

بررسی کارایی نانوکاتالیست مس-آهن در هیدرولیز سدیم بوروهیدرید و تولید

هیدروژن

میترا امانی^{۱*}، صادق صادقی^۲

^۱گروه مهندسی شیمی، واحد رباط کریم، دانشگاه آزاد اسلامی، رباط کریم، ایران

^۲دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۱/۳۱

تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۲/۰۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۸/۱۸

چکیده

برای استفاده از هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک، گسترش سیستم‌های کارآمد برای تولید و ذخیره‌سازی آن الزامی است. هیدرولیز سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) یکی از روش‌های مناسب برای تولید هیدروژن است اما نیاز به استفاده از فلزات نجیب گران‌قیمت به عنوان کاتالیست توسعه‌ی این فرایند را محدود می‌سازد. در این تحقیق به منظور گسترش کاتالیست‌های فلزی غیرنجیب با قیمت پایین و فعالیت کاتالیستی و پایداری بالا در هیدرولیز NaBH_4 نانوکاتالیست مس-آهن (Cu-Fe) با نسبت‌های مولی (۱:۱)، (۳:۱) و (۱:۳) سنتز شده و کارایی آنها نسبت به یکدیگر و نسبت به مس خالص مقایسه شده است. بر اساس نتایج حاصله، نانوکاتالیست دوتایی مس-آهن با نسبت مولی (۱:۱) در مقایسه با سایر کاتالیست‌های سنتز شده و مس خالص از بیشترین مساحت ویژه ($170/4 \text{ m}^2/\text{g}$) برخوردار است. میزان هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH_4 در سطح این کاتالیست نیز پنج برابر میزان هیدروژن تولیدی در سطح مس خالص است. همچنین تاثیر وجود چند پایدارکننده‌ی مختلف مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، تترادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (TTAB)، Triton X-100 و سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) بر فعالیت نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) نیز بررسی شده است. متوسط مقدار هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH_4 در سطح نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) پایدار شده با Triton X-100، به میزان ۳۵٪ از متوسط هیدروژن تولید شده در سطح نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) سنتز شده بدون پایدارکننده بیشتر است. همچنین این کاتالیست پایداری خوبی داشته و پس از پنج بار استفاده همچنان ۷۰٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است. بنابراین نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) پایدار شده با Triton X-100 می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مناسب برای هیدرولیز NaBH_4 و تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: هیدروژن، سدیم بوروهیدرید، نانوکاتالیست.

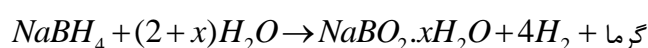
۱- مقدمه

به دلیل افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی و آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از احتراق آنها، در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای در زمینه‌ی تولید و استفاده از انرژی‌های پاک انجام شده است. در سراسر دنیا هیدروژن که تنها محصول احتراق آن آب است، به عنوان یک حامل انرژی تجدیدپذیر و یک منبع انرژی پاک شناخته می‌شود. بنابراین استفاده از آن به عنوان سوخت می‌تواند میزان تولید گازهای گلخانه‌ای، دود و باران‌های اسیدی را کاهش دهد. علاوه بر این، پیل‌های سوختی هیدروژنی، که با

سوخت هیدروژن کار می‌کنند، به دلیل چگالی انرژی بالاتر به خوبی می‌توانند جایگزین باتری‌های لیتیومی در تجهیزات قابل حمل مانند تبلت و موبایل شوند. با این وجود به دلیل خاصیت اشتعال‌پذیری و قابلیت انفجار هیدروژن هنوز چالش‌هایی برای تولید، ذخیره‌سازی و انتقال آن وجود دارد [۴-۱]. به دلیل چگالی پایین گاز هیدروژن در شرایط استاندارد محیطی، ذخیره‌سازی آن برای انتقال الزامی است. متداول‌ترین روش ذخیره‌سازی هیدروژن، فشرده‌سازی و ذخیره‌ی آن در مخازن با فشار بالا است، اما مصرف انرژی بالا در این فرایند و مسائل ایمنی ناشی از گسترده‌ی وسیع اشتعال‌پذیری هیدروژن در هوا (از ۰.۴٪ تا ۷۵٪) از مهم‌ترین معایب این روش ذخیره‌سازی است [۵].

یکی از استراتژی‌های موجود برای ذخیره‌سازی و انتقال هیدروژن، استفاده از هیدریدهای شیمیایی مانند NaBH_4 ، KBH_4 ، LiBH_4 و NH_2BH_3 به عنوان ترکیبات حامل هیدروژن است [۶، ۷]. یکی از متداول‌ترین این ترکیبات سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) است که از مزایای آن می‌توان به پایداری بالا، قیمت پایین، عدم سمیت، واکنش هیدرولیز قابل کنترل و انجام‌پذیری این واکنش در دمای محیط، حلالیت بالا در آب (۵۵ گرم به ازای هر ۱۰۰ گرم آب در دمای 25°C) و چگالی تئوری بالای ذخیره‌ی هیدروژن (تا ۱۰/۸٪) اشاره کرد [۸-۱۰]. همچنین علاوه بر ایمنی بالاتر NaBH_4 نسبت به هیدروژن فشرده، ایمنی آن در تولید هیدروژن به طور قابل ملاحظه‌ای از سایر هیدریدهای شیمیایی نیز بیشتر است [۵].

یکی از روش‌های تولید هیدروژن از NaBH_4 هیدرولیز آن در حضور یک کاتالیست مناسب است. شرایط عملیاتی ملایم این واکنش و تشکیل ترکیب غیرسمی و محلول در آب سدیم متابورات (NaBO_2) از مزایای این واکنش است [۱۱]. واکنش کاتالیستی هیدرولیز NaBH_4 به شکل زیر است:



با توجه به گرمازا بودن این واکنش ($\Delta H = -217 \text{ kJ mol}^{-1}$)، در این روش نیازی به منبع گرمایشی بیرونی برای تولید هیدروژن خالص نیست. به دلیل آزدسازی سریع هیدروژن در تماس NaBH_4 با آب، محلول سدیم هیدروکسید نیز به عنوان پایدارکننده و برای کنترل واکنش هیدرولیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲].

لزوم استفاده از کاتالیست مناسب در فرایند هیدرولیز NaBH_4 یکی از چالش‌های این روش برای تولید هیدروژن است. بنابراین بسط و گسترش کاتالیست‌های فعال برای هیدرولیز کنترل شده‌ی محلول قلیایی بوروهیدرید و تولید هیدروژن با راندمان بالا بسیار حائز اهمیت است. بر اساس تحقیقات انجام شده، فلزات نجیب مانند [۱۳] Pt، [۱۴] Ru و [۱۵] Pd فعالیت و پایداری خوبی برای هیدرولیز NaBH_4 از خود نشان داده‌اند. همچنین، فعالیت کاتالیستی نانوترکیبات متشکل از چند فلز در هیدرولیز NaBH_4 و تولید هیدروژن، بیشتر از فعالیت نانوترکیبات تک فلزی است [۱۶]. از این رو امروزه ساخت نانوذرات چند فلزی با فعالیت کاتالیستی و پایداری بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با توجه به هزینه‌ی بالای فلزات نجیب و کمیاب

بودن آنها تمرکز تحقیقات بر استفاده از فلزات واسطه به عنوان کاتالیست است. از مجموعه‌ی این کاتالیست‌ها می‌توان به [۱۷] Ni، [۱۸] Co، [۱۹] Ni-Co-B، [۲۰] Ce-Ni-W-B، [۲۱] Co-Ni و [۱۶] Ag-Ni... اشاره کرد. علاوه بر این موارد، آهن (Fe) و مس (Cu) نیز فعالیت خوبی در هیدرولیز هیدریدهای بر پایه بور مانند سدیم بوروهیدرید نشان داده‌اند [۲۲، ۲۳].

در این تحقیق به منظور بالا بردن فعالیت کاتالیستی Cu در هیدرولیز NaBH_4 ، کاتالیست دوتایی مس-آهن (Cu-Fe) با نسبت‌های مولی مختلف به روش کاهش شیمیایی تولید شده و فعالیت آنها در این واکنش مورد مطالعه قرار گرفته است. کاتالیست Cu خالص نیز به عنوان ترکیب مبنا در این مطالعه در نظر گرفته شده است. پس از تعیین بهترین نسبت مولی مس به آهن، تاثیر حضور چند پایدارکننده مختلف بر فعالیت این کاتالیست با نسبت بهینه بررسی و بهترین پایدارکننده انتخاب شده است.

۲- روش تجربی

در این پژوهش، نانو کاتالیست‌های Cu-Fe با استفاده از نمک‌های FeCl_3 و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ و به روش کاهش شیمیایی با استفاده از کاهنده‌ی هیدرازین هیدرات تهیه شده است. برای این منظور، محلول آماده شده از این دو نمک به مدت ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک با دمای ۳۳۳ K تحت گاز آرگون قرار گرفته است. سپس مقدار لازم از هیدرازین هیدرات را به محلول سدیم هیدروکسید افزوده و این محلول قطره قطره به محلول نمک‌های فوق اضافه می‌شود تا pH محلول به ۱۱-۱۰/۵ برسد. رسوب حاصل پس از ۴۵ دقیقه با استفاده از یک فیلتر جدا می‌شود. این رسوب با آب مقطر و استون شسته شده و در دمای اتاق خشک می‌شود [۲۴].

جهت بررسی اثر نسبت مولی Cu به Fe بر فعالیت کاتالیست‌های Cu-Fe در هیدرولیز NaBH_4 ، کاتالیست‌هایی با نسبت‌های (۱:۱)، (۳:۱) و (۱:۳) سنتز شده و بهترین نسبت مولی انتخاب شده است. همچنین تاثیر استفاده از چهار پایدارکننده^{۱-۴} مختلف شامل پلیمر پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) و سورفکتانت‌های تترادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (TTAB)، Triton-X-100 و سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) بر فعالیت کاتالیست Cu-Fe با نسبت مولی بهینه بررسی شده است. برای شناسایی نمونه‌های سنتز شده از آنالیزهای پراش اشعه‌ی ایکس (XRD^1)، آنالیز سطح ویژه (BET^2)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^3)، میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM^4) و اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES^5) استفاده شده است.

جهت بررسی فعالیت کاتالیستی تمامی کاتالیست‌های سنتز شده، محلولی از سدیم بوروهیدرید شامل ۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید و ۲ درصد وزنی سدیم هیدروکسید حل شده در آب مقطر تهیه شده است. سپس این محلول به همراه ۵۰ mg

¹ X-Ray diffraction

² Brunauer-Emmett-Teller

³ Scanning electron microscope

⁴ Transmission Electron Microscope

⁵ Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry

نانوکاتالیست سنتز شده، به یک بالن دو دهانه واقع در حمام آب با دمای ۳۱۸ K اضافه شده و حجم گاز هیدروژن تولید شده از واکنش احیای سدیم بوروهیدرید اندازه گیری شده است.

جهت بررسی پایداری نانوکاتالیست‌های سنتز شده، پس از اندازه‌گیری حجم گاز هیدروژن تولیدی پس از یک بار استفاده از کاتالیست، آن را از محلول جدا کرده و پس از چندین بار شستشو با آب مقطر مجدداً در فرایند استفاده می‌شود. این عمل پنج بار تکرار شده و حجم هیدروژن تولیدی در هر مرحله اندازه‌گیری می‌شود. شایان ذکر است انتخاب تعداد دفعات استفاده‌ی مکرر از یک کاتالیست به منظور تعیین میزان افت فعالیت کاتالیستی پس از هر بار استفاده از آن، بر عهده‌ی محقق بوده و در مراجع مختلف تعداد دفعات مختلفی مانند سه بار [۲۴]، پنج بار [۲۵] و شش بار [۲۶] برای این مورد گزارش شده است.

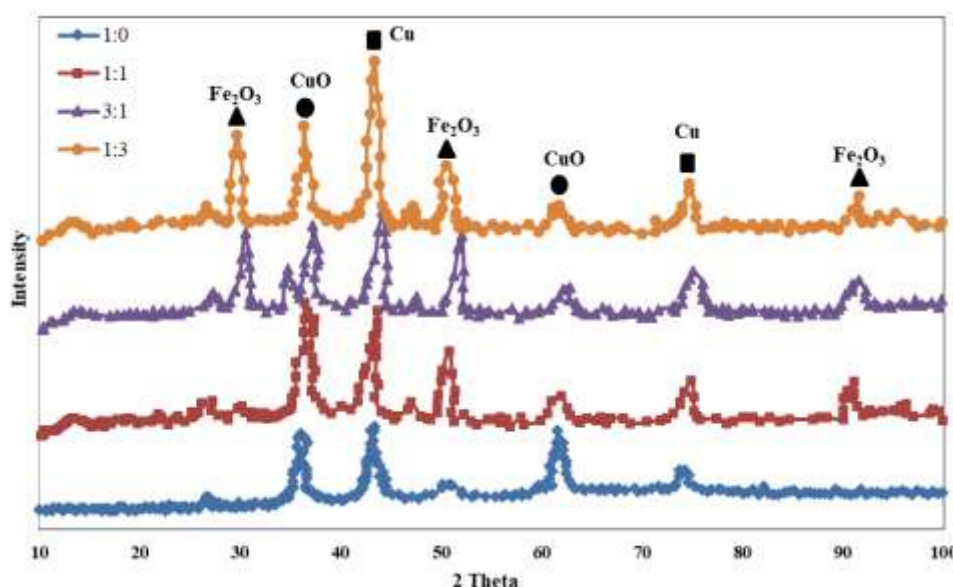
۳- بحث و نتیجه‌گیری

نسبت مولی مس به آهن (Cu:Fe) در کاتالیست‌های Cu-Fe سنتز شده با نسبت‌های (۱:۰)، (۱:۱)، (۳:۱) و (۱:۳)، با آنالیز ICP-OES تعیین شده و نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. برای انجام این آنالیز نمونه‌ها در محلولی از اسید هیدروکلریک و اسید نیتریک با نسبت حجمی ۳ به ۱ حل شده و به مدت ۸ ساعت تحت رفلکس قرار گرفته است. بر اساس نتایج حاصله، نسبت‌های مولی بدست آمده برای کاتالیست‌های سنتز شده به نسبت‌های استوکیومتری موردنظر برای آنها نزدیک است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، خطای حاصله برای دو کاتالیست Cu-Fe با نسبت‌های مولی (۱:۳) و (۱:۱) برابر ۱۰٪ و برای کاتالیست با نسبت مولی (۳:۱) معادل ۲۰٪ است که بر اساس مراجع موجود، این درصد خطا بین نسبت استوکیومتری مورد نظر و نتایج ICP قابل قبول است [۲۷-۲۹].

جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری کاتالیست Cu-Fe با نسبت‌های مولی مختلف

نسبت مولی (Cu:Fe)	نتایج حاصله از ICP-OES	درصد خطا
۱:۱	۱/۱ : ۰/۹	٪۱۰
۳:۱	۲/۹۷ : ۱/۲	٪۲۰
۱:۳	۱/۱ : ۲/۹۵	٪۱۰

طیف XRD این نانوکاتالیست‌ها نیز در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در همه‌ی نمونه‌های مورد مطالعه، پیک‌های مشخصه‌ی Cu فلزی در 2θ های حدود 43° و 73° مشخص است [۳۰]. با ورود آهن به ساختار کاتالیست، سه پیک جدید در 2θ های حدود 32° ، 50° و 90° به وجود می‌آید که مربوط به اکسید آهن (Fe_2O_3) است [۳۱]. پیک‌های ظاهر شده در 2θ های حدود 34° و 63° نیز مربوط به اکسید مس (CuO) هستند [۳۲، ۳۳].



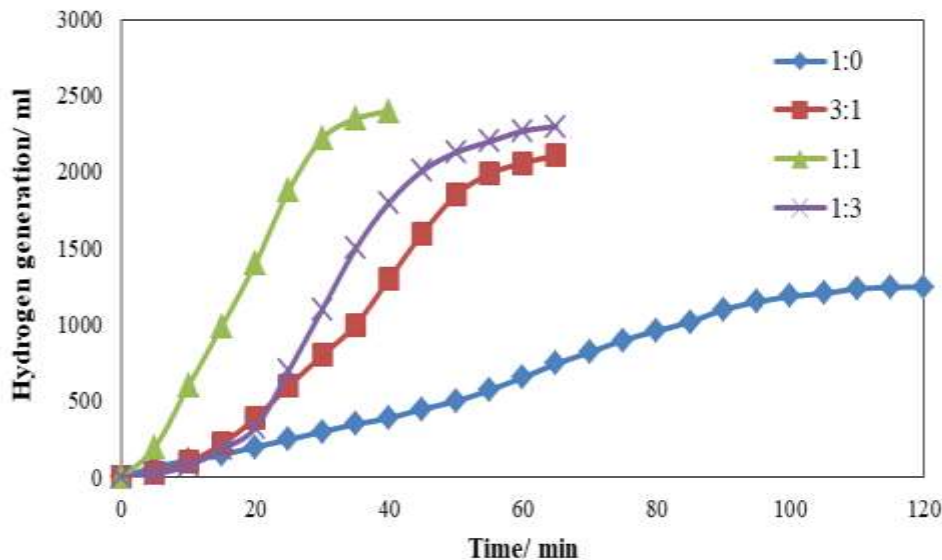
شکل ۱- الگوی XRD کاتالیست Cu-Fe با نسبت‌های مولی مختلف Cu:Fe

مساحت سطح ویژه نانوکاتالیست‌های Cu-Fe با نسبت‌های مولی مختلف با آنالیز BET و تحت جذب گاز نیتروژن اندازه‌گیری شده و نتایج آن در جدول ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصله، مساحت سطح تمامی این نانوکاتالیست‌ها از مساحت سطح مس خالص (نسبت مولی (۱:۰)) بیشتر است. یکی از دلایل اصلی کاهش سطح فعال کاتالیست‌ها به هم چسبیدن ذرات کاتالیست و لخته شدن آنها است. بر اساس گزارشات موجود، یکی از مزایای نانوکاتالیست‌های دو یا چند فلزی افزایش سایت‌های فعال کاتالیستی به دلیل برهم‌کنش موثر بین این فلزات و ممانعت از تجمع و به هم چسبیدن ذرات فلزی در ساختار کاتالیست است [۲۸، ۳۴]. بنابراین افزایش مساحت سطح نانوکاتالیست‌های Cu-Fe در مقایسه با مس خالص نیز می‌تواند ناشی از تاثیر مثبت افزایش آهن در ممانعت از تجمع ذرات در ساختار کاتالیست باشد. شایان ذکر است در تحقیقات پیشین نیز تاثیر مثبت فلز Fe در ممانعت از به هم چسبیدن ذرات فلزی و افزایش سطح در کاتالیست‌های دوتایی متشکل از Fe تایید شده است [۲۴، ۳۵، ۳۶]. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، نانوکاتالیست Cu-Fe با نسبت مولی ۱:۱ از بیشترین مساحت سطح برخوردار است (۱۷۰/۴ m²/g).

به منظور بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های Cu-Fe سنتز شده با نسبت‌های مولی مختلف، میزان تولید هیدروژن حاصل از هیدرولیز NaBH₄ در سطح این نانوکاتالیست‌ها در دمای ۳۱۸ کلوین اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، کمترین میزان تولید گاز هیدروژن در سطح Cu خالص (نسبت مولی ۱:۰) و بیشترین میزان آن در سطح کاتالیست Cu-Fe با نسبت مولی ۱:۱ مشاهده شده است. میزان هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH₄ در سطح کاتالیست Cu-Fe با نسبت مولی ۱:۱ پنج برابر میزان هیدروژن تولیدی در سطح مس خالص است. این فعالیت کاتالیستی بالاتر ناشی از مساحت سطح بزرگتر این کاتالیست در مقایسه با سایر کاتالیست‌ها است.

جدول ۲- مساحت سطح ویژه کاتالیست Cu-Fe با نسبت های مولی مختلف

نسبت مولی (Cu:Fe)	مساحت سطح (m ² /g)
۱:۳	۱۴۵
۱:۱	۱۷۰/۴
۳:۱	۱۳۰
۱:۰	۵۲

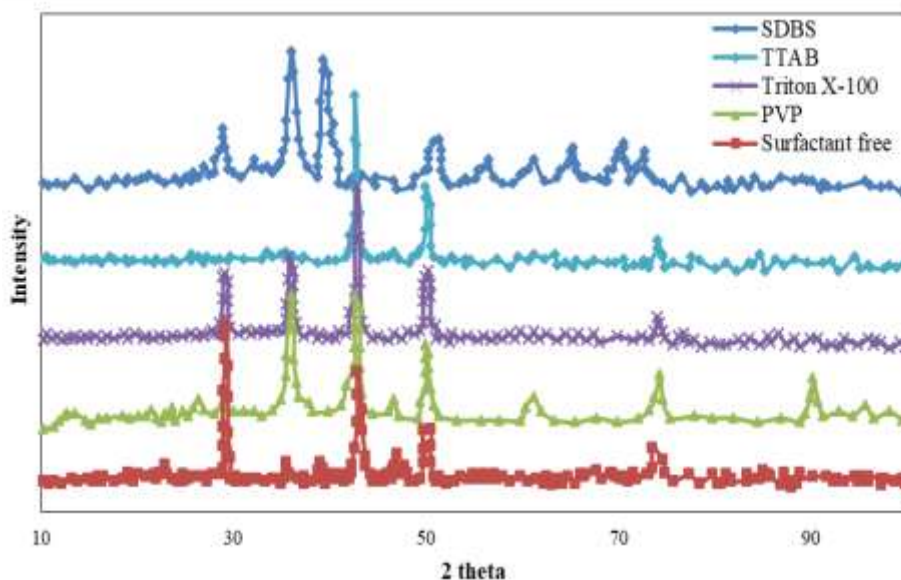


شکل ۲- میزان گاز هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH₄ در حضور کاتالیست های Cu-Fe با نسبت های مولی مختلف

بر اساس تحقیقات انجام شده می توان از مواد فعال سطحی یونی (آنیونی و کاتیونی) و غیر یونی به عنوان پایدارکننده در سنتز نانوذرات استفاده کرد. این ترکیبات نقش مهمی در کنترل اندازه و پراکندگی بیشتر نانوذرات و ممانعت از به هم چسبیدن و بزرگ شدن اندازه ی آنها ایفا می کنند [۳۷, ۳۸]. برای این منظور در این مطالعه تاثیر چهار پایدارکننده ی مختلف شامل پلیمر PVP و سورفکتانت Triton-X-100 به عنوان مواد فعال سطحی غیر یونی، سورفکتانت TTAB به عنوان ماده ی فعال سطحی کاتیونی و سورفکتانت SDBS به عنوان ماده ی فعال سطحی آنیونی بر ساختار و فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست Cu-Fe با نسبت مولی (۱:۱)، بررسی شده است. شایان ذکر است پیش از این نیز محققین دیگری از این پایدارکننده ها در سنتز نانوذرات مختلف استفاده کرده و تاثیر آنها را تایید نموده اند [۳۹-۴۳].

طیف XRD نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) سنتز شده در حضور پایدارکننده های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، طیف کاتالیست های پایدار شده با Triton-X-100، PVP و TTAB به طیف نمونه بدون پایدارکننده شباهت زیادی دارند. پیک ظاهر شده در حدود ۴۳° که از پیک های مشخصه ی Cu فلزی است، بجز در کاتالیست پایدار شده با SDBS در همه نمونه ها دیده می شود. پیک های متعددی که در طیف XRD نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده روی SDBS در ۲θ های حدود ۳۰°، ۳۶°، ۳۸°، ۵۶°، ۶۳°، ۶۶° و ۷۰° مشاهده می شود مربوط به اکسیدهای آهن و مس است [۴۴, ۴۵]. تبدیل

فلز به اکسیدهای فلزی در کاتالیست پایدار شده با SDBS نشان‌دهنده‌ی این است که این سورفکتانت پایدارکننده‌ی مناسبی برای سنتز این نانوکاتالیست نیست زیرا تشکیل اکسیدهای فلزی در سطح کاتالیست کاهش سطح فعال و در نتیجه افت فعالیت کاتالیستی را به دنبال دارد. در ادامه، نتایج آنالیز BET و اندازه‌گیری میزان گاز هیدروژن تولید شده در واکنش هیدرولیز NaBH_4 در سطح این کاتالیست نیز نامناسب بودن این سورفکتانت را تایید می‌کنند.



شکل ۳- طیف XRD کاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با پایدارکننده‌های مختلف

مساحت سطح ویژه نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) سنتز شده در حضور پایدارکننده‌های مختلف نیز توسط آنالیز BET تحت جذب گاز نیتروژن اندازه‌گیری شده و نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصله، مساحت سطح نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با Triton-X-100 از سایر کاتالیست‌ها بیشتر است ($199/2 \text{ m}^2/\text{g}$). نکته‌ی قابل توجه این است که مساحت سطح نانوکاتالیست پایدار شده با SDBS از مساحت سطح نانوکاتالیست پایدار نشده نیز کمتر است. بر اساس نتایج XRD، این امر می‌تواند ناشی از تشکیل اکسیدهای مس و آهن در ساختار نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با SDBS باشد.

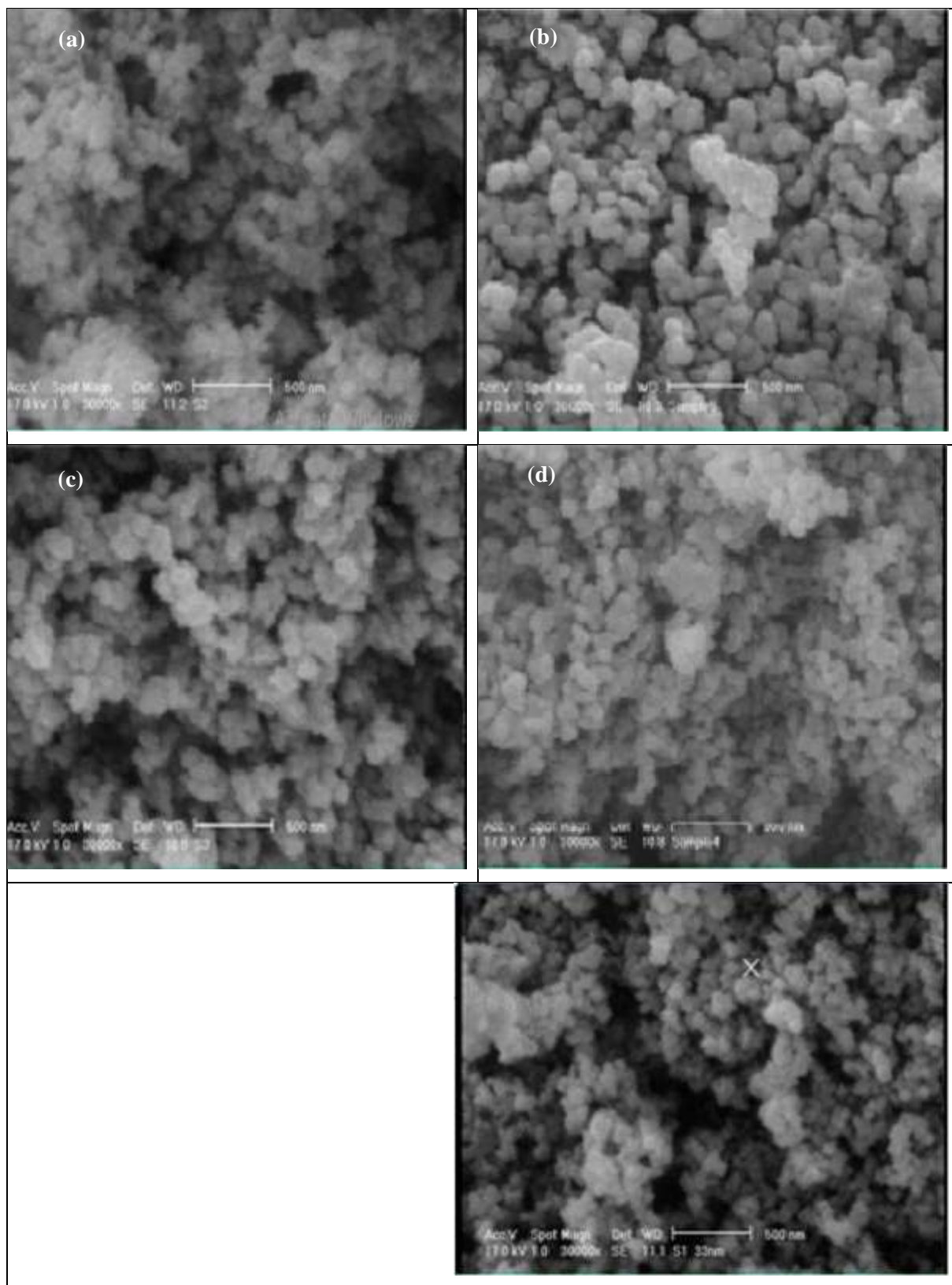
جدول ۳: مساحت سطح ویژه کاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با پایدارکننده‌های مختلف

پایدارکننده	مساحت سطح (m^2/g)
Bare	۱۷۰/۴
Triton X-۱۰۰	۱۹۹/۲
PVP	۱۷۵
TTAB	۱۸۰
SDBS	۱۳۰

تصاویر SEM از مورفولوژی سطحی نانوکاتالیست Cu-Fe (۱:۱) سنتز شده با پایدارکننده‌های مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل نانوذرات Cu-Fe در یک ماتریکس پلیمری و سورفکتانتی قرار گرفته‌اند و مورفولوژی سطح نمونه‌های

پایدار شده با پایدارکننده‌های مختلف با هم متفاوت است. شکل ۴(a) تصویر SEM کاتالیست Cu-Fe (۱:۱) سنتز شده بدون پایدارکننده را نشان می‌دهد. تصاویر ۴(b)-(e) نیز به ترتیب SEM کاتالیست Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با PVP، SDBS، Triton X و TTAB را نشان می‌دهند. تقریباً در تمامی این تصاویر ذرات کاتالیست به صورت نانوذره دیده می‌شوند ولی در کاتالیست پایدار شده با SDBS ذرات بیشتر به صورت متراکم و کلوخه‌ای هستند.

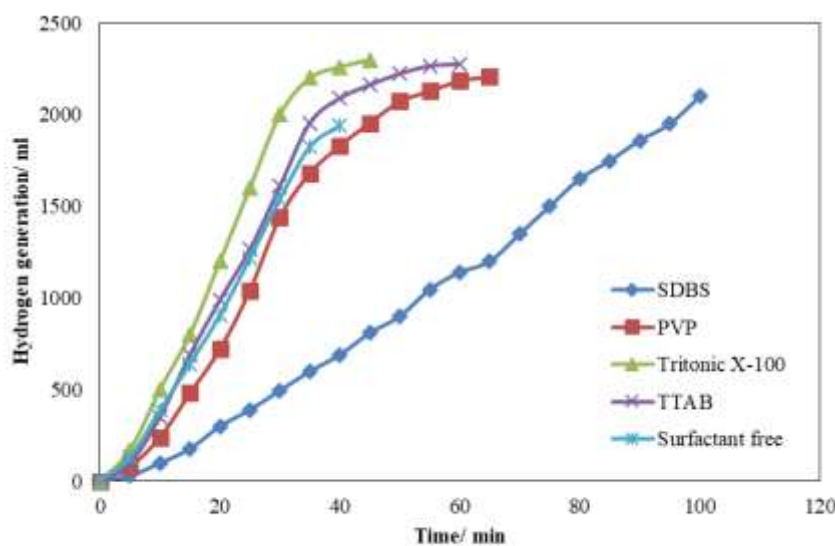
به منظور بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های (۱:۱) Cu-Fe پایدار شده با پایدارکننده‌های مختلف، میزان تولید هیدروژن حاصل از



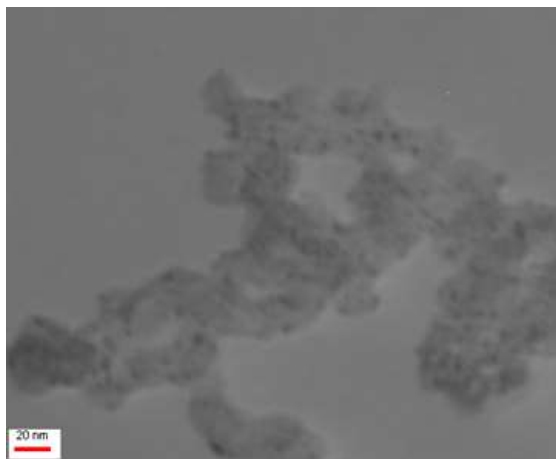
هیدرولیز NaBH_4 در سطح این نانوکاتالیست‌ها در دمای ۳۱۸ کلون اندازه‌گیری شده و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده

است. همان‌طور که اشاره شد، عموماً سورفکتانت‌ها تاثیر مهمی در کنترل اندازه و توزیع نانوذرات و ممانعت از افزایش اندازه آنها در اثر به هم چسبیدن به یکدیگر داشته و این امر افزایش سطح فعال نانوذرات را به دنبال دارد. با افزایش مساحت سطح یک کاتالیست، سایت‌های فعال موجود برای انجام واکنش و در نتیجه فعالیت کاتالیستی افزایش می‌یابد که این امر موجب افزایش تولید هیدروژن به ازای مقدار یکسان کاتالیست خواهد شد. همان‌طور که محققین دیگر نیز تایید کرده‌اند، تاثیر این پایدارکننده‌ها در افزایش فعالیت کاتالیستی عمدتاً ناشی از نقش آنها در افزایش سطح فعال کاتالیست به دلیل ممانعت از لخته شدن ذرات نانوکاتالیست است [۴۶-۴۸]. بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رود، کاتالیست‌های (۱:۱) Cu-Fe پایدار شده با SDBS کمترین میزان تولید هیدروژن و کاتالیست‌های پایدار شده با Triton X-۱۰۰ بیشترین میزان تولید هیدروژن را نشان داده‌اند. این نتیجه را با توجه به مساحت سطح گزارش شده برای این دو نانوکاتالیست (جدول ۳) می‌توان توجیه نمود زیرا کاتالیست سنتز شده در حضور SDBS از کمترین مساحت سطح و کاتالیست سنتز شده در حضور Triton X-۱۰۰ از بیشترین مساحت سطح برخوردارند. همچنین متوسط مقدار هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH_4 در سطح نانوکاتالیست (۱:۱) Cu-Fe پایدار شده با Triton X-۱۰۰، به میزان ۳۵٪ از متوسط هیدروژن تولید شده در سطح نانوکاتالیست (۱:۱) Cu-Fe سنتز شده بدون پایدارکننده بیشتر است.

شکل ۴: تصاویر SEM ذرات نانوکاتالیست (۱:۱) Cu-Fe سنتز شده با پایدارکننده‌های مختلف: بدون پایدارکننده (a)، SDBS (b)، PVP (c)، Triton X-۱۰۰ (d)، TTAB (e)

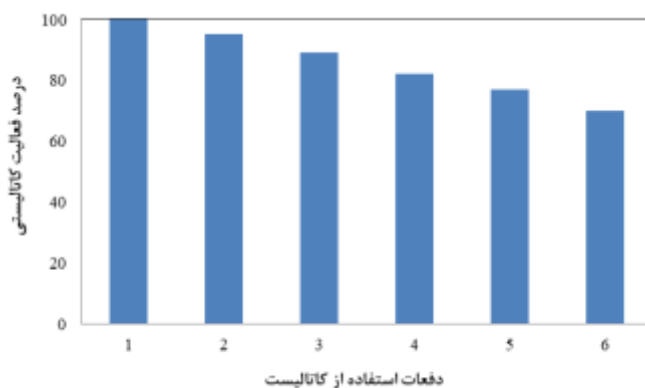


شکل ۵: میزان گاز هیدروژن تولید شده از هیدرولیز NaBH_4 در حضور کاتالیست‌های (۱:۱) Cu-Fe سنتز شده در حضور پایدارکننده‌های مختلف به منظور بررسی دقیق‌تر ساختار کاتالیست (۱:۱) Cu-Fe پایدار شده با Triton X-۱۰۰، تصویر TEM این کاتالیست نیز ثبت شده و نتیجه آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که به وضوح در این شکل مشخص است ذرات این کاتالیست کاملاً به صورت پراکنده و نانوذره بوده و به هم چسبیدگی و لخته شدن ذرات در کنار هم مشاهده نمی‌شود.



شکل ۶: تصویر TEM کاتالیست Cu-Fe(۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰

پایداری کاتالیست یکی از چالش‌های موجود برای تجاری‌سازی سیستم‌های تولید هیدروژن بر پایه‌ی هیدرولیز NaBH_4 است. از این رو به منظور بررسی میزان پایداری نانوکاتالیست Cu-Fe(۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰ و میزان کاهش فعالیت کاتالیستی آن در استفاده‌های مکرر، از این کاتالیست پنج بار متوالی برای هیدرولیز NaBH_4 استفاده شده است (شکل ۷). نتایج بدست آمده حاکی از این است که این کاتالیست از پایداری قابل ملاحظه‌ای برخوردار بوده و بعد از پنج بار استفاده مجدد، همچنان ۷۰٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است. یکی از دلایل مطرح شده برای افت فعالیت کاتالیستی، پوشیده شدن سطح کاتالیست با محصولات جانبی تولید شده در واکنش هیدرولیز NaBH_4 است [۴۹، ۵۰]. اما با توجه به این که در این تحقیق کاتالیست پس از هر بار استفاده از محلول واکنش جدا شده و چندین مرتبه با آب مقطر شسته می‌شود، نمی‌توان این مساله را به عنوان عامل اصلی افت فعالیت کاتالیستی در نظر گرفت. از این رو می‌توان اکسایش جزئی سطح کاتالیست به دلیل قلیابیت و pH بالای محیط واکنش را به عنوان عامل اصلی افت تدریجی فعالیت کاتالیستی در نظر گرفت [۲۶].



شکل ۷: درصد افت فعالیت کاتالیست Cu-Fe(۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰ پس از پنج مرتبه استفاده در هیدرولیز NaBH_4

مقایسه‌ای از فعالیت کاتالیست بهینه‌ی سنتز شده در این تحقیق (نانوکاتالیست Cu-Fe(۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰) با کاتالیست‌های بر پایه‌ی Cu یا Fe ارائه شده در مقالات دیگر از نظر متوسط شدت جریان گاز هیدروژن تولیدی در جدول ۴ ارائه

شده است. همان طور که از داده‌های ارائه شده مشخص است، کاتالیست دوتایی Cu-Fe در مقایسه با سایر کاتالیست‌هایی که یکی از این دو فلز را در ساختار خود دارند از فعالیت کاتالیستی بسیار بیشتری برخوردار است. این امر می‌تواند ناشی از برهم‌کنش موثر بین Cu و Fe و سطح فعال بالای این کاتالیست دوتایی باشد. همچنین همان طور که پیش از این نیز نشان داده شد، بکارگیری پایدارکننده‌ی Triton X-۱۰۰ موجب بهبود فعالیت کاتالیست دوتایی Cu-Fe و افزایش میزان تولید گاز هیدروژن می‌شود.

شایان ذکر است فاکتورهایی مانند غلظت NaOH، غلظت NaBH_4 ، ساختار کاتالیست (نوع فلزات و نسبت مولی آنها) و مشخصه‌های سطحی آن نیز فعالیت کاتالیستی را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهند.

جدول ۴: متوسط شدت جریان گاز هیدروژن تولیدی در هیدروولیز NaBH_4 در سطح کاتالیست‌های مختلف دارای Cu یا Fe

این تحقیق	این تحقیق	[۵۳]	[۲۳]	[۵۲]	[۲۶]	[۵۱]	رفرنس کاتالیست
Cu-Fe (۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰	Cu-Fe (۱:۱) بدون پایدارکننده	$\text{Ni}_{۳۶}\text{Cu}_{۴۶}$	Co-Fe	Cu based catalysts	Fe-Co-B	Cu-B	
۱۴۹۰	۱۱۰۶	۳۴۰	۶۹۵	۸۲۵	۲۲۱	۶۰۰	متوسط شدت جریان گاز هیدروژن تولیدی در هیدروولیز NaBH_4 (ml/min.gr)

نتایج حاصله در این تحقیق موید این نکته است که گسترش و بهبود کاتالیست‌های ارزان قیمت بر پایه‌ی فلزات غیرنخبی مس و آهن می‌تواند قدم موثری در توسعه‌ی تولید و استفاده از سوخت پاک هیدروژن باشد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکاتالیست‌های Cu-Fe با استفاده از واکنش کاهش شیمیایی توسط هیدرازین هیدرات در شرایط اولتراسونیک و جریان گاز آرگون سنتز شده و برای هیدروولیز NaBH_4 و تولید هیدروژن مورد استفاده قرار گرفته است. با سنتز کاتالیست‌هایی با نسبت‌های مولی (۱:۱)، (۳:۱) و (۱:۳) اثر نسبت مولی Cu:Fe بر فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست‌های Cu-Fe مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصله، نانوکاتالیست دوتایی مس-آهن با نسبت مولی (۱:۱) در مقایسه با سایر کاتالیست‌های سنتز شده و مس خالص از بیشترین مساحت ویژه ($170/4 \text{ m}^2/\text{g}$) برخوردار است. میزان هیدروژن تولید شده از هیدروولیز NaBH_4 در سطح این کاتالیست نیز پنج برابر میزان هیدروژن تولیدی در سطح مس خالص است. علاوه بر این، تاثیر حضور پایدارکننده‌هایی مانند پلیمر PVP و سورفکتانت‌های TTAB، SDBS و Triton X-۱۰۰ نیز بر فعالیت کاتالیست Cu:Fe (۱:۱) بررسی شده است. بر اساس نتایج حاصله، پایدارکننده‌ی Triton X-۱۰۰ بیشترین تاثیر را بر فعالیت این کاتالیست داشته است. متوسط مقدار هیدروژن تولید شده از هیدروولیز NaBH_4 در سطح نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) پایدار شده با Triton X-۱۰۰، به میزان ۳۵٪ از متوسط هیدروژن تولید شده در سطح نانوکاتالیست Cu:Fe (۱:۱) سنتز شده بدون پایدارکننده بیشتر است. همچنین نشان داده

شده است که کاتالیست (۱:۱) Cu:Fe سنتز شده در حضور پایدارکننده Triton X-۱۰۰ از پایداری خوبی برخوردار بوده و پس از پنج مرتبه استفاده در واکنش هیدرولیز NaBH_4 همچنان ۷۰٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است.

۵- مراجع

- [1] X. Wang, J. Liao, H. Li, H. Wang, R. Wang, B.G. Pollet, S. Ji, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 17543.
- [2] B. Chen, S. Chen, H.A. Bandal, R. Appiah-Ntiamoah, A.R. Jadhav, H. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 9296.
- [3] K. Li, M. Ma, L. Xie, Y. Yao, R. Kong, G. Du, A.M. Asiri, X. Sun, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 19028.
- [4] A. Mansour, F. Mojtaba, Gh. Ali, *J. Of Applied Chemistry*, **30** (1393) 79, in persian.
- [5] M. Rivarolo, O. Improta, L. Magistri, M. Panizza, A. Barbucci, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 1606.
- [6] S.-C. Li, F.-C. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41** (2016) 3038.
- [7] C.-C. Chou, C.-H. Hsieh, B.-H. Chen, *Energy*, **90** (2015) 1973.
- [8] S. Duman, S. Özkar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 15262.
- [9] J.C. Ingersoll, N. Mani, J.C. Thenmozhiyal, A. Muthaiah, *J. of Power Sources*, **173** (2007) 450.
- [10] G.R.M. Tomboc, A.H. Tamboli, H. Kim, *Energy*, **121** (2017) 238.
- [11] A. Tamboli, A. Chaugule, F. Sheikh, W.-J. Chung, H. Kim, *Energy*, **89** (2015) 568.
- [12] Y.-J. Shih, C.-C. Su, Y.-H. Huang, M.-C. Lu, *Energy*, **54** (2013) 263.
- [13] Z. Liu, B. Guo, S.H. Chan, E.H. Tang, L. Hong, *J. of Power Sources*, **176** (2008) 306.
- [14] A. Serdar, T. Seda, M. İzzet, Ö. Saim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39** (2014) 9628.
- [15] Y. Wang, G. Li, S. Wu, Y. Wei, W. Meng, Y. Xie, Y. Cui, X. Lian, Y. Chen, X. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 16529.
- [16] Al. Shaeel, A. Zaheer, M. Maqsood Ahmad, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** (2019) 16452.
- [17] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **229** (2016) 80.
- [18] B. Gamze, Ö. Abdulkadir, Y. Ayşe Bayrakçeken, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 22205.
- [19] S.-C. Lin, S.-Y. Chen, Y.-T. Chen, S.-Y. Cheng, *J. Alloys Compd.*, **449** (2008) 232.
- [20] S. Senapati, S.K. Srivastava, S.B. Singh, H.N. Mishra, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 6899.
- [21] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T.j. Nevěčná, R. Zbořil, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 16248.
- [22] C. Saka, Ö. Şahin, H. demir, A. Karabulut, A. Sarikaya, *Energy Sources, Part A*, **37** (2015) 956.
- [23] Ö. Şahin, D. Kiliç, C. Saka, *Sep. Sci. Technol.*, **50** (2015) 2051.
- [24] L. Mohammad Hassan, S. F. Abdollah, K. Morteza. *Energy*, **126** (2017) 830.

- [25] A.H. Didehban, M. Zabihi, J. Rahbar Shahroozi, *J. of Chemical Engineering*, **96** (1397) 68, in Persian.
- [26] L. Yan, W. Ping, D. Hong-Bin, *J. Alloys Compd.*, **491** (2010) 359.
- [27] B. Gamze, Ö. Abdulkadir, Y. Ayşe Bayrakçeken, *Energy*, **180** (2019) 702.
- [28] F. Dehghani Sanij. H. Gharibi, *Colloids Surf., A*, **538** (2018) 429.
- [29] G. Manyi, Y. Weiwei, Y. Yongsheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** (2018) 14293.
- [30] M. Khatami, H. Heli, P.M. Jahani, H. Azizi, M.A.L., *IET Nanobiotechnol.*, **11** (2017) 709.
- [31] C. Chun-Ta, L. Chen-An, T. Muoi, C. Yan-Ping, *J. CO2 Util.*, **18** (2017) 173.
- [32] W. Kugler, *Adv. X-Ray Anal.*, (2003) 46.
- [33] P. He, X. Shen, H. Gao, *J. Colloid Interface Sci.*, **284** (2005) 510.
- [34] J. Sha, , S. Paul, F. Dumeignil, R. Wojcieszak, *RSC Adv.*, **9** (2019) 29888.
- [35] N. Patel, R. Fernandes, and A. Miotello, *J. Catal.*, **271** (2010) 315.
- [36] Y. P. Wang, Y. J. Wang, Q. L. Ren, L. Li, L. F. Jiao, D. W. Song, G. Liu, Y. Han, H. T. Yuan, *Fuel Cells*, **10** (2010) 132.
- [37] Y. Song, G. Liang, Y. Yang, X. Lan, W. Gao, J. Yang, *J. Exp. Nanosci.*, **6** (2011) 263.
- [38] J. Eastoe, R. F. Tabor, *Colloidal Foundations of Nanoscience (Chapter 6)*, Elsevier (2014) pp.135.
- [39] I. G. Godinez, C. J. Darnault, *Water Res.*, **45** (2011) 839.
- [40] D. Wang, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84** (2002) 2721.
- [41] P. Sarrazin, D. Chaussy, L. Vurth, O. Stephan, D. Beneventi, *Langmuir*, **25** (2009) 6745.
- [42] L. Yang, K. Du, X. S. Zhang, B. Cheng, *Appl. Therm. Eng.*, **31** (2011) 3643.
- [43] W. Wang, Y. Song, Q. Liu, K. Yang, *Bull. Mater. Sci.*, **37** (2014) 797.
- [44] R. Etefagh, E. Azhir, N. Shahtahmasebi, *Sci. Iran.*, **20** (2013) 1055.
- [45] A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, *Results Phys.*, **7** (2017) 3007.
- [46] M. Zhu, Z. Li, B. Xiao, Y. Lu, Y. Du, P. Yang, X. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5** (2013) 1732.
- [47] F. O. Baydaroglu, E. Özdemir, A. G. Gürek, *React. Kinet., Mech. Catal.*, **122** (2017) 575.
- [48] C. Wang, Y. Wang, M. Chen, J. Hu, Z. Yang, H. Zhang, J. Wang, Sh. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** (2019) 26888.
- [49] Y. H. Huang, Ch. C. Su, S. L. Wang, M. C. Lu, *Energy*, **46** (2012) 242.
- [50] X. Zhang, Ch. Li, J. Qu, Q. Guo, K. Huang, *Carbon Res. Convers.*, **2** (2019) 225.
- [51] X. L. Ding, X. Yuan, Ch. Jia, Z. F. Ma, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 11077.
- [52] A. Balbay, C. Saka, *Energy Sources, Part A*, **40** (2018) 794.
- [53] W. Gouveia, M. Bello, A. Balčiūnaitė, S. Eugénio, D. M. F. Santos, *ECS Trans.*, **86** (2018) 603.