

بررسی کاتالیست‌های کربن پایه برای تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید

امیرحسین دیده‌بان^۱، محمد ذبیحی^{۲*}، جواد رهبر شهری^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۵/۲۰

پیام‌نگار: zabihi@sut.ac.ir

چکیده

پیل‌های سوختی هیدروژنی به دلیل عدم انتشار آلودگی، جایگزینی مناسب برای موتورهای احتراقی به‌شمار می‌آیند. هیدرولیز جامدات آبدار در حضور کاتالیست مناسب می‌تواند یکی از روشهای کارآمد برای تولید هیدروژن باشد. در این میان، سدیم بوروهیدرید به دلیل دسترسی آسان، قیمت ارزان و ظرفیت پرمانه در ذخیره هیدروژن، همواره در کانون توجه پژوهشگران بوده است. کاتالیست‌های ناهمگن مختلفی با فلزات نجیب و واسطه بر روی پایه‌های گوناگونی چون آلومین، زئولیت و کربن فعال برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید به روش تلقیح‌تر سنتز شده‌اند. هدف اصلی در این مقاله مرور جامع و کامل کاتالیست‌های کربن پایه در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید برای تولید هیدروژن به دلیل تولید آسان از مواد اولیه بی‌ارزش، مقاومت مکانیکی زیاد و خاصیت آب‌گریزی است. همچنین، روند آزمایشگاهی و نیمه صنعتی تولید هیدروژن به همراه تعیین اثر شرایط مختلف عملیاتی به عنوان یکی از محورهای مقاله بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها: هیدروژن، کربن فعال، سدیم بوروهیدرید، کاتالیست، تلقیح.

۱. مقدمه

الکترونیکی قابل حمل، توسعه منابع انرژی چگال‌تر را به بار آورده است. پیل سوختی به دلیل بازده بالا در تبدیل انرژی، انتشار آلودگی کم، مصرف هیدروژن برای تولید انرژی را به یکی از راه‌حل‌های نویدبخش برای حل مشکلات زیست‌محیطی تبدیل کرده است.

امروزه، تجاری‌سازی پیل‌های سوختی به دلیل هزینه‌های سنگین و فقدان زیرساخت‌های لازم با مشکل مواجه شده است. یکی از این موانع، تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن به عنوان سوخت است. بنابراین، برای غلبه بر مشکل ذخیره‌سازی و تأمین هیدروژن

آلودگی ناشی از موتورهای بنزینی و گازوئیلی در صنایع مختلف و حوزه حمل و نقل، مهم‌ترین مشکل زیست‌محیطی امروز جامعه بشری است. مشکلات زیست‌محیطی ناشی از گسترده سوخت‌های فسیلی، باعث تمرکز تحقیقات بر گسترش تولید انرژی‌های تجدیدپذیر همراه سیستم‌هایی با بازده مناسب و پاک شده است. همچنین، افزایش مصرف انرژی و تمایل به استفاده بیشتر در ابزار

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی

از آب موجود کافی است. سدیم متابورات^۴ می‌تواند به عنوان محصول جانبی در خلال واکنش تولید شود که محلول در آب و از نظر زیست‌محیطی نیز بی‌خطر است. بنابراین، سدیم بوروهیدرید یک منبع ارزان و در دسترس هیدروژن شناخته می‌شود. ظرفیت نظری هیدروژن موجود در سدیم بوروهیدرید تقریباً ۲۱ درصد وزنی تخمین زده شده است، اما ظرفیت عملی هیدروژن آن به دلیل محدود بودن حلالیت سدیم بوروهیدرید و تهنشینی سدیم برات^۵ در خلال هیدرولیز، ۱۰/۸ درصد وزنی اندازه‌گیری شده است. تولید هیدروژن به میزان کم، در دمای اتاق، یکی از کلیدی‌ترین موانع تجاری‌سازی این فرایند به‌شمار می‌آید. مطالعات مختلف انجام شده بر روی سدیم بوروهیدرید، برای افزایش بازده هیدروژن تولیدی، بر اصلاح کاتالیست بکار گرفته شده در واکنش هیدرولیز متمرکز است [۲].

کاتالیست‌های ناهمگن سنتز شده با استفاده از فلزات نجیب^۶ یا واسطه^۷ در افزایش بازدهی واکنش هیدرولیز سدیم بوروهیدرید کارایی زیادی بروز داده‌اند.

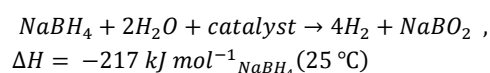
در این حالت، کاتالیست‌های مختلف تهیه شده از فلزات نجیب مانند پلاتین [Pt] [۳] و پالادیم [Pd] [۴] بر جامد کربنی قرار داده شد، پلاتین-روتینیم (PtRu) سنتز شده بر روی پایه فلزی [۵]، روتینیم (Ru) تهیه شده بر پایه رزین [۶]، رودیم (Rh) نشسته بر پایه‌های مختلف [۷]، نمونه‌هایی از کاتالیست‌های مورد مطالعه در فرایند هیدرولیز سدیم بوروهیدرید بوده‌اند. با این احوال، با توجه به هزینه گزاف این فلزات و دسترسی دشوار به آنها، کانون مطالعه پژوهشگران، با وجود انتخاب‌پذیری و بازده فلزات نجیب، به فلزات واسطه معطوف شده است. فلزات واسطه به کار رفته در تولید هیدروژن از جنس هیدرات‌های جامد، فلزاتی چون کبالت [۸ و ۹]، نیکل [۱۰]، و منیزیم [۱۱] اند.

کاتالیست‌های ناهمگن پایه‌دار به کار رفته در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در سال‌های اخیر، به دلیل مقاومت مکانیکی، حرارتی بالا و بازده مناسب، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. کربن فعال به دلیل سطح وسیع، خاصیت آگریزی و تولید آسان از پسماندهای جامد کشاورزی [۱۲]، پایه‌ای مناسب برای تولید کاتالیست ناهمگن است [۱۳].

مورد نیاز، پیل‌های سوختی به طور مستقیم بررسی شده است. پیل‌های سوختی بوروهیدریدی (DBFC)^۱ در مقایسه با پیل‌های سوختی که هیدروکربن‌ها را به عنوان سوخت مصرف می‌کنند، به دلیل ظرفیت انرژی و قدرت بیشتر، تولید محصولات جانبی کم خطرتر و عملکرد مناسب، برتری دارند. پیل‌های سوختی کاربردهای فراوانی دارند که مهم‌ترین آن در ساخت پهپادها و هواپیماهای دست پرتاب است. از این رو، تولید یک موتور مولد هیدروژنی با ابعاد کوچک و گرمای تولیدی اندک، هدف اصلی پژوهشگران این حوزه است.

سدیم بوروهیدرید^۲، به دلیل برخورداری از امکانات بالقوه مناسب، یکی از حامل‌های هیدروژنی جدید برای کاربرد در صنایع حمل و نقل بررسی شده است. این ماده به شدت پایدار و در مقایسه با سایر هیدرات‌های جامد سرعت هیدروژن تولیدی آن به راحتی قابل کنترل است. علاوه بر این، می‌توان آن را از بوراکس^۳ که یک ماده طبیعی فراوان در سطح جهان است، تهیه کرد. حلالیت سدیم بوروهیدرید در آب در دمای ۲۵°C معادل ۵۵ گرم به ازای هر ۱۰۰ گرم از آب است. از همین رو، مقدار زیادی از سدیم بوروهیدرید به حالت محلول آبی، تحت شرایط محیط قابل نگهداری است. سدیم بوروهیدرید می‌تواند در حضور کاتالیست با آب واکنش دهد و از طریق واکنش هیدرولیز، بنابر رابطه (۱)، هیدروژن خالص تولید نمایند.

(۱)



البته باید به این نکته توجه شود که سدیم بوروهیدرید به محض تماس با آب هیدروژن آزاد می‌کند. از این رو، برای کنترل این واکنش و رسیدن به سرعت تولید هیدروژن مورد نیاز محلول سود به کار می‌گیرند که فرایند تولید هیدروژن را متوقف می‌کند و تنها در حضور کاتالیست مناسب هیدروژن آزاد می‌شود.

واکنش هیدرولیز سدیم بوروهیدرید تحت یک فرایند کاتالیستی گرمازا صورت می‌گیرد، به طوری که نیازی به منبع گرمایی بیرونی برای تولید هیدروژن ندارد و گرمای واکنش برای بخار کردن مقداری

4. Sodium Meta-Borate
5. Sodium Borate
6. Noble Metals
7. Transition Metals

1. DBFC: Direct Borohydride Fuel Cell
2. NaBH₄
3. Borax

سدیم بوروهیدرید به کار گرفته شده‌اند. در این مطالعه به بررسی اجمالی پایه‌های یادشده می‌پردازیم، سپس پایه‌های کربنی را به نحوی جامع بررسی خواهیم کرد.

۱-۲ پایه‌های TiO_2 ، Al_2O_3 و CeO_2

بیچون لو^۸ و همکارانش تولید هیدروژن به وسیله یک رشته کاتالیست‌های نانو ساختار کبالت-بور (CoB) بر روی پایه‌های TiO_2 ، Al_2O_3 و CeO_2 را مطالعه کرده‌اند. آنان در ابتدا کاتالیست بدون پایه را آزمایش و سپس پایه‌های مختلف را به کار گرفتند تا نتیجه این عملیات را بر میزان هیدروژن تولیدی مقایسه کنند [۱۹]. به همین منظور، جدولی تدوین شده که نتیجه کار آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۱. آهنگ تولید هیدروژن بر روی کاتالیست‌های مختلف در دمای 30°C (سیستم ناپیوسته، دما 30°C ، NaBH_4 : ۱ درصد وزنی، NaOH : ۳/۷۵ درصد وزنی، ۰/۲ گرم کاتالیست، سرعت همزن 480 دور در دقیقه، $\text{pH} = 13$) [۲۰].

کاتالیست	نرخ تولید هیدروژن به ازای یک گرم کاتالیست (ml/min)
CoB بدون پایه	۳۳۴۹
۵ درصد وزنی CoB/TiO_2	۱۲۵۰۳
۵ درصد وزنی $\text{CoB}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۱۱۶۴۹
۵ درصد وزنی CoB/CeO_2	۱۰۳۸۹

در جدول (۱) مشاهده می‌شود که هیدروژن تولیدی از کاتالیست‌های کبالت-بور واقع بر پایه، بیشتر از کاتالیست کبالت-بور بدون پایه است. البته این نتیجه به آسانی قابل توجیه است، زیرا وجود پایه باعث افزایش مقاومت حرارتی-مکانیکی کاتالیست می‌شود و بستر مناسبی را برای نشست یون فلزات سنگین کبالت و بور به عنوان کانون فعال فراهم می‌آورد. سرعت تولید هیدروژن توسط کاتالیست پایه‌دار تیتانیم اکسید تقریباً چهار برابر نمونه بدون پایه است.

روش‌های متداول گوناگونی برای تولید کاتالیست‌های کربن پایه طراحی و تدوین شده که از میان آنها می‌توان به روش تلقیح تر^۱ [۱۴]، هم رسوبی^۲ [۱۵]، و ته‌نشینی-رسوب‌دهی^۳ [۱۶]، را برشمرد. در روش تلقیح که در اصل عمل جذب سطحی^۴ یون فلز مورد نظر به عنوان کانون فعال بر پایه اتفاق می‌افتد، دمای ظرف واکنش بسیار اهمیت دارد، به گونه‌ای که با افزایش دمای ظرف سنتز تا مقداری مشخص، با افزایش میزان جذب سطحی فلز (کانون فعال)^۵ همراه خواهد بود. بهترین بازه دمایی برای انجام این روش سنتز ۲۵ تا ۴۵ درجه سلسیوس است [۱۷]، اما کاتالیست‌های تشکیل شده از طریق تلقیح تر، به دلیل ابعاد بزرگ ذرات (کانون‌های فعال) و کلوخه‌شدن^۶ یون‌های فلزی در خلال سنتز، عملکرد مناسبی ندارند.

ته‌نشینی-رسوب‌دهی که با عامل رسوب‌دهنده‌ای چون هیدروکسید سدیم^۷ در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس انجام می‌گیرد، می‌تواند کاتالیست‌هایی با اندازه ذرات ریزتر، توزیع مناسب فلز بر روی پایه و کارایی مناسب در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید را پدید آورد [۱۸]. تاکنون هیچ‌گونه گزارشی در مراجع داخلی و خارجی از سنتز کاتالیست به روش ته‌نشینی-رسوب‌دهی برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در تولید هیدروژن ارائه نشده است. هدف اصلی این مقاله بررسی کاتالیست‌های کربن پایه در تولید هیدروژن از هیدرولیز هیدرات‌های جامد بوده است. مطالعه جامع و کاملی هم از عوامل موثر عملیاتی مانند دمای هیدرولیز، غلظت سدیم بورهیدرید در خوراک، و مقدار کاتالیست در حین فرایند، انجام خواهد شد. در ادامه، طرح آزمایشی و راهنمای آنالین و آزمایشگاهی تولید هیدروژن نیز بررسی خواهد شد.

۲. انواع پایه‌های به کار رفته در تولید هیدروژن

تاکنون مطالعات بسیار زیادی روی کاتالیست‌های ناهمگن انجام شده است. پایه‌های متفاوتی چون آلومینا، تیتانیم اکسید، سریم اکسید، سیلیس، سرامیک و کربن فعال، نمونه‌هایی از موادی‌اند که در سنتز کاتالیست برای تولید هیدروژن با هیدرولیز

1. Wet Impregnation
2. Co-Precipitation
3. Deposition-Precipitation
4. Adsorption
5. Active Site
6. Sintering
7. NaOH

۲-۲ پایه SiO_2

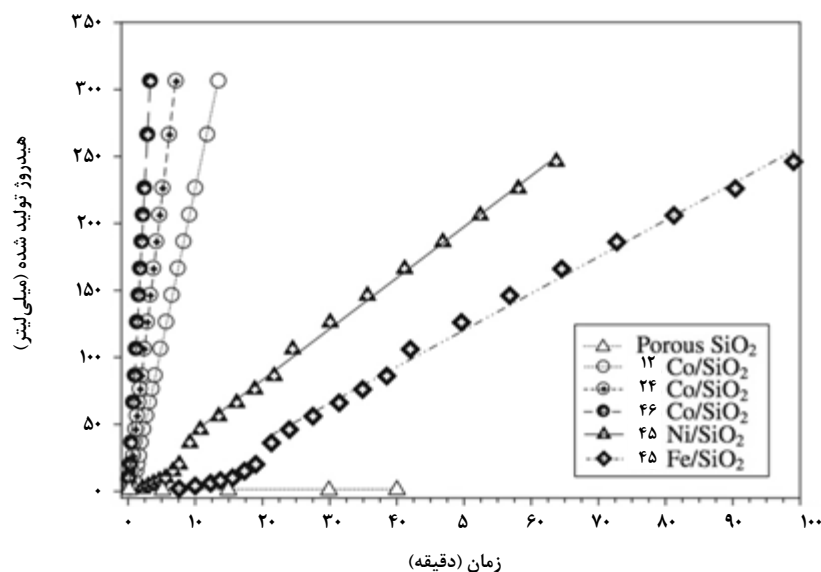
یوجین شیخ^۱ و همکارانش از کاتالیست‌های فرومغناطیس بر روی پایه SiO_2 برای تولید هیدروژن از $NaBH_4$ استفاده کردند. آنان نشان دادند که به کارگیری پایه در بهبود فعالیت کاتالیست تأثیر بسزایی خواهد نهاد. علاوه بر آن، نتایج حاکی از این بود که کاتالیست‌های فرومغناطیسی به دلیل هزینه کم و سادگی در باز مصرف، برای استفاده در تولید هیدروژن مناسب‌ترند. برای تهیه این نوع کاتالیست‌ها، فلزات فرومغناطیس آهن، نیکل و کبالت را بر روی SiO_2 متخلخل قرار دادند. در همین مورد نیز در گزارش خود به بررسی اثر فلزات فرومغناطیس و دمای ظرف واکنش بر آهنگ هیدروژن تولیدی پرداختند [۱۴].

آنان در ادامه تحقیقات، از پایه SiO_2 بدون هیچ‌گونه فلز فرومغناطیس، به عنوان کاتالیست در تولید هیدروژن بهره‌بردند. نتایج آزمایش بیان کرد که حجم هیدروژن تولیدی در این حالت ناچیز بوده و SiO_2 به تنهایی هیچ‌گونه فعالیت کاتالیستی بروز نمی‌دهد. در شکل (۱)، میزان هیدروژن تولیدی به وسیله کاتالیست‌های فلزات فرومغناطیسی بر روی پایه SiO_2 (فلزات مغناطیسی / SiO_2) را از یک محلول ۵ درصد وزنی $NaBH_4$ که

شامل محلول ۵ درصد وزنی سود، در دمای ۳۱۳ کلین است، مشاهده می‌کنید. این شکل بیانگر آن است که در بهره‌گیری از کاتالیست‌های فلز / SiO_2 ، حجم هیدروژن تولیدی با زمان واکنش نسبت خطی دارد و فعالیت کاتالیستی پایدار بر قرار است [۱۴].

۲-۳ پایه مونولیت سرامیکی با آرایش شش ضلعی

داوی ژوانگ^۲ و همکارانش از کاتالیست کبالت-مولیبدن-بور بر روی پایه مونولیت سرامیکی با آرایش شش ضلعی بهره‌بردند. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن بود که در مقایسه با کاتالیست‌های پودری، کاتالیست‌هایی با پایه مونولیت، به دلیل جداسازی آسان از محلول سوخت، راحتی طراح دستگاه مورد نظر، و قابلیت کنترل واکنش هیدرولیز، انتخاب بهتری خواهند بود. روش‌های مختلفی برای تهیه این نوع کاتالیست‌ها وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به لایه نشانی به روش غوطه‌وری^۳، تبخیر لیزری^۴، آبکاری الکتریکی^۵، و آبکاری الکترولس^۶ اشاره کرد. در این میان، روش آبکاری الکترولس یکی از معروف‌ترین و موثرترین روش‌های به کار رفته در صنعت برای آبکاری وسیله‌ها با هندسه خاص است.



شکل ۱. تأثیر کاتالیست‌های فلزات فرومغناطیس با پایه SiO_2 بر روی حجم هیدروژن تولیدی، به عنوان تابعی از زمان، در یک محلول ۵ درصد وزنی $NaBH_4$ که شامل محلول ۵ درصد وزنی $NaOH$ بوده، به همراه مقدار ۳۰ میلی‌گرم از کاتالیست در دمای ۳۱۳ درجه کلین [۱۹].

1. Shih
4. Pulsed laser deposition

2. Zhuang
5. Electroplating

3. Dipping-coating
6. Electroless plating

آنها تأثیر هندسه فوم نیکل بر خواص کاتالیست را نیز ارزیابی کردند. این پژوهشگران نشان دادند که با افزایش میزان تخلخل‌های موجود به ازای هر اینچ^۴ از فوم نیکل، آهنگ هیدروژن تولیدی در هر گرم از کاتالیست نیز به دلیل افزایش سطح مقطع، افزایش یافته است. آنها در مقالات گذشته خود نشان داده بودند که با استفاده از فوم نیکل به عنوان پایه، طول عمر کاتالیست افزایش می‌یابد، اما خصوصیات پاسخی به دلیل سطح مقطع پایین، ضعیف بوده است. از همین رو با تغییر PPI فوم نیکل پارامتر پاسخ را نیز بهبود بخشیدند [۲۳].

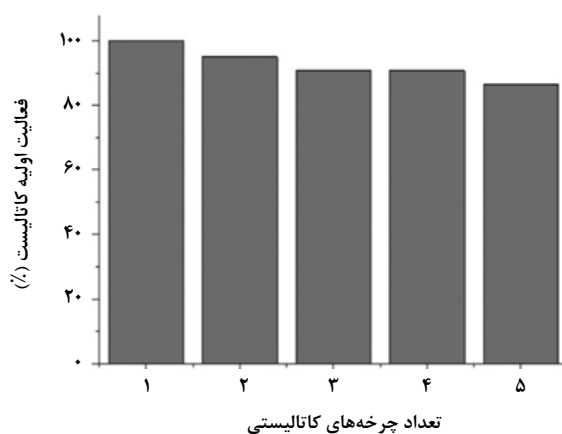
۲-۶ پایه‌های کربنی

بر اساس مطالعات صورت گرفته، تمامی پایه‌های یادشده غیر کربنی و دیگر پایه‌های مطرح نشده، به علت پایداری کم و هزینه زیاد برای سنتز، به دشواری به بازار راه خواهند یافت. بر همین اساس، پژوهشگران مطالعات خود را بر روی پایه‌های کربنی آغاز کردند. پایه‌هایی چون کربن، سیلیس، و آلومین، نه تنها حامی برای فلزات فعال به حساب می‌آید، بلکه به دلیل ساختار متخلخل خود، سطح مقطع فعال وسیعی را به وجود می‌آورند و توزیع بهتر فاز فعال را ممکن می‌کنند. علاوه بر آن، کاتالیست قرار گرفته بر روی پایه کربنی، نفوذ مواد واکنش‌دهنده از میان خلل و فرج به فاز فعال را تسهیل می‌کند، اتلاف حرارت واکنش را بهبود می‌بخشد، رسوب فاز فعال را به تعویق می‌اندازد، و مقاومت در مقابل سمیت را افزایش می‌دهد. کربن به دلیل ماهیت شیمیایی خنثی در محیط‌های بازی و اسیدی قوی و نیز به دلیل برهم‌کنش مناسب با فلزات فعال، به عنوان بهترین پایه برای کاتالیست‌های ناهمگن شناخته می‌شود. مزیت دیگر کربن آن است که انعطاف لازم برای ساخت مورفولوژی و تخلخل مورد نظر را فراهم می‌آورد. حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی سطح کربن، که می‌تواند از ماهیت اسیدی، خنثی، یا بازی برخوردار باشد، دارای اثر بسیار شگفتی بر خواص جذب است. بر همین اساس در این مقاله، با ارائه جدول (۲)، به تعدادی از مطالعات تجربی انجام شده بر روی تولید هیدروژن از سدیم بوروهیدرید به کمک کاتالیست‌های کربن پایه در طی چند سال اخیر پرداخته شده است. از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۶ تنها ۴۰ مورد از کاتالیست‌های به کار رفته در تولید هیدروژن، کربن پایه بوده‌اند. این نتیجه حاکی از این است که در زمینه سنتز پایه‌های کربنی در

انتظار می‌رود که فعالیت کاتالیستی، با روش‌های پیشرفته سنتز، بهبود یابد. کاتالیست کبالت-مولیبدن-بور بر روی پایه مونولیت سرامیکی، فعالیت بسیار خوبی از خود در تولید هیدروژن از محلول سدیم بوروهیدرید نشان داده، اما در حین چرخه تولید هیدروژن به تدریج غیرفعال می‌شود. به منظور دستیابی مجدد به میزان فعالیت اولیه کاتالیست، عملیات تبلور در دمای پایین در 120°C تحت هوا به عنوان یک روش مناسب فعال سازی مجدد اتخاذ شد [۲۱].

۲-۴ پایه TiO_2 فعال شده به وسیله پالادیم

مورات راکاپ^۱ و همکارانش از کاتالیست کبالت-نیکل-فسفر بر روی پایه TiO_2 فعال شده به وسیله پالادیم برای تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید استفاده کردند. آنها نشان دادند که کاتالیست مورد نظر قابل منزوی‌سازی، توزیع و باز مصرف در هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید است. نتیجه آزمایش آنها بیانگر آن بود که پس از توزیع مجدد کاتالیست در محلول سدیم بوروهیدرید، حتی در پنجمین مرتبه باز مصرف آن نیز، این کاتالیست ۸۶/۴ درصد از فعالیت کاتالیستی اولیه خود را حفظ کرده است (شکل (۲)) [۲۲].



شکل ۲. آزمونهای باز مصرف کاتالیست کبالت-نیکل-فسفر بر روی پایه TiO_2 (Co-Ni-P/Pd- TiO_2) در هیدرولیز محلول $NaBH_4$ (۳۰۰ میلی مول) در دمای $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ [۲۲].

۲-۵ پایه فوم نیکل^۲

تائک هیون^۳ و همکارانش، از کاتالیست Co-P بر روی پایه فوم نیکل به منظور تولید هیدروژن از محلول سدیم بوروهیدرید سودجستند.

1. Rakap
2. Nickel Foam
3. Hyun

4. PPI: Pores Per Inch

تولید هیدروژن فضای پژوهشها همچنان فراخ است. نکته مهم دیگر از این قرار است که در موارد گزارش شده تنها روش تلقیح برای ساخت کاتالیست با کربن پایه به کار رفته است. بنابراین، بررسی روش‌های دیگر همچون رسوب‌دهی-ته‌نشینی، ته‌نشینی الکتریکی و سل-ژل می‌تواند گزینه‌های مختلفی در سنتز کاتالیست‌های کربن پایه باشند.

جدول ۲. مطالعات انجام شده بر روی تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید با کاتالیست‌های کربن پایه در سال‌های اخیر.

ردیف	فلز	نوع پایه	سال	مرجع
۱	کبالت- بور	MWCNT	۲۰۰۸	[۲۴]
۲	کبالت	کربن	۲۰۰۸	[۲۶]
۳	پالادیم	کربن	۲۰۰۸	[۲۸]
۴	آلیاژ $Ru_{60}Co_{20}Fe_{20}$	لیف کربن فعال	۲۰۰۸	[۳۰]
۵	کبالت	کربن فعال	۲۰۰۸	[۳۲]
۶	طلا	کربن	۲۰۰۸	[۳۴]
۷	روتینیم	کربن	۲۰۰۸	[۳۶]
۸	پلاتین و نقره	کربن	۲۰۰۹	[۳۸]
۹	پالادیم	MWCNT	۲۰۰۹	[۴۰]
۱۰	نانوذرات نقره	کربن	۲۰۱۰	[۴۲]
۱۱	روتینیم	گرافیت	۲۰۱۰	[۴۴]
۱۲	نیکل	فیبر کربنی	۲۰۱۱	[۴۵]
۱۳	پلاتین- مس	کربن	۲۰۱۱	[۴۷]
۱۴	پلاتینیم	CNT	۲۰۱۱	[۴۹]
۱۵	کبالت- بور	فیلم کربنی	۲۰۱۱	[۱۳]
۱۶	روتینیم	کربن فعال	۲۰۱۱	[۵۲]
۱۷	روتینیم	کربن	۲۰۱۱	[۵۴]
۱۸	کبالت	ذرات کربن	۲۰۱۲	[۵۶]
۱۹	کبالت	کربن	۲۰۱۲	[۵۸]
۲۰	کبالت- بور	CNT	۲۰۱۲	[۶۰]
۲۱	پلاتین	گرافن	۲۰۱۲	[۲۵]
۲۲	نقره- آلیاژ	کربن	۲۰۱۲	[۲۷]
۲۳	روتینیم	کربن	۲۰۱۳	[۲۹]
۲۴	کبالت- زیرکونیم	نانوصفحه‌های کربنی	۲۰۱۳	[۳۱]
۲۵	کبالت	کربن	۲۰۱۳	[۳۳]
۲۶	کبالت کلرید	MWCNT	۲۰۱۴	[۳۵]
۲۷	آلیاژ	MWCNT	۲۰۱۴	[۳۷]
۲۸	پالادیم- نقره	MWCNT	۲۰۱۴	[۳۹]
۲۹	نیکل	MWCNT	۲۰۱۴	[۴۱]

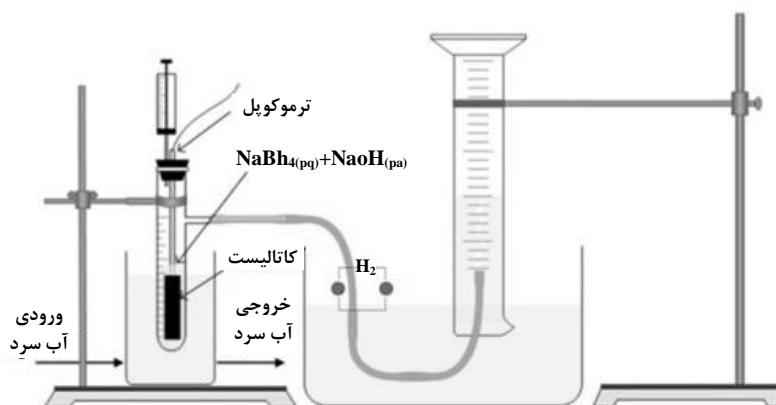
(ادامه) جدول ۲. مطالعات انجام شده بر روی تولید هیدروژن از سدیم بورهیدرید با کاتالیست‌های کربن پایه در سال‌های اخیر.

ردیف	فلز	نوع پایه	سال	مرجع
۳۰	کبالت- بور	کربن	۲۰۱۴	[۴۳]
۳۱	کبالت- روی- بور	نانوکامپوزیت‌های گرافنی	۲۰۱۵	[۲۰]
۳۲	نقره- کبالت	کربن	۲۰۱۵	[۴۶]
۳۳	منگنز	MWCNT	۲۰۱۵	[۴۸]
۳۴	کبالت- براید	کربن	۲۰۱۵	[۵۰]
۳۵	پلاتین- روی	کربن	۲۰۱۵	[۵۱]
۳۶	مس- پالادیم	کربن	۲۰۱۵	[۵۳]
۳۷	پالادیم	کربن	۲۰۱۶	[۵۵]
۳۸	نانوذرات نقره	کربن	۲۰۱۶	[۵۷]
۳۹	کبالت	کربن	۲۰۱۶	[۵۹]
۴۰	آلیاژ	گرافن	۲۰۱۶	[۶۱]

۳. راهنمای آزمایشی تولید هیدروژن

سوزا^۱ و همکارانش راهنمای آزمایشگاهی تولید هیدروژن از هیدرات‌های جامد را طراحی و راکتور مورد نظر را شبیه‌سازی کردند. آزمایش‌های مورد نظر برای تولید هیدروژن در فشار جو در یک راکتور شیشه‌ای مجهز به ترموکوپل انجام می‌گیرد. دمای راکتور مورد نظر از طریق حمام آب کنترل می‌شود که در خلال واکنش، با یک محدوده خطا معادل 2°C ثابت نگه داشته می‌شود. حجم هیدروژن تولیدی با روش جابجایی آب، اندازه‌گیری دبی هیدروژن تولیدی و بهره‌گیری از کنتور مخصوص هیدروژن قابل بررسی است.

طرحی نموداری از این راهنمای آزمایشگاهی را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید. واکنش با اضافه کردن ۷۵ میلی‌لیتر از محلول سدیم بورهیدرید به راکتور برای برقراری تماس با کاتالیست شروع می‌شود. پیش از این مرحله، محلول از طریق غوطه‌ورسازی در حمام آب، به دمای مطلوب می‌رسد. آزمایش مورد نظر در ۵ دمای متفاوت ۳۰، ۴۰، ۴۵، ۵۰، و ۶۰ درجه سلسیوس انجام می‌شود و تا زمانی که حداقل ۹۰ درصد (مولی) از NaBH_4 به محصولات هیدرولیزی تبدیل شود، ادامه می‌یابد [۶۲].



شکل ۳. طرح راهنمای آزمایشگاهی برای تولید هیدروژن از واکنش هیدرولیز یک محلول قلیایی NaBH_4 [۶۲]

۳-۱ طرح راهنمای آنلاین تولید هیدروژن

طرح نموداری سیستم یکپارچه تولید هیدروژن را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. در این شکل فشارسنج، ترانسدیوسر (مبدل) فشار، مبدل گرما، جریان سنج جرمی، و پیل سوختی غشایی، به ترتیب، با PI، PT، TT، MFM، و PEMFC نشان داده شده‌اند.

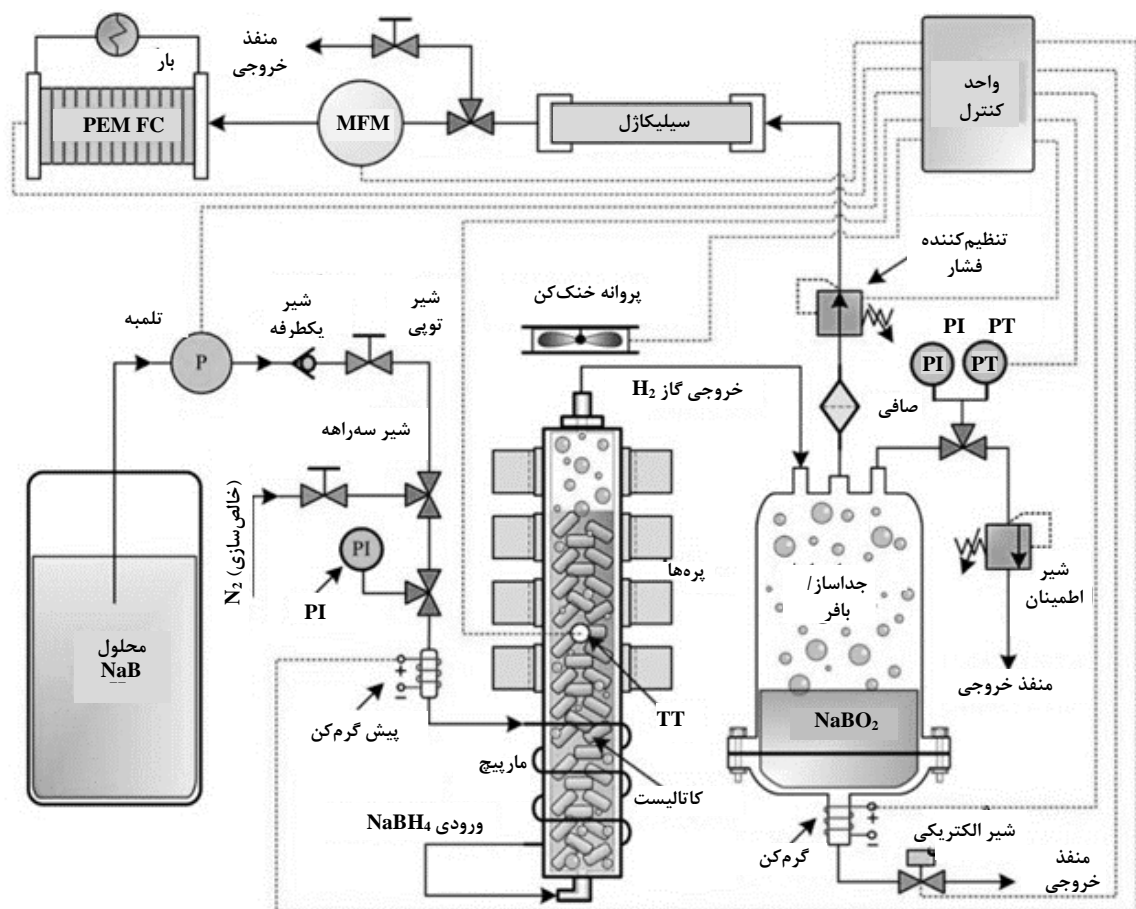
بخش‌های اصلی این سیستم شامل بخش تعیین‌کننده جریان هیدروژن بر اساس میزان مصرف پیل سوختی (مقدار پاسخ گرفته شده از خروجی الکتریکی که به واحد کنترل فرستاده می‌شود)، فرستنده واکنش‌دهنده به راکتور (بخش خوراک)، راکتور و کاتالیست (واحد واکنش)، خنک‌کننده مخلوط (واکنش‌دهنده، کاتالیست، و محصولات واکنش) برای حذف حرارت تولیدی اضافی، مربوط به واکنش و کنترل دما و فشار راکتور (واحد خنک‌سازی)، مخزن نگهداری هیدروژن تولیدی و جداساز محصولات جانبی

(مخزن بافر/جداساز)، خالص‌سازی جریان هیدروژن (صافی و سیلیکا ژل)، و جریان سنج جرمی برای اندازه‌گیری میزان گاز تولید شده، است [۶۳].

۴. پارامترهای عملیاتی تأثیرگذار بر تولید هیدروژن

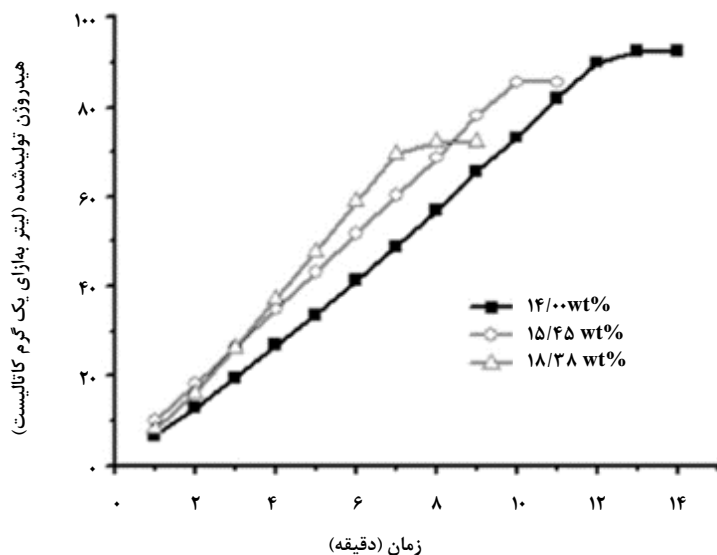
۴-۱ اثر میزان بارگذاری فلز فعال

ژو^۱ و همکارانش از طریق مطالعه عملکرد کاتالیست کبالت کربن پایه در تولید هیدروژن، اثر پارامترهای مختلف عملیاتی بر واکنش هیدرولیز سدیم بروهیدرید را بررسی کردند. بنابر شکل (۵)، آنها اثر بارگذاری فلز فعال بر عملکرد کاتالیست را نشان دادند. اطلاعات مربوطه شامل محتویات کبالتی، حجم هیدروژن (V_{H_2})، بازده و آهنگ تولید هیدروژن (HGR)، در جدول (۳) درج شده است.



شکل ۴. طرح نموداری سیستم یکپارچه تولید هیدروژن [۶۳].

1. Zhu



شکل ۵. تأثیر میزان بارگذاری فلز فعال بر روی کاتالیست کبالت با کربن پایه (۲۰ میلی‌گرم) در ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ NaBH₄ درصد وزنی حاوی NaOH ۱۰ درصد وزنی در دمای ۲۰°C [۵۶].

است، زیرا با بارگذاری بیشتر فلز کبالت کانونهای فعال بیشتری در کاتالیست ایجاد می‌شود و عملکرد کاتالیست را بهبود می‌بخشد [۵۶]. البته باید به این نکته توجه شود که با افزایش فلز فعال بر روی سطح پایه امکان کلوخه‌شدن کاتالیست وجود خواهد داشت که باعث کاهش بازدهی کاتالیست در طول واکنش می‌شود.

با توجه به جدول (۳)، می‌توان پی برد که تمامی کاتالیست‌های کبالت کربن پایه در خلال هیدرولیز NaBH₄ عملکرد مناسبی بروز می‌دهند (بازده بالای ۹۲٪). علاوه بر این، فعالیت کاتالیستی نیز با افزایش میزان بارگذاری فلز کبالت از ۱۴ درصد وزنی به ۱۸/۳۸ درصد وزنی، افزایش یافته است (آهنگ تولید هیدروژن از ۷/۵ به ۱۰/۴ لیتر بر دقیقه افزایش یافته است). این اتفاق منطقی

جدول ۳. مقایسه عملکرد کاتالیست‌های کبالت در میزان بارگذاری‌های مختلف از فلز کبالت [۵۶].

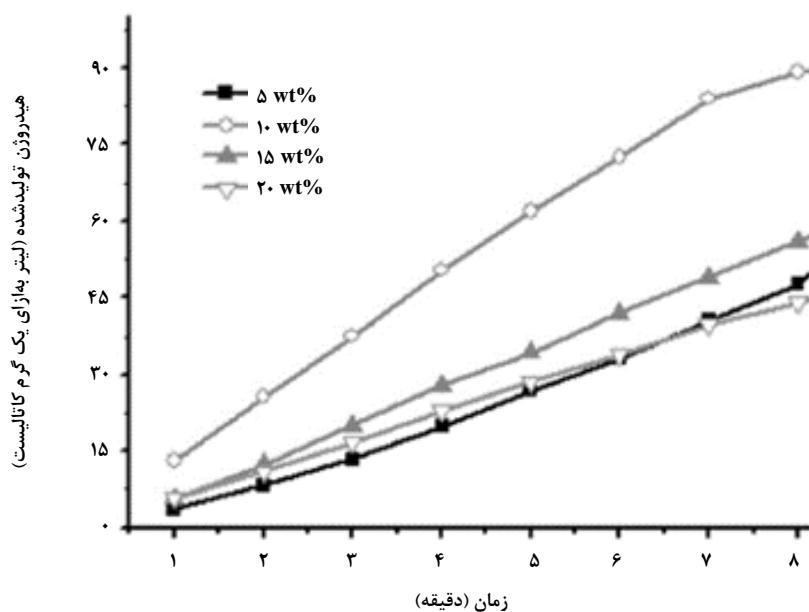
۱۸/۳۸	۱۵/۴۵	۱۴	درصد وزنی کبالت بر روی پایه (%)
۳/۷	۳/۱	۲/۸	وزن کبالت (میلی‌گرم)
۹	۱۱	۱۴	زمان واکنش (دقیقه)
۲۶۷	۲۶۵	۲۵۹	حجم هیدروژن (میلی‌لیتر)
۹۵/۵	۹۴/۸	۹۲/۶	بازده تولید هیدروژن (%)
۱۰/۴	۸/۴	۷/۵	سرعت تولید هیدروژن به ازای یک گرم کاتالیست (لیتر بر دقیقه)

۴-۲ اثر غلظت اولیه خوراک [۵۶]

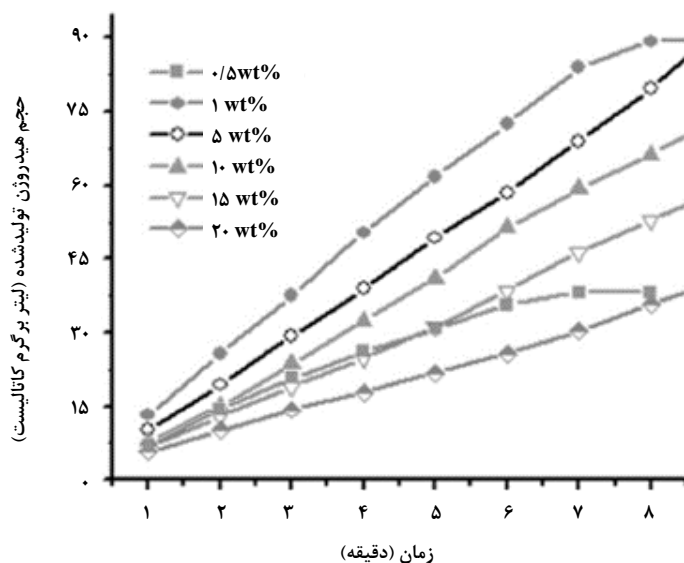
ژو و همکارانش در ادامه به بررسی اثر غلظت اولیه NaOH و NaBH₄ بر عملکرد کاتالیست کبالت کربن پایه پرداختند. به همین منظور تأثیر غلظت NaOH بر میزان هیدروژن تولیدی بررسی و در شکل (۶) ترسیم شده است. زمانی که غلظت NaOH از ۵ به ۱۰ درصد وزنی افزایش می‌یابد، میزان هیدروژن تولیدی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشخص است، زمانی که غلظت NaOH از ۱۰ درصد وزنی تجاوز می‌کند، نرخ هیدروژن تولیدی به طرز چشمگیری با افزایش غلظت NaOH کاهش می‌یابد. علت این امر آن است که یون‌های OH⁻ نقش دوگانه‌ای در واکنش هیدرولیز کاتالیستی بازی می‌کنند. غلظت پایین یون‌های OH⁻ ممکن است باعث افزایش رانش الکتروستاتیکی در ذرات کبالت کربن پایه شود، و توزیع کاتالیست‌های کبالت کربن پایه در محلول واکنش را بهبود بخشد. بدین ترتیب، به تماس بیشتر کاتالیست‌ها با محلول NaBH₄ خواهند انجامید. از همین رو، افزایش غلظت OH⁻ از ۵ به ۱۰ درصد وزنی باعث افزایش آهنگ هیدروژن تولیدی می‌شود. از سوی دیگر، وقتی غلظت OH⁻ از ۱۰ درصد وزنی

تجاوز می‌کند، به صورت مانعی بر سر راه هیدرولیز NaBH₄ سر بر می‌آورد و از این رو میزان هیدروژن تولیدی با افزایش غلظت OH⁻ از ۱۵ به ۲۰ درصد وزنی، کاهش می‌یابد. بنابر نتایج به دست آمده، میزان بهینه غلظت اولیه NaOH را ۱۰ درصد وزنی گزارش کردند.

این گروه تحقیقاتی در ادامه مطالعات خود اظهار داشتند که، برای دستیابی به میزان هیدروژن زیاد تولیدشده، به غلظت بالاتر از سدیم بورویدرید نیاز خواهیم داشت، اما با محدودیت حلالیت NaBH₄ و محصول هیدرولیزی NaBO₂ در آب مواجهیم. اثر غلظت NaBH₄ بر میزان هیدروژن تولیدی را در شکل (۷) مشاهده می‌کنید. بنابر این شکل، واضح است که در ابتدا با افزایش غلظت NaBH₄ از ۵/۵ به ۱ درصد وزنی، افزایش آهنگ تولید هیدروژن، سپس افزایش این غلظت به محدوده ۵ تا ۲۰ درصد وزنی، به دلیل محدودیت حلالیت NaBH₄ و NaBO₂، افزایش گرانی و قلیائیت مخلوط واکنش، این آهنگ به تدریج با کاهش مواجه شده است. از همین رو، پس از مطالعات انجام شده، غلظت بهینه NaBH₄ معادل ۱ درصد وزنی در نظر گرفته شد.



شکل ۶. تأثیر غلظت NaOH بر تولید هیدروژن از طریق هیدرولیز محلول ۱ درصد وزنی NaBH₄ در دمای ۲۰°C و در حضور ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیست کبالت کربن پایه، با میزان بارگذاری فلز فعال برابر با ۱۸,۳۸ درصد وزنی [۵۶].

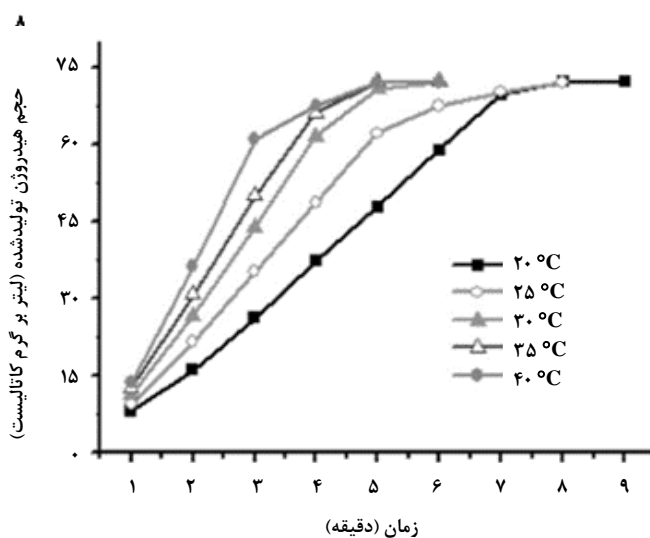


شکل ۷. اثر غلظت NaBH_4 بر تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول NaBH_4 حاوی NaOH ۱۰ درصد وزنی در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست کبالت کربن پایه، با میزان بارگذاری فلز فعال معادل ۱۸/۳۸ درصد وزنی [۵۶].

در هر دما با افزایش زمان واکنش به طور خطی افزایش می‌یابد، و این موضوع بر سینتیک درجه صفر هیدرولیز محلول NaBH_4 دلالت دارد. علاوه بر این موضوع، می‌توان مشاهده کرد که آهنگ اولیه هیدروژن تولیدی با افزایش دما به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، به طوری که هیچ‌گونه زمان القای دمایی مشاهده نمی‌شود. این امر سندی بر مزیت به کارگیری کاتالیست کبالت کربن پایه است.

۳-۴ اثر دما

اثر دما بر هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید در محدوده دمایی بین ۲۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس، تحت شرایط بهینه: ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ درصد وزنی NaBH_4 حاوی NaOH ۱۰ درصد وزنی در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست کبالت کربن پایه با میزان بارگذاری فلز فعال برابر با ۱۸/۳۸ درصد وزنی بررسی شده است. نتایج شکل (۸) حاکی از این است که آهنگ هیدروژن تولیدی



شکل ۸. اثر دما بر تولید هیدروژن از هیدرولیز محلول NaBH_4 حاوی NaOH ۱۰ درصد وزنی در حضور ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیست کبالت کربن پایه، با میزان بارگذاری فلز فعال برابر با ۱۸/۳۸ درصد وزنی [۵۶].

- [3] Bai, Y., Wu, C., Wu, F., Yi, B., "Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH₄ solution", *Materials Letters*, 60(17-18), 2236-2239, (2006).
- [4] Guella, G., Patton, C., Miotello, B., "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements", *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 17024-17033, (2006).
- [5] Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y., Kim, C. S., "PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", *Journal of Power Sources*, 143(1-2), 17-23 (2005).
- [6] Amendola, S. C. A. S. -G., Stefanie, L., Janjua, L., Saleem, M., Spencer, M., Nicole, C., Kelly, C., Michael, T., Petillo, T., Phillip, J., Binder, J., Michael, "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975, (2000).
- [7] Simagina, V. I., Storozhenko, P. A., Netskina, O. V., Komova, O. V., Odegova, G. V., Larichev, Y. V., Ishchenko, A. V., Ozerova, A. M., "Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds", *Catalysis Today*, 138(3-4), 253-259, (2008).
- [8] Liu, C. H., Chen, B. H. Hsueh, C. L., Ku, J. R., Tsau, F., Hwang, K. J., "Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2), 368-379, (2009).
- [9] Zhao, J., Ma, H., Chen, J., "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co-BCo-B as catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4711-4716, (2007).
- [10] Kaufman, C. M., Buddhadev, S., "Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts" *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 307-313 (1985).
- [11] Liu, Y., Wang, X., Dong, Z., Liu, H., Li, S., Ge, H., Yan, M., "Hydrogen generation from the hydrolysis of Mg powder ball-milled with AlCl₃", *Energy*, 53, 147-152, (2013).
- [12] Zabihi, M., Khorasheh, F., Shayegan, J., "Supported copper and cobalt oxides on activated carbon for simultaneous oxidation of toluene and cyclohexane in air", *RSC Advances*, 5(7), 5107-5122, (2015).
- [13] Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella N., Miotello, A., "Enhanced hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using "Co-B nanoparticles supported on Carbon film" catalyst synthesized by pulsed laser deposition", *Catalysis Today*, 170(1), 20-26, (2011).

۵. نتیجه‌گیری کلی

بنابر بررسی‌های انجام شده، کاتالیست‌های کربن پایه و غیرکربنی مختلفی برای تولید هیدروژن از محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید، به کار گرفته شده‌اند. کاتالیست‌های ناهمگن پایه‌دار به دلیل سطح وسیع فعال نسبت به نمونه‌های دیگر بازده بیشتری در تولید هیدروژن دارند. بنابر بررسی‌های انجام گرفته، اکثر کاتالیست‌های به کار رفته در هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید با تلفیح خیس سنتز شده‌اند. بنابراین، به کارگیری روش تهنشینی- رسوبدهی که کاتالیست‌هایی با توزیع و اندازه ذرات ریزتر از روش تلفیح خیس تولید می‌کند، می‌تواند محور پژوهش‌های آینده باشد. کربن فعال به دلیل دسترسی آسان، مواد اولیه ارزان قیمت، سطح فعال زیاد، مقاومت مکانیکی- حرارتی چشمگیر، خاصیت آب‌گریزی و تخلخل مناسب می‌تواند به عنوان یک پایه کارآمد برای تولید هیدروژن در نظر گرفته شود. خصوصیات سطحی و ساختار کربن فعال چنان که با طراحی دقیق فرایندهای تکلیس و کربن شدن می‌توان آن را کنترل کرد. مطالعه کاتالیست‌های کربن پایه از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۶ حاکی از جای خالی پژوهش در حوزه سنتز کاتالیست‌های دو فلزی با روش ساخت تهنشینی- رسوبدهی و تولید کاتالیست‌های مغناطیسی برای تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید است. نتایج به دست آمده بیانگر این موضوع هم هستند که فلز کبالت به عنوان کانون فعال دارای کارایی و ظرفیت بالایی در تولید هیدروژن است. بررسی شرایط عملیاتی نشان داد که با افزایش دمای واکنش، غلظت سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیست سرعت تولید هیدروژن در ظرف واکنش افزایش یافته است. خلاء دیگری که در تحقیقات گزارش شده، مشاهده می‌شود، طراحی و ساخت کاتالیست‌های ارزان قیمت مغناطیسی بر روی پایه کربن فعال است. این کاتالیست‌ها به دلیل خاصیت آهنربایی که دارند به آسانی از محیط واکنش جدا می‌شوند و قابل بازیابی‌اند.

مراجع

- [1] Zito, R., "Development of metallic catalysts for hydrogen production from metal hydrides", PhD Thesis, (2012).
- [2] Kim, J. -H., Choi, K. -H., Choi, Y. S., "Hydrogen generation from solid NaBH₄ with catalytic solution for planar air-breathing proton exchange membrane fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 4015-4019, (2010).

- [14] Shih, Y. J., Su, C. C., Huang, Y. H., Lu, M. C., "SiO₂-supported ferromagnetic catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ (sodium borohydride) solution", *Energy*, 54263-270, (2013).
- [15] Esmaeilirad, M., Zabihi, M., Shayegan, J., Khorasheh, F., "Oxidation of toluene in humid air by metal oxides supported on gamma-alumina", *Journal of Hazardous Materials*, 333, 293-307, (2017).
- [16] Zabihi, M., Shayegan, J., Khorasheh, F., Fahimirad, M., "Preparation, characterization and kinetic behavior of supported copper oxide catalysts on almond shell-based activated carbon for oxidation of toluene in air", *Journal of Porous Materials*, 22(1), 101-118, (2014).
- [17] Zabihi, M., Ahmadpour, A., Haghighi Asl, A., "Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell", *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 230-236, (2009).
- [18] Zabihi, M., Khorasheh, F., Shayegan, J., "Studies on the catalyst preparation methods and kinetic behavior of supported cobalt catalysts for the complete oxidation of cyclohexane", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 114(2), 611-628, (2015).
- [19] Lu, Y. C., Chen, M. S., Chen, Y. W., "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(5), 4254-4258, (2012).
- [20] 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(11), 4111-4118, (2015).
- [21] Zhuang, D. W., Dai, H. B., Zhong, Y. J., Sun, L. X., Wang, P., "A new reactivation method towards deactivation of honeycomb ceramic monolith supported cobalt-molybdenum-boron catalyst in hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30), 9373-9381, (2015).
- [22] Rakap, M., Kalu, E. E., Özkar, S., "Cobalt-nickel-phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co-Ni-P/Pd-TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Alloys and Compounds*, 509(25), 7016-7021, (2011).
- [23] Hyun Oh, T., Gyu Gang, B., Kim, H., Kwon, S., "Sodium borohydride hydrogen generator using Co-P/Ni foam catalysts for 200 W proton exchange membrane fuel cell system", *Energy*, 901163-1170, (2015).
- [24] Huang, Y., Wang, Y., Zhao, R., Kang Shen, P., Wei, Z., "Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co-B catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23), 7110-7115, (2008).
- [25] Liu, X., Yi, L., Wang, X., Su, X., Song, Y., Liu, J., "Graphene supported platinum nanoparticles as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(23), 17984-17991, (2012).
- [26] Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q., "Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", *Journal of Power Sources*, 182(2), 616-620, (2008).
- [27] He, P., Wang, X., Liu, Y., Liu, X., Yi, L., "Comparison of electrocatalytic activity of carbon-supported Au-M (M = Fe, Co, Ni, Cu and Zn) bimetallic nanoparticles for direct borohydride fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(16), 11984-11993, (2012).
- [28] Patel, N., Patton, B., Zanchetta, C., Fernandes, R., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., "Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 287-292, (2008).
- [29] Li, Y., Zhang, O., Zhang, N., Zhu, L., Zheng, J., Chen, B. H., "Ru-RuO₂/C as an efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(30), 3360-3367, (2013).
- [30] Park, J. H., Shakkthivel, P., Kim, H. J., Han, M. K., Jang, J. H., Kim, Y. R., Kim, H. S., Shu, Y. G., "Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(7), 1845-1852, (2008).
- [31] Zhang, X., Wei, Z., Guo, Q., Tian, H., "Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed via carbon nanosheets supported Zr/Co," *Journal of Power Sources*, 231, 190-196, (2013).
- [32] Xu, D., Dai, P., Guo, Q., Yu, X., "Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(24), 7371-7377, (2008).
- [33] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., "Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10864-10870, (2013).
- [34] Coowar, F. A., Vitins, G., Mepsted, G. O., Waring, S. C., Horsfall, J. A., "Electrochemical oxidation of borohydride at nano-gold-based electrodes: Application in direct borohydride fuel cells", *Journal of Power Sources*, 175(1), 317-324, (2008).
- [35] Li, F., Arthur, E. E., La, D., Li, Q., Kim, H.,

- "Immobilization of CoCl_2 (cobalt chloride) on PAN (polyacrylonitrile) composite nanofiber mesh filled with carbon nanotubes for hydrogen production from hydrolysis of NaBH_4 (sodium borohydride)", *Energy*, 71, 32-39, (2014).
- [36] Shang, Y., Chen, R., Jiang, G., "Kinetic study of NaBH_4 hydrolysis over carbon-supported ruthenium", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6719-6726, (2008).
- [37] Zhang, D., Wang, G., Cheng, K., Huang, J., Yan, P., Cao, D., "Enhancement of electrocatalytic performance of hydrogen storage alloys by multi-walled carbon nanotubes for sodium borohydride oxidation", *Journal of Power Sources*, 245, 482-486, (2014).
- [38] Concha, M., Chatenet, B. M., "Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media", *Electrochimica Acta*, 54(26), 6130-6139, (2009).
- [39] Oh, T. H., Jang, B., Kwon, S., "Performance evaluation of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells with electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes", *Energy*, 76, 911-919, (2014).
- [40] Yang, J. Q., Liu, B., Wu, S., "Carbon-supported Pd catalysts: Influences of nanostructure on their catalytic performances for borohydride electrochemical oxidation", *Journal of Power Sources*, 194(2), 824-829, (2009).
- [41] Oh, T. H., Jang, B., Kwon, S., "Electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(13), 6977-6986, (2014).
- [42] Geng, X., Zhang, H., Ma, Y., Zhong, H., "Borohydride electrochemical oxidation on carbon-supported Pt-modified Au nanoparticles", *Journal of Power Sources*, 195(6), 1583-1588, (2012).
- [43] Baydaroglu, F., Özdemir, D., Hasimoglu, A., "An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH_4 ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1516-1522, (2014).
- [44] Liang, Y., Dai, H.B., Ma, L. P., Wang, P. W., Cheng, H. M., "Hydrogen generation from sodium borohydride solution using a ruthenium supported on graphite catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 3023-3028, (2010).
- [45] Aytaç, A., Gürbüz, M., Sanli, A. E., "Electrooxidation of hydrogen peroxide and sodium borohydride on Ni deposited carbon fiber electrode for alkaline fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 10013-10021, (2011).
- [46] 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", *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 164-170, (2015).
- [47] Yi, L., Hu, B., Song, Y., Wang, X., Zou, G., Yi, W., "Studies of electrochemical performance of carbon supported Pt-Cu nanoparticles as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell", *Journal of Power Sources*, 196(23), 9924-9930, (2011).
- [48] Chinnappan, A., Puguang, J. M. C., Chung, W. J., Kim, H., "Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride using chemically modified multiwalled carbon nanotubes with pyridinium based ionic liquid and decorated with highly dispersed Mn nanoparticles", *Journal of Power Sources*, 293, 429-436, (2015).
- [49] Hu, L., Ceccato, R., Raj, R., "Superefficient thin film multilayer catalyst for generating hydrogen from sodium borohydride", *Journal of Power Sources*, 196(2), 741-746, (2011).
- [50] Özdemir, E., "Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(40), 14045-14051, (2015).
- [51] Yi, L., Wei, W., Zhao, C., Yang, C., Tian, L., Liu, J., Wang, X., "Electrochemical oxidation of sodium borohydride on carbon supported Pt-Zn nanoparticle bimetallic catalyst and its implications to direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell", *Electrochimica Acta*, 158, 209-218, (2015).
- [52] Zou, Y. C., Huang, Y. M., Li, X., Liu, H. L., "A durable ruthenium catalyst for the NaBH_4 hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(7), 4315-4322, (2011).
- [53] Duan, D., You, X., Liang, J., Liu, S., Wang, Y., "Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells", *Electrochimica Acta*, 176, 1126-1135, (2015).
- [54] Zou, Y. C., Nie, M., Huang, Y. M., Wang, J. Q., Liu, H. L., "Kinetics of NaBH_4 hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(19), 12343-12351, (2011).
- [55] Martins, M., Sljuki, B., Sequeira, C. A. C., Metin, O., Erdem, M., Sener, T., Santos, D. M. F., "Biobased carbon-supported palladium electrocatalysts for borohydride fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(25), 10914-10922, (2016).
- [56] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., "Facile hydrogen generation using colloidal carbon supported cobalt to catalyze hydrolysis of sodium borohydride", *Journal of Power Sources*, 211, 33-39, (2012).
- [57] Sevski, I. S., Krstic, J., Milikic, J., Sljukic, B., Popovic, Z. K. C., Mentus, S., Miljanic, S., "Radiolitically

- synthesized nano Ag/C catalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation reactions in alkaline media, for potential applications in fuel cells", *Energy*, 101, 79-90, (2016).
- [58] Niu, W., Ren, D., Han, Y., Wu, Y., Gou, X., "Optimizing preparation of carbon supported cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis", *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 159-166, (2012).
- [59] Lin, K. -Y. A., Chang, H. A., "Efficient hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework", *Chemical Engineering Journal*, 296, 243-251, (2016).
- [60] Li, F., Li, Q., Kim, H., "CoB/open-CNTs catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution", *Chemical Engineering Journal*, 211, 316-324, (2012).
- [61] Cui, Z., Guo, Y., Ma, J., "In situ synthesis of graphene supported Co-Sn-B alloy as an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1592-1599, (2016).
- [62] Sousa, T., Fernandes, V. R., Pinto, P. J. R., Slavkov, Y., Bosukov, L., Rangel, C. M., "A sodium borohydride hydrogen generation reactor for stationary applications: Experimental and reactor simulation studies", *Chemical Engineering Science*, 84, 70-79, (2012).
- [63] Pashaie, P., Shakeri, M., Miremadeddin, R., "A Kw-Scale Integrated System for On-Demand Hydrogen Generation Using NaBH₄ Solution and a Low-Cost Catalyst", *Advanced Materials Research*, 664, 795-800, (2013).