ( $d$ -orbitals) فلز نیکل را تسهیل می‌کند که باعث کاهش تعداد الکترون‌های بور و افزایش تعداد الکترون‌های فلز نیکل می‌شود. در نتیجه این تغییرات، سایت‌های فعال فلز نیکل که از الکترون غنی شده‌اند، جذب اتم‌های اکسیژن را دشوار می‌کنند و مقاومت کاتالیست در برابر اکسید شدن را افزایش می‌دهد [۳۸،۳۹].

#### نتایج آزمایشات هیدروژن

##### بررسی تاثیر مقدار pH

نتایج آزمایشات هیدروژن به منظور بررسی تاثیر pH های مختلف محلول الکتروکترولس بر فعالیت کاتالیست فلزی Ni-B در تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در شکل ۴ ارائه شده است. با توجه به نمودار، زمانی که مقدار pH محلول الکتروکترولس بر روی ۴، ۳، ۲ و ۱ تنظیم می‌شود، مقدار سرعت متوسط تولید هیدروژن (HGR) به ترتیب برابر  $133/68$ ،  $180/43$ ،  $345/9$  و  $401/06$  mL/min.gr محاسبه می‌شود. طبق نتایج به دست آمده، سرعت متوسط تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید وابستگی زیادی به مقدار pH محلول الکتروکترولس دارد و در محلول الکتروکترولس شدیداً اسیدی دارای عملکرد بهتری می‌باشد، به طوری که با کاهش pH از ۴ تا ۱ سرعت متوسط تولید هیدروژن نزدیک به ۳ برابر افزایش پیدا می‌کند. طبق تحقیقات گذشته، اندازه ذرات کوچکتر کاتالیست می‌تواند فعالیت کاتالیستی بالاتری را در هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید از خود نشان دهد [۴۰]. بر اساس تصاویر FE-SEM و نمودار اندازه ذرات (در شکل ۲ مشاهده می‌شود)، یکی از دلایل افزایش سرعت متوسط تولید هیدروژن را می‌توان به اندازه ذرات کوچکتر کاتالیست در  $\text{pH}=1$  نسبت داد. همچنین، طبق آنالیز ICP-OES و تاثیر محتوای بور بر فعالیت کاتالیستی، می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست Ni-B در  $\text{pH}=1$  احتمالاً دارای اتم‌های Ni غنی شده با



شکل ۶- (الف) - نمودار تاثیر غلظت‌های مختلف سدیم بوروهیدرید در محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید و نمودار سرعت متوسط تولید هیدروژن (ب) - نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به سدیم بوروهیدرید (۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید - ۲۴ میلی‌گرم کاتالیست Ni-B - ۳۰۳ کلوبین).

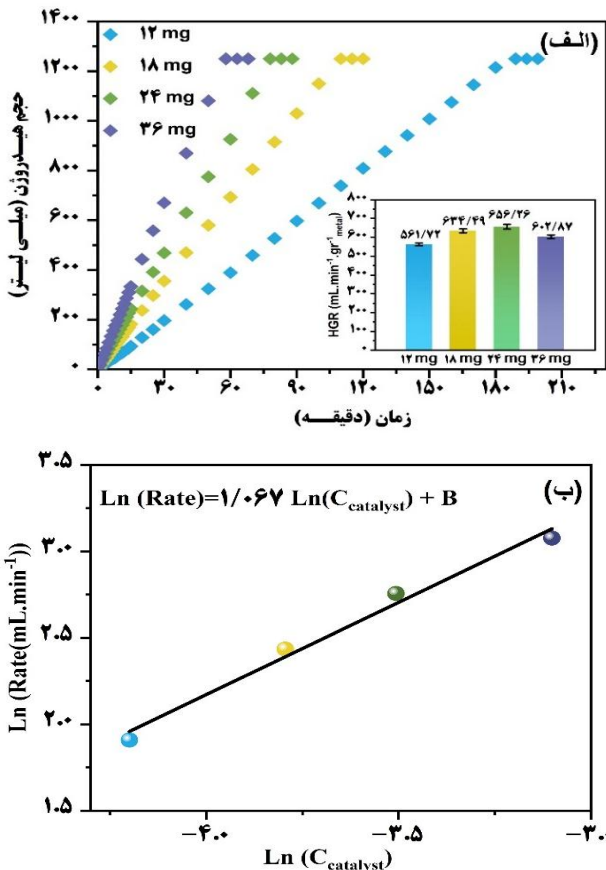
شکل ۵- (الف) - نمودار تاثیر غلظت‌های مختلف سدیم بوروهیدرید در محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید و نمودار سرعت متوسط تولید هیدروژن (ب) - نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به سدیم بوروهیدرید (۱/۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید - ۲۴ میلی‌گرم کاتالیست Ni-B - ۳۰۳ کلوبین).

رفتارهای متفاوتی را در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با افزایش غلظت سدیم بوروهیدرید از خود نشان می‌دهند [۴۷]. به منظور بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف سدیم بوروهیدرید بر سینتیک واکنش، مقدار سدیم بوروهیدرید در ۵ درصد وزنی ثابت نگه داشته می‌شود. نتایج در شکل ۶-الف ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود افزودن سدیم بوروهیدرید می‌تواند هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید را تا حد زیادی تقویت کند. جذب شیمیایی یون‌های هیدروکسید (OH⁻) روی سطح کاتالیست نقش مهمی در فعال‌سازی آنیون‌های بوروهیدرید (BH₄⁻) در طول هیدرولیز سدیم بوروهیدرید دارد که منجر به تشکیل یون‌های تتراهیدروکسی بورات (B(OH)₄⁻) و تولید گاز هیدروژن می‌شود [۴۹، ۴۸]. گزارش شده است که حتی در غلظت‌های پایین NaOH، یون‌های هیدروکسید روی سطح کاتالیست می‌تواند چگالی الکترونی نانو ذرات فلزی را جهت شکستن پیوند O-H ملکول‌های آب تسهیل کند و همچنین پراکندگی نانو ذرات فلزی را

سینتیک مرتبه صفر زمانی حاصل می‌شود که غلظت سدیم بوروهیدرید بسیار بالا یا جذب BH₄⁻ بر روی سطح کاتالیست بسیار قوی باشد [۴۵]. بر اساس شکل (۵-الف)، حتی در غلظت‌های پایین سدیم بوروهیدرید هم سرعت متوسط تولید هیدروژن تفاوت اندکی با غلظت‌های بالاتر دارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که جذب BH₄⁻ روی سطح کاتالیست در تمامی غلظت‌ها قوی است.

**بررسی تاثیر غلظت سدیم بوروهیدرید**

سدیم بوروهیدرید (NaOH) به عنوان تثبیت کننده به محلول سدیم بوروهیدرید اضافه می‌شود. سدیم بوروهیدرید یک باز قوی است و هنگامی که به محلول اضافه می‌شود، pH را افزایش می‌دهد و محلول را قلیایی‌تر می‌کند. افزایش pH محلول نقش مهمی در جلوگیری از هیدرولیز خود به خودی سدیم بوروهیدرید ایفا می‌کند و در نتیجه آزادسازی منظم و مؤثر گاز هیدروژن از سدیم بوروهیدرید را ممکن می‌سازد [۴۶]. کاتالیست‌های فلزات نجیب و فلزات غیر نجیب



شکل ۷-الف)- نمودار تاثیر مقادیر مختلف کاتالیست فلزی Ni-B در محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید و نمودار سرعت متوسط تولید هیدروژن (ب)- نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به مقدار کاتالیست (۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید- ۱۵ درصد وزنی سدیم هیدروکسید- ۳۰۳ کلین).

شکل ۸-الف و ۳۱۳ K و ۳۱۸ K مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در شکل ۸-الف ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، افزایش دما از ۳۰۳ K تا ۳۱۸ K منجر به افزایش قابل توجهی در سرعت متوسط تولید هیدروژن از ۶۵۶/۲۶ به ۱۷۴۵ mL/min.gr شده است. این به وضوح نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیستی به شدت به دما وابسته است و افزایش تعداد برخوردهای مولکولی به دلیل افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش شده است [۳۹]. همچنین، از معادله آرنیوس (معادله ۵) به منظور تعیین انرژی فعال سازی واکنش استفاده شد. در این معادله K ثابت سرعت واکنش،  $E_a$  انرژی فعال سازی (KJ/mol)، R ثابت گاز (۸/۳۱۴ J/K)، A ضریب پیش نمایی و T دما بر حسب کلین می‌باشد. با رسم نمودار  $\ln(K)$  بر حسب  $1/T$  (شکل ۸-ب) در دماهای مختلف شیب خط آن برابر  $-\left(\frac{E_a}{R}\right)$  می‌شود. بنابراین، انرژی فعال سازی برای این واکنش کاتالیستی ۵۵/۵۴ KJ/mol محاسبه شد. جدول ۲ مقادیر انرژی فعال سازی کاتالیست‌های مختلف در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید را نشان می‌دهد.

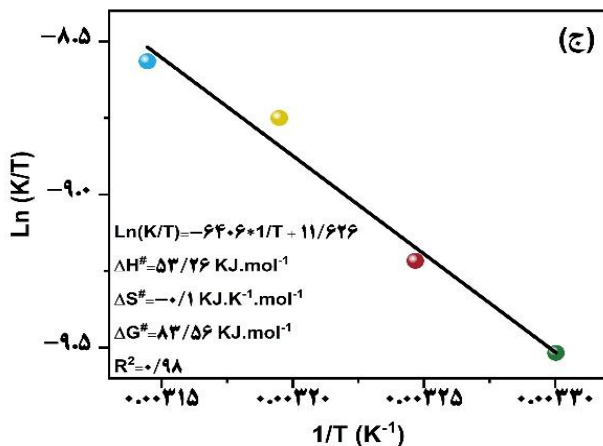
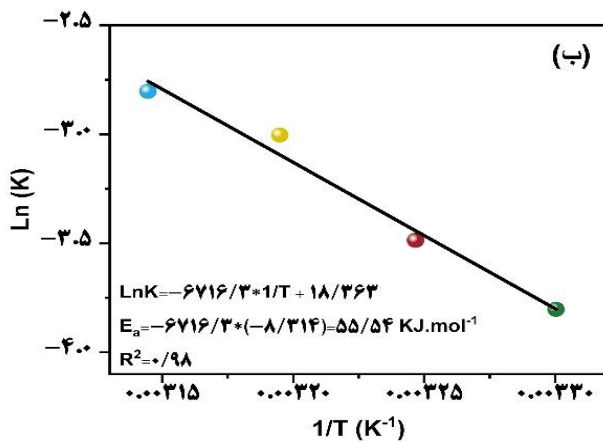
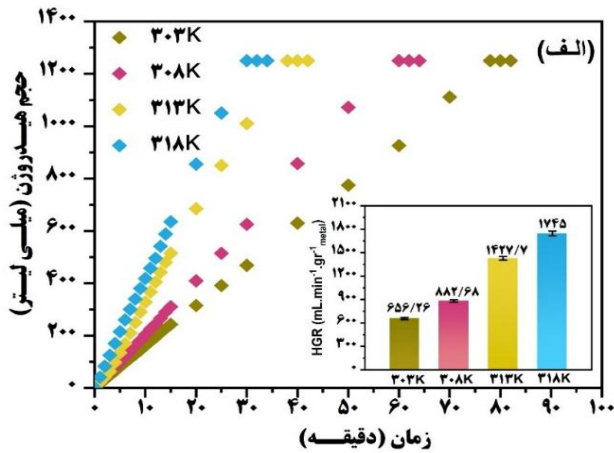
بهبود بخشید که باعث تقویت سرعت واکنش هیدرولیز سدیم بوروهیدرید می‌شود [۵۰، ۵۱]. با افزایش مقدار سدیم هیدروکسید از ۱ تا ۱۰ درصد وزنی همانطور که در شکل (۶-الف) مشاهده می‌شود، سرعت متوسط تولید هیدروژن از ۴۰۱/۰۶ تا ۶۴۰/۰۵ mL/min.gr افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر NaOH تا ۱۵ درصد وزنی سرعت متوسط تولید هیدروژن اندکی افزایش می‌یابد و به ۶۵۶/۲۶ mL/min.gr می‌رسد، که این رخداد می‌تواند به دلیل انسداد مکان‌های فعال کاتالیست با یون‌های هیدروکسید باشد. افزایش یون‌های هیدروکسید منجر به کاهش سطح تماس بین سدیم بوروهیدرید و کاتالیست می‌شود [۵۲]. همچنین، افزایش سدیم هیدروکسید باعث افزایش ویسکوزیته محلول نیز می‌شود که بر روی سرعت تولید هیدروژن تاثیر منفی می‌گذارد [۵۳]. طبق شیب نمودار لگاریتم سرعت متوسط تولید هیدروژن بر حسب لگاریتم غلظت‌های مختلف NaOH (شکل ۶-ب) درجه واکنش ۰/۲۰۹۹ محاسبه شد.

#### بررسی تاثیر مقدار کاتالیست

به منظور بررسی تاثیر مقدار کاتالیست فلزی Ni-B بر سرعت متوسط تولید هیدروژن در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید و تعیین درجه واکنش، مقدارهای مختلف کاتالیست فلزی (۱۲، ۱۸، ۲۴ و ۳۶ میلی‌گرم) تحت شرایط یکسان مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. با افزایش مقدار کاتالیست همانطور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، زمان مورد نیاز برای تولید حجم یکسانی از گاز هیدروژن کاهش می‌یابد. این نشان دهنده وجود مکان‌های فعال بیشتر در سطح کاتالیست است که منجر به جذب بیشتر آنیون‌های  $BH_4^-$  به سطح کاتالیست می‌شود [۵۱]. با افزایش مقدار کاتالیست فلزی از ۱۲ تا ۲۴ میلی‌گرم، سرعت متوسط تولید هیدروژن از ۵۶۱/۷۲ به ۶۵۶/۲۶ mL/min.gr ارتقا پیدا کرد. با بالا بردن مقدار کاتالیست فلزی تا ۳۶ میلی‌گرم، سرعت متوسط تولید هیدروژن آن به ۶۰۲/۸۷ mL/min.gr کاهش یافت. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که مقدار مناسب کاتالیست ۲۴ میلی‌گرم است، که نشان می‌دهد مکان‌های فعال در این شرایط به طور موثر مورد استفاده قرار می‌گیرند. طبق نمودار لگاریتم سرعت متوسط تولید هیدروژن بر حسب لگاریتم مقدارهای مختلف کاتالیست (شکل ۷-ب)، شیب خط عبوری از نقاط برابر ۱/۰۶۷ تعیین شد که درجه واکنش نسبت به مقدار کاتالیست را از درجه اول نشان می‌دهد.

#### بررسی تاثیر دمای واکنش

اثر دمای واکنش بر هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با استفاده از کاتالیست فلزی Ni-B در محلول ۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید و ۱۵ درصد وزنی سدیم هیدروکسید در دماهای ۳۰۳ K، ۳۰۸ K،



شکل ۸- (الف) - نمودار تاثیر دمای واکنش و سرعت متوسط تولید هیدروژن (ب) - نمودار معادله آرنیوس ج - نمودار معادله آیرینگ (۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید - ۱۵ درصد وزنی سدیم هیدروکسید - ۲۴ میلی گرم کاتالیست)

پوشاندن مراکز فعال می شود [۱۰]. بنابراین، کاتالیست فلزی Ni-B که تنها ۱۰ درصد از فعالیت خود را پس از ۳ چرخه متوالی از دست می دهد در هیدرولیز محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید نسبتاً پایدار است.

جدول ۲- مقادیر انرژی فعال سازی کاتالیست های مختلف در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید

کاتالیست	انرژی فعال سازی (KJ/mol)	مرجع
Ni-Fe-B	۵۷	[۵۴]
Ni-B/Ni foam	۶۱/۸	[۲۳]
Ni-Co/r-Go	۵۵/۱۲	[۴۸]
Co-Ni-P/ Pd-TiO <sub>2</sub>	۵۷	[۵۵]
Ni-B/CC	۵۵/۵۴	در این مطالعه

در مقایسه با مقادیر انرژی های فعال سازی گزارش شده، می توان دریافت که کاتالیست Ni-B/CC انرژی فعال سازی کمی را نشان می دهد که نشان دهنده فعالیت کاتالیستی بالاتر برای تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید می باشد.

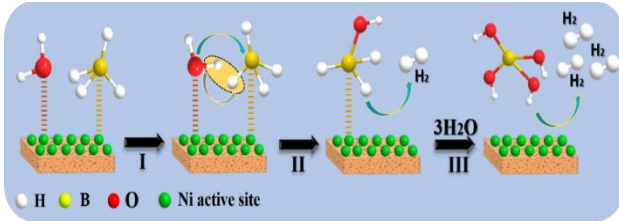
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

$$\ln \left( \frac{K}{T} \right) = \ln \left( \frac{K_B}{h} \right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \ln \left( \frac{K_B}{h} \right) + \left( \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

از معادله آیرینگ (معادله ۶) به منظور محاسبه پارامترهای فعال سازی ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\ddagger$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\ddagger$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^\ddagger$ ) استفاده می شود. در این معادله،  $K_B$  و  $h$  معرف ثابت بولتزمن ( $1/381 \times 10^{-23}$  J/K) و ثابت پلانک ( $6/626 \times 10^{-34}$  J.s) می باشند [۵۶-۵۹]. شکل (۸-ج) نمودار  $\ln(K/T)$  بر حسب  $1/T$  را نشان می دهد. با توجه به معادله ۶  $\Delta H^\ddagger$  از شیب نمودار و  $\Delta S^\ddagger$  از عرض از مبدا نمودار محاسبه می شود.  $\Delta H^\ddagger$  برای این واکنش کاتالیستی به ترتیب  $53/26$  KJ/mol و  $-0/1$  KJ/K.mol به دست آمد. همچنین، مقدار  $\Delta G^\ddagger$  در دمای  $303$  K  $83/56$  KJ/mol محاسبه شد. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که فرآیند هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید از نظر مقدار  $\Delta H^\ddagger$  مثبت یک واکنش گرماگیر و بر اساس مقدار  $\Delta G^\ddagger$  مثبت غیر خود به خودی است.

#### بررسی بازیابی کاتالیست

کارایی بالای کاتالیست، پایداری و توانایی آن برای استفاده مجدد از عوامل حیاتی در ارزیابی عملکرد یک کاتالیست می باشد. شکل ۹ نتایج استفاده مجدد از کاتالیست فلزی Ni-B را در طی ۳ چرخه متوالی نشان می دهد. در طی هر مرحله، کاتالیست فلزی از محلول واکنش بازیابی و چندین بار با آب مقطر شسته شد. سپس تحت شرایط یکسان برای آزمایش تولید هیدروژن مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به شکل ۹، سرعت متوسط تولید هیدروژن در طی ۳ چرخه متوالی از  $656/26$  به  $594/51$  mL/min.gr می رسد. این کاهش در فعالیت کاتالیستی را می توان به رسوب مقدار کمی از محصول جانبی واکنش یعنی متابورات سدیم بر روی سطح کاتالیست نسبت داد که منجر به

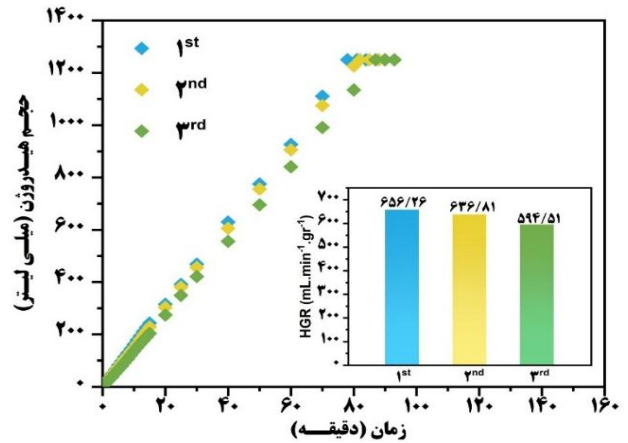


شکل ۱۰- مکانیسم تولید هیدروژن در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با استفاده از کاتالیست فلزی Ni-B

### نتیجه گیری

به طور خلاصه، کاتالیست‌های فلزی Ni-B بر پایه چوب ذرت با موفقیت با روش آبرکاری الکتروکاتالیز سنتز شدند. مقدار pH محلول الکتروکاتالیز به منظور به دست آوردن بهترین عملکرد کاتالیستی در تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید بررسی شد. کاتالیست فلزی Ni-B هنگامی که مقدار pH محلول الکتروکاتالیز روی یک تنظیم شد، بهترین عملکرد کاتالیستی را نشان داد. همچنین، مقدار سرعت متوسط تولید هیدروژن در این حالت  $40.1/0.6 \text{ mL/min.gr}$  محاسبه شد. نتایج آنالیزهای XRD، FE-SEM، EDS/mapping و ICP-OES نشان داد که نانو کاتالیست فلزی در  $\text{pH}=1$  دارای اندازه ذرات کوچکتر و حداکثر مقدار بور در ساختار خود می‌باشد که باعث تقویت سرعت تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید می‌شود. درجه واکنش هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید از درجه صفر نسبت به غلظت سدیم بوروهیدرید، درجه  $0.2099$  نسبت به غلظت سدیم هیدروکسید و درجه یک نسبت به مقدار کاتالیست پیروی می‌کند. علاوه بر این، انرژی فعال سازی این واکنش از طریق معادله آرنیوس،  $55/54 \text{ KJ/mol}$  تعیین شد. محاسبات ترمودینامیکی، آنتالپی فعال سازی و آنتروپی فعال سازی را  $53/26 \text{ KJ/mol}$  و  $-0.1 \text{ KJ/K.mol}$  نشان داد. در طی ۳ مرحله بازیابی، نانو کاتالیست فلزی Ni-B تنها ۱۰ درصد از فعالیت خود را از دست می‌دهد که نشان دهنده پایداری خوب کاتالیست در هیدرولیز محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۰۷



شکل ۹- نمودار بازیابی کاتالیست فلزی Ni-B و سرعت متوسط تولید هیدروژن (۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید- ۱۵ درصد وزنی سدیم هیدروکسید- ۲۴ میلی گرم کاتالیست- ۳۰۳ کلین)

### بررسی مکانیسم واکنش

یک مکانیسم واکنش احتمالی، به منظور توضیح هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در حضور کاتالیست فلزی Ni-B برای تولید هیدروژن در شکل ۱۰ ارائه شده است. سطح کاتالیست فلزی Ni-B دارای دو مکان فعال متفاوت به منظور فعال سازی مولکول‌های  $\text{BH}_4^-$  و  $\text{H}_2\text{O}$  است که نشان می‌دهد سایت‌های فعال نیکل ساختارهای الکترونیکی متفاوتی دارند. فعال سازی مولکول‌های  $\text{BH}_4^-$  به سایت‌های غنی از الکترون متکی است، در حالی وجود سایت‌های کمبود الکترون برای فعال سازی مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  ضروری است [۵۸، ۶۰]. فعالیت کاتالیستی بالای Ni-B را می‌توان به اثر هم افزایی بین سایت‌های غنی از الکترون و سایت‌های دارای کمبود الکترون نیکل نسبت داد. سایت‌های غنی از الکترون نیکل می‌توانند چگالی الکترونیکی خود را به عنصر بور (B) در  $\text{BH}_4^-$  منتقل کنند. این انتقال الکترون باعث تضعیف پیوندهای B-H در  $\text{BH}_4^-$  می‌شود. همچنین، برهم کنش بین سایت‌های دارای کمبود الکترون نیکل و مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  منجر به قطبی شدن مولکول‌های آب و در نتیجه ضعیف شدن پیوند O-H در  $\text{H}_2$  می‌شود. در نهایت، پیوندهای ضعیف شده B-H و O-H با یکدیگر واکنش می‌دهند و منجر به تشکیل  $\text{BH}_3(\text{OH})$  در سطح کاتالیست و آزاد شدن گاز هیدروژن می‌شود. این مراحل تا جایگزینی تمام پیوندهای B-H با B-OH ادامه پیدا می‌کند. در نهایت، فرایند هیدرولیز کاتالیستی سدیم بوروهیدرید منجر به آزاد شدن چهار مولکول گاز هیدروژن ( $\text{H}_2$ )، همراه با تشکیل محصول جانبی  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  می‌شود [۶۱].

## فهرست نمادها

R	ثابت گازها	HGR	سرعت تولید هیدروژن
A	ضریب پیش نمایی	$m_{Ni-B}$	وزن کاتالیست Ni-B
K	ثابت سرعت	$m_{Ni-B/cc}$	مجموع وزن کاتالیست Ni-B و چوب ذرت
$\Delta G^\#$	انرژی گیبس فعال سازی	$m_{cc}$	وزن چوب ذرت
$\Delta H^\#$	آنتالپی فعال سازی	t	مدت زمان انجام واکنش
$\Delta S^\#$	آنتروپی فعال سازی	V	حجم تولید هیدروژن
$K_B$	ثابت بولتزمن	$E_a$	انرژی فعال سازی
h	ثابت پلانک	T	دما

## مراجع

- [1] Ang T.Z., Salem M., Kamarol M., Das H.S., Nazari M.A., Prabakaran N., [A Comprehensive Study of Renewable Energy Sources: Classifications, Challenges and Suggestions](#), *Energy Strategy Rev.*, **43**: 100-939 (2022).
- [2] Yilgin M., [Co-Pyrolysis of Lignite and Oil Plant Cake Blends](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **41(4)**: 1381-1390 (2022).
- [3] Rosen M.A., Koochi-Fayegh S., [The Prospects for Hydrogen as an Energy Carrier: An Overview of Hydrogen Energy and Hydrogen Energy Systems](#), *Energy Ecol, Environ.*, **1**: 10-29 (2016).
- [4] Qin C., Wu W., Goma H., Wu S., An C., Deng Q., Hu N., [Hydrogel-Based Catalysts for Hydrogen Generation by the Hydrolysis of B-H Compounds under External Physical Fields](#), *J. Energy Chem.*, **86**: 518-535 (2023).
- [5] Teoh Y.H., How H.G., Le T.D., Nguyen H.T., Loo D.L., Rashid T., Sher F., [A Review on Production and Implementation of Hydrogen as a Green Fuel in Internal Combustion Engines](#), *Fuel*. **333**: 126525 (2023).
- [6] Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., Akbari M., Tafazoli Motie P., [Hydrogen Evolution from Catalytic Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>: Comparative Study between the Catalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes with Various Arrangements](#), *J. Nanostruct.*, **9(3)**: 587-599 (2019).
- [7] Ai L., Liu X., Jiang J., [Synthesis of Loofah Sponge Carbon Supported Bimetallic Silver-Cobalt Nanoparticles with Enhanced Catalytic Activity Towards Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis](#), *J. Alloys Compd.*, **625**: 164-170 (2015).
- [8] Liu X., McGrady G.S., Langmi H.W., Jensen C.M., [Facile Cycling of Ti-Doped LiAlH<sub>4</sub> for High Performance Hydrogen Storage](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **131(14)**: 5032-5033 (2009).
- [9] Guo J., Wang B., Yang D., Wan Z., Yan P., Tian J., Isimjan T.T., Yang X., [Rugae-Like Ni<sub>2</sub>P-CoP Nanoarrays as a Bi-Functional Catalyst for Hydrogen Generation: NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis and Water Reduction](#), *Appl. Catal. B.*, **265**: 118584 (2020).
- [10] Baydaroglu F.O., Özdemir E., Gürek A.G., [Polypyrrole Supported Co-W-B Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Improved Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **47(16)**: 9643-9652 (2022).

- [11] Chen W., Ouyang L.Z., Liu J.W., Yao X.D., Wang H., Liu Z.W., Zhu M., [Hydrolysis and Regeneration of Sodium Borohydride \(NaBH<sub>4</sub>\) – A Combination of Hydrogen Production and Storage](#), *J. Power Sources.*, **359**: 400-407 (2017).
- [12] Zhou S., Cheng L., Huang Y., Liu Y., Shi L., Isimjan T.T., Yang X., [Constructing Ru Particles Decorated Co<sub>3</sub>B-CoP Heterostructures as a Highly Active and Reusable Catalyst for H<sub>2</sub> Generation by Catalyzing NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Appl. Catal. B.*, **328**: 122-519 (2023).
- [13] Chen B., Chen S., Bandal H.A., Appiah-Ntiamoah R., Jadhav A.R., Kim H., [Cobalt Nanoparticles Supported on Magnetic Core-Shell Structured Carbon as a Highly Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **43(19)**: 9296-9306 (2018).
- [14] Shen J., Xu D., Ji J., Zhang Q., Fan X., [In Situ Evolved Defective TiO<sub>2</sub> as Robust Support for CoB-Catalyzed Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **48(3)**: 1001-1010 (2023).
- [15] Abdelhamid H.N., [A Review on Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **46(1)**: 726-765 (2021).
- [16] Uzundurukan A., Devrim Y., [Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis by Multi-Walled Carbon Nanotube Supported Platinum Catalyst: A Kinetic Study](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **44(33)**: 17586-17594 (2019).
- [17] Singh S.K., Iizuka Y., Xu Q., [Nickel-Palladium Nanoparticle Catalyzed Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **36(18)**: 11794-11801 (2011).
- [18] Wei Y., Wang Y., Wei L., Zhao X., Zhou X., Liu H., [Highly Efficient and Reactivated Electrocatalyst of Ruthenium Electrodeposited on Nickel Foam for Hydrogen Evolution from NaBH<sub>4</sub> Alkaline Solution](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **43(2)**: 592-600 (2018).
- [19] Larichev Y.V., Netskina O.V., Komova O.V., Simagina V.I., [Comparative XPS Study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> as Catalysts for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **35(13)**: 6501-6507 (2010).
- [20] Ganesan K., Hayagreevan C., Rahul R., Jeevagan A.J., Adinaveen T., Bhuvaneshwari D.S., Muthukumar P., Amalraj M., [Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production Using Phosphorylated Silica Particles](#), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **30(8)**: 21199-21212 (2023).
- [21] Wang Y., Lu Y., Wang D., Wu S., Cao Z., Zhang K., Liu H., Xin S., [Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Using Nanostructured NiB Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **41(36)**: 16077-16086 (2016).
- [22] Zhang X., Zhao J., Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J., [Electroless-Deposited Co-P Catalysts for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **35(15)**: 8363-8369 (2010).
- [23] Lee J.K., Ann H.H., Yi Y., Lee K.W., Uhm S., Lee J., [A Stable Ni-B Catalyst in Hydrogen Generation Via NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Catal. Commun.*, **16(1)**: 120-123 (2011).

- [24] Jeong S., Kim R., Cho E., Kim H.J., Nam S.W., Oh I.H., Hong S.A., Kim S.H., [A Study on Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Solution Using the High-Performance Co-B Catalyst](#), *J. Power Sources.*, **144(1)**: 129-134 (2005).
- [25] Wang Y., Li G., Wu S., Wei Y., Meng W., Xie Y., Cui Y., Lian X., Chen Y., Zhang X., [Hydrogen Generation from Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution Using Nanostructured Co-Ni-P Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **42(26)**: 16529-16537 (2017).
- [26] Wei Y., Meng W., Wang Y., Gao Y., Qi K., Zhang K., [Fast Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis Catalyzed by Nanostructured Co-Ni-B Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **42(9)**: 6072-6079 (2017).
- [27] Wang Y., Shen Y., Qi K., Cao Z., Zhang K., Wu S., [Nanostructured Cobalt-Phosphorous Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution](#), *Renew. Energy.*, **89**: 285-294 (2016).
- [۲۸] حناچی م.، سید رئوفی ز.، اثر pH و عملیات گرمایی بر مشخصه‌های پوشش کامپوزیتی نانو ساختار Ni-P-Go روی آلیاژ Az31d، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴)** : ۲۵ تا ۴۰ (۱۴۰۱).
- [29] Meng X., Duan C., Zhang Y., Lu W., Wang W., Ni Y., [Corncob-Supported Ag NPs@ ZIF-8 Nanohybrids as Multifunction Biosorbents for Wastewater Remediation: Robust Adsorption, Catalysis and Antibacterial Activity](#), *Compos. Sci. Technol.*, **200**: 108-384 (2020).
- [30] Dang-Bao T., Nguyen L.N., Lam H.H., [Corncob-Derived Nanocellulose-Supported Palladium Nanoparticles Towards Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol](#), *Mater. Today: Proc.*, (2023).
- [31] Cao M., Lu M., Yin H., Zhu Q., Xing K., Ji J., [Effect of Hemicellulose Extraction Pretreatment on Sulfonated Corncob Biochar for Catalytic Biodiesel Production](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **11(1)**: 109058 (2023).
- [32] Ababaii M.A., Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., [Modification of Rice Husk with Ultrasound-Assisted Inorganic Treatment and Its Application for Catalytic Hydrogen Production](#), *BioEnergy Research.*, (2023).
- [33] Wang Y., Zou K., Zhang D., Cao Z., Zhang K., Xie Y., Li G., Bai S., [Cobalt-Copper-Boron Nanoparticles as Catalysts for the Efficient Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **45(16)**: 9845-9853 (2020).
- [34] Wu Z., Mao X., Zi Q., Zhang R., Dou T., Yip A.C., [Mechanism and Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis over Crystalline Nickel and Nickel Boride and Amorphous Nickel-Boron Nanoparticles](#), *J. Power Sources.*, **268**: 596-603 (2014).
- [35] Cong H., Ren J., Zhang D., Xu F., Wang X., Wang Y., Zhang K., Cao Z., Li G., Wu S., [Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Generation Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Co-W-B/Ni Foam Composite Catalyst](#), *J. Mater. Sci.*, **58(2)**: 787-801 (2023).
- [36] Simagina V.I., Ozerova A.M., Komova O.V., Netskina O.V., [Recent Advances in Applications of Co-B Catalysts in NaBH<sub>4</sub>-Based Portable Hydrogen Generators](#), *Catalysts.*, **11(2)**: 268 (2021).

- [37] Muir S.S., Chen Z., Wood B.J., Wang L., Lu G.M., Yao X., [New Electroless Plating Method for Preparation of Highly Active Co–B Catalysts for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **39(1)**: 414-425 (2014).
- [38] Wang Y., Li T., Bai S., Qi K., Cao Z., Zhang K., Wu S., Wang D., [Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Via Nanostructured Cobalt–Boron Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **41(1)**: 276-284 (2016).
- [39] Guo J., Hou Y., Li B., Liu Y., [Novel Ni–Co–B Hollow Nanospheres Promote Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **43(32)**: 15245-15254 (2018).
- [40] Eom K., Cho K., Kwon H., [Effects of Electroless Deposition Conditions on Microstructures of Cobalt–Phosphorous Catalysts and Their Hydrogen Generation Properties in Alkaline Sodium Borohydride Solution](#), *J. Power Sources.*, **180(1)**: 484-490 (2008).
- [41] Li J., Hong X., Wang Y., Luo Y., Huang P., Li B., Zhang K., Zou Y., Sun L., Xu F., [Encapsulated Cobalt Nanoparticles as a Recoverable Catalyst for the Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Energy Storage Mater.*, **27**: 187-197 (2020).
- [42] Zhou S., Yang Y., Zhang W., Rao X., Yan P., Isimjan T.T., Yang X., [Structure-Regulated Ru Particles Decorated P-Vacancy-Rich CoP as a Highly Active and Durable Catalyst for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **591**: 221-228 (2021).
- [43] Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., Tafazoli Motie P., Akbari M., [Fabrication of Quantum Cu \(II\) Nanodot Decorated TiO<sub>2</sub> Nanotubes by the Photochemical Deposition-Assisted Hydrothermal Method: Study Catalytic Activity in Hydrogen Generation](#), *Desalination and Water Treat.*, **139**: 145-155 (2019).
- [44] Bu Y., Liu J., Cai D., Huang P., Wei S., Luo X., Liu Z., Xu F., Sun L., Wei X., [Magnetic Recyclable Catalysts with Dual Protection of Hollow Co/N/C Framework and Surface Carbon Film for Hydrogen Production from NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *J. Alloys Compd.*, **938**: 168495 (2023).
- [45] Shen X., Wang Q., Wu Q., Guo S., Zhang Z., Sun Z., Liu B., Wang Z., Zhao B., Ding W., [CoB Supported on Ag-Activated TiO<sub>2</sub> as a Highly Active Catalyst for Hydrolysis of Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution](#), *Energy.*, **90**: 464-474 (2015).
- [46] Ai L., Gao X., Jiang J., [In Situ Synthesis of Cobalt Stabilized on Macroscopic Biopolymer Hydrogel as Economical and Recyclable Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis](#), *J. Power Sources.*, **257**: 213-220 (2014).
- [47] Loghmani M.H., Shojaei A.F., Khakzad M., [Hydrogen Generation as a Clean Energy through Hydrolysis of Sodium Borohydride over Cu-Fe-B Nano Powders: Effect of Polymers and Surfactants](#), *Energy.*, **126**: 830-840 (2017).
- [48] Chou C.C., Hsieh C.H., 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).

- [49] Li R., Shi H., Song J., Dong Z., Wan T., Dong H., [Magnetic Dendritic KCC-1 Nanosphere-Supported Cobalt Composite as a Separable Catalyst for Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, (2023).
- [50] Lin F., Zhang A., Zhang J., Yang L., Zhang F., Li R., Dong H., [Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis Promoted by MOF-Derived Carbon Supported Cobalt Catalysts](#), *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **626**: 127033 (2021).
- [51] Tuan D.D., Lin K.Y.A., [Ruthenium Supported on ZIF-67 as an Enhanced Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Chem. Eng. J.*, **351**: 48-55 (2018).
- [52] Li Z., Li H., Wang L., Liu T., Zhang T., Wang G., Xie G., [Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Supported Amorphous Alloy Catalysts \(Ni-Co-P/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\)](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **39(27)**: 14935-14941 (2014).
- [53] Jiang J., Yang S., Lei H., Ai L., [Highly Dispersed Cobalt Nanoparticles onto Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets for Efficient Hydrogen Generation Via Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **46(64)**: 32403-32412 (2021).
- [54] Nie M., Zou Y.C, Huang Y.M, Wang J.Q, [Ni-Fe-B Catalysts for NaBH<sub>4</sub> Hydrolysis](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **37(2)**: 1568-1576 (2012).
- [55] Rakap M., Kalu E.E., Özkaz S., [Cobalt-Nickel-Phosphorus Supported on Pd-Activated TiO<sub>2</sub> \(Co-Ni-P/Pd-TiO<sub>2</sub>\) as Cost-Effective and Reusable Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution](#), *J. Alloys Compd.*, **509(25)**: 7016-7021 (2011).
- [56] Al-Thabaiti S.A., Khan Z., Malik M.A., [Bimetallic Ag-Ni Nanoparticles as an Effective Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **44(31)**: 16452-16466 (2019).
- [57] Ababaii M.A., Gilani N., Vahabzadeh Pasikhani J., [Hydrogen Evolution from NaBH<sub>4</sub> Solution Using Cr-Doped Ni-B Metallic Catalyst Deposited on Rice Husk Via Electroless Plating](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, (2023).
- [58] Kassem A.A., Abdelhamid H.N, Fouad D.M, Ibrahim S.A., [Metal-Organic Frameworks \(MOFs\) and MOFs-Derived CuO@C for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride](#), *Int. J. Hydrogen Energy.*, **44(59)**: 31230-31238 (2019).
- [59] قربانلو م، عباسی بوجی م، سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی نانو چند سازه های اصلاح پذیر نقره، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴)**: ۱۳ تا ۲۴ (۱۴۰۱).
- [60] Andrieux J., Demirci U.B., Miele P., [Langmuir-Hinshelwood Kinetic Model to Capture the Cobalt Nanoparticles-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride over a Wide Temperature Range](#), *Catal. Today.*, **170(1)**: 13-19 (2011).
- [61] Demirci U.B., Miele P., [Reaction Mechanisms of the Hydrolysis of Sodium Borohydride: A Discussion Focusing on Cobalt-Based Catalysts](#), *C. R. Chim.*, **17(7)**: 707-716 (2014).