

هیدرولیز سدیم بوروهیدرید جهت تولید هیدروژن: مروری بر کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و کبالت

محمد احمدی^۱، علی طاهری نجف‌آبادی^۲،*، مهران رضایی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، شیمی کاربردی، دانشگاه تهران

۲- استادیار شیمی، دانشگاه تهران

پایان‌نگار: alitaheri@ut.ac.ir

۳- استاد مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده:

هیدروژن به عنوان یکی از مهم‌ترین حامل‌های انرژی پاک، به دلیل چگالی انرژی جرمی بالا و عدم انتشار کربن در محل مصرف، نقش مهمی در گذار به سامانه‌های انرژی پایدار ایفا می‌کند. در این راستا، هیدرولیز سدیم بوروهیدرید به عنوان روشی کارآمد برای تولید هیدروژن در شرایط ملایم مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله مروری، عملکرد کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و کبالت تثبیت شده بر پایه‌های کربنی مختلف، شامل نقاط کوانتومی کربنی، گرافیت نیتريد کربن و نانولوله‌های کربنی، به صورت تطبیقی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نوع پایه و ویژگی‌های فاز فعال تأثیر قابل توجهی بر پراکندگی ذرات، ساختار تخلخل و عملکرد کاتالیستی دارند. کاتالیست‌های مبتنی بر نقاط کوانتومی کربنی عملکردی برجسته نشان داده‌اند، به طوری که نرخ تولید هیدروژن ۲۸۷۵۱ میلی‌لیتر بر دقیقه بر گرم کاتالیست و انرژی فعال‌سازی ۲۵،۴۸ کیلوژول بر مول گزارش شده است. با این حال، چالش‌های مرتبط با پایداری، تجمع ذرات و مقیاس‌پذیری همچنان پابرجا است.

واژه‌های کلیدی: هیدرولیز سدیم بوروهیدرید، تولید هیدروژن، پایه‌های کربنی، کاتالیست نیکل و

کبالت، کاتالیست نانوساختار، انرژی فعال‌سازی

۱-مقدمه:

با افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و محدود بودن منابع آن‌ها، توسعه حامل‌های انرژی پاک و پایدار به یکی از مهم‌ترین موضوعات پژوهشی تبدیل شده است. در این میان، هیدروژن به دلیل چگالی انرژی بالا و تولید آب به‌عنوان تنها محصول جانبی، به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین گزینه‌ها برای سامانه‌های انرژی آینده شناخته می‌شود (Kumar et al., 2024). با این حال، تولید، ذخیره‌سازی و انتقال ایمن هیدروژن همچنان از چالش‌های اصلی توسعه اقتصاد هیدروژنی به شمار می‌رود (Muhammed et al., 2023). در میان مواد ذخیره‌ساز هیدروژن، سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) به دلیل ظرفیت بالای ذخیره هیدروژن، پایداری مناسب و امکان آزادسازی هیدروژن در شرایط ملایم عملیاتی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است (Kumar et al., 2024). این ترکیب از طریق هیدرولیز کاتالیستی قادر به تولید هیدروژن بوده و علاوه بر آن، به‌عنوان یک عامل احیاکننده مؤثر نیز شناخته می‌شود. یون‌های بوروهیدرید می‌توانند فازهای اکسیدی فلزات انتقالی را احیا کرده و فاز فعال فلزی را به‌صورت درجا در طول واکنش تشکیل دهند؛ ویژگی‌ای که نیاز به عملیات احیای جداگانه کاتالیست را کاهش می‌دهد (Kim et al., 2021; Onat et al., 2024; Simagina et al., 2018). با وجود مزایای متعدد سدیم بوروهیدرید، سرعت هیدرولیز آن در غیاب کاتالیست بسیار پایین است؛ از این رو توسعه کاتالیست‌های کارآمد برای افزایش نرخ تولید هیدروژن ضروری است. تاکنون طیف گسترده‌ای از کاتالیست‌ها شامل فلزات نجیب، نانوذرات فلزی، فریت‌ها، نانوکامپوزیت‌ها و چارچوب‌های آلی - فلزی برای این منظور مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Abraham et al., 2024). در این میان، فلزات انتقالی نظیر نیکل و کبالت به دلیل هزینه کمتر و فعالیت مناسب، به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده فلزات گران‌بها مطرح شده‌اند (Garron et al., 2009; Kytsya et al., 2022). عملکرد این کاتالیست‌ها به ویژگی‌های فاز فعال، از جمله پراکندگی، سطح ویژه و پایداری شیمیایی، و همچنین برهم‌کنش آن با پایه کاتالیستی وابسته است؛ عواملی که نقش تعیین‌کننده‌ای در بهبود فعالیت و پایداری کاتالیستی دارند.

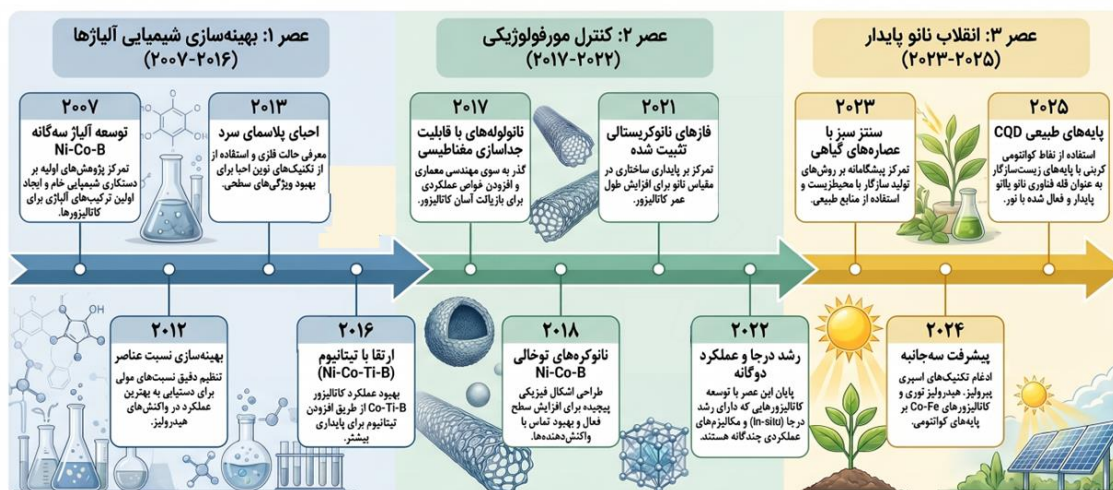
کاتالیست‌های بر پایه فلز نیکل به دلیل ویژگی‌هایی مانند قیمت پایین، فراوانی، و فعالیت مناسب در واکنش‌های شکستن پیوندهای هیدرید، به‌عنوان گزینه‌هایی کارآمد در فرآیند هیدرولیز سدیم بورهیدرید، جهت تولید هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند (Abdelhamid, 2021). فلز نیکل و کبالت به‌عنوان عنصر اصلی در کاتالیست‌های هیدرولیز سدیم بورهیدرید هست. همچنین مرکز اصلی واکنش و سایت‌های فعال برای انجام فرآیندهای کلیدی است. نیکل به طور خاص قادر است که یون‌های بورهیدرید را جذب و فعال کند. این جذب به‌واسطه‌ی اوربیتال‌های d خالی نیکل، باعث تضعیف پیوندهای B-H و شکستن آن‌ها به‌گونه‌ای می‌شود که هیدریدها آزاد شده و به طور مؤثری واکنش را تسریع می‌بخشند؛ فلز نیکل به طور گسترده‌ای در ترکیبات تک‌فلزی یا دو‌فلزی برای تسریع واکنش هیدرولیز سدیم بورهیدرید مورد بررسی قرار گرفته است (Kytsya et al., 2022). کبالت به‌عنوان فاز فعال در کاتالیست‌ها، اخیراً توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است، چرا که این فلز نه تنها قابلیت بالای فعالیت کاتالیتیکی دارد، بلکه با امکان ترکیب با فلزات دیگر در ساختارهای دو فلزی^۱ یا چندفلزی می‌تواند اثرات هم‌افزا ایجاد کرده؛ هنگامی که اکسید کبالت توسط SBH کاهش می‌یابد، ترکیبات فعال Co-B شکل می‌گیرند که نقش کاتالیست قوی در این واکنش را ایفا می‌کنند (Mirshafiee & Rezaei, 2024a). با این وجود، یکی از محدودیت‌های عمده کبالت، تمایل آن به تجمع ذرات است که باعث کاهش کارایی کاتالیست می‌شود. برای رفع این مشکل، استفاده از بسترهای کربنی با سطح ویژه بالا و تخلخل مناسب و همچنین به‌کارگیری فلزات واسطه به‌عنوان تقویت‌کننده^۲ توصیه شده است.

پژوهش حاضر یک بررسی جامع از کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و کبالت در فرایند هیدرولیز سدیم بورهیدرید ارائه می‌دهد و عملکرد آن‌ها را از جنبه‌های مختلف نظیر فعالیت کاتالستی، نرخ تولید هیدروژن، پایداری و مکانیسم واکنش مورد ارزیابی قرار می‌دهد؛ نیکل و کبالت که به خاطر فعالیت بالا، قیمت مناسب و فراوانی در طبیعت، جایگزین بسیار خوبی برای فلزات گران‌بها و نجیب به شمار می‌روند. در این مطالعه علاوه

¹ Bimetallic

² Promoter

بر جمع‌آوری و بررسی کارهای اخیر، تلاش کردیم رابطه بین ساختار کاتالیزورها (نوع پایه، اندازه ذرات، مساحت سطح و رفتارهای الکترونی) را با میزان کارایی آن‌ها در تولید هیدروژن تحلیل کنیم. بر اساس بررسی منابع موجود، تاکنون مقاله مروری مستقلی با تمرکز ویژه بر کاتالیست‌های پایه نیکل در فرآیند هیدرولیز سدیم بوروهیدرید بسیار محدود گزارش شده‌است. همچنین در ادبیات علمی فارسی نیز مقاله مروری جامعی درباره کاتالیست‌های پایه کبالت برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید بسیار محدود گزارش شده‌است. از این رو این مطالعه با شناسایی و پوشش این خلأهای پژوهشی، تصویری جامع از وضعیت فعلی پژوهش‌ها و مسیرهای آینده این حوزه ارائه می‌کند. بر این اساس، مقاله حاضر با گردآوری و تحلیل انتقادی مطالعات اخیر، به بررسی تأثیر نوع حامل کربنی بر ویژگی‌های ساختاری، پراکندگی فاز فعال، انرژی فعال‌سازی و نرخ تولید هیدروژن در کاتالیست‌های پایه نیکل و کبالت می‌پردازد. همچنین مزایا، محدودیت‌ها و چالش‌های هر دسته از حامل‌های کربنی مورد ارزیابی قرار گرفته و مسیرهای پژوهشی آینده برای توسعه کاتالیست‌های کارآمدتر پیشنهاد می‌شود. به‌منظور ارائه دیدگاهی کلی از پیشرفت‌های این حوزه، سیر زمانی توسعه کاتالیست‌های مورد بررسی در شکل ۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱. نمایش شماتیک مهم‌ترین نقاط عطف و پیشرفت‌های گزارش‌شده در زمینه کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و کبالت بر پایه‌های کربنی برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در ۱۸ سال پیشرفت علمی.

Fig. 1. A schematic overview of the key milestones and advancements in nickel- and cobalt-based catalysts on carbon supports for sodium borohydride hydrolysis spanning 18 years of research.

۲- سازو کارهای ارزیابی:

۲-۱- سرعت تولید هیدروژن^۱:

ارزیابی عملکرد کاتالیزورها در هیدرولیز سدیم بورهیدرید عمدتاً بر پایه بررسی سینتیک تولید هیدروژن انجام می‌شود. در این زمینه، روش ارائه‌شده توسط آمندولا و همکاران (Amendola et al., 2000) که مبتنی بر تکنیک جابه‌جایی آب و بورت معکوس است، به‌عنوان یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری نرخ تولید هیدروژن بر حسب $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ به کار گرفته می‌شود. نرخ تولید هیدروژن از شیب خطی منحنی آزادسازی هیدروژن در طول واکنش هیدرولیز و در حضور کاتالیزور محاسبه می‌شود. علاوه بر این، مقدار HGR را می‌توان با استفاده از معادله (۱) نیز تعیین کرد. این پارامتر به‌عنوان یکی از مهم‌ترین شاخص‌های ارزیابی فعالیت کاتالیزوری، به طور گسترده برای مقایسه عملکرد کاتالیزورهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\text{HGR} = \frac{\text{Hydrogen Generation (mL)}}{\text{g}_{\text{Catalyst}} * \text{min}_{\text{Reaction}}} \quad (1)$$

۲-۲- مطالعه سینتیک و مکانیسم واکنش هیدرولیز سدیم بورهیدرید:

سینتیک هیدرولیز محلول سدیم بورهیدرید بر روی کاتالیزورهای بر پایه فلز به عوامل متعددی از جمله غلظت کاتالیزور، غلظت سدیم بورهیدرید، دما و غلظت سدیم هیدروکسید وابسته است. بر اساس مطالعات موجود، سینتیک هیدرولیز سدیم بورهیدرید را می‌توان در قالب مدل‌های مختلفی از جمله واکنش‌های درجه n ، درجه صفر، درجه یک، لانگمویر-هینشلوود^۲، میکائلیس-منتن^۳ و غیره طبقه‌بندی کرد.

¹ Hydrogen Generation Rate : HGR

² Langmuir-Hinshelwood

³ Michaelis-Menten

در همین راستا، اومیت اسر^۱ و همکاران (Ecer et al., 2023) معادلات درجه n برای واکنش هیدرولیز در حضور کاتالیزور پلیمری شبکه‌ای شده حاوی کبالت فلزی را به صورت زیر تبیین نموده‌اند:

$$-r = \frac{-4d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = A \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] [\text{NaOH}]^x [\text{NaBH}_4]^y [\text{Cat. amount}]^z \quad (2)$$

$$r = k[\text{NaBH}_4]^n \xrightarrow{(r=\text{HGR}) \ \& \ (n=0)} \text{HGR} = k \quad (3)$$

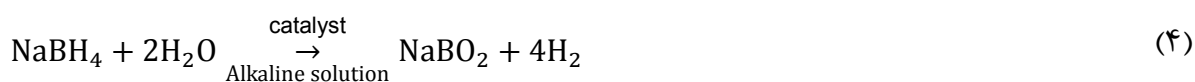
در معادله سینتیکی ارائه شده، r بیانگر نرخ تولید هیدروژن بوده و پارامترهای x، y و z به ترتیب مرتبه‌های ظاهری واکنش نسبت به غلظت NaOH، غلظت NaBH₄ و مقدار کاتالیزور را نشان می‌دهند.

مطالعات پیشین (Dai et al., 2008; Mirshafiee & Rezaei, 2024b) نشان داده‌اند که در واکنش‌های دارای سینتیک مرتبه صفر، حجم هیدروژن تولیدشده طی هیدرولیز کاتالیزوری سدیم بوروهیدرید با گذشت زمان به صورت خطی افزایش می‌یابد؛ رفتاری که در معادله ۳ نیز قابل مشاهده است. در چنین شرایطی و در دمای ثابت، کاهش تدریجی غلظت سدیم بوروهیدرید تأثیر محسوسی بر نرخ تولید هیدروژن ندارد و سرعت واکنش تا زمان مصرف کامل واکنش‌دهنده تقریباً ثابت باقی می‌ماند. در تأیید این رفتار سینتیکی، شیائووی ژانگ و همکاران (Zhang et al., 2010) در بررسی هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با استفاده از کاتالیزور کبالت-فسفر، گزارش کردند که واکنش از مدل سینتیکی مرتبه صفر پیروی می‌کند. مدل جنبشی لانگمویر-هینشلوود که توسط کان بویوک کانبر و همکاران (Büyükkıran et al., 2024) برای تبیین سازوکار هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در حضور نانوذرات کبالت ارائه شده است، یکی از پرکاربردترین رویکردها در تحلیل واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن به شمار می‌رود. این مدل امکان بررسی دقیق‌تر پارامترهای سینتیکی از جمله مرتبه واکنش n و انرژی فعال‌سازی را فراهم کرده و درک بهتری از نقش برهم‌کنش‌های سطحی در کنترل سرعت واکنش ارائه می‌دهد (Zhu et al., 2020). بر اساس فرضیات این مدل، هر دو واکنش‌دهنده اصلی، یعنی NaBH₄ و H₂O، پیش از وقوع واکنش شیمیایی بر روی جایگاه‌های فعال سطح کاتالیزور جذب می‌شوند. از این رو، نرخ کلی واکنش نه تنها به ماهیت شیمیایی واکنش‌دهنده‌ها،

¹ Umit Ecer

بلکه به رفتار جذب سطحی و میزان پوشش سطح کاتالیزور نیز وابسته است. با توجه به اینکه هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در فاز مایع و بر روی سطح کاتالیزور انجام می‌شود، فرآیند واکنش را می‌توان به دو مرحله اساسی تقسیم کرد. در مرحله نخست، یون‌های بوروهیدرید به طور مؤثر و یکنواخت بر روی مراکز فعال کاتالیزور جذب می‌شوند. این مرحله نقش تعیین‌کننده‌ای در فراهم‌سازی شرایط لازم برای فعال‌سازی واکنش‌دهنده و تشکیل گونه‌های حدواسط دارد. در مرحله دوم، گونه‌های جذب‌شده تحت تأثیر برهم‌کنش‌های سطحی دچار تجزیه و واکنش شده و در نهایت منجر به آزادسازی هیدروژن می‌شوند؛ بنابراین، کارایی کاتالیزور و سینتیک تولید هیدروژن به میزان قابل‌توجهی تحت تأثیر تعادل میان فرآیندهای جذب، فعال‌سازی سطحی و تبدیل گونه‌های جذب‌شده قرار دارد (شکل ۱).

با وجود مقالات متعدد اختصاص‌یافته به هیدرولیز SBH (چه در حالت مایع به‌صورت محلول آبی و چه در حالت جامد)، تنها تعداد بسیار کمی از آن‌ها یک مکانیسم جزئی واکنش را پیشنهاد داده‌اند. تنها دو مکانیسم برجسته وجود دارد: لنگمور - هینشلوود و میسائیل - منتن؛ یکی از اولین مکانیسم‌ها در سال ۲۰۰۲ پیشنهاد شد. کوجیما و همکاران (Yoshitsugu Kojima*, 2002) دیدگاه خود را در مورد هیدرولیز بوروهیدرید^۱ در حضور کاتالیزور پلاتین که بر روی لیتیوم کبالت اکسید^۲ پشتیبانی شده بود، ارائه کردند؛ مطابق با مدل لنگمور-هینشلوود، آن‌ها پیشنهاد دادند که BH_4^- بر روی پلاتین، و آب بر روی پشتیبان اکسیدی جذب سطحی می‌شوند. سپس، گونه‌های جذب‌شده با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند و هیدریدهای BH_4^- و پروتون‌های دو مولکول آب، واکنش می‌دهند تا چهار اکی‌والان هیدروژن تولید کنند، درحالی‌که اتم‌های اکسیژن آب، به اتم بور در BH_4^- متصل می‌شوند؛ واکنش کلی هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در معادله ۴ نشان داده شده است.

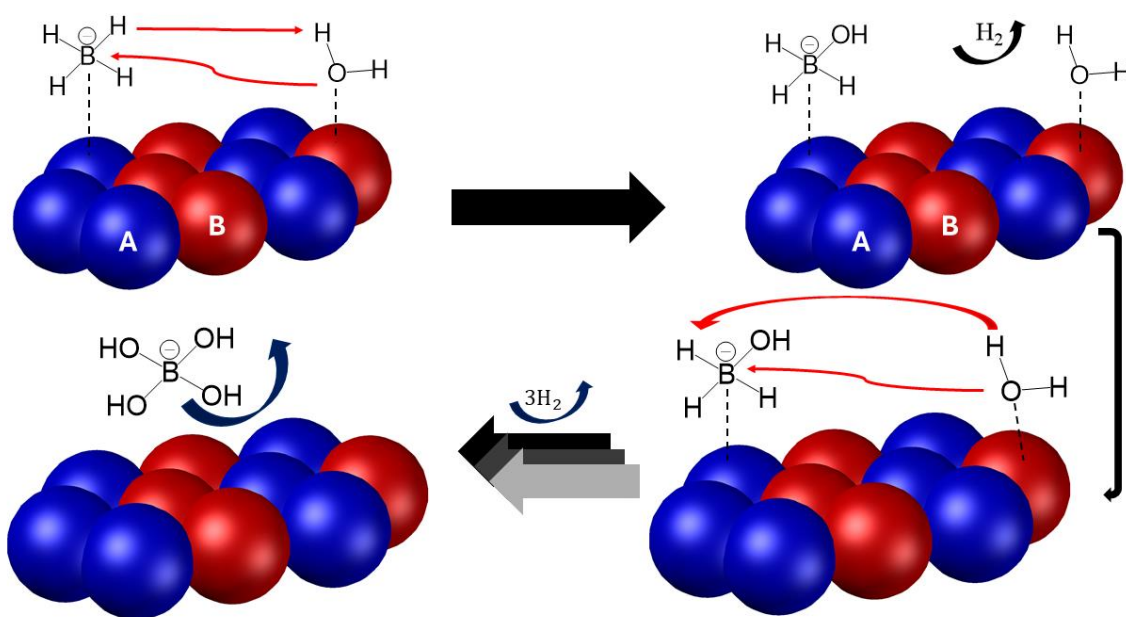


^۱ BH_4^-

^۲ LiCoO_2

^۳ Borohydride ion

کوجیما و همکاران تشکیل بورات را به عنوان محصول فرعی پیشنهاد دادند (Yoshitsugu Kojima*, 2002)؛ در مطالعات اخیر، آرزو آکینچی و همکاران (Ekinci et al., 2020) در حضور کاتالیست نیکل-بور، مکانیسم پیشنهادی کوجیما را تأیید می کنند، محصول جانبی این واکنش، سدیم متابورات^۱ است که در محلول باقی می ماند، درحالی که گاز هیدروژن به عنوان محصول اصلی آزاد می شود (Ekinci et al., 2020)؛ آندریو و همکاران (Andrieux et al., 2011) نیز اعتبار مکانیسم لانگمویر-هینشلوود را در شرایط آزمایشگاهی خود نشان دادند و طرح واکنش مناسبی را برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید کاتالیز شده با نانوذرات کبالت پیشنهاد کردند (شکل ۲). فرآیند کاتالیزوری شامل دو جایگاه جذب سطحی متفاوت است که با A و B نشان داده شده اند. پیشنهاد می شود جایگاه های A عناصر غنی از الکترون مانند $O^{\delta-}$ یا Ni_0 باشند، درحالی که جایگاه های B، کمبود الکترون دارند، مانند Ni^{2+} ، هیدرولیز چهار هیدرید BH_4^- واکنش با یک مولکول آب جذب شده برای هر هیدرید انجام می شود (Andrieux et al., 2011).

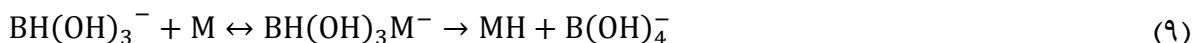
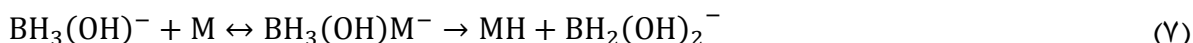


شکل ۲. نمایش شماتیک مکانیسم لانگمویر-هینشلوود و مسیر پیشنهادی واکنش هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در حضور کاتالیزور، اقتباس شده از مرجع (Andrieux et al., 2011).

¹ SMB

Fig. 2. Schematic depiction of the Langmuir–Hinshelwood mechanism and the proposed reaction pathway for the hydrolysis of sodium borohydride in the presence of a catalyst. Adapted from [20].

کیتسیا و همکاران [۸] مکانیسم واکنش پیشنهادی خود را که با به کارگیری کاتالیست دوفلزی نیکل – کبالت بررسی شده است، با مکانیسم لنگمور – هینشلوود هم خوان می دانند؛ جذب شیمیایی اولیه ی آنیون هیدرید بر سطح فلز کاتالیزگر صورت می گیرد (معادله ۵). در این مرحله، یکی از اتم های هیدروژن جدا شده و به صورت ترکیب فلز – هیدرید بر سطح کاتالیزگر ذخیره می شود. مولکول آب با گونه ی BH_3M^+ وارد واکنش می شود و گروه هیدروکسیل به ساختار افزوده می گردد؛ هیدروژن آزاد شده نیز به صورت یک هیدرید جدید بر سطح فلز باقی می ماند (معادله ۶). فرایند جذب شیمیایی و انتقال پروتون ادامه می یابد؛ در نتیجه، مولکول واسطه به گونه ی $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ تبدیل می شود و یک هیدرید دیگر نیز روی سطح فلز تشکیل می گردد (معادلات ۷ و ۸). آخرین مرحله ی واکنش هیدرولیز رخ می دهد که در آن یون بورات به عنوان محصول نهایی تولید شده و یک هیدرید دیگر نیز به سطح فلز افزوده می شود (معادله ۹). دو هیدرید سطحی با یکدیگر واکنش داده، گاز هیدروژن آزاد می شود و سطح کاتالیزگر مجدداً فعال می گردد (معادله ۱۰). این مکانیسم چرخه ای از جذب، انتقال، و آزادسازی را نشان می دهد (Kytsya et al., 2022).



در سال ۲۰۰۶، گوئلا و همکاران (G. Guella, 2006) مکانیسم جایگزینی را گزارش کردند. با کمک طیف سنجی $^3\text{B-NMR}$ ، پیشنهاد شد که هیدرولیز BH_4^- یک واکنش مرحله ای است (شکل ۳). مرحله اول،

¹ Metal–borane

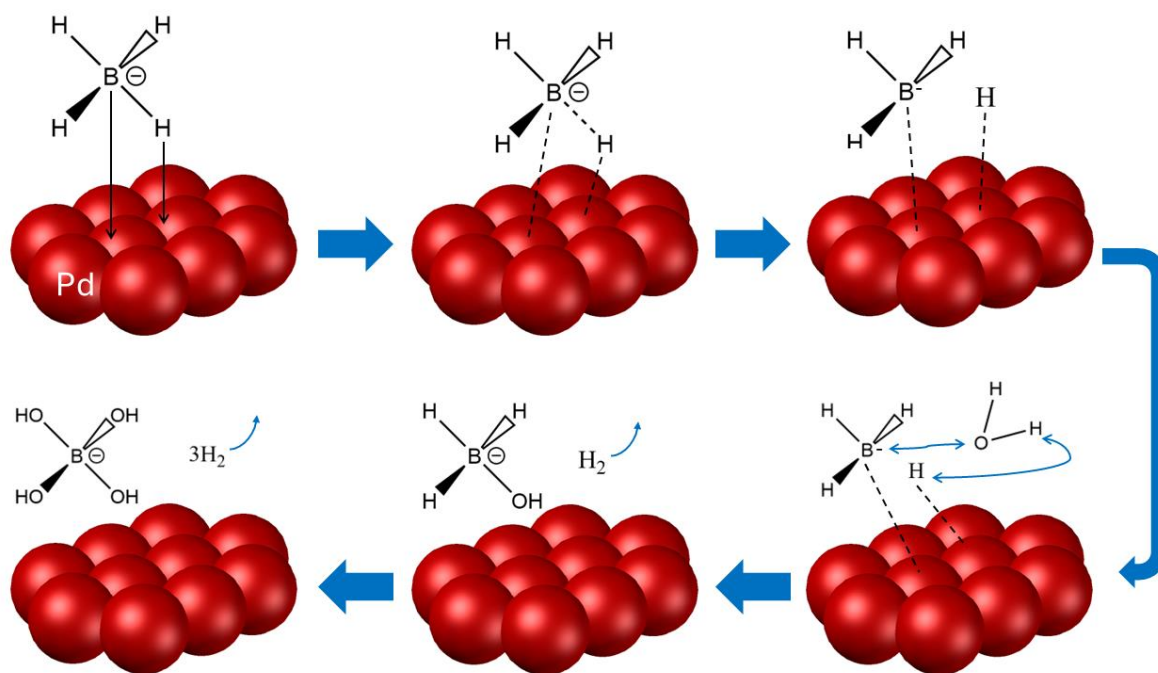
² Dihydroxyborohydride anion

³ Band Nuclear Magnetic Resonance

جذب سطحی تجزیه‌ای BH_4^- بر روی دو جایگاه پالادیوم است. فرض می‌شود که یکی از پیوندهای B-H در طول جذب سطحی تجزیه‌ای شکسته می‌شود و BH_3^- و H تشکیل می‌گردند. در مرحله دوم، BH_3^- و H جذب سطحی شده، با یک مولکول آب آزاد، واکنش می‌دهند تا واسطه BH_3OH^- که واجذب می‌شود و هیدروژن را تشکیل دهند. در مرحله سوم و نهایی، BH_3OH^- با سرعتی سریع‌تر از خود BH_4^- دچار هیدرولیز می‌شود. مراحل اول و دوم این مکانیسم با مدل‌های میثائیل - منتن، سازگار هستند (G. Guella, 2006).

پینگ وان و همکاران (Hong-Bin Dai, 2008) با استفاده از کاتالیست Co-B مدل پیشنهادی میثائیل - منتن را که توسط گوئلا مطرح شد، را تأیید می‌کنند. بر اساس مطالعات منتشر شده در مقالات، مکانیسم میثائیل - منتن برای کاتالیست‌های فلزی جهت تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید^۱ بهینه‌سازی می‌شود (Retnamma et al., 2011). تران - های - دانگ و همکاران (Dang et al., 2025) مکانیسم تولید هیدروژن از طریق هیدرولیز SBH از کاتالیست‌های اکسید کبالت با ساختار 3D استفاده کردند؛ به طور معمول، در گام اول، BH_4^- که از تفکیک برگشت‌پذیر حاصل می‌شود، در محل‌های نقص سطح کاتالیست جذب می‌شود.

^۱ SBH



شکل ۳. نمایش شماتیک مکانیسم میکانیسم-منتن به منظور تشریح برهمکنش‌های سطحی و فرآیند هیدرولیز یون بوروهیدرید در حضور کاتالیزور، اقتباس از مرجع (G. Guella, 2006).

Fig. 3. A schematic depiction of the Michaelis-Menten mechanism illustrating surface interactions and the hydrolysis process of the borohydride ion in the presence of a catalyst. Adapted from the referenced source [21].

گام دوم با تجزیه یون BH_4^- جذب شده، آغاز می‌شود که منجر به تشکیل BH_3^- و یک اتم هیدروژن می‌گردد (معادله ۱۱) سپس این اتم هیدروژن با اتم هیدروژن دیگری از مولکول آب، جذب شده ترکیب شده و یک مولکول هیدروژن تولید می‌کند (معادله ۱۲)، در حالی که BH_3^- با OH^- باقی مانده، ترکیب می‌شود و BH_3OH^- را می‌سازد (معادله ۱۳). این فرآیند تا زمانی ادامه می‌یابد که سه مولکول هیدروژن دیگر تولید شود و محصول نهایی $B(OH)_4^-$ باشد (معادله ۱۴). این مکانیسم با بسیاری از مطالعات اخیر هم‌خوانی دارد (Dang et al., 2025).



مدل لانگمویر - هینشلوود برای تفسیر مکانیسم سطحی و جذب واکنش دهنده‌ها مناسب‌تر است، درحالی‌که مدل میکائیلیس - منتن بیشتر یک مدل تجربی و ساده‌شده برای برازش داده‌های سینتیکی محسوب می‌شود. در مطالعات هیدرولیز سدیم بوروهیدرید، اگر هدف شناسایی مکانیسم واکنش باشد، معمولاً مدل لانگمویر - هینشلوود ارجح است؛ اما برای استخراج پارامترهای سینتیکی و مقایسه عملکرد کاتالیزورها، مدل میکائیلیس - منتن نیز نتایج قابل‌قبولی ارائه می‌دهد.

۳-۲- انرژی فعال‌سازی^۱:

به‌منظور ارزیابی دقیق‌تر عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند هیدرولیز محلول سدیم بوروهیدرید، انرژی فعال‌سازی ظاهری (E_a) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین شاخص‌های سینتیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد. این پارامتر اطلاعات ارزشمندی درباره سهولت وقوع واکنش و میزان کارایی کاتالیست ارائه می‌دهد و معمولاً از طریق معادله آرنیوس (معادله ۱۵) و با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده از منحنی‌های تولید هیدروژن در دماهای مختلف محاسبه می‌شود (Faezeh Mirshafiee, 2024; Wang et al., 2017).

$$r = Ae^{-E_a/RT} \xrightarrow{(r=HGR)} \ln(HGR) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (15)$$

در معادله آرنیوس، A نشان‌دهنده ضریب پیش‌نمایی^۲، T بیانگر دمای مطلق واکنش و R ثابت جهانی گازها با مقدار $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ است. از دیدگاه سینتیکی، کاهش مقدار انرژی فعال‌سازی به معنای کاهش مانع انرژی برای انجام واکنش بوده و معمولاً نشان‌دهنده افزایش فعالیت کاتالیستی سیستم است؛ بنابراین، انتظار می‌رود کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت و نیکل با مقادیر E_a پایین‌تر، توانایی بیشتری در تسریع هیدرولیز سدیم بوروهیدرید و تولید هیدروژن از خود نشان دهند.

باهدف ارائه یک مقایسه جامع از عملکرد کاتالیست‌های گزارش‌شده در مطالعات پیشین، نتایج مربوط به هیدرولیز سدیم بوروهیدرید با استفاده از کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت و نیکل در جدول ۳ گردآوری شده

¹ Activation energy

² Pre-exponential Factor

است. این جدول ضمن ارائه اطلاعات کلیدی هر کاتالیست، مقادیر HGR و انرژی فعال‌سازی ظاهری را نیز در بر می‌گیرد و امکان ارزیابی و مقایسه مستقیم کارایی کاتالیست‌های مختلف را فراهم می‌سازد.

۳- فاز فعال نیکل و کبالت تثبیت شده بر پایه‌های کربنی:

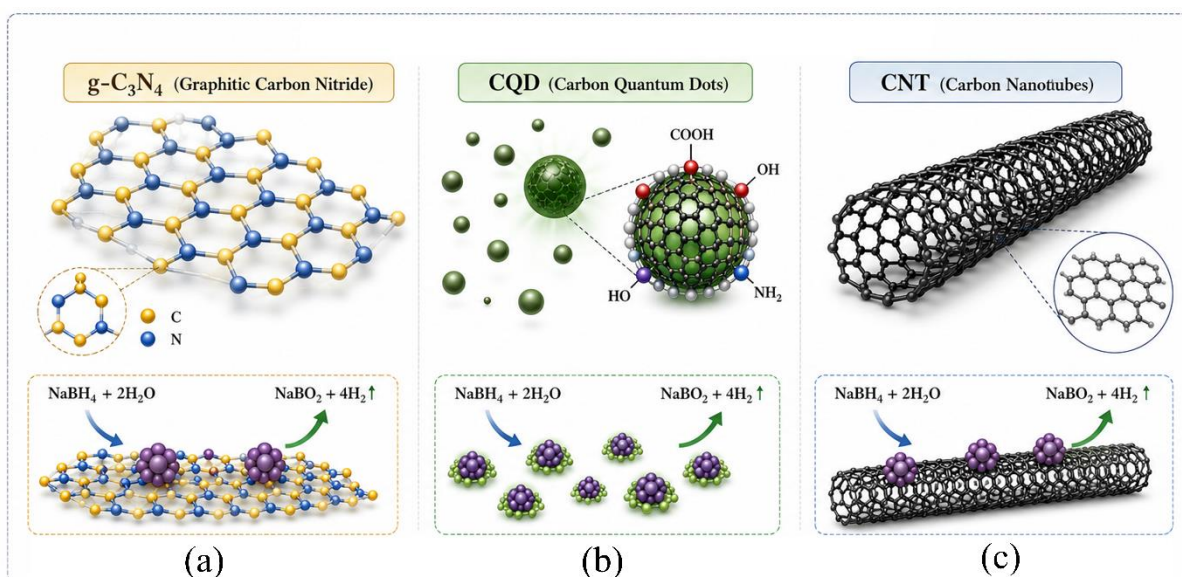
پایه‌های کربنی به‌عنوان بسترهایی کارآمد در طراحی کاتالیست‌های ناهمگن برای فرآیندهای تولید هیدروژن اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. ساختار متخلخل، سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی^۱، این مواد را به گزینه‌ای ایده‌آل برای پشتیبانی فلزات فعال و نانوذرات کاتالیستی تبدیل کرده است. استفاده از انواع بسترهای کربنی مانند نانولوله‌های کربنی^۲ و نیتريد کربن گرافیتی^۳ و نقاط کوانتومی کربنی^۴، علاوه بر بهبود پراکندگی ذرات فلزی، به افزایش پایداری و راندمان واکنش‌های هیدرولیز و سایر مسیرهای تولید هیدروژن کمک می‌کند؛ از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۶ تنها ۴۵ مورد از کاتالیست‌های به‌کاررفته در تولید هیدروژن، پایه کربن بوده‌اند (A. Didehban, 2017). CQDs به دلیل خواص برجسته‌ای همچون زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، خنثی بودن شیمیایی، هزینه کم و عامل‌دار کردن آسان سطح، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. کاربردهای بالقوه آن‌ها از بخش‌های پزشکی، دارورسانی، زیست‌محیطی، فوتوکاتالیستی تا ذخیره انرژی را شامل می‌شود (Hoang et al., 2019). شکل ۴ نمایی شماتیک از مهم‌ترین پایه‌های کربنی مورد استفاده برای تثبیت کاتالیست‌های نیکل و کبالت در هیدرولیز سدیم بورهیدرید را ارائه می‌دهد.

¹ Chemical Treatment

² CNTs

³ g-C₃N₄

⁴ CQDs



شکل ۴. نمایش شماتیک پایه‌های کربنی مختلف شامل گرافیت نیتريد کربن (a)، نقاط کوانتومی کربنی (b) و نانولوله‌های کربنی (c) که به‌عنوان بسترهای مؤثر برای پراکندگی و تثبیت نانوذرات فلزی در واکنش هیدرولیز سدیم بورهیدرید مورد استفاده قرار می‌گیرند.

Fig. 4. Schematic illustration of various carbon supports, including carbon nitride graphite (a), carbon nanotubes (b), and carbon quantum dots (c), which function as effective substrates for dispersing and stabilizing metal nanoparticles during sodium borohydride hydrolysis.

در مطالعه‌ای که اخیراً توسط ایزگی و همکاران (Izgi et al., 2025) انجام شد، یک نانوکاتالیست جدید بر پایه‌ی نیکل و CQDs با بهره‌گیری از روش هیدروترمال سبز سنتز گردید. در این پژوهش، اوره به‌عنوان پیش‌ماده‌ی تولید CQDs استفاده شد و نانوذرات نیکل با روش‌های مختلفی نظیر تلقیح^۱، هم‌رسوبی^۲ و به‌ویژه روش هیدروترمال بر روی پایه، بارگذاری شدند. تست هیدرولیز SBH با استفاده از ۰٫۲ گرم SBH و کاتالیست مبتنی بر CQDs در یک راکتور دربسته مجهز به حمام ترموستاتیک در دمای ۲۹۸ کلوین انجام شد و حجم هیدروژن تولیدی از طریق روش جابه‌جایی آب اندازه‌گیری گردید و به نرخ تولید هیدروژن $\text{mL min}^{-1} \text{gCat}^{-1}$ ۱۴۲۳ دست یافتند. اندازه‌گیری مساحت سطح خوشه‌های نانو نیکل که با روش‌های مختلف توسعه داده شده‌اند؛ جدول ۱، نشان می‌دهد که مساحت سطح ویژه برای کاتالیست آمورف نیکل بورید، حدود $۱۳/۸۰۵۶$ مترمربع بر گرم است، درحالی‌که این مقدار برای کاتالیست Ni@CQD مبتنی بر اوره حدود ۶۲.۳۳۸۷ مترمربع بر گرم است که حدود ۵ برابر بیشتر از نمونه بدون پایه است. بررسی ایزوترم‌های جذب - واجذب طبق طبقه‌بندی IUPAC حاکی از تشکیل ساختارهای مزو متخلخل با الگوی H₂ و H₄ بود که نشان‌دهنده توزیع

^۱ Impregnation

^۲ Co-Precipitation

مناسب حفرات و پرشدن ریزحفرات در برخی ساختارهاست (Izgi et al., 2025). سلما آلکینچی و همکاران (Şahin et al., 2025) هم ایزوترم‌های جذب - واجذب BET را برای کاتالیست Ni@CQD بررسی کردند به نتایج مشابهی رسیدند؛ مزوحفره بودن ساختار رو تأیید کردند؛ سطح ویژه نیکل فلزی، برابر ۱۹,۵۲ مترمربع بر گرم که تقریباً با مطالعه ایزگی و همکاران مشابهت دارد، Ni@CQDs(EtOH) برابر ۱۳,۸۰۶ مترمربع بر گرم بود که نسبت به CQD مبتنی بر اوره اختلاف ۵ برابری دارد؛ این تفاوت عملکرد را می‌توان به ماهیت پایه CQD نسبت داد که در این مطالعه با بهره‌گیری از یک منبع پایه سبز، یعنی کافئین، تولید شده است؛ به‌طوری که این پایه از طریق فرآیند سنتز هیدروترمال کافئین به‌دست‌آمده و در ساختار کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است (Şahin et al., 2025). علاوه بر این، ارهان اونات و همکاران (Onat et al., 2024) اقدام به سنتز و ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت نیکل و نیکل اکسید بر پایه نقاط کوانتومی کربنی کافئینی^۱ کردند. نقاط کوانتومی کربنی از منبع طبیعی و زیست‌سازگار کافئین به روش هیدروترمال سنتز شدند. سپس با استفاده از این نانوذرات، کاتالیست‌های مختلفی بر پایه نیکل و نیکل اکسید به کمک روش‌های هم‌رسوبی^۲، تلقیح^۳ و هیدروترمال تهیه گردید. هیدرولیز SBH با استفاده از ۳۰ میلی‌گرم کاتالیست Ni/CQD (که در محلول اتانول سنتز شده بود) و ۴ درصد وزنی SBH در یک راکتور مجهز به حمام آب و همزن مغناطیسی انجام شد و به $16819 \text{ mL min}^{-1} \text{ gCat}^{-1}$ رسیدند؛ درحالی که عملکرد و پایداری کاتالیست از طریق پارامترهای HGR و آزمون بازیافت‌پذیری در شش چرخه متوالی ارزیابی شد. در کاتالیست Ni/NiO، تصاویر TEM حضور نانوذرات بسیار ریز و یکنواخت با میانگین اندازه ۲,۵۸ نانومتر را نشان می‌دهند که حاکی از مهار مؤثر رشد بلوری نیکل و افزایش سطح فعال در دسترس است. در جدول ۱، آنالیز سطح BET و اندازه‌گیری سطح ویژه و اندازه حفرات نشان داد که استفاده از اتانول به‌عنوان حلال در سنتز پایه، باعث افزایش سطح ویژه نسبت به حلال آب شده است؛ سطح ویژه کاتالیست‌های نیکل و نیکل اکسید مبتنی بر پایه CQD در این مطالعه مقادیر نسبتاً پایینی را نشان داده است که در مقایسه با گزارش‌های پیشین در این حوزه،

^۱ CCQD

^۲ Co-precipitation

^۳ impregnation

به طور محسوسی کمتر ارزیابی می‌شود (Izgi et al., 2025; Onat et al., 2024; Şahin et al., 2025)؛ در این تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ نشان دادند که اندازه متوسط ذرات در نیکل اکسید بر پایه CCQD که از طریق هیدروترمال و در محیط اتانولی تهیه شده^۲، برابر با ۲,۵۸ نانومتر گزارش شد که توزیع یکنواخت‌تری نیز داشتند (Onat et al., 2024). ون چین هوانگ و همکاران (Hoang et al., 2019) تأیید می‌کنند که نانوذرات CQD با جلوگیری از تجمع فاز فعال و توزیع یکنواخت آن، مقاومت الکترون انتقالی را کاهش می‌دهند. با استفاده از جذب - و جذب نیتروژن در دمای منفی ۱۹۶ درجه سانتی‌گراد، سطح ویژه و توزیع حفرات نمونه‌ها اندازه‌گیری شد (جدول ۱)؛ ایزوترم‌های جذب - و جذب همه نمونه‌ها دارای حلقه هیستریزس نوع IV بودند که نشان‌دهنده وجود مزوحفرات در ساختار آن‌هاست (Onat et al., 2024). مهران رضایی و همکاران [۶] با سنتز کاتالیست Co-Fe@CQD و کاربرد آن در فرآیند هیدرولیز SBH نشان دادند که افزودن کبالت به CQDs موجب افزایش چشمگیر سطح ویژه و حجم تخلخل می‌شود. ترکیب هم‌زمان آهن با کبالت نیز این اثر را تقویت کرده است؛ عملکرد کاتالیستی با استفاده از ۱۵ میلی‌گرم کاتالیست در هیدرولیز محلول حاوی ۵ درصد جرمی SBH و ۴ درصد جرمی سدیم هیدروکسید در دمای ۳۰۸ کلین ارزیابی شد و حجم هیدروژن تولیدی به روش جابه‌جایی آب اندازه‌گیری گردید که به عدد mL $20200 \text{ min}^{-1} \text{ gCat}^{-1}$ رسیدند. علاوه بر این، افزودن یک پروموتور به فاز فعال از طریق ایجاد نوعی کاتالیست دوفلزی، می‌تواند بر برهم‌کنش‌های الکترونیکی و اثرات هم‌افزایی بین فلزات و همچنین بین فلز و پایه تأثیر بگذارد؛ موضوعی که در مطالعات متعددی گزارش شده است (Hoang et al., 2026; Wang et al., 2010). اثر هم‌افزایی میان کبالت و آهن زمانی به حداکثر می‌رسد که نانوذرات در ابعاد کوچک و با پراکندگی مناسب روی بستر قرار گیرند. در این مطالعه، بستر CQD با مساحت سطح ویژه $51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ شرایط مناسبی برای توزیع یکنواخت فازهای فلزی فراهم کرده است. وجود اثر هم‌افزایی با شواهد تجربی از جمله افزایش قابل‌توجه نرخ تولید هیدروژن در حضور ۵٪ آهن (شکل ۵)، کاهش انرژی فعال‌سازی، جابه‌جایی پیک‌های XRD و هم‌پوشانی عناصر در نقشه‌های EDX تأیید می‌شود (Mirshafiee & Rezaei, 2024b). این

¹ TEM

² NiO@CCQD-HT(EtOH)

نتایج نشان می‌دهد که آهن به‌عنوان یک ارتقادهنده، ساختار الکترونی و محیط فعال کبات را بهبود داده و در نتیجه عملکرد کاتالیستی هیدرولیز سدیم بوروهیدرید را افزایش داده است. این بهبود ویژگی‌های سطحی به تغییرات فیزیکی و شیمیایی در ساختار بستر نسبت داده می‌شود؛ از جمله ایجاد زبری، نقص ساختاری و فازهای جدید. با این حال، افزایش بیش از حد آهن به انسداد حفرات و کاهش مجدد سطح ویژه منجر شده و عملکرد کاتالیست را تضعیف می‌کند (Mirshafiee & Rezaei, 2024b)؛ بررسی تصاویر FESEM و TEM در شکل ۴ نشان می‌دهد که بسترهای کربنی نقش مهمی در کنترل رشد و پراکندگی نانوذرات فلزی دارند. در کاتالیست Co-Fe/CQD، مورفولوژی کروی و توزیع یکنواخت ذرات همراه با عدم تجمع قابل توجه، بیانگر نقش مؤثر CQD ها در پایدارسازی و پراکندگی نانوذرات کبات و آهن است. مطالعه ایزگی و همکاران، مربوط به فعالیت کاتالیستی نشان داده‌اند که کاتالیست Ni@CQD تهیه‌شده به روش هیدروترمال، در مقایسه با سایر روش‌های بارگذاری، عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد و موجب افزایش قابل توجهی در سرعت هیدرولیز SBH می‌گردد.

این یافته پیش‌تر نیز در مطالعات پیشین به طور صریح گزارش شده است (Izgi et al., 2025; Mirshafiee & Rezaei, 2024b; Onat et al., 2024; Şahin et al., 2025). این کاتالیست با توزیع یکنواخت نانوذرات نیکل و اندازه ذرات حدود ۴,۶ نانومتر، نرخ تولید هیدروژن^۱ معادل ۱۴۲۳ میلی‌لیتر بر دقیقه بر گرم کاتالیست را در شرایط بهینه فراهم کرده است. به‌منظور افزایش بازده واکنش هیدرولیز SBH، استفاده از کاتالیست‌های نیکل با ساختارهای پشتیبان کربنی موجب کاهش قابل توجه انرژی فعال‌سازی واکنش شده است (Izgi et al., 2025). به‌عنوان نمونه، جاپونگ لی و همکاران (Lee et al., 2019) با استفاده از لایه‌ی گرافیتی رشد یافته بر روی ورق نیکل به روش CVD^۲ و ایجاد ساختار زیر با اچینگ^۳ شیمیایی، موفق به دستیابی به نرخ تولید هیدروژن ۶۰۰ میلی‌لیتر بر دقیق در گرم شدند. آن‌ها

¹ HGR

² Chemical Vapor Deposition

³ Etching

گزارش دادند که انرژی فعال‌سازی واکنش با حضور نیکل از حدود ۷۳ به ۵۴ کیلوژول بر مول کاهش می‌یابد (Lee et al., 2019).

جدول ۱. مشخصه‌یابی سطحی کاتالیست‌های مبتنی بر نقاط کوانتومی کربن با استفاده از مساحت سطح ویژه و ایزوترم‌های جذب و کاتالیست‌های نیکل

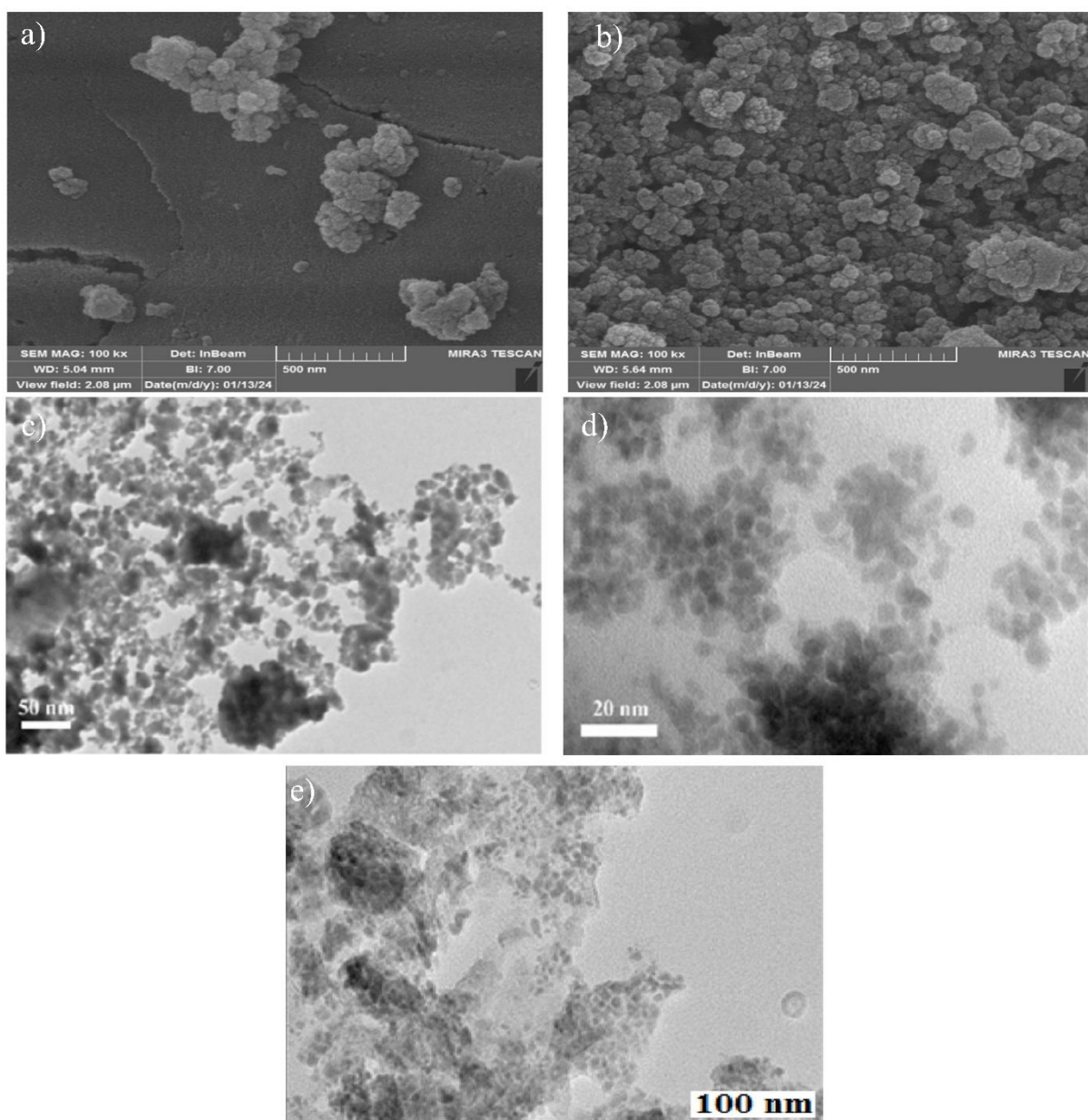
Table 1. Surface characterization of nickel catalysts supported on carbon quantum dots, based on their specific surface area and adsorption-desorption isotherms.

Catalyst	Surface Area(m ² /g)	Pore Volume(cm ³ /g)	Pore Diameter(nm)	Ref.
Ni ₀	19.5	0.107512	21.34	(Şahin et al., 2025)
Ni@CQD	19.4	0.151328	28.44	(Izgi et al., 2025)
Ni@CCQD	4.1	0.047117	29.19	(Onat et al., 2024)
NiO@CCQD-HT (H ₂ O)	2.4	0.017503	19.74	(Onat et al., 2024)
NiO@CCQD-HT (EtOH)	5.1	0.021521	20.76	(Onat et al., 2024)
NiO@CQD(EtOH)	13.8	0.021521	20.76	(Şahin et al., 2025)

با بررسی جدول ۱، بهبود عملکرد و اصلاح کاتالیست Ni@CQD به‌وضوح قابل‌مشاهده است. اصلاح در روش و شرایط سنتز، به‌ویژه تغییر در محیط پایه سنتز کاتالیست، منجر به افزایش قابل‌توجهی در نرخ تولید هیدروژن شده است که با اهداف موردنظر در این پژوهش نیز هم‌راستا است.

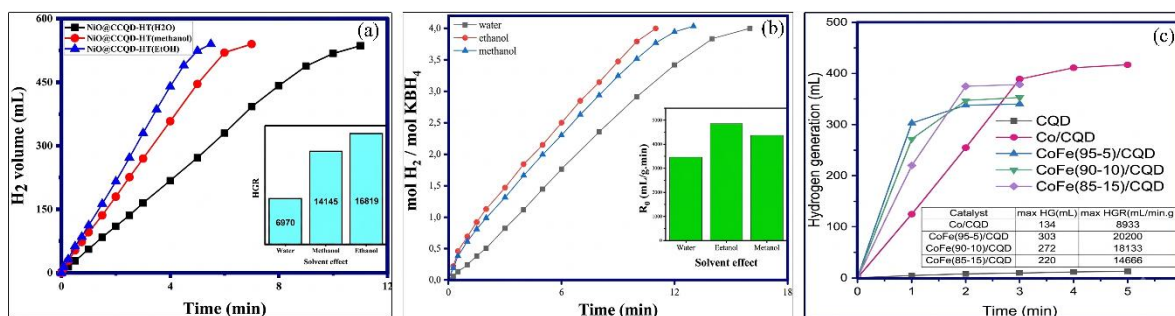
بر اساس داده‌های شکل ۳-ا، کاتالیزوری که فلز در آن با استفاده از روش هیدروترمال Ni@MOF@DOT بارگذاری شده بود، بالاترین عملکرد را از نظر نرخ تولید هیدروژن نشان داد. این کاتالیزور به دلیل حفظ پایداری میزان تولید هیدروژن در بازه زمانی طولانی‌تر و داشتن سریع‌ترین نرخ افزایش حجم گاز هیدروژن

متمایز بود همچنین در شکل ۵ با تحلیل TEM در نمونه Ni@MOF-DOT، ساختار متخلخل مشتق از MOF با ایجاد محدودیت فضایی، کوچک‌ترین اندازه ذرات و بالاترین درجه یکنواختی را فراهم کرده است. در مجموع، نتایج نشان می‌دهد که بهبود ویژگی‌های ساختاری بسترهای کربنی موجب افزایش پراکندگی فاز فعال، جلوگیری از تجمع نانوذرات و فراهم‌شدن سایت‌های فعال بیشتر برای واکنش می‌شود؛ براین اساس، روش هیدروترمال به عنوان روش بهینه بارگذاری فلز در این مطالعه انتخاب شد (Onat et al., 2024). شکل ۳-b نشان‌دهنده‌ی افزایش قابل توجه فعالیت کاتالیزور در حضور حلال‌های آلی است. در واقع، مقدار HGR برای کاتالیزور سنتز شده در اتانول حدود سه برابر بیشتر از نمونه سنتز شده در آب بود. همچنین، زمان تکمیل واکنش هیدرولیز از ۱۲ دقیقه در آب به ۷ دقیقه در متانول و ۵ دقیقه در اتانول کاهش یافت (Şahin et al., 2025). به نظر می‌رسد استفاده از حلال‌های مختلف (آب، متانول و اتانول نه تنها موجب تغییر در ویژگی‌های سطحی CQD به عنوان پایه‌ی کاتالیزور می‌شود، بلکه در انحلال بهتر پیش‌ماده‌ی نیترات نیکل نیز نقش دارد.



شکل ۵. تصاویر FESEM مربوط به کاتالیست (a) Co/CQD (b) کاتالیست Co-Fe/CQD (b) تصاویر TEM مربوط به کاتالیست (c) Ni@CQD (c) کاتالیست Ni@MOF-DOT (d) کاتالیست NiO@CCQD-HT (EtOH) (e).

Fig. 5. FESEM images of Co/CQD catalyst (a) and Co-Fe/CQD catalyst (b); TEM images of Ni@CQD catalyst (c), Ni@MOF-DOT catalyst (d), and NiO@CCQD-HT (EtOH) catalyst (e).



شکل ۶. تولید هیدروژن حاصل از هیدرولیز SBH با استفاده از کاتالیست‌های NiO@CCQD-HT (H₂O)، NiO@CCQD-HT (methanol) و NiO@CCQD-HT (EtOH) تهیه شده در محیط‌های مختلف از جمله محیط آبی، متانولی و اتانولی [۵] (a) بررسی اثر انواع حلال‌های مختلف بر کاتالیست Ni@CQD [۳۰] (b) بررسی تأثیر میزان بارگذاری آهن روی کاتالیست Co-Fe/CQD [۱۳] (c)

Fig. 6. H₂ volumes produced from NaBH₄ hydrolysis with NiO@CCQD-HT(H₂O), NiO@CCQD-HT(methanol) and NiO@CCQD-HT(EtOH) catalysts prepared in different solvent environments (H₂O, methanol and EtOH) (Onat et al., 2024) (a) The effect of different solvents on the catalytic activity (Şahin et al., 2025) (b) Investigation of the impact of iron loading on the Co-Fe/CQD (c) (Mirshafiee & Rezaei, 2024b).

گرافیت نیتريد کربن^۱ به دليل دارا بودن ساختاری پايدار، محتوای بالای نيتروژن و شباهت الکترونی به گرافن، به‌عنوان یکی از مواد پایه پرکاربرد در سامانه‌های کاتالیستی مطرح شده است. ساختار مولکولی این ماده متشکل از واحدهای حلقوی تری‌آزین و تری‌تیوازین است که موجب پایداری حرارتی و شیمیایی قابل‌توجه آن شده و بستر مناسبی برای پشتیبانی از نانوذرات فلزی در واکنش‌های کاتالیستی فراهم می‌آورد (Joy et al., 2024). ترکیب آن با فلزات فعال و فلزات دوم به‌عنوان تقویت‌کننده موجب بهبود عملکرد کاتالیستی می‌شود. در این میان، نیکل به دليل فراوانی و کارایی بالا برجسته است (Celik et al., 2024). همچنین، ملامین به‌عنوان پیش‌ماده‌ای اقتصادی و کم‌خطر در شرایط فشار محیطی، گزینه‌ای مناسب و قابل‌اتکا برای سنتز g-C₃N₄ در مقیاس صنعتی محسوب می‌شود؛ همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، پیش‌ماده‌های دیگری نظیر سیانامید، اوره، دی‌سیانامید و تیواوره نیز برای تهیه این بستر گرافیتی مورد‌استفاده قرار گرفته‌اند (Yan et al., 2009). در مطالعه‌ای توسط الشماري و همکاران (Alshammari et al., 2023) نانوکامپوزیت نیکل سولفید بارگذاری‌شده روی گرافیتی نیتريد کربن^۲ از طریق فرآیند پلی‌تراکم-درجا^۳ سنتز و در فرآیند متانولیز سدیم بورهیدرید به‌عنوان کاتالیست استفاده شد. تمام نمونه‌ها ایزوترم نوع IV را بدون اشباع نشان دادند که به معنای ماهیت مزوپور است (Alshammari et al., 2023).

¹ g-C₃N₄

² NiS@g-C₃N₄

³ In-Situ Polycondensation

نمودارهای BET مساحت‌های سطح ویژه نشان داد؛ افزودن NiS به نسبت‌های وزنی مختلف (۰,۵ تا ۱,۵ درصد) مساحت سطح را از ۴۰ تا ۸۳ مترمربع بر گرم افزایش داد که بیشترین رشد (بیش از دوبرابر) مربوط به نمونه ۱,۵ درصد جرمی NiS است. ما دریافتیم که آماده‌سازی درجا با پلیمریزاسیون نانوکامپوزیت‌های S@g-C₃N₄ و NiS-g-C₃N₄ باعث افزایش تخلخل کامپوزیت‌ها شد که امکان تعامل بیشتر با یون‌ها و انتقال سریع‌تر الکترون را برای فعالیت کاتالیزوری فراهم کرد (Alshammari et al., 2023). عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها با استفاده از ۲۰ میلی‌گرم کاتالیست و ۰,۲۵ گرم SBH در ۱۰ میلی‌لیتر متانول و در دمای ۳۰۳ کلوین، ارزیابی شد و به نرخ تولید هیدروژن $8654 \text{ mL min}^{-1} \text{ gCat}^{-1}$ رسیدند. یکی از چالش‌های قابل توجه در پژوهش‌های شماری و همکاران (Alshammari et al., 2023)، ابهام در تعیین دقیق میزان بارگذاری فاز فعال نیکل بر روی بستر کاتالیستی گرافیت نیتريد کربن است. اگرچه در بخش روش تولید کاتالیست، مقدار جرمی مواد اولیه پیش از مرحله سنتز ذکر شده است، اما این رویکرد، تغییرات احتمالی در ترکیب نهایی را نادیده می‌گیرد. شایان‌ذکر است که طی فرایند سنتز پلی تراکم درجا در کوره، به دلیل تبخیر قابل توجه (حداقل ۴۰ درصد) مواد اولیه پیش‌ماده‌های گرافن نیتريد کربن همچون ملامین، اوره و تیواوره، در طی سنتز g-C₃N₄، تعیین دقیق میزان بارگذاری نهایی نیکل بر اساس جرم اولیه مواد، با عدم قطعیت مواجه است؛ لذا، برای اطمینان از دقت نتایج، ارزیابی دقیق‌تر میزان بارگذاری فاز فعال پس از فرایند سنتز ضروری به نظر می‌رسد؛ با توجه به افزایش چشمگیر بارگذاری نیکل، انتظار می‌رود عدد گزارش‌شده HGR نیز به طور غیرمعمولی بالا باشد که این امر توجیه اقتصادی ندارد. پنگ-ون و همکاران (Wen et al., 2020) هم با استفاده روش رشد درجا ادعای شماری رو تأیید می‌کنند. آنها از فوتوکاتالیست Ni₂P@g-C₃N₄ جهت تولید هیدروژن استفاده کردند. با بررسی سطح ویژه دریافتند؛ سطح ویژه BET برای g-C₃N₄ توده‌ای فقط ۹,۷ مترمربع بر گرم است و تقریباً هیچ ساختار متخلخلی ندارد. اما نانولایه‌های g-C₃N₄ با افزایش ۲۶ برابری دارای سطح ویژه بسیار بالاتری معادل با ۲۶,۰۳ مترمربع بر گرم دارند (Wen et al., 2020). سنتز به روش رشد درجا با ذرات فلزی (NiS یا Ni₂P) ضمن حفظ تخلخل پایه، باعث پر شدن جزئی حفرات می‌شود و مساحت ویژه را به محدوده‌ای متعادل (۷۰ الی ۸۰ مترمربع بر گرم) می‌رساند که فضای واکنش کافی و

انتقال الکترون بهینه را فراهم می‌آورد. در ادامه سیر تکاملی، گرافیت کربن نیتریدی؛ چائو-وان و همکاران (Wan et al., 2019) نانوکاتالیستی نوین بر پایه نانوذرات آلیاژی $\text{Ni}_{0.6}\text{Pt}_{0.4}$ بر روی نانولایه‌های دوبعدی نیتريد کربن گرافیتی^۱ با استفاده از روش کاهش شیمیایی^۲ سنتز شد. با وجود پتانسیل بالای پایه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ برای پراکندگی و تثبیت نانوذرات نیکل، مطالعات مربوط به کاتالیست‌های $\text{Ni/g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ در هیدرولیز SBH در ادبیات علمی محدود است. با این حال، عملکرد مطلوب این بستر در سامانه‌های مرتبط نظیر متانولیز SBH، هیدرولیز آمونیا بوران، تجزیه هیدرازین و فرایندهای water splitting به‌خوبی گزارش شده است. از این رو، به‌منظور ارائه دیدگاهی مناسب درباره ظرفیت کاتالیستی این سامانه، نتایج مطالعات مذکور نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند تا نقش $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در بهبود فعالیت و پایداری کاتالیست‌های نیکل و کبالت بهتر تبیین شود.

در مطالعه وانگ و همکاران (Wang et al., 2023)، کاتالیزور $\text{Co-Fe-B@g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ به‌عنوان یک سامانه کم‌هزینه و کارآمد برای تولید هیدروژن از هیدرولیز سدیم بوروهیدرید معرفی شد. این کاتالیزور از طریق روش احیای شیمیایی در دمای محیط سنتز گردید و در آن، غلظت عامل کاهنده SBH در محدوده ۰٫۴ تا ۱٫۸ مول بر لیتر به‌عنوان پارامتر کلیدی فرایند رسوب‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت بهینه 0.9 mol L^{-1} منجر به تشکیل ساختار سه‌بعدی ورقه‌ای و پیچ‌خورده^۳ با پراکندگی مناسب فاز فعال می‌شود. عملکرد کاتالیستی این فیلم نازک در هیدرولیز محلول SBH در دمای اتاق ارزیابی شد و اثر شرایط مختلف عملیاتی، از جمله محیط قلیایی و تابش نور مرئی، بر سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نمونه بهینه تحت تابش نور مرئی به نرخ تولید هیدروژن معادل $8343 \text{ mL min}^{-1} \text{ gCat}^{-1}$ دست‌یافت که به ساختار متخلخل و روبانی آن و تسهیل خروج حباب‌های هیدروژن نسبت داده شد. همچنین، اثر فوتوکاتالیستی بستر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ موجب کاهش انرژی فعال‌سازی از ۴۸٫۴ به 45 kJ mol^{-1} شد که نشان‌دهنده نقش مؤثر برهم‌کنش میان فاز فعال و بستر در بهبود عملکرد کاتالیستی است. طیف XPS در شکل ۷ نشان می‌دهد که

¹ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanosheets(NS)

² Chemical Reduction

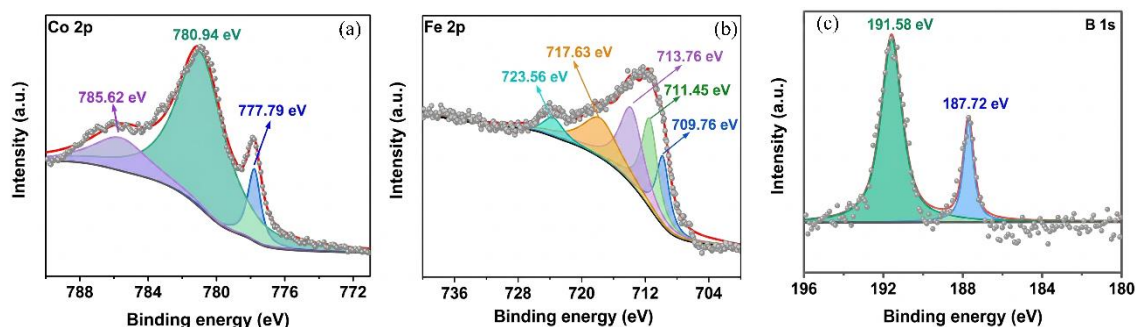
³ Twisted Ribbon

کاتالیست Co-Fe-B@g-C₃N₄/Cu حضور موفق عناصر Co ، Fe و B را تأیید می‌کند. در ناحیه Co 2p، پیک‌های ۷۷۷٫۷۹ و ۷۸۰٫۹۴eV به ترتیب به Co⁰ و Co²⁺ نسبت داده می‌شوند، درحالی‌که پیک ماهواره‌ای در ۷۸۵٫۶۲eV مشاهده می‌شود. در ناحیه Fe 2p نیز پیک‌های ۷۰۹٫۷۶، ۷۱۱٫۴۵ و ۷۱۳٫۷۶eV به ترتیب به گونه‌های Fe⁰، Fe²⁺ و Fe³⁺ مربوط هستند. حضور هم‌زمان گونه‌های فلزی و اکسیدشده برای هر دو فلز، بیانگر برهم‌کنش الکترونی و قابلیت تبادل بار در سطح کاتالیست است. همچنین، پیک‌های ۱۸۷٫۷۲ و ۱۹۱٫۵۸eV در طیف B 1s به، بور عنصری و گونه‌های اکسیدشده بور نسبت داده می‌شوند که تشکیل فاز آمورف Co-Fe-B را تأیید می‌کنند. این نتایج نشان می‌دهد که حضور آهن در کنار کبالت موجب اصلاح محیط الکترونی فاز فعال شده و می‌تواند در ایجاد اثر هم‌افزایی و بهبود فعالیت کاتالیستی نقش مؤثری داشته باشد.

در پژوهی مشابه وانگ و همکاران (Wang et al., 2024)، یک کاتالیزور سه‌تایی مبتنی بر Co-Fe-B@g-C₃N₄/NF باهدف برای تولید هیدروژن از طریق هیدرولیز SBH طراحی و سنتز شد. در این مطالعه، نانوذرات آلیاژی آمورف Co-Fe-B از طریق روش ترسیب شیمیایی بر روی بستر g-C₃N₄ تثبیت‌شده بر فوم نیکل^۱ رسوب داده شدند. فرآیند سنتز با کنترل دقیق pH در محدوده ۱۰٫۵ تا ۱۲٫۰ انجام گرفت و نتایج نشان داد که pH = 10.5 بهترین شرایط را برای تشکیل پوشش یکنواخت و چسبندگی مناسب کاتالیزور فراهم می‌کند. عملکرد کاتالیستی این سامانه در هیدرولیز SBH در دمای محیط و در شرایط تاریکی و تابش نور مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نمونه بهینه سنتز شده در pH = 10.5 تحت تابش نور مرئی به نرخ تولید هیدروژن معادل ۱۴۰۰۵ mL min⁻¹ g⁻¹ دست‌یافت. همچنین، انتقال فوتوالکترون‌های تولیدشده در بستر g-C₃N₄ به سایت‌های فعال کبالت موجب تسریع واکنش و کاهش انرژی فعال‌سازی به ۴۱٫۸ kJ mol⁻¹ شد که نقش مؤثر برهم‌کنش فوتوکاتالیستی و ساختار دوفلزی را در بهبود عملکرد کاتالیست نشان می‌دهد. بررسی تصاویر SEM در شکل ۸ کاتالیست Co-Fe-B@g-C₃N₄/NF در غلظت بهینه عامل کاهنده (۰٫۹ mol L⁻¹) نشان می‌دهد که ذرات به‌جای تجمع، ساختارهای ورقه‌ای پیچ‌خورده و سه‌بعدی

^۱ NF

ایجاد کرده‌اند که به‌صورت یکنواخت بر روی فوم نیکل و بستر $g-C_3N_4$ توزیع شده‌اند. این مورفولوژی متخلخل با افزایش سطح در دسترس و تسهیل خروج حباب‌های هیدروژن، از مسدود شدن سایت‌های فعال جلوگیری کرده و دستیابی به نرخ تولید هیدروژن بالا ($1400 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$) را امکان‌پذیر ساخته است.



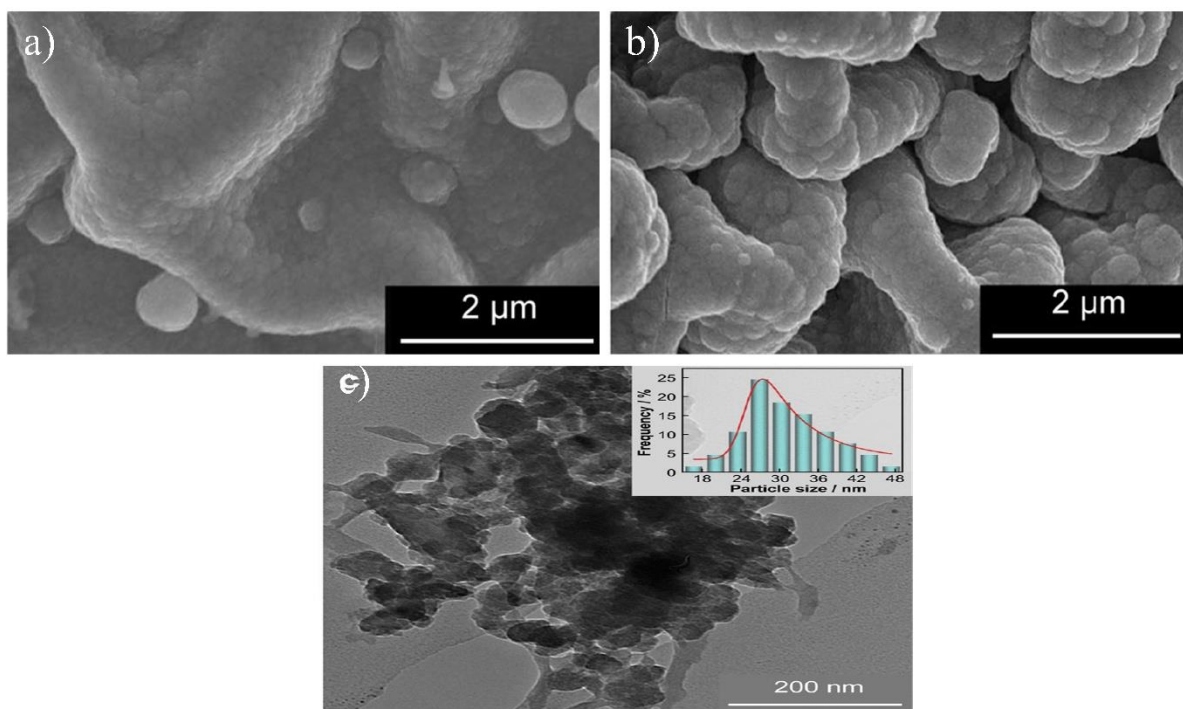
شکل ۷. طیف‌های XPS کاتالیست کامپوزیتی بهینه $Co-Fe-B@g-C_3N_4/Cu$: طیف (a) Co 2p، طیف (b) Fe 2p و طیف (c) B 1s. (Wang et al., 2023)

Fig. 7. XPS spectra of the optimized $Co-Fe-B@g-C_3N_4/Cu$ sheet complex catalyst, Co 2p (a), Fe 2p (b), B 1s (c) [40].

در پژوهش گامبا و همکاران (Gamba et al., 2024)، کاتالیزور $CoMo/g-C_3N_4$ به‌عنوان یک سامانه عاری از فلزات گران‌بها برای تولید هیدروژن در کاربردهای ثابت، از جمله پیل‌های سوختی کوچک‌مقیاس، مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزور با استفاده از روش بارگذاری به کمک امواج فراصوت^۱ سنتز شد؛ به‌گونه‌ای که پیش‌ماده‌های کبالت و مولیبدن به‌طور هم‌زمان بر روی صفحات $g-C_3N_4$ تثبیت شدند. استفاده از امواج فراصوت موجب پراکندگی یکنواخت نانوذرات فلزی و جلوگیری از تجمع آن‌ها شد و نسبت‌های مختلف $Co:Mo$ به‌منظور دستیابی به ترکیب بهینه ارزیابی گردید. عملکرد کاتالیستی این سامانه در هیدرولیز محلول قلیایی SBH تحت شرایط ملایم محیطی و بدون نیاز به تابش نور بررسی شد. نتایج نشان داد که کاتالیزور بهینه، بازدهی کامل در تبدیل بوروهیدرید به هیدروژن ارائه می‌دهد و به دلیل نقش ارتقادهنده گونه‌های MoO_4^{2-} در تسهیل حذف گونه‌های جذب‌شده و کاهش مسمومیت سطحی، انرژی فعال‌سازی بسیار پایین $kJ \text{ mol}^{-1}$ ۲۲٫۹ را به ثبت رسانده است.

^۱ Ultrasonic-assisted impregnation

در کاتالیست $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ نیز تصاویر SEM در شکل ۸ ساختار لایه‌ای و متخلخل ورقه‌های $\text{g-C}_3\text{N}_4$ را نشان می‌دهد که نانوذرات Co-Mo به صورت یکنواخت روی آن پراکنده شده‌اند. استفاده از امواج فراصوت در فرآیند سنتز، رشد ذرات را محدود کرده و ضمن جلوگیری از انسداد حفرات بستر، مسیرهای انتقال جرم را برای دسترسی بهتر SBH به سایت‌های فعال حفظ کرده است. حضور بور در ساختار کاتالیست موجب تشکیل فازهای آمورف می‌شود که به دلیل برخورداری از عیوب ساختاری فراوان و نامنظمی اتمی، تعداد بیشتری از سایت‌های فعال را برای جذب و فعال‌سازی واکنش‌دهنده‌هایی نظیر NaBH_4 و NH_3BH_3 فراهم می‌کنند. در سامانه $\text{Co-Fe-B@g-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ ، مس با تعدیل دانسیته الکترونی کبالت و بهینه‌سازی خواص اکسایش - کاهش آن، به بهبود عملکرد کاتالیستی کمک می‌کند. در کاتالیست $\text{Co-Fe-B@g-C}_3\text{N}_4/\text{NF}$ نیز حضور آهن از طریق تسهیل انتقال الکترون میان گونه‌های فلزی، دسترسی به سایت‌های فعال را افزایش می‌دهد. همچنین در سامانه $\text{CoMo/g-C}_3\text{N}_4$ گونه‌های Mo^{3+} به عنوان پروموتر عمل کرده و در محیط قلیایی با ایفای نقش اسید لوئیس، جذب یون‌های OH^- و حذف پلی‌بورات‌های جذب‌شده از سطح کبالت را تسهیل می‌کنند؛ فرایندی که از مسمومیت سطحی کاتالیست جلوگیری کرده و پایداری و فعالیت آن را بهبود می‌بخشد.



شکل ۸. تصاویر SEM مربوط به کاتالیست های Co-Fe-B ۰,۴ مولار سدیم بوروهیدرید (a) کاتالیست Co-Fe-B ۰,۹ مولار سدیم بوروهیدرید (b) و تصویر TEM مربوط به کاتالیست Co-Fe-B ۰,۹ مولار سدیم بوروهیدرید (c) (Wang et al., 2024).

Fig. 8. SEM images of the Co-Fe-B catalysts in 0.4 M sodium borohydride (a), the Co-Fe-B catalyst in 0.9 M sodium borohydride (b), and the TEM image of the Co-Fe-B catalyst in 0.9 M sodium borohydride (c) [41].

نانولوله‌های کربنی^۱ به دلیل سطح ویژه بالا، رسانایی مناسب و پایداری شیمیایی، پایه‌ای مؤثر برای کاتالیزورها محسوب می‌شوند. در CNT های نازک، انحناى بیشتر سطح، فعالیت شیمیایی را افزایش داده و تعامل قوی‌تری با نانوذرات ایجاد می‌کند (Naseem et al., 2025). نانوذرات فلزی پراکنده شده روی سطح CNT های عامل‌دار، سایت‌های فعال را به خوبی در دسترس واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌دهند. افزون بر این، نانوذرات فلزی فعال در ابعاد نانو، تعامل قوی با پایه‌ی CNT برقرار می‌کنند (Pikula et al., 2020; Seelam et al., 2010).

فانگ و همکاران (Fang et al., 2023)، نانوکامپوزیت‌های آلیاژی آمورف کبالت - نیکل - بور تثبیت‌شده بر روی نانولوله‌های کربنی کربوکسیله شده (Co-Ni-B@ca-CNTs) را با استفاده از روش لنگراندازی واسطه‌ای و احیای شیمیایی کنترل شده سنتز کردند. در این فرایند، نانولوله‌های کربنی ابتدا با اسید نیتریک غلیظ تحت رفلاکس عامل‌دار شدند تا گروه‌های کربوکسیل بر سطح آن‌ها ایجاد شود. سپس پیش‌ماده‌های

^۱ CNTs

کبالت و نیکل در حضور تری اتیل آمین به عنوان عامل کنترل کننده اندازه ذرات و ایجادکننده پیوندهای هماهنگی به تعلیق ca-CNTs افزوده شدند. در نهایت، محلول SBH به صورت قطره ای و در دمای پایین اضافه شد تا نانوذرات آلیاژی آمورف CoNiB به طور یکنواخت بر روی بستر کربنی رسوب کنند. نتایج آزمون جذب - واجذب نیتروژن در جدول ۲، نشان داد که سطح ویژه ca-CNTs ، Co_{0.00}Ni_{0.00}B@ca-CNTs و Co_{0.00}Ni_{0.00}B@ca-CNTs به ترتیب برابر با ۱۲۵،۷، ۷۵،۸ و ۹۲،۲ مترمربع بر گرم است. همچنین افزایش مقدار نیکل موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح ویژه شد. بررسی توزیع اندازه حفرات وجود ساختار مزو متخلخل با حفراتی متمرکز در حدود ۳،۵ و ۳۳،۴ نانومتر را در تمامی نمونه ها تأیید کرد که برای بهبود عملکرد کاتالیستی و انتقال جرم مطلوب است. در ارزیابی فعالیت کاتالیستی، نمونه Co_{0.00}Ni_{0.00}B@ca-CNT بالاترین نرخ تولید هیدروژن معادل ۱۶۲۴۵،۷۵ mL min⁻¹ gCat.⁻¹ را در هیدرولیز SBH از خود نشان داد. این عملکرد برتر به ساختار آمورف، فراوانی نقص های ساختاری و پراکندگی مناسب گونه های فعال روی بستر کربنی نسبت داده شد. آزمایش های هیدرولیز در محلولی شامل ۱ درصد وزنی SBH و ۵ درصد وزنی NaOH در دمای ۲۹۸ کلوین انجام شدند.

آچی هانسو و همکاران (Hansu et al., 2020)، کاتالیزور دوفلزی CoBi/CNT را از طریق احیای درجا پیش ماده های کلرید کبالت و نیترات بیسموت بر روی نانولوله های کربنی سنتز کردند. در این روش، نانولوله های کربنی پس از پراکندگی به کمک امواج فراصوت، با پیش ماده های فلزی مخلوط شده و سپس به وسیله محلول SBH احیا شدند تا نانوذرات CoBi بر سطح بستر کربنی تثبیت شوند. بررسی عملکرد کاتالیست های Co ، Bi ، CoBi و CoBi/CNT در هیدرولیز SBH نشان داد که سطح ویژه BET با توجه به داده های جدول ۲ نشان داد؛ برای نمونه های Co ، Bi و CoBi به ترتیب ۲۱۶،۰۹۲، ۴،۹۰۵۰ و ۱۶،۹۷۱۱ مترمربع بر گرم است. کاهش سطح ویژه در اثر افزودن بیسموت به کبالت بیانگر افزایش تراکم ذرات و کاهش سطوح در دسترس است. با وجود کاهش سطح ویژه، اثر هم افزایی Co و Bi و همچنین حضور CNT موجب بهبود چشمگیر فعالیت کاتالیستی شد؛ به گونه ای که کاتالیزور CoBi(95:5)/CNT به HGR برابر با ۱ mL min⁻¹ gCat.⁻¹ دست یافت، در حالی که این مقدار برای CoBi-Bulk تنها ۲۶۰۵،۶ mL min⁻¹ gCat.⁻¹ است.

بود. آزمون‌های هیدرولیز تحت شرایط ۲,۵ درصد وزنی SBH، ۵ درصد وزنی NaOH و دمای ۳۰۳ کلون انجام شدند. باندال و همکاران (Bandal et al., 2017)، نانوکامپوزیت مغناطیسی $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4$ -MWCNT را به عنوان کاتالیزوری کارآمد و قابل بازیافت برای هیدرولیز SBH سنتز کردند. در مرحله نخست، نانوذرات مگنتیت^۱ از طریق هم‌رسوبی حرارتی یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده^۲ تشکیل شدند که موجب آرایش یکنواخت ذرات مغناطیسی در امتداد بستر کربنی گردید. سپس، پایه Fe_3O_4 -MWCNT در محلول نیترات کبالت غوطه‌ور شده و پس از جذب یون‌های فلزی، با استفاده از هیدرات هیدرازین یا سدیم بوروهیدرید در محیط قلیایی، ذرات فعال کبالت بر سطح کامپوزیت تثبیت شدند. نتایج نشان داد که توزیع مناسب ذرات کبالت بر روی بستر متخلخل و مغناطیسی، عملکرد مطلوبی در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید بدون نیاز به افزودن باز، فراهم می‌کند. همچنین، خاصیت مغناطیسی کاتالیزور امکان جداسازی و بازیافت سریع آن را با استفاده از یک آهنربای خارجی در مدت چند ثانیه فراهم ساخت. آزمایش‌های کاتالیستی در غلظت‌های مختلف سدیم بوروهیدرید و در محدوده دمایی از دمای اتاق تا دماهای بالاتر انجام شد تا اثر غلظت واکنش‌دهنده و دما بر رفتار کینتیکی سامانه بررسی شود.

مقایسه نتایج مطالعات فانگ و همکاران (Fang et al., 2023)، آوچی هانسو و همکاران (Hansu et al., 2020) و باندال و همکاران (Bandal et al., 2017)، نشان می‌دهد که علاوه بر ترکیب شیمیایی فاز فعال، معماری مورفولوژیکی بستر نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد کاتالیست‌های پایه کبالت دارد. در مطالعه فانگ و همکاران (Fang et al., 2023)، تصاویر SEM، TEM در شکل ۹، وجود ساختار متخلخل CNT ها و پراکندگی یکنواخت نانوذرات آمورف CoNiB را تأیید کردند. ماهیت آمورف این آلیاژ با ایجاد تعداد زیادی سایت فعال غیراشباع و کاهش انرژی فعال‌سازی به $28,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، شرایط مناسبی برای هیدرولیز SBH فراهم کرد. همچنین، حضور نیکل موجب بهبود پراکندگی ذرات و افزایش سطح فعال در دسترس شد. در مقابل، آوچی هانسو و همکاران (Hansu et al., 2020)، نشان دادند که افزودن بیسموت به کبالت اگرچه موجب کاهش سطح ویژه از ۲۱۶,۰۹۲ مترمربع بر گرم برای Co به ۱۶,۹۷۱۱ مترمربع بر گرم برای CoBi

^۱ Fe_3O_4

^۲ MWCNTs

می‌شود، اما اثر هم‌افزایی میان دو فلز با توجه (با استناد به تصویر XPS، (Hansu et al., 2020)) و استفاده از بستر CNT می‌تواند این کاهش را جبران کند؛ این نتایج نشان می‌دهد که افزایش سطح ویژه به‌تنهایی تضمین‌کننده عملکرد بهتر نیست و ماهیت برهم‌کنش‌های الکترونیکی میان فلزات نیز اهمیت بالایی دارد. باندال و همکاران (Bandal et al., 2017)، رویکرد متفاوتی را با طراحی ساختار سلسله‌مراتبی Co/Fe $\square$ O $\square$ -MWCNT ارائه کردند. برخلاف دو مطالعه پیشین که تمرکز اصلی بر اثر فلز دوم بود، در این پژوهش نقش معماری سه‌بعدی بستر در بهبود انتقال جرم و دسترسی واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال برجسته‌تر است. افزون بر این، حضور فاز مغناطیسی Fe $\square$ O $\square$ امکان جداسازی و بازیافت سریع کاتالیست را بدون افت محسوس در پایداری ساختاری فراهم می‌کند؛ مزیتی که در بسیاری از سامانه‌های CNT محور کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

در مجموع، این مطالعات نشان می‌دهند که دستیابی به عملکرد بهینه در کاتالیست‌های پایه کبالت تنها به انتخاب فلز فعال یا افزایش سطح ویژه محدود نمی‌شود. درحالی‌که آلیاژسازی با نیکل عمدتاً موجب بهبود ویژگی‌های بافتی و افزایش تعداد سایت‌های فعال می‌شود و بیسموت از طریق اثرات الکترونیکی فعالیت را ارتقا می‌دهد، طراحی بسترهای سلسله‌مراتبی نظیر Co/Fe $\square$ O $\square$ -MWCNT می‌تواند با بهبود انتقال جرم، پایداری و قابلیت بازیافت، مسیر مؤثرتری برای توسعه کاتالیست‌های صنعتی هیدرولیز سدیم بوروهیدرید فراهم کند؛ بنابراین، بهینه‌سازی هم‌زمان فاز فعال، ساختار الکترونیکی و معماری بستر باید به‌عنوان راهبرد اصلی در طراحی نسل جدید کاتالیست‌های تولید هیدروژن مدنظر قرار گیرد.

جدول ۲. مشخصه‌یابی سطحی کاتالیست‌های مبتنی بر CNT با استفاده از مساحت سطح ویژه و ایزوترم‌های جذب و واجذب کاتالیست‌های نیکل و کبالت

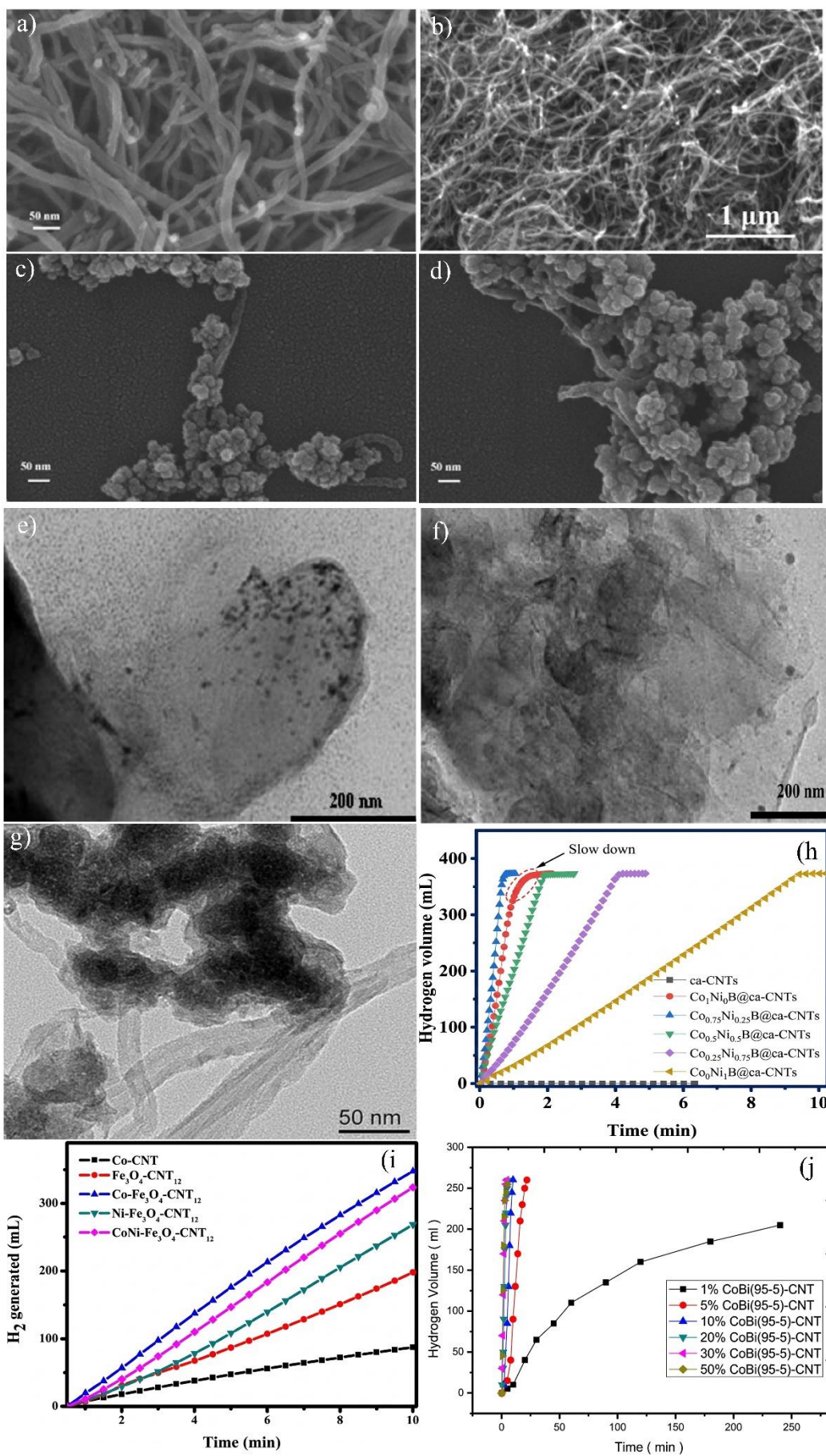
Table 2. Characterization of CNT-based catalysts through specific surface area measurements and adsorption/desorption isotherms of nickel and cobalt catalysts.

Catalyst	Surface Area(m ² /g)	Pore Volume(cm ³ /g)	Pore Diameter(nm)	Ref.
CoBi(95-5)	16.9	0.078029	18.1	(Hansu et al., 2020)
ca-CNT	125.7	0.26-0.28	N/A	(Fang et al., 2023)

Co(0.75)Ni(0.25)B@ca-CNT	75.8	0.21-0.23	N/A	(Fang et al., 2023)
Co(0.25)Ni(0.75)B@ca-CNT	92.2	0.24-0.25	N/A	(Fang et al., 2023)
Ni(0.4)Pt(0.6)/CNT	79.4	0.19	18.2	(Zhang et al., 2019)

بررسی مطالعات موجود نشان می‌دهد که پژوهش‌های مرتبط با هیدرولیز SBH بر روی بستر CNTs عمدتاً بر کاتالیست‌های پایه کبالت متمرکز بوده‌اند و گزارش‌های محدودی از کاتالیست‌های نیکل‌محور در این حوزه وجود دارد. با وجود مزایایی نظیر هزینه کمتر، فراوانی بیشتر و سمیت پایین‌تر نیکل، استفاده از فاز فعال نیکل بر روی CNT برای هیدرولیز SBH هنوز به طور نظام‌مند بررسی نشده است. از این‌رو، توسعه کاتالیست‌های Ni/CNT و به‌ویژه سامانه‌های دوفلزی مبتنی بر نیکل، یکی از خلأهای پژوهشی مهم و مسیرهای امیدوارکننده برای دستیابی به کاتالیست‌های کم‌هزینه و با عملکرد بالا در تولید هیدروژن در این فرآیند، محسوب می‌شود. بررسی پایداری و قابلیت بازیافت کاتالیزورها نشان می‌دهد که عملکرد بلندمدت آن‌ها به ویژگی‌های ساختاری و نحوه برهم‌کنش فاز فعال با بستر وابسته است. در مطالعه فانگ و همکاران (Fang et al., 2023)، کاتالیزور آمورف CoNiB@ca-CNTs پس از ۱۰ چرخه متوالی، ۷۲٫۶٪ از فعالیت اولیه خود را حفظ کرد. این پایداری به لنگراندازی قوی نانوذرات بر روی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده نسبت داده شد، در حالی که افت ۲۷٫۴٪ فعالیت عمدتاً ناشی از تجمع تدریجی NaBO_2 بر روی سایت‌های فعال و کلوخه‌ای شدن جزئی ذرات در طول واکنش بود. در مطالعه آوچی هانسو و همکاران (Hansu et al., 2020)، در چرخه‌های متوالی، رسوب محصولات جانبی بوراتی و افزایش ویسکوزیته محیط واکنش می‌تواند دسترسی به سایت‌های فعال را محدود کرده و به تدریج موجب کاهش فعالیت شود؛ موضوعی که با نرخ بالای تولید هیدروژن این کاتالیزور تشدید می‌شود. در مقابل، نانوکامپوزیت مغناطیسی Co/Fe $\square$ O $\square$ -MWCNT توسعه‌یافته توسط باندال و همکاران (Bandal et al., 2017)، مزیت مهم جداسازی مغناطیسی را ارائه می‌دهد. حضور $\text{Fe}\square\text{O}\square$ امکان بازیافت سریع کاتالیزور توسط میدان مغناطیسی خارجی را فراهم کرده و از اتلاف فیزیکی کاتالیزور در مراحل جداسازی جلوگیری می‌کند. همچنین، ساختار متخلخل و سلسله‌مراتبی این سامانه

شستشوی آسان تر محصولات جانبی را ممکن ساخته و پایداری عملکردی آن را بهبود می بخشد. باین وجود، اکسیداسیون تدریجی Co^{II} به گونه های اکسیدی یا هیدروکسیدی در طول استفاده مکرر همچنان عامل اصلی افت فعالیت در چرخه های طولانی مدت محسوب می شود. بر اساس نتایج مطالعات بررسی شده، به نظر می رسد تلفیق ساختار آمورف فعال و پایدار با سامانه های مغناطیسی مبتنی بر $\text{Fe}^{II}\text{O}^{II}$ بر روی بسترهای کربنی با سطح ویژه بالا، یکی از مسیرهای پژوهشی کمتر بررسی شده اما بسیار امیدبخش باشد. این رویکرد می تواند به طور هم زمان محدودیت های مربوط به فعالیت کاتالیستی، پایداری ساختاری و بازیافت کاتالیست را برطرف کرده و زمینه دستیابی به کاتالیست هایی با HGR بالا و پایداری بیش از ۹۰٪ در چرخه های متوالی را فراهم سازد.



شکل ۹. تصاویر SEM مربوط به پایه کاتالیستی CNT (a)، پایه کاتالیستی کربوکسیله شده ca-CNT (b)، ترکیب Fe₃O₄-CNT (c)، کاتالیست 5% Co/Fe₃O₄-CNT (d)، تصاویر TEM کاتالیست Co/CNT (e)، کاتالیست CoBi/CNT (f)، کاتالیست Co_{0.75}Ni_{0.25}B@ca-CNTs (g)، تصاویر فرایندی اثر کاتالیست‌های مختلف بر پایه CNT (h-j) (Bandal et al., 2017; Fang et al., 2023; Hansu et al., 2020).

Fig. 9. Morphological characterization of CNT-based catalysts: SEM images of pristine CNT (a), carboxylated CNT (ca-CNT) (b), Fe₃O₄-CNT composite (c), and 5 wt.% Co/Fe₃O₄-CNT catalyst (d); TEM images of Co/CNT (e), CoBi/CNT (f), and Co_{0.75}Ni_{0.25}B@ca-CNTs (g); and schematic representations of the catalytic behavior of various CNT-supported catalysts in hydrogen generation processes (h-j) [46-48].

۴- عوامل مؤثر بر عملکرد فرآیند هیدرولیز سدیم بوروهیدرید:

نرخ تولید هیدروژن و بازده فرآیند هیدرولیز سدیم بوروهیدرید به عوامل مختلفی از جمله نوع و ساختار کاتالیست، pH محیط، دما، غلظت SBH و غلظت سدیم هیدروکسید وابسته است. در این میان، کاتالیست نقش کلیدی در تسهیل شکست پیوندهای B-H و افزایش سرعت آزادسازی هیدروژن ایفا می‌کند و عملکرد آن به ویژگی‌هایی نظیر مساحت سطح ویژه، اندازه و پراکندگی نانوذرات فلزی و نوع پایه بستگی دارد. همچنین، شرایط عملیاتی می‌توانند بر سرعت واکنش، انرژی فعال‌سازی و پایداری کاتالیست تأثیرگذار باشند؛ بنابراین، شناخت و کنترل این پارامترها برای بهبود عملکرد و افزایش بهره‌وری فرآیند ضروری است (Chou et al., 2009; Li et al., 2014; Liu et al., 2015). برای بررسی و بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر هیدرولیز SBH، می‌توان از روش یک عامل در هر زمان^۱ برای ارزیابی مستقل هر پارامتر یا از روش‌های طراحی آزمایش^۲ برای بررسی هم‌زمان عوامل و اثرات متقابل آن‌ها استفاده کرد. در میان این روش‌ها، DOE به دلیل ارائه نتایج جامع‌تر و دستیابی به شرایط بهینه با تعداد آزمایش کمتر، رویکردی کارآمدتر محسوب می‌شود.

۴-۱- اثر دما:

دما یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر هیدرولیز سدیم بوروهیدرید است و افزایش آن معمولاً موجب افزایش نرخ تولید هیدروژن می‌شود. از دیدگاه سینتیکی، این رفتار با معادله آرنیوس قابل توجیه است؛ به‌طوری که افزایش دما سبب افزایش ثابت سرعت واکنش و افزایش تعداد مولکول‌هایی می‌شود که انرژی کافی برای غلبه بر سد انرژی فعال‌سازی را دارند. علاوه بر این، دمای بالاتر می‌تواند فرآیند جذب یون‌های BH₄⁻ روی مراکز فعال کاتالیست، شکستن پیوندهای B-H و واجذب هیدروژن تولیدی را تسهیل کند و در نتیجه مقاومت سینتیکی

^۱ OFAT

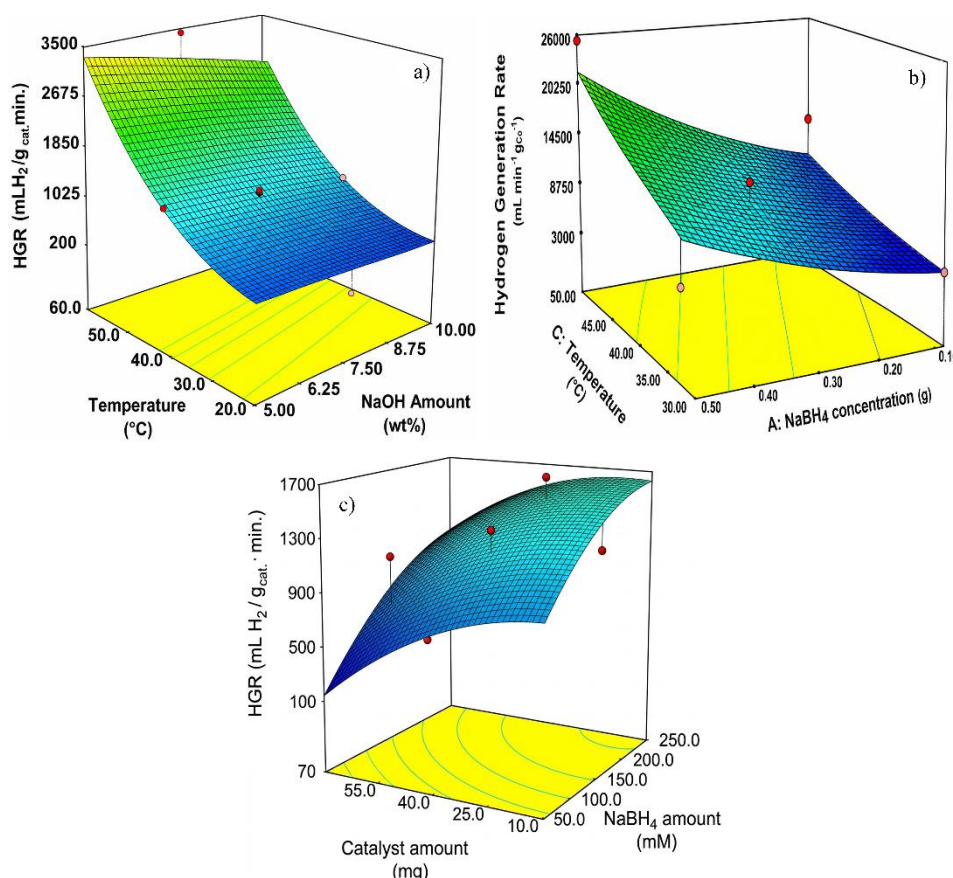
^۲ DOE

واکنش را کاهش دهد (Yousef, 2024a). مطالعات مختلف نشان داده‌اند که با افزایش دما، نرخ تولید هیدروژن به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. برای مثال، احمد عبدالعال و همکاران (M. Abd-elaal et al., 2022)، افزایش HGR را از ۱۶۸۱۹ به ۵۲۰۷۲ میلی لیتر بر دقیقه در گرم کاتالیست، در بازه دمایی ۳۰ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کرد. همچنین، در حضور کاتالیست CoBi رابطه‌ای مستقیم و صعودی (شکل ۱۰)، میان دما و حجم هیدروژن تولیدی مشاهده شد (Hansu et al., 2020). این نتایج با نمودارهای آرنیوس ارائه شده در مطالعات مختلف مطابقت دارند که افزایش نرخ واکنش را با افزایش دما تأیید می‌کنند (Onat et al., 2024). از سوی دیگر، انرژی فعال‌سازی به عنوان شاخصی برای ارزیابی کارایی کاتالیست‌ها شناخته می‌شود؛ به گونه‌ای که کاتالیست‌هایی با E_a کمتر، برای پیشرفت واکنش به انرژی کمتری نیاز دارند و در دماهای پایین‌تر نیز فعالیت مناسبی از خود نشان می‌دهند. به عنوان مثال، برای کاتالیست Ni@CQDs مقدار انرژی فعال‌سازی $38,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ گزارش شده است که بیانگر توانایی این سامانه در تولید مؤثر هیدروژن حتی در شرایط دمایی ملایم است (Onat et al., 2024)؛ بنابراین، اثر مثبت دما بر هیدرولیز SBH تنها ناشی از افزایش سرعت واکنش نیست، بلکه به ارتباط مستقیم آن با انرژی فعال‌سازی و تسهیل مراحل سطحی واکنش نیز مربوط می‌شود.

۲-۴- اثر غلظت سدیم بوروهیدرید:

غلظت سدیم بوروهیدرید یکی از پارامترهای کلیدی مؤثر بر سینتیک هیدرولیز و نرخ تولید هیدروژن است. از دیدگاه مکانیزم واکنش، افزایش غلظت SBH موجب افزایش تعداد یون‌های BH_4^- در دسترس برای جذب روی مراکز فعال کاتالیست شده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. باین‌حال، این اثر به نوع کاتالیست و محدوده غلظتی مورد بررسی وابسته است و می‌تواند موجب تغییر مرتبه واکنش شود. مطالعات سینتیکی نشان داده‌اند که در غلظت‌های پایین SBH، نرخ واکنش معمولاً به غلظت واکنش‌دهنده وابسته بوده و رفتار مرتبه اول از خود نشان می‌دهد، زیرا تعداد سایت‌های فعال کافی بوده و جذب BH_4^- عامل کنترل‌کننده سرعت است. در مقابل، با افزایش غلظت SBH و اشباع تدریجی مراکز فعال، وابستگی نرخ واکنش به غلظت کاهش یافته و رفتار مرتبه صفر مشاهده می‌شود (Abutaleb et al., 2023; M. Abd-elaal et al., 2023).

(et al., 2022)؛ علاوه بر این، تشکیل متابورات سدیم به عنوان محصول جانبی و تجمع آن روی سطح کاتالیست می تواند بخشی از مراکز فعال را مسدود کرده و دسترسی یون های بوروهیدرید به سطح را محدود کند. در برخی مطالعات، افزایش غلظت SBH موجب افزایش مستقیم نرخ تولید هیدروژن گزارش شده است که به افزایش غلظت گونه های واکنش دهنده و احتمال برخورد آن ها با سایت های فعال نسبت داده می شود (Hansu et al., 2020). باین حال، طبق شکل ۱۰-b، در غلظت های بالاتر، افزایش ویسکوزیته محلول، محدودیت های انتقال جرم و اشباع سطح کاتالیست می تواند اثر معکوس داشته و موجب کاهش HGR شود (Mirshafiee & Rezaei, 2024b; Onat et al., 2024)؛ بنابراین، تأثیر غلظت SBH بر هیدرولیز تنها به مقدار واکنش دهنده محدود نمی شود، بلکه به تغییر مرتبه واکنش و برهم کنش میان جذب سطحی، انتقال جرم و انسداد سایت های فعال نیز وابسته است.



شکل ۱۰. نمودار سطح پاسخ سه بعدی اثر متقابل دما و غلظت NaOH بر نرخ تولید هیدروژن در فرآیند هیدرولیز سدیم بوروهیدرید. نتایج نشان می دهد که افزایش دما تأثیر مثبت و قابل توجهی بر HGR داشته، در حالی که افزایش غلظت NaOH موجب کاهش نرخ تولید هیدروژن شده است (Ecer et al., 2023)؛ نمودار سطح پاسخ سه بعدی اثر متقابل دما و غلظت سدیم بوروهیدرید بر نرخ تولید هیدروژن، افزایش دما و غلظت SBH منجر به افزایش نرخ تولید هیدروژن شده است (Hosgun et al., 2024)؛ کاتالیزور و SBH بر نرخ تولید هیدروژن (Ecer et al., 2023) .

Fig. 10. 3D response surface plots showing the interaction effects of (a) temperature and NaOH concentration and (b) temperature and sodium borohydride concentration on the HGR during sodium borohydride hydrolysis. Increasing temperature significantly enhances HGR, while higher NaOH concentrations reduce hydrogen generation; conversely, increasing both temperature and SBH concentration improves HGR, interaction effects of catalyst quantity and SBH on the hydrogen generation rate (a) [12,56].

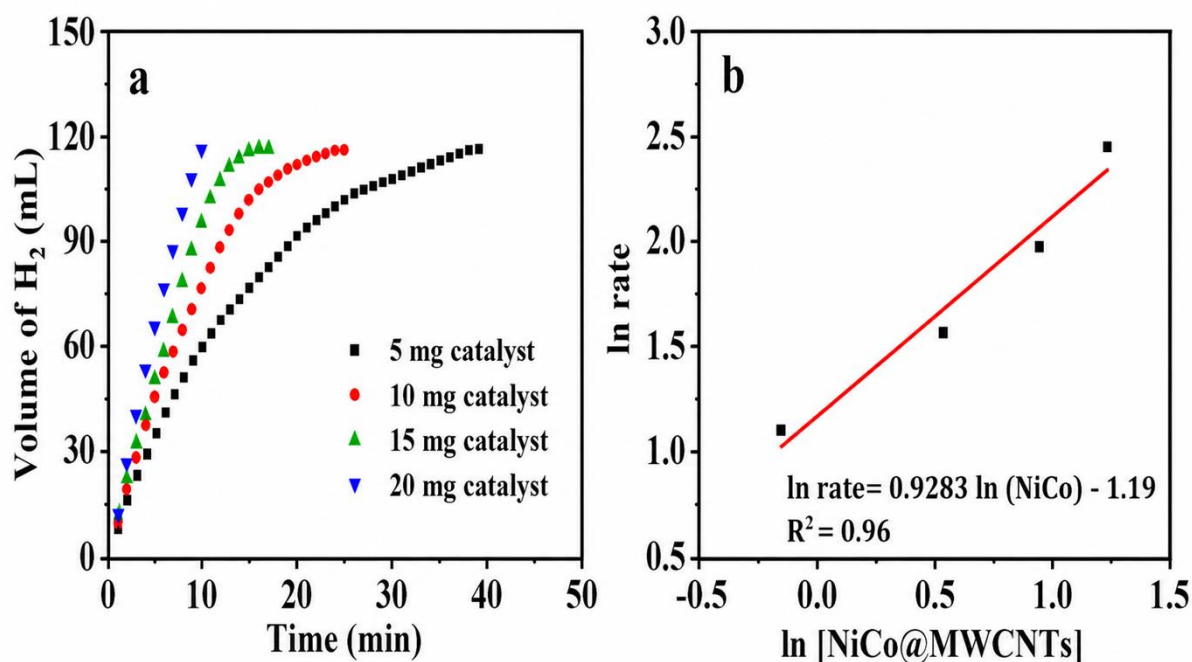
۳-۴- اثر غلظت سدیم هیدروکسید:

سدیم هیدروکسید نقش دوگانه‌ای در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید ایفا می‌کند؛ از یک سو با ایجاد محیط قلیایی، پایداری یون‌های BH_4^- را افزایش داده و از هیدرولیز خودبه‌خودی SBH جلوگیری می‌کند و از سوی دیگر بر سینتیک واکنش و برهم‌کنش‌های سطحی میان واکنش‌دهنده و کاتالیست تأثیر می‌گذارد (Gamba et al., 2024). در غلظت‌های پایین تا متوسط، NaOH می‌تواند با تسهیل جدایش متابورات از سطح کاتالیست و جلوگیری از تجمع محصولات جانبی، تعداد سایت‌های فعال در دسترس را حفظ کرده و از غیرفعال شدن کاتالیست جلوگیری کند (Qinglin Zhang, 2007). به همین دلیل، در بسیاری از مطالعات افزایش غلظت NaOH تا یک مقدار بهینه با بهبود نرخ تولید هیدروژن همراه بوده است (Hansu et al., 2020). باین‌حال، افزایش بیشتر غلظت NaOH معمولاً اثر معکوس بر عملکرد فرآیند دارد (شکل ۱۰-ا). از دیدگاه مکانیزم سطحی، افزایش غلظت یون‌های OH^- موجب رقابت این یون‌ها با یون‌های BH_4^- برای جذب روی مراکز فعال کاتالیست می‌شود. در نتیجه، بخشی از سایت‌های فعال توسط OH^- اشغال شده و جذب و فعال‌سازی یون‌های BH_4^- محدود می‌گردد. علاوه بر این، افزایش غلظت NaOH سبب افزایش ویسکوزیته محلول و تشدید محدودیت‌های انتقال جرم می‌شود که دسترسی واکنش‌دهنده به سطح کاتالیست را کاهش می‌دهد (Izgi et al., 2025). تشکیل و تجمع گونه‌های متابورات در محیط‌های قلیایی غلیظ نیز می‌تواند به انسداد بخشی از مراکز فعال و کاهش سرعت واکنش منجر شود؛ بنابراین، اثر NaOH بر هیدرولیز SBH حاصل تعادل میان دو پدیده متضاد است؛ افزایش پایداری SBH و حفظ فعالیت کاتالیست از یک سو، و ایجاد محدودیت‌های جذب سطحی و انتقال جرم از سوی دیگر. به همین دلیل، برای هر سامانه کاتالیستی یک غلظت بهینه NaOH وجود دارد که در آن بیشترین نرخ تولید هیدروژن حاصل می‌شود؛ این مقدار در اغلب مطالعات در محدوده ۲ تا ۷ درصد وزنی گزارش شده است (Qinglin Zhang, 2007).

۴-۴- اثر مقدار کاتالیست:

مقدار کاتالیست یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر هیدرولیز سدیم بوروهیدرید است، زیرا مستقیماً تعداد مراکز فعال در دسترس برای جذب و فعال‌سازی یون‌های BH_4^- را تعیین می‌کند. از دیدگاه مکانیزم سطحی، افزایش مقدار کاتالیست موجب افزایش سطح فعال قابل‌دسترس، تسهیل جذب واکنش‌دهنده و افزایش تعداد محل‌های مؤثر برای شکستن پیوندهای B-H می‌شود؛ در نتیجه نرخ تولید هیدروژن افزایش می‌یابد. در اغلب مطالعات، افزایش مقدار کاتالیست با کاهش زمان تکمیل واکنش و افزایش HGR همراه بوده است که نشان‌دهنده وابستگی مستقیم سرعت واکنش به تعداد سایت‌های فعال موجود در سامانه است (Hansu et al., 2020; Izgi et al., 2025; Yousef, 2024b).

تحلیل‌های سینتیکی نیز نشان داده‌اند که هیدرولیز SBH در بسیاری از سامانه‌های کاتالیستی از مرتبه تقریباً اول نسبت به مقدار کاتالیست پیروی می‌کند. به‌عنوان مثال، در کاتالیست $NiCo@MWCNTs$ افزایش مقدار کاتالیست از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم موجب افزایش خطی نرخ تولید هیدروژن شده (شکل ۱۱) و شیب ۰,۹۶ برای نمودار لگاریتمی نرخ واکنش در برابر مقدار کاتالیست گزارش شده است که بیانگر رفتار نزدیک به مرتبه اول است (M. Abd-elaal et al., 2022). این نتیجه نشان می‌دهد که در محدوده مورد مطالعه، تعداد سایت‌های فعال عامل کنترل‌کننده سرعت بوده و محدودیت ناشی از اشباع سطح کاتالیست مشاهده نمی‌شود. با این حال، افزایش مقدار کاتالیست همواره به افزایش متناسب نرخ واکنش منجر نمی‌شود. طبق شکل c-۱۰، آزمایش‌هایی برای بررسی اثر مقدار کاتالیست $Co@P4VPGB@PMC$ بر HGR انجام شد و مشاهده گردید که HGR با افزایش مقدار کاتالیست تا بیش از ۱۰ میلی‌گرم افزایش می‌یابد. می‌توان این پدیده را به اشباع شدن سطح کاتالیست نسبت داد؛ به‌طوری که افزایش بیشتر مقدار کاتالیست پس از رسیدن به حد اشباع، تأثیر مثبتی بر افزایش نرخ تولید هیدروژن نداشته و حتی موجب کاهش نرخ تولید ویژه هیدروژن می‌شود (Kilinc & Sahin, 2021).



شکل ۱۱. تأثیر غلظت کاتالیست NiCo@MWCNTs بر فرایند آزادسازی هیدروژن از محلول آبی قلیایی سدیم بوروهیدرید (a)؛ نمودار لگاریتم نرخ واکنش در برابر غلظت NiCo@MWCNTs در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و با مقدار اولیه ۱,۳۵ میلی مول سدیم بوروهیدرید (b) (M. Abd-elaal et al., 2022).

Fig. 11. (a) The effect of NiCo@MWCNTs catalyst concentration on hydrogen liberation from an alkaline sodium borohydride solution; (b) The logarithm of the reaction rate plotted against NiCo@MWCNTs concentration at 45°C, with 1.35 mmol of sodium borohydride [54].

۵- رابطه میان مشخصات بافتی کاتالیست و عملکرد تولید هیدروژن:

عملکرد کاتالیزورهای چندجزئی مبتنی بر فلزات غیرقیمتی در هیدرولیز SBH به طور مستقیم تحت تأثیر نوع پایه، اندازه ذرات و برهم کنش فلز - پایه قرار دارد. مقایسه دو بستر $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ sheet (Wang et al., 2023) و $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ foam (Wang et al., 2024) نشان می‌دهد که ساختار سه‌بعدی و متخلخل فوم نیکل، نسبت به صفحه مسی دوبعدی، انتقال جرم مؤثرتر و رهایش آسان‌تر حباب‌های هیدروژن را فراهم می‌کند. علاوه بر این، نتایج XPS بیانگر آن است که حضور $g\text{-C}_3\text{N}_4$ موجب انتقال الکترون به سمت سایت‌های فعال Co-Fe-B شده و از طریق تقویت برهم کنش فلز - پایه، جذب BH_4^- و فعال‌سازی مولکول آب را تسهیل می‌کند. پارامترهای سنتز نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات دارند. در سامانه $\text{Co-Fe-B}@g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Cu}$ sheet، استفاده از مقدار بهینه ۰,۰۰۵ گرم از $g\text{-C}_3\text{N}_4$ از تجمع ذرات جلوگیری کرده و ساختاری خوشه‌ای با سطح فعال بالا ایجاد می‌کند. در مقابل، در سامانه مبتنی بر Ni foam،

غلظت بهینه ۰,۹ مولاریته از SBH موجب تحول مورفولوژی از ذرات کروی تجمع یافته به ساختارهای نواری درهم تنیده شده و حداقل اندازه ذرات ۱۱۰nm و اندازه بلورک ۲۷nm را فراهم می سازد. این کاهش ابعاد، تعداد سایت های فعال در دسترس و سطح مؤثر واکنش را به طور قابل توجهی افزایش می دهد. بهبود ویژگی های ساختاری و الکترونیکی مستقیماً در شاخص های کاتالیزوری منعکس می شود. کاتالیزور Co-Fe-B@g-C₃N₄/Cu sheet تحت شرایط بهینه، نرخ تولید هیدروژن ۸۳۴۳ mL min⁻¹ g⁻¹ و انرژی فعال سازی ۴۸,۴ kJ mol⁻¹ را در نور مرئی نشان می دهد. در سامانه Co-Fe-B@g-C₃N₄/NF نیز اثر هم افزایی فوتوکاتالیستی g-C₃N₄ موجب کاهش انرژی فعال سازی از ۴۸,۴ به ۴۵,۰ kJ mol⁻¹ و در نتیجه افزایش چشمگیر سرعت تولید هیدروژن می شود. این رفتار به انتقال الکترون های فوتو ایجاد شده از g-C₃N₄ به سایت های فعال آلیاژی و تسریع گام کنترل کننده سرعت واکنش نسبت داده می شود.

بررسی کاتالیزورهای مبتنی بر نقاط کوانتومی کربنی نشان می دهد که این پایه ها علاوه بر جلوگیری از تجمع نانوذرات فلزی، از طریق برهم کنش الکترونیکی قوی با فاز فعال، نقش تعیین کننده ای در بهبود عملکرد هیدرولیز SBH دارند. وجود گروه های عاملی سطحی بر روی CQDs موجب لنگراندازی مناسب گونه های فلزی و توزیع یکنواخت آنها شده و در نتیجه رشد دانه و کلوخه ای شدن ذرات را محدود می کند. این اثر در هر دو سامانه Co/CQD (Onat et al., 2025) و Co-Fe/CQD (Mirshafiee & Rezaei, 2024b) مشاهده شده است، به گونه ای که بهبود دیسپرسیون فلزات و تسهیل انتقال بار، شرایط مطلوبی برای جذب BH₃ و فعال سازی مولکول آب فراهم می آورد. از سوی دیگر، ویژگی های بافتی کاتالیزور به شدت تحت تأثیر ترکیب فلزی قرار دارد؛ به طوری که در کاتالیزور دوفلزی Co-Fe/CQD، افزودن ۵ درصد جرمی آهن منجر به تشکیل ساختاری یکنواخت و کروی با مساحت سطح ویژه ۵۱ m² g⁻¹ و حجم منافذ ۱ cm³ g⁻¹ شده است. افزایش سطح ویژه و تخلخل، تعداد سایت های فعال در دسترس و انتقال جرم واکنش دهنده ها را بهبود داده و از انسداد سطح توسط فرآورده های جانبی واکنش جلوگیری می کند. این اصلاحات ساختاری مستقیماً در عملکرد کاتالیزوری منعکس شده است؛ به طوری که کاتالیزور بهینه Co-Fe/CQD نرخ تولید هیدروژن ۲۰۲۰ mL min⁻¹ g⁻¹ و انرژی فعال سازی واکنش را به حدود ۴۸ kJ mol⁻¹ کاهش داده است.

این رفتار نشان می‌دهد که هم‌افزایی میان سایت‌های دوفلزی Co-Fe و پایه CQD، انتقال هیدرید و فعال‌سازی آب را که از مراحل تعیین‌کننده سرعت واکنش هستند تسهیل می‌کند. بررسی کاتالیزورهای مبتنی بر نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد که نوع پایه نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل مورفولوژی، توزیع فاز فعال و در نهایت عملکرد هیدرولیز SBH دارد. در سامانه‌های Co-Fe $\square$ O $\square$ -CNT و CoBi/CNT، حضور CNT به‌عنوان بستری با رسانایی بالا و سطح ویژه گسترده، از تجمع نانوذرات فلزی جلوگیری کرده و توزیع یکنواخت سایت‌های فعال را فراهم می‌کند. در کاتالیزور Co-Fe $\square$ O $\square$ -CNT، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژنی بر سطح CNT سبب لنگراندازی مؤثر نانوذرات Fe $\square$ O $\square$ و سپس پراکنش مناسب کبات می‌شود؛ در نتیجه ساختاری پایدار با برهم‌کنش الکترونیکی مطلوب میان اجزای فعال شکل می‌گیرد. به طور مشابه، در کاتالیزور CoBi/CNT نیز پایه کربنی با مهار رشد بلور و تثبیت نانوذرات آلیاژی CoBi با نسبت اتمی ۹۵:۵، دیسپرسیون بالایی از فاز فعال را فراهم می‌سازد. این اصلاحات ساختاری مستقیماً بر ویژگی‌های بافتی کاتالیزور اثر می‌گذارند. در سامانه Co-Fe $\square$ O $\square$ -CNT، افزایش مقدار CNT موجب توسعه مساحت سطح و بازشدن مسیرهای متخلخل برای دسترسی بهتر واکنش‌دهنده‌ها به سایت‌های فعال می‌شود. در مقابل، اگرچه نانوذرات کبات بدون پایه دارای مساحت سطح ویژه $216 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم منافذ $0.215 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ هستند، اما به دلیل آگلومره شدن در حین واکنش، بخش قابل‌توجهی از این سطح مؤثر از دسترس خارج می‌شود. بارگذاری ۱۰ درصد جرمی از آلیاژ CoBi(95:5) بر روی CNT این محدودیت را برطرف کرده و با ایجاد شبکه‌ای پایدار و متخلخل، از انسداد سایت‌های فعال توسط NaBO $\square$ جلوگیری می‌کند؛ در نتیجه دسترسی مداوم به مراکز فعال و انتقال جرم مؤثر حفظ می‌شود.

بهبود هم‌زمان دیسپرسیون فلزی، مساحت سطح مؤثر و تخلخل، به طور مستقیم در شاخص‌های کاتالیزوری منعکس می‌شود. کاتالیزور Co-Fe $\square$ O $\square$ -CNT $\square$ به دلیل پراکنش مناسب کبات بر بستر هیبریدی، نرخ تولید هیدروژن $1213 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ را در دمای محیط ارائه می‌دهد. با این حال، اثر پایه کربنی در سامانه CoBi/CNT آشکارتر است؛ به‌طوری که نرخ تولید هیدروژن از $2605.6 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ برای کاتالیزور CoBi(95:5)/CNT بدون پایه، به $12996 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ برای نمونه ۱۰ درصد جرمی CoBi(95:5)/CNT

افزایش می‌یابد. این افزایش نزدیک به پنج برابری نشان می‌دهد که توسعه سطح در دسترس، بهبود انتقال جرم و تقویت برهم‌کنش فلز - پایه، تعداد سایت‌های فعال مؤثر را به طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. علاوه بر این، حضور CNT و ساختار دوفلزی موجب کاهش انرژی فعال‌سازی ظاهری واکنش و تسهیل انتقال هیدرید، به‌عنوان گام کنترل‌کننده سرعت هیدرولیز، می‌شود.

در مجموع، نتایج مطالعات مختلف نشان می‌دهد که مهندسی پایه‌های کربنی، از ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی مبتنی بر $g-C_3N_4$ تا CQDs و CNTs، نقش کلیدی در بهبود عملکرد کاتالیزورهای هیدرولیز SBH ایفا می‌کند. این پایه‌ها با کنترل رشد ذرات و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن، موجب افزایش مساحت سطح ویژه، بهبود تخلخل و توسعه تعداد سایت‌های فعال در دسترس می‌شوند. علاوه بر این، برهم‌کنش‌های قوی فلز - پایه و انتقال مؤثر بار الکتریکی در این ساختارها، انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش داده و مراحل تعیین‌کننده سرعت، به‌ویژه فعال‌سازی آب و انتقال هیدرید، را تسهیل می‌کنند. در نتیجه، بهبود هم‌زمان ویژگی‌های ساختاری، بافتی و الکترونیکی منجر به افزایش نرخ تولید هیدروژن و ارتقای چشمگیر عملکرد کاتالیزوری می‌شود.

۶- جمع‌بندی و افق‌های پیش‌رو:

به‌طور کلی، پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد که بهبود عملکرد کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل و کبالت بیش از آنکه به ماهیت فلز فعال وابسته باشد، به مهندسی هم‌زمان ترکیب شیمیایی، ریزساختار و نوع پایه بستگی دارد. تشکیل ساختارهای دوفلزی و چندجزئی و استفاده از پایه‌های نانوساختاری کربنی، با افزایش سطح فعال در دسترس، کنترل رشد ذرات و تسهیل انتقال جرم و الکترون، امکان دستیابی به نرخ‌های بالاتر تولید هیدروژن و انرژی‌های فعال‌سازی پایین‌تر را فراهم کرده است. این کاتالیست‌ها در دو گروه اصلی بدون پایه و پایه‌دار توسعه یافته‌اند و مطالعات متعدد نشان داده‌اند که اصلاح ترکیب آن‌ها از طریق آرایش با عناصر واسطه، فلزات دیگر یا شبه‌فلزات و تشکیل ساختارهای دوفلزی و چندجزئی، می‌تواند به طور قابل‌توجهی فعالیت کاتالیزوری را بهبود بخشد. علاوه بر این، بارگذاری فاز فعال بر روی پایه‌های پیشرفته‌ای نظیر CNTs، CQDs و سایر مواد

نانوساختاری متخلخل، با افزایش پراکنش فلزات، توسعه سطح فعال و بهبود انتقال جرم، موجب ارتقای HGR و بهبود عملکرد کلی فرآیند هیدرولیز SBH می‌شود. با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت و نیکل برای هیدرولیز سدیم بوروهیدرید، همچنان چالش‌هایی وجود دارد که کاربرد گسترده و صنعتی این فناوری را محدود می‌کنند. یکی از مهم‌ترین این چالش‌ها، بازیافت محصول جانبی واکنش یعنی سدیم متابورات^۱ است. اگرچه هیدرولیز SBH روشی کارآمد برای تولید هیدروژن محسوب می‌شود، اما احیای مجدد NaBO_2 به SBH همچنان فرآیندی پرهزینه و انرژی‌بر بوده و از موانع اصلی تجاری‌سازی این فناوری به شمار می‌رود. از این رو، توسعه روش‌های اقتصادی و پایدار برای بازیافت NaBO_2 یکی از مهم‌ترین اولویت‌های پژوهشی در این حوزه است.

از سوی دیگر، ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها نیز با محدودیت‌هایی همراه است. در بسیاری از مطالعات، نرخ تولید هیدروژن با استفاده از روش جابه‌جایی آب و بورت وارونه اندازه‌گیری می‌شود که ممکن است با خطاهای تجربی همراه باشد؛ بنابراین، توسعه روش‌های دقیق‌تر برای اندازه‌گیری هیدروژن تولیدی و استانداردسازی روش‌های ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها می‌تواند به مقایسه قابل‌اعتماد تر نتایج مطالعات مختلف کمک کند.

پایداری بلندمدت کاتالیست‌ها نیز همچنان یکی از مهم‌ترین چالش‌های موجود است. یک کاتالیست ایدئال باید به طور هم‌زمان دارای نرخ تولید هیدروژن بالا، انرژی فعال‌سازی پایین و پایداری طولانی‌مدت باشد؛ هدفی که تاکنون به طور کامل محقق نشده است. اگرچه بسیاری از کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت و نیکل در چرخه‌های اولیه فعالیت بالایی از خود نشان می‌دهند، اما در استفاده‌های مکرر با افت عملکرد مواجه می‌شوند. جدول ۳ جمع‌بندی جامع از کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت و نیکل مورد استفاده در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید را ارائه می‌دهد. به منظور مقایسه دقیق‌تر عملکرد کاتالیست‌ها، با استفاده از مقادیر انرژی فعال‌سازی گزارش‌شده و معادله آرنیوس، تمامی مقادیر HGR به دمای مرجع ۳۰۳ کلوین تبدیل شدند. این رویکرد امکان مقایسه عملکرد کاتالیست‌ها را تحت شرایط دمایی یکسان فراهم می‌کند.

^۱ NaBO_2

جدول ۳. مقایسه فعالیت‌های کاتالیزوری برای کاتالیزورهای مختلف مبتنی بر نیکل و کبالت در شرایط دمایی ۳۰۳ کلوین.

Table 3. presents a comparative analysis of the catalytic activities exhibited by various nickel and cobalt-based catalysts, evaluated at a temperature of 303 K.

Catalyst	Preparation method	HGR (mL/min*g _{Cat.})	Ea (kJ/mol)	Reusability	Ref.
NiB	NaBH ₄ Reduction	1244.5	48.05	N/A	(Elçiçek et al., 2021)
Ni-Co-B	NaBH ₄ Reduction	3071.3	62	N/A	(Ingersoll et al., 2007)
Ni-Co-B hollow nanospheres	KBH ₄ Reduction	6400	33.1	5 cycle (11.7% ↓)	(Guo et al., 2018)
Ni-Fe-B	NaBH ₄ Reduction	4253.7	57	N/A	(Nie et al., 2012)
Co-W-B	NaBH ₄ Reduction	5367	35.36	5 cycle	(Ekinci et al., 2024)
Us-Co NPs	Ultrasonic spray	3995	46.75	5 cycle (25% ↓)	(Büyükkarber et al., 2024)
Co-Ni-B	NaBH ₄ Reduction	621.7	32.7	N/A	(Paksoy et al., 2021)
Co-Ti-B	Chemical Reduction	3569	49.88	N/A	(Aydin et al., 2016)
Plasma-treated Co-B-P	NaBH ₄ Reduction & Plasma treatment	3976	49.11	N/A	(Şahin et al., 2013)
Plasma-untreated Co-B-P	NaBH ₄ Reduction	1807	N/A	N/A	(Şahin et al., 2013)
Ni@CQD	NaBH ₄ Reduction	1423	51.35	5 cycle	(Izgi et al., 2025)
NiO@CQD-MOF (EtOH)	hydrothermal	16819	39.48	6 cycle	(Onat et al., 2024)
CoFe(95-5) /CQD	NaBH ₄ Reduction	14678	49.55	4 cycle (31.3% ↓)	(Mirshafiee & Rezaei, 2024b)
Co@CQDs (EtOH)	NaBH ₄ Reduction	28751	25.48	8 cycle	(Onat et al., 2025)
NiS-g-C ₃ N ₄	NaBH ₄ Reduction	8654	N/A	N/A	(Alshammari et al., 2023)
Co-Fe-B@g-C ₃ N ₄ /Cu g-C ₃ N ₄ /Co-Mo-B/ Ni foam	Chemical Reduction	11258	45	N/A	(Wang et al., 2023)
	NaBH ₄ Reduction	11886	52.6	N/A	(Ren et al., 2024)
3:1 CoMo / g-C ₃ N ₄	NaBH ₄ Reduction	3869	22.9	8 cycle (42.3% ↓)	(Gamba et al., 2024)
CoBi (95-5) / CNT	NaBH ₄ Reduction	12996	42.87	N/A	(Hansu et al., 2020)
Co(0.75)Ni(0.25)B@ca- CNT	NaBH ₄ Reduction	7560	28.67	10 cycle (27.6% ↓)	(Fang et al., 2023)
NiCo@CNT	NaBH ₄ Reduction	1133	53.55	N/A	(M. Abd-elaal et al., 2022)
Co-Fe ₃ O ₄ -CNT ₁₂	NaBH ₄ Reduction	921	42.79	8 cycle (33.33% ↓)	(Bandal et al., 2017)

مطالعات نشان داده‌اند که تغییرات مورفولوژیکی کاتالیست، رسوب یا جذب NaBO₂ بر سطح، اکسید شدن فاز فعال، شسته شدن فلزات و آگلومره شدن نانوذرات از مهم‌ترین عوامل غیرفعال شدن کاتالیست‌ها هستند. در این میان، تجمع ذرات فلزی موجب کاهش سطح فعال در دسترس و افت چشمگیر فعالیت کاتالیستی

می‌شود. به همین دلیل، استفاده از حامل‌هایی نظیر مواد کربنی، فوم نیکل، اکسیدهای فلزی و سایر بسترهای متخلخل به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است، زیرا این مواد علاوه بر جلوگیری از تجمع نانوذرات، موجب بهبود پایداری چرخه‌ای و افزایش قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست‌ها می‌شوند. علاوه بر این، بخش عمده مطالعات گزارش شده تاکنون در مقیاس آزمایشگاهی و تحت شرایط کنترل شده انجام شده‌اند. در حالی که در مقیاس‌های بزرگ‌تر، عواملی نظیر محدودیت‌های انتقال جرم و انتقال حرارت، افزایش ویسکوزیته محلول و تشکیل رسوبات متابورات می‌توانند عملکرد فرآیند را تحت تأثیر قرار دهند؛ بنابراین، عملکرد مطلوب یک کاتالیست در شرایط آزمایشگاهی لزوماً به معنای موفقیت آن در کاربردهای صنعتی نیست و انجام مطالعات مقیاس‌پذیری و طراحی سامانه‌های مناسب برای تولید هیدروژن در مقیاس بزرگ ضروری به نظر می‌رسد.

به‌طور کلی، تحقیقات آینده احتمالاً بر توسعه کاتالیست‌های پایدارتر مبتنی بر کبالت و نیکل، طراحی سامانه‌های مقاوم در برابر غیرفعال شدن، استفاده از حامل‌های پیشرفته، کاهش هزینه‌های بازیافت NaBO_2 و بررسی عملکرد فرآیند در مقیاس‌های صنعتی متمرکز خواهد بود. دستیابی هم‌زمان به فعالیت بالا، انرژی فعال‌سازی پایین، پایداری طولانی‌مدت و امکان استفاده در مقیاس صنعتی، مهم‌ترین مسیر پیش‌روی پژوهشگران در توسعه فناوری هیدرولیز سدیم بوروهیدرید به شمار می‌رود.

۷- منابع:

- A. Didehban, M. Z., J. Shahrozi. (2017). <A Study on Carbon-Supported Catalysts for Hydrogen Production via the Hydrolysis of Aqueous Sodium Borohydride>. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 17-96, In Persian.
- Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 726-765. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.186>
- Abraham, A., Silviya, R., Patel, R., Patel, N., & Fernandes, R. (2024). MOF derived cobalt-phospho-boride for rapid hydrogen generation via NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77, 1245-1253. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.247>
- Abutaleb, A., Maafa, I. M., Zouli, N., Yousef, A., & El-Halwany, M. M. (2023). Synthesis of Trimetallic Nanoparticle (NiCoPd)-Supported Carbon Nanofibers as a

Catalyst for NaBH(4) Hydrolysis. *Membranes (Basel)*, 13(9).
<https://doi.org/10.3390/membranes13090783>

Alshammari, A. H., Alshammari, K., Alotaibi, T., Alshammari, M., Alhassan, S & ,.Taha, T. A. M. (2023). In Situ Polycondensation Synthesis of NiS-g-C(3)N(4) Nanocomposites for Catalytic Hydrogen Generation from NaBH(4). *Nanomaterials (Basel)*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/nano13050938>

Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua ,M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., & Binder, M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10), 969-975.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00021-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00021-5)

Andrieux, J., Demirci, U. B., & Miele, P. (2011). Langmuir–Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range. *Catalysis Today*, 170(1.13-19), (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.019>

Aydin, M., Hasimoglu, A., & Ozdemir, O. K. (2016). Kinetic properties of Cobalt–Titanium–Boride (Co–Ti–B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(1), 239-248.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.105>

Bandal, H. A., Jadhav, A. R., & Kim, H. (2017). Cobalt impregnated magnetite-multiwalled carbon nanotube nanocomposite as magnetically separable efficient catalyst for hydrogen generation by NaBH₄ hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 1057-1067.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.428>

Büyükkamber, K., Ekinci, A., & Şahin, Ö. (2024). High catalytic activity of cobalt nanoparticles synthesized by ultrasonic spray method in sodium borohydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 79, 335-345.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.372>

Celik, F. A., Aygün, M., Karabulut, E., Onat, E., Izgi, M. S., Yilmaz, M., & Aygün, Z. (2024). Hydrogen production mechanism and catalytic productivity of Ni-X@g-C₃N₄ (X = precious and non-precious promoter metals) catalysts from KBH₄ hydrolysis under stress loading and atmospheric pressure: Experimental analysis and molecular dynamics approach. *Diamond and Related Materials*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2024.111582>

Chou, C.-C., Hsieh, C.-H., & Chen, B.-H. (2015). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni–Co nanoparticles on

- reduced graphene oxide as catalysts. *Energy*, 90, 1973-1982. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.023>
- Dai, H.-B., Liang, Y., Ma, L.-P., & Wang, P. (2008). New Insights into Catalytic Hydrolysis Kinetics of Sodium Borohydride from Michaelis-Menten Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(40), 15886-15892. <https://doi.org/10.1021/jp805115m>
- Dang, T. H., Nguyen, M. D., Tuan, D. D., & Nguyen, T. M. P. (2025). Robust hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis using 2D/3D hierarchical hollow-architected cobalt oxide: The relationship between structural properties and catalytic activities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 129, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.04.278>
- Ecer, Ü., Zengin, A., & Şahan, T. (2023). Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by cobalt (0)-Deposited cross-linked polymer brushes: Optimization with an experimental design approach. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(34), 12814-12825. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.224>
- Ekinci, A., Cengiz, E., Kuncan, M & Şahin, Ö. (2020). Hydrolysis of sodium borohydride solutions both in the presence of Ni-B catalyst and in the case of microwave application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34749-34760. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.264>
- Ekinci, A., Genli, N., Şahin, Ö., & Baytar, O. (2024). Facile “Green” synthesis of a novel Co-W-B catalyst from Rheum ribes shell extract and its effect on sodium borohydride hydrolysis: Kinetic mechanism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 1096-1108, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.069>
- Elçiçek, H., Erol, M., & Özdemir, O. K. (2021). Preparation of highly efficient NiB catalyst via triton-stabilized for alkaline NaBH₄ hydrolysis reaction. *International Journal of Energy Research*, 14644-14657, (10)45, <https://doi.org/10.1002/er.6731>
- Faezeh Mirshafiee, M. R. (2024). <Enhancing hydrogen generation Co-CuFe₂O₄ mehran rezaei.pdf .<
- Fang, S., Chen, Y., Wang, S., Xu, J., Xia, Y., Yang, F., Wang, Y., Lao, J., Xiang, C., Xu, F., Sun, L., Zou, Y., & Pan, H. (2023). Modified CNTs interfacial anchoring and particle-controlled synthesis of amorphous cobalt-nickel-boron alloy bifunctional materials for NaBH₄ hydrolysis and supercapacitor energy storage. *Journal of Alloys and Compounds*, 936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167990>

- G. Guella, C. Z., B. Patton, and A. Miotello. (2006). <New Insights on the Mechanism of Palladium-Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride from ^{11}B NMR Measurements .<
- Gamba, A. F., Acosta, E. D., Mallmann, M., Peralta, R. A., & Moreira, R. d. F. P. M. (2024). CoMo/g-C $_{3}\text{N}_4$ as a highly effective, reusable, non-noble metal-based catalyst for H $_2$ production via NaBH $_4$ hydrolysis focused on stationary application under mild conditions: A kinetic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 86, 777-787. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.433>
- Garron, A., Swierczynski, D., Bennici, S., & Auroux, A. (2009). New insights into the mechanism of H $_2$ generation through NaBH $_4$ hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1185-1199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.027>
- Guo, J., Hou, Y., Li, B., & Liu, Y. (2018). Novel Ni–Co–B hollow nanospheres promote hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15245-15254. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.117>
- Hansu, T. A., Caglar, A., Sahin, O., & Kivrak, H. (2020). Hydrolysis and electrooxidation of sodium borohydride on novel CNT supported CoBi fuel cell catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122031>
- Hoang, T. P., Luu, M. D., Phan, T. S., Nguyen, T. L., Nguyen, T. T. T., Nguyen-Dinh, L., Nguyen, N. L., To, X. T., Le, T. H. P., Tran, B. T., Tran, T. A., & Pham, S. H. (2026). Synergistic Ni-Ru dual active sites supported on mesoporous hydroxyapatite for efficient hydrogen generation from NaBH $_4$ hydrolysis. *Molecular Catalysis*, 597. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2026.115955>
- Hoang, V. C., Dave, K., & Gomes, V. G. (2019). Carbon quantum dot-based composites for energy storage and electrocatalysis: Mechanism, applications and future prospects. *Nano Energy*, 66. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104093>
- Hong-Bin Dai, Y. L., Lai-Peng Ma, and Ping Wang. (2008). <New Insights into Catalytic Hydrolysis Kinetics of Sodium Borohydride from Michaelis-Menten Model .<
- Hosgun, S., Ozdemir, M., & Sahin, Y. B. (2024). Optimization of Hydrogen Generation by Catalytic Hydrolysis of NaBH $_4$ with Halloysite-Supported CoB Catalyst Using Response Surface Methodology. *Clays and Clay Minerals*, 69(1), 128-141. <https://doi.org/10.1007/s42860-021-00113-0>

- Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., & Muthaiah, A. (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173(1), 450-457. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.040>
- Izgi, M. S., Şahin, Ö., Faal, S., Celik, F. A., Onat, E & ,Karabulut, E. (2025). Green synthesis of highly efficient and stable Ni@CQD nanoparticles: Experimental and theoretical approach for hydrogen production from dimethyl aminborane and sodium borohydride hydrolysis. *Fuel*, 397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135412>
- Joy, J., George, E., Poornima Vijayan, P., Anas, S., & Thomas, S. (2024). An overview of synthesis, morphology, and versatile applications of nanostructured graphitic carbon nitride (g-C₃N₄). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 133, 74-89. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.12.016>
- Kilinc, D., & Sahin, O. (2021). Highly active and stable CeO₂ supported nickel-complex catalyst in hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(1), 499-507. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.201>
- Kim, Y., Kim, J., & Kim, D. H. (2018). Investigation on the enhanced catalytic activity of a Ni-promoted Pd/C catalyst for formic acid dehydrogenation: effects of preparation methods and Ni/Pd ratios. *RSC Adv*, 8(5), 2441-2448. <https://doi.org/10.1039/c7ra13150j>
- Kumar, N., Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2024). Advancements in hydrogen storage technologies: A comprehensive review of materials, methods, and economic policy. *Nano Today*, 56. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102302>
- Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytsky, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., & Yartys, V. A. (2022). Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>
- Lee, J., Shin, H., Choi, K. S., Lee, J., Choi, J.-Y., & Yu, H. K. (2019). Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH₄) dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2943-2950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.218>
- Li, Z., Li, H., Wang, L., Liu, T., Zhang, T., Wang, G., & Xie, G. (2014). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using supported amorphous alloy catalysts (Ni–Co–P/γ-Al₂O₃). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(27), 14935-14941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.063>

- Liu, C.-H., Chen, B.-H., Hsueh, C.-L., Ku, J.-R., Jeng, M.-S., & Tsau, F. (2009). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2153-2163. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.059>
- M. Abd-elaal, A., Alsarawy, A. A., El-Halwany, M. M., & H. Mahmoud, M. (2022). Preparation of In-Situ Bimetallic CoNi Nanoparticles Suprapurated on Carbon Nanotubes as Effective Catalyst for H₂ Generation from Sodium Borohydride. *MEJ. Mansoura Engineering Journal*, 47(6), 8-13. <https://doi.org/10.21608/bfemu.2022.162188.1316>
- Mirshafiee, F., & Rezaei, M. (2024a). Bifunctional CoNi/Fe₃O₄@GO catalyst for hydrogen generation through NaBH₄ in different solvolytic environments: The effect of sequential metal introduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 68, 1108-1118. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.329>
- Mirshafiee, F., & Rezaei, M. (2024b). Synergistic catalytic performance of Co–Fe/CQD nanocatalyst for rapid hydrogen generation through NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 79, 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.011>
- Muhammed, N. S., Gbadamosi, A. O., Epelle, E. I., Abdulrasheed, A. A., Haq, B., Patil, S., Al-Shehri, D., & Kamal, M. S. (2023). Hydrogen production, transportation, utilization, and storage: Recent advances towards sustainable energy. *Journal of Energy Storage*, 73. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109207>
- Naseem, K., Khalid, F., Fei, Q., Suo, G., Khan, A. A., Jabeen, T., Karamat, S., & Shah, B. A. (2025). Role of carbon-based materials to promote the hydrolysis performance of magnesium-based materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 219. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115864>
- Nie, M., Zou, Y. C., Huang, Y. M., & Wang, J. Q. (2012). Ni–Fe–B catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1568-1576. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.006>
- Onat, E., Ekinici, S., Şahin, Ö., & İzgi, M. S. (2025). Effective and environmentally friendly Co nanocatalyst on sodium borohydride hydrolysis in different solvents. *International Journal of Hydrogen Energy*, 142, 864-874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.073>
- Onat, E., İzgi, M. S., Şahin, Ö., & Saka, C. (2024). Nickel/nickel oxide nanocomposite particles dispersed on carbon quantum dot from caffeine for hydrogen release by sodium borohydride hydrolysis: Performance and mechanism. *Diamond and Related Materials*, 141. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110704>

- Ö. (2021). Nanocrystalline cobalt–nickel–boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11), 7974-7988. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.117>
- Pikula, K., Chaika, V., Zakharenko, A., Markina, Z., Vedyagin, A., Kuznetsov, V., Gusev, A., Park, S., & Golokhvast, K. (2020). Comparison of the Level and Mechanisms of Toxicity of Carbon Nanotubes, Carbon Nanofibers, and Silicon Nanotubes in Bioassay with Four Marine Microalgae. *Nanomaterials (Basel)*, 10(3). <https://doi.org/10.3390/nano10030485>
- Qinglin Zhang, Y. W., Xiaolei Sun, and Jeff Ortega. (2007). <Kinetics of Catalytic Hydrolysis of Stabilized Sodium Borohydride Solutions.pdf .<
- Ren, J., Ma, J., Xu, F., Zhang, D., Zhang, K., Cao, Z., Wu, S., Sun, Q., Wang, Y., & Li, G. (2024). Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ solution with efficient g-C₃N₄/Co–Mo–B/Ni foam catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 1213–1222. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.09.110>
- Retnamma, R., Novais, A. Q., & Rangel, C. M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 1098–1107. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.223>
- Şahin, Ö., Ekinci, S., İzgi, M. S., & Onat, E. (2025). Effect of different solvents on hydrogen production from hydrolysis of potassium borohydride with a new and active Ni-based catalyst synthesized by green synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 143, 1098–1107. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.443>
- Şahin, Ö., Saka, C., Baytar, O., & Hansu, F. (2013). Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄. *Journal of Power Sources*, 240, 729-735. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.036>
- Seelam, P. K., Huuhtanen, M., Sápi, A., Szabó, M., Kordás, K., Turpeinen, E., Tóth, G., & Keiski, R. L. (2010). CNT-based catalysts for H₂ production by ethanol reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22), 12588-12595. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.160>
- Simagina, V. I., Ozerova, A. M., Komova, O. V., & Netskina, O. V. (2021). Recent Advances in Applications of Co-B Catalysts in NaBH₄-Based Portable Hydrogen Generators. *Catalysts*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/catal11020268>

- Wan, C., Sun, L., Xu, L., Cheng, D.-g., Chen, F., Zhan, X., & Yang, Y. (2019). Novel NiPt alloy nanoparticle decorated 2D layered g-C₃N₄ nanosheets: a highly efficient catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(15), 8798-8804. <https://doi.org/10.1039/c9ta01535c>
- Wang, M. C., Ouyang, L. Z., Liu, J. W., Wang, H., & Zhu, M. (2017). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis accelerated by zinc chloride without catalyst: A kinetic study. *Journal of Alloys and Compounds*, 717, 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.274>
- Wang, Y., Ma, J.-X., Ren, J., Zhang, D., Xu, F.-Y., Zhang, K., Cao, Z.-Q., Sun, Q.-J., Li, G.-D., Wu, S.-W., & Chen, H.-H. (2024). Hydrogen production from hydrolysis of NaBH₄ solution over Co-Fe-B@g-C₃N₄/NF thin film catalyst. *Rare Metals*, 43(6), 2648-2659. <https://doi.org/10.1007/s12598-024-02647-3>
- Wang, Y., Ren, J., Ma, J., Xu, F., Zhang, K., Sun, Q., Cao, Z., Li, G., & Wu, S. (2023). Co-Fe-B@g-C₃N₄/Cu sheet for promoting hydrolytic dehydrogenation from the hydrolysis of NaBH₄ solution. *Materials Letters*, 351. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135099>
- Wang, Y. P., Wang, Y. J., Ren, Q. L., Li, L., Jiao, L. F., Song, D. W., Liu, G., Han, Y., & Yuan, H. T. (2010). Ultrafine Amorphous Co-Fe-B Catalysts for the Hydrolysis of NaBH₄ Solution to Generate Hydrogen for PEMFC. *Fuel Cells*, 10(1), 132-138. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900091>
- Wen, P., Zhao, K., Li, H., Li, J., Li, J., Ma, Q., Geyer, Scott M., Jiang, L., & Qiu, Y. (2020). In situ decorated Ni₂P nanocrystal co-catalysts on g-C₃N₄ for efficient and stable photocatalytic hydrogen evolution via a facile co-heating method. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(6), 2995-3004. <https://doi.org/10.1039/c9ta08361h>
- Yan, S. C., Li, Z. S., & Zou, Z. G. (2009). Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*, 25(17), 10397-10401. <https://doi.org/10.1021/la900923z>
- Yoshitsugu Kojima*, K.-i. S., Kazuhiro Fukumoto, Megumi Sasaki, Toshio Yamamoto, Yasuaki Kawai, Hiroaki Hayashi. (2002). <Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide>. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00014-9)
- Yousef, A. (2024a). Preparation of Effective NiCrPd-Decorated Carbon Nanofibers Derived from Polyvinylpyrrolidone as a Catalyst for H₂ Generation from the Dehydrogenation of NaBH₄. *Polymers*, 16(20), 2908. <https://www.mdpi.com/2073-4360/16/20/2908>

- Yousef, A. (2024b). <Preparation_of_Effective_NiCrPd-Decorated_Carbon_N-2024.pdf>. <https://doi.org/10.3390/polym16202908>
- Zhang, M., Liu ,L., Lu, S., Xu, L., An, Y., & Wan, C. (2019). Facile Fabrication of NiPt/CNTs as an Efficient Catalyst for Hydrogen Production from Hydrous Hydrazine. *ChemistrySelect*, 4(35), 10494-10500. <https://doi.org/10.1002/slct.201902762>
- Zhang, X., Zhao, J., Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., & Chen, J. (2010). Electroless-deposited Co–P catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(15), 8363-8369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.018>
- Zhu, W ,Zhu, G., Yao, C., Chen, H., Hu, J., Zhu, Y., & Liang, W. (2020). Porous amorphous FeCo alloys as pre-catalysts for promoting the oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 828. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154465>

Hydrogen Generation via Sodium Borohydride Hydrolysis:

An Overview of Nickel and Cobalt Based Catalysts

M. Ahmadi¹, A. Taheri Najafabadi², M. Rezaei³

1- M.Sc. Student in Applied Chemistry, University of Tehran

2- Assistant Professor of Chemistry, University of Tehran

Email: alitaheri@ut.ac.ir

3- Professor of Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology

Abstract:

Hydrogen is considered one of the most promising clean energy carriers owing to its high gravimetric energy density and carbon-free utilization. Among various hydrogen production routes, sodium borohydride hydrolysis has attracted considerable attention as an efficient method under mild operating conditions. This review comparatively evaluates the performance of Ni- and Co-based catalysts supported on different carbon materials, including carbon quantum dots, graphitic carbon nitride, and carbon nanotubes. The results indicate that the support type and active phase characteristics significantly influence particle dispersion, porous structure, and catalytic performance. Reported studies indicate that catalysts based on carbon quantum dots demonstrate relatively higher activity, with a hydrogen generation rate of $28751 \text{ mL min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ and an activation energy of $25.48 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nevertheless, challenges associated with catalyst stability, particle agglomeration, and scalability remain major obstacles to practical applications.

Key Words: Sodium Borohydride Hydrolysis, Hydrogen generation, Carbon-based supports, Nickel & Cobalt Catalyst, Nanostructured Catalysts, Activation Energy