

DOI: 10.53403/9785951505156\_2022\_82

## Никельсодержащие катализаторы для твердофазных источников водорода на основе боргидрида натрия

**О. В. Нецкина, О. В. Комова, В. Э. Булаков**

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

netskina@catalysis.ru

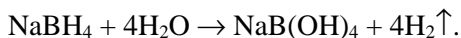
*Высокая водородная емкость боргидрида натрия (10,5 масс. %) делает его привлекательным соединением для компактного хранения и получения водорода в полевых условиях. При этом таблетирование гидрида с катализатором обеспечивает начало газогенерации сразу после добавления воды из любого природного источника. В качестве катализаторов используют соединения кобальта, стоимость которых ежегодно растет из-за востребованности в производстве литий-ионных источников питания. Альтернативой является никель, но он менее активен в гидролизе боргидрида натрия, поскольку на поверхности никелевых частиц присутствует водород, препятствующий адсорбции боргидрид-аниона.*

*В данной работе предложено улучшить каталитические свойства никелевых катализаторов за счет закрепления кобальта на поверхности ферромагнитных никелевых частиц с получением биметаллических катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка». Наиболее активный катализатор был синтезирован при медленном осаждении восстановленных кобальтовых частиц на поверхности ферромагнитного никелевого катализатора с формированием плотной оболочки толщиной около 10 нм.*

### Введение

Одним из направлений развития водородных технологий является создание компактных источников водорода для автономного использования [1], в том числе в полевых условиях при температуре окружающей среды без дополнительного подвода тепла. Таким источником может выступать боргидрид

натрия [2–5], который, взаимодействуя с водой, выделяет водород в присутствии катализаторов:



В настоящий момент в научных публикациях активно обсуждается вопрос создания дешевых и активных катализаторов, не содержащих металлов платиновой группы [6, 7]. Подавляющее большинство исследований посвящено кобальтовым катализаторам, поскольку они проявляют наибольшую активность в гидролизе боргидрида натрия среди переходных металлов [6, 8, 9]. В связи с ростом стоимости кобальта, обусловленным востребованностью в производстве литий-ионных источников питания, остро встала проблема его замены на никель, который примерно в три раза дешевле. Наметившаяся тенденция требует более детального исследования никельсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия. В опубликованных работах [6, 8–10] продемонстрировано, что никель медленнее катализирует взаимодействие воды и гидрида, чем кобальт. Тем не менее для никельсодержащих катализаторов был получен ряд важных результатов. Было отмечено, что скорость генерации водорода из растворов боргидрида натрия зависит от метода приготовления и физико-химических свойств никелевых катализаторов, а также условий тестирования. Чаще всего активация никельсодержащих катализаторов осуществляется под действием боргидрида натрия как восстановительного агента [11], в том числе в реакционной среде [12]. При этом активная фаза состоит из аморфных частиц сферической формы со слабо выраженными магнитными свойствами [13]. По данным химического анализа в ее состав входит бор, что благоприятно влияет на скорость гидролиза боргидрида натрия [14]. Было отмечено, что при переходе от сферической к волокнистой форме никелевых частиц наблюдается рост скорости газогенерации за счет увеличения удельной поверхности [15]. Многократное испытание образца, состоящего из никелевых частиц волокнистой формы, приводит к образованию на каталитически активной поверхности пленки боратов натрия и слипанию волокон между собой, что становится причиной снижения активности катализатора [16]. Турецкие исследователи под руководством S. Özkar предложили для предотвращения агломерации никелевых частиц добавить фосфат натрия [17] и поливинилпирролидон [18]. Было продемонстрировано, что органический полимер эффективно стабилизирует наночастицы никеля размером от 3,6 до 1,6 нм, обеспечивая большую скорость газогенерации, чем фосфат натрия в аналогичных условиях.

Как было отмечено выше, активность никелевых катализаторов в гидролизе боргидрида натрия уступает кобальтовым катализаторам [19], поскольку на поверхности никелевых частиц присутствует водород, препятствующий адсорбции боргидрид-аниона [20]. Существенно улучшить каталитические свойства никелевых катализаторов можно за счет введения в их состав более активного металла, в меньшей степени удерживающего водород, например, кобальта. Так, в работах [21, 22] было определено, что с увеличением количества кобальта в составе биметаллических катализаторов аддитивно возрастает скорость генерации водорода. Причина состоит в образовании большего количества кобальтовых частиц, практически не содержащих никель.

В данной работе предложено закрепить кобальт на поверхности ферромагнитных никелевых частиц, чтобы повысить активность биметаллических катализаторов. Целью работы являлась оптимизация условий синтеза биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» для достижения максимальной активности в гидролизе боргидрида натрия.

## Экспериментальная часть

Водородгенирующие композиции были приготовлены путем прессования при  $27 \text{ кгс/см}^2$  механической смеси боргидрида натрия с хлоридами кобальта и никеля ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Мольное соотношение гидрид: металл составляло 25:1.

Скорость генерации была изучена при добавлении в воду водородгенирующих композиций в стеклянный термостатированный реактор внутреннего перемешивания, снабженный магнитной мешалкой, вращающейся со скоростью 800 об/мин. Объем выделяющегося водорода измеряли газовой бюреткой объемом 100 мл и приводили к нормальным условиям. Каталитическую активность рассчитывали по формуле

$$A = \frac{\bar{W}_{\text{H}_2}}{m_{\text{Co}}},$$

где  $A$  [ $\text{мл с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$ ] – активность катализатора,  $\bar{W}_{\text{H}_2}$  [ $\text{мл с}^{-1}$ ] – средняя скорость реакции,  $m_{\text{Co}}$  [г] – масса кобальта.

После полного прекращения газогенерации биметаллические катализаторы извлекали из реакционной среды с помощью магнита, обернутого гидрофобной фторопластовой пленкой. Их промывали водой и ацетоном, затем сушили в вакуумном шкафу без нагрева. По разнице массы загруженного в реактор катализатора и извлеченного из реакционной среды определяли степень извлечения биметаллического катализатора ( $\eta$ , масс. %):

$$\eta = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где  $m_0$  [г] – масса загруженного биметаллического катализатора в реактор;  $m$  [г] – масса биметаллического катализатора, извлеченного из реакционной среды.

Содержание кобальта и бора в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Ortina 4300V» (Германия).

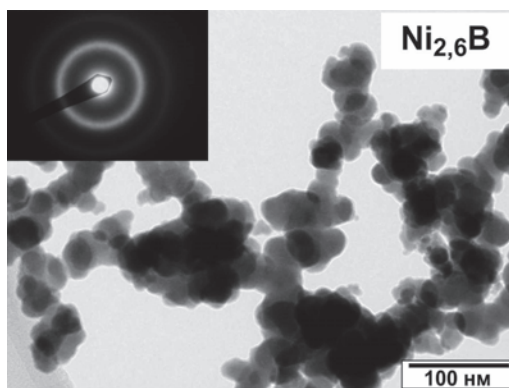
Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0,14 нм).

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 ( $AlK_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486,74$  эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) спектрометра была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней  $Au4f_{7/2}$  (84,0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932,6 эВ). Точность определения значений энергий связи  $\pm 0,1$  эВ. Образцы наносили на проводящий скотч и исследовали без предварительной обработки. Подзарядка в образцах учитывалась по линиям  $C1s$  (284,8 эВ). Анализ индивидуальных спектров кобальта и бора позволил определить их электронное состояние и рассчитать соотношение окисленных и восстановленных форм на поверхности изучаемых образцов с учетом коэффициента элементной чувствительности.

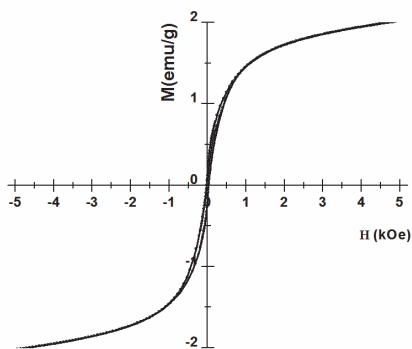
Характеристика магнитных свойств была изучена на вибрационном магнитометре (VSM-7407, Lake Shore) в атмосфере аргона. Петли гистерезиса записаны в магнитных полях от  $-5$  кЭ до  $+5$  кЭ. Для предотвращения взаимодействия образцов с атмосферой исследуемый порошок заворачивали в пленку Parafilm, масса и магнитная восприимчивость которой определялись заранее.

## Результаты и их обсуждение

В качестве исходной матрицы для синтеза биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» был приготовлен никелевый катализатор путем восстановления хлорида никеля в водном растворе боргидрида натрия. Полученный образец представлял собой аморфные частицы низкотемпературного бориды никеля (рис. 1,а) со слабо выраженными магнитными свойствами (рис. 1,б). Мольное соотношение никеля к бору составило 2,6.



а



б

Рис. 1. Морфология (а) и гистерезис (б) намагниченности (комнатная температура) для массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия

Высокотемпературная обработка в инертной среде (аргон) позволяет усилить ферромагнетизм никелевых катализаторов (рис. 2). Однако при нагревании образца наблюдается трансформация каталитически активного компонента с образованием фазы, имеющей температуру Кюри около  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которая соответствует металлическому никелю.

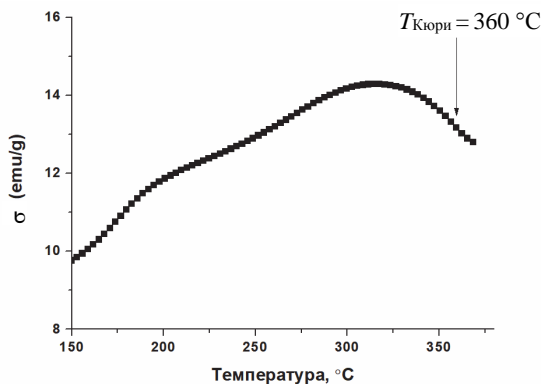


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для исходного никелевого катализатора, восстановленного боргидридом натрия

По данным ПЭМ для никелевого катализатора, прокаленного при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характерно объединение оболочек отдельных частиц (рис. 3), но границы между ними остаются хорошо различимыми. При этом на дифракционном ПЭМ-изображении появляются рефлексы, что свидетельствует о наличии кристаллических фаз в образце после прокалки наряду с аморфной фазой. Из-за большой дефектности структуры дифракционные рефлексы формируются под всеми азимутальными углами, стремясь к образованию кольца. Тем не менее их нельзя отнести только к фазе металлического никеля. По-видимому, некоторые дифракционные максимумы соответствуют оксидам никеля или бора.

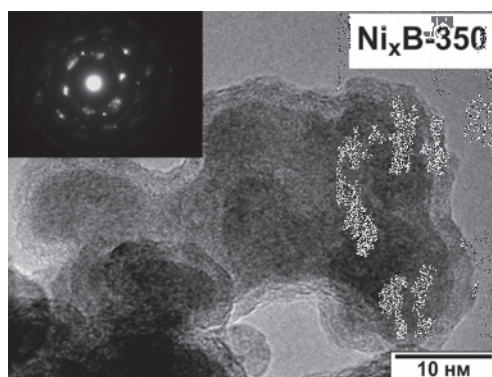


Рис. 3. Морфология массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия и прокаленного при  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

С увеличением температуры прокаливания до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит полное слияние частиц внутри общей оболочки с образованием протяженных структур (рис. 4,а). Вероятно, оболочка состоит из кислородсодержащей фазы ни-

келя, как в случае кобальтовых катализаторов, полученных в аналогичных условиях [23]. Она выполняет защитную функцию для частиц никеля с выраженными ферромагнитными свойствами (рис. 4,б).

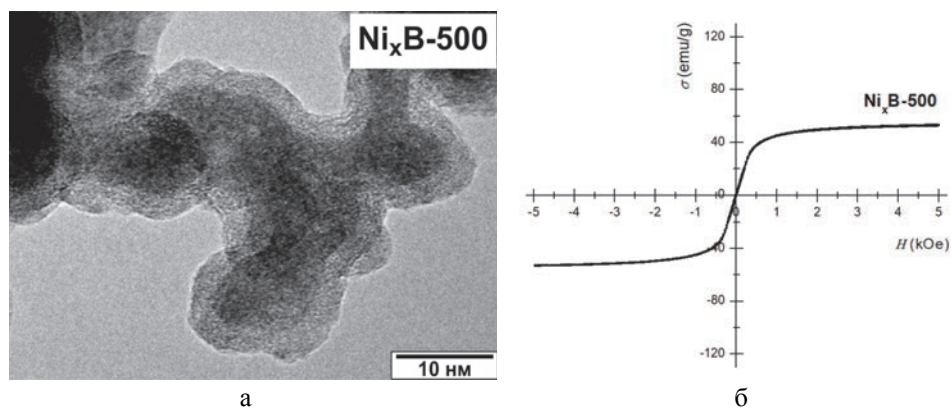


Рис. 4. Морфология (а) и гистерезис (б) намагниченности (комнатная температура) для массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия и прокаленного при 500 °С

Никелевые катализаторы, подвергнутые термической обработке при разной температуре, были добавлены в состав таблетированных композиций на основе боргидрида натрия. Полученные «водородные» таблетки были испытаны в процессе газогенерации. Из рис. 5 видно, что с ростом температуры прокаливания до 350 °С активность никелевых систем практически не меняется. Дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению скорости газогенерации из-за агрегации никелевых частиц внутри окружающей их оболочки (см. рис. 3, 4) и трансформации каталитически активной фазы с образованием металлического никеля с выраженными магнитными свойствами (см. рис. 2).

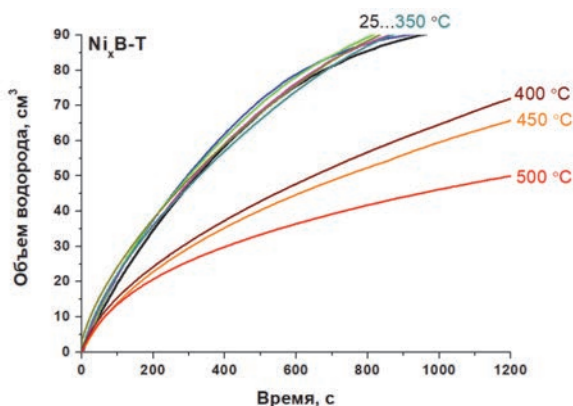


Рис. 5. Влияние температуры термической обработки никелевых катализаторов на скорость генерации водорода в гидролизе боргидрида натрия. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

Одним из путей повышения активности никелевых катализаторов может быть закрепление кобальта на поверхности магнитных никелевых частиц. С этой целью были приготовлены кобальт-никелевые катализаторы путем нанесения хлорида кобальта на поверхность никелевых частиц традиционным методом пропитки по влагоемкости. Его суть заключается в добавлении по каплям насыщенного раствора соли (50 масс. % при 20 °С) к рыхлому порошку никелевого катализатора при интенсивном перемешивании. Было отмечено, что для катализаторов, прокаленных до 350 °С, влагоемкость была  $1,15 \pm 0,05$  мл/г<sub>кат-ра</sub>. Более высокотемпературная обработка привела к ее снижению, и после прокаливания при 500 °С катализатор поглощал в 2 раза меньше раствора. По объему раствора, впитанному образцами, было оценено количество кобальта, нанесенного на каждый образец (табл. 1). Полученные значения близки к содержанию кобальта, определенному с помощью элементного анализа. Было выявлено, что в образцах, прокаленных при температуре выше 350 °С, содержание кобальта уменьшается, что коррелирует с уменьшением их влагоемкости.

Таблица 1

Содержание кобальта в кобальт-никелевых катализаторах, прокаленных при различной температуре

Содержание кобальта, масс. %	Температура, °С								
	25	100	200	250	300	350	400	450	500
Расчетное	19,6	20,9	19,2	20,9	19,5	18,6	15,9	14,3	8,5
По данным элементного анализа	18,9	19,2	18,5	18,9	18,7	17,8	15,3	13,9	7,8

Синтезированные кобальт-никелевые катализаторы были использованы для приготовления «водородных» таблеток на основе боргидрида натрия, изучена газогенерация при добавлении их в воду. Согласно полученным данным (рис. 6) нанесение хлорида кобальта на частицы непрокаленного никелевого катализатора не приводит к росту их активности, несмотря на значительное содержание в образце кобальта (18,9 масс. %). Замена хлорида кобальта на ацетилацетонат кобальта также не дала прироста в активности биметаллического катализатора (см. рис. 6).

Заметный эффект нанесения хлорида кобальта наблюдается только для никелевых катализаторов, прокаленных при температуре выше 350 °С (рис. 7,а). Особенно хорошо эта тенденция видна при отнесении активности биметаллического катализатора к количеству кобальта, определенному элементным анализом (рис. 7,б). Тем не менее скорость газогенерации не превысила значений, характерных не только для кобальтового катализатора, но и для непрокаленного никелевого катализатора, выбранного в качестве исходной матрицы для синтеза биметаллических систем (см. рис. 7,а).

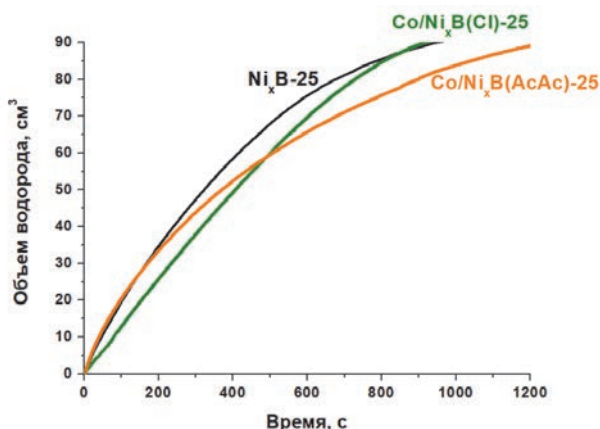


Рис. 6. Зависимость скорости генерации водорода от природы предшественника кобальтового активного компонента на поверхности непрокаленного никелевого катализатора. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

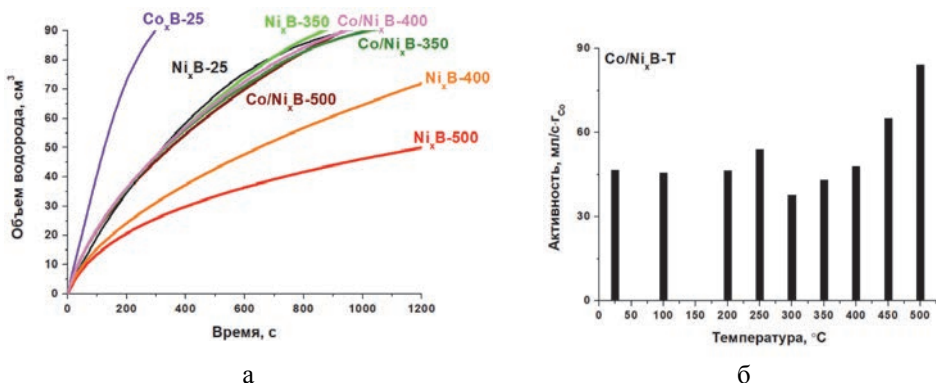


Рис. 7. Зависимость скорости генерации водорода (а) и активности биметаллических кобальт-никелевых катализаторов (б) от температуры прокаливания исходной никелевой матрицы. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура: 40 °С

Наблюдаемая закономерность может быть следствием частичного растворения никеля в кислом пропиточном растворе с  $pH = 1,93$  из-за гидролиза хлорида кобальта по катиону. При удалении излишка воды из катализатора происходит совместное осаждение никеля и кобальта на поверхности никелевых частиц, поэтому не удается получить биметаллические катализаторы с более высокой активностью, чем исходный никелевый катализатор. Фазовый переход низкотемпературного бориды никеля в металлический никель при температуре выше 350 °С, вероятно, приводит к снижению растворения никеля в пропиточном растворе хлорида кобальта, поэтому имеет место заметное увеличение активности при нанесении кобальта на никелевые катализаторы, прокаленные при 400 и 500 °С.



Следует отметить, что термическая обработка никелевого катализатора существенно усиливает его магнитные свойства (см. рис. 2), что обеспечивает высокую степень извлечения биметаллических катализаторов из реакционной среды после завершения газогенерации (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры прокаливания исходного никелевого катализатора на степень извлечения кобальт-никелевых катализаторов из реакционной среды

Степень извлечения, масс. %	Температура, °С								
	25	100	200	250	300	350	400	450	500
	28	35	33	37	41	74	85	90	93

Для предотвращения растворения никеля в пропиточном растворе хлорида кобальта было предложено закрепить на поверхности никелевых частиц уже восстановленные частицы кобальта. Методика заключалась в медленном добавлении растворов хлорида кобальта и боргидрида натрия к суспензии никелевого катализатора. При соблюдении мольного соотношения  $\text{Co} : \text{NaBH}_4 = 4$  процедуру проводили при интенсивном перемешивании, чтобы образующиеся наночастицы кобальта осаждались на поверхности ферромагнитного никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С. Данный подход позволил закрепить 8,3 масс. % кобальта. Полученный кобальт-никелевый катализатор был изучен методом ПЭМ (рис. 8), с помощью которого было показано, что поверхность прокаленных никелевых частиц окружена плотным слоем толщиной около 10 нм, состоящим из аморфных частиц, имеющих выраженные границы между собой.

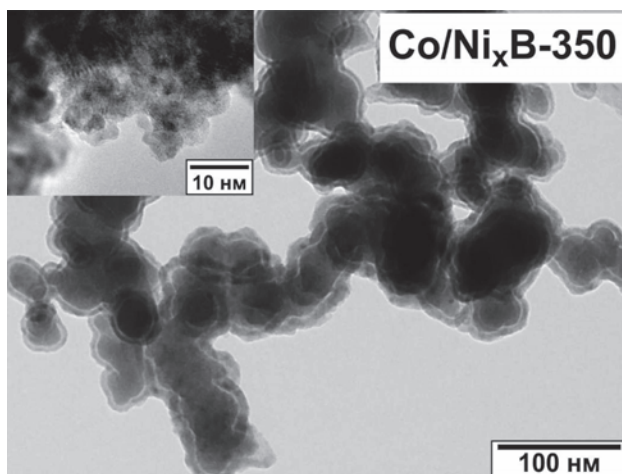


Рис. 8. Морфология массивного биметаллического катализатора, полученного при осаждении кобальта в суспензии прокаленного при 350 °С никелевого катализатора

Синтезированные кобальт-никелевые катализаторы были использованы для приготовления «водородных» таблеток на основе боргидрида натрия, изу-

чена газогенерация при добавлении их в воду. Согласно полученным данным (рис. 9) закрепление 8,3 масс. % кобальта на частицы прокаленного при 350 °С никелевого катализатора приводит к росту скорости генерации водорода по сравнению с непрокаленным и прокаленным при 350 °С никелевым катализатором. Более того, ее значение приближается к кобальтовому катализатору, восстановленному в среде боргидрида натрия (см. рис. 9). Однако его отличительной особенностью является непродолжительный активационный период, характерный для гидролиза боргидрида натрия в присутствии кислородсодержащих соединений кобальта [24]. Вероятно, при образовании наночастиц кобальта на их поверхности происходит частичное окисление металла в водной суспензии, которая из-за присутствия тетрагидроксобората натрия имеет  $\text{pH} \approx 11$ .

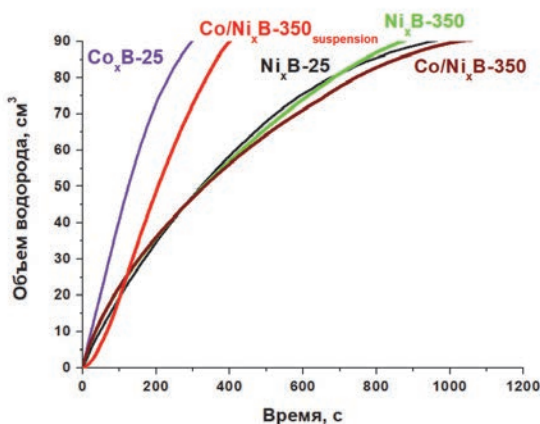


Рис. 9. Зависимость скорости генерации водорода от способа закрепления кобальта на поверхности никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

Действительно, методом РФЭС (рис. 10) показано, что на поверхности биметаллического катализатора кобальт присутствует в окисленном виде с энергией связи 782,3 эВ линии  $\text{Co}2p_{3/2}$ , которую можно отнести к  $\text{Co}(\text{OH})_2$  [25–27] или борату кобальта [28]. В пользу последнего свидетельствует интенсивная линия  $\text{B}1s$ , соответствующая окисленному бору (192,2 эВ) в боратах [29]. Кроме того, для бората кобальта также характерен непродолжительный период активации [30], после которого достигаются высокие скорости генерации водорода – в отличие от гидроксида кобальта, малоэффективного в гидролизе боргидрида натрия [31].

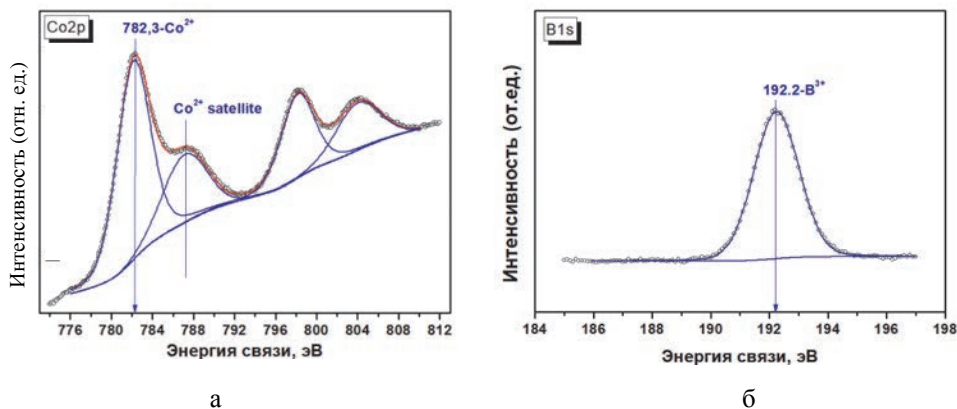


Рис. 10. Co2p (а) и B1s (б) спектры РФЭС для биметаллического катализатора, полученного в суспензии никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С

Изучение биметаллического кобальт-никелевого катализатора после реакции методом РФЭС подтвердило восстановление кобальта в течение активационного периода (рис. 11,а). Тем не менее на поверхности катализатора около 2/3 кобальта окислено, что, вероятно, обусловлено сильнощелочной средой (pH ~ 13) отработанного раствора после полной конверсии гидроксида. При этом бор в катализаторе также присутствует в окисленном и восстановленном состоянии, что характерно для низкотемпературного борида кобальта, описанного в работе [32].

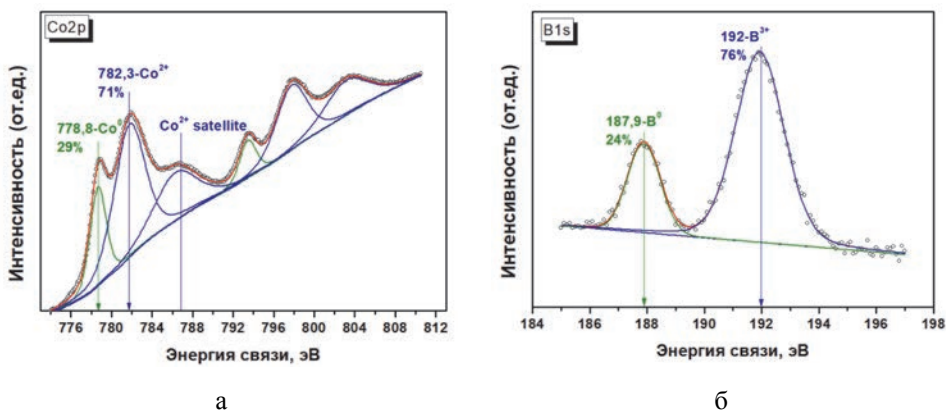


Рис. 11. Co2p (а) и B1s (б) спектры РФЭС для биметаллического катализатора после контакта с боргидридом натрия в реакционной среде

Подводя итоги выполненным исследованиям, можно сделать заключение, что при медленном добавлении раствора хлорида кобальта и раствора боргидрида натрия к суспензии никелевого катализатора происходит восстановление кобальта с образованием наночастиц. Они осаждаются на поверхности ферромагнитных никелевых частиц в виде плотной оболочки. Было установлено, что на ее поверхности кобальт подвергается окислению с образованием бората кобальта, который затем восстанавливается до активного состоя-

ния (низкотемпературного бориды кобальта) под действием боргидрида натрия в течение непродолжительного активационного периода. При этом достигаемая скорость генерации водорода приближается по значению к активности массивной кобальтовой системы.

Таким образом, был предложен новый подход к синтезу биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» для таблетированных источников водорода на основе боргидрида натрия со сниженным содержанием кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00599).

## Список литературы

1. Hassan I. A., Ramadan H. S., Saleh M. A., Hissel D. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: review, analysis and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 149. P. 111311.
2. Fakioglu E., Yurum Y., Veziroglu T. N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29 P. 1371–1376.
3. Liu B. H., Li Z. P. A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 187. P. 527–534.
4. Demirci U. B. About the technological readiness of the H<sub>2</sub> generation by hydrolysis of B(–N)–H compounds // *Energy Technology*. 2018. Vol. 6, N 3. P. 470–486.
5. Liu C. H., Kuo Y. C., Chen B. H. et al. Synthesis of solid-state NaBH<sub>4</sub>/Co-based catalyst composite for hydrogen storage through a high-energy ball-milling process // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, N 9. P. 4027–4040.
6. Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell // *Fuel Cells*. 2010. Vol. 10 P. 335–350.
7. Sun H., Meng J., Jiao L., Cheng F., Chen J. A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2018. Vol. 5. P. 760–772.
8. Yan C., Fang Z., Guo C., Huang S., Luo W., Li W. Hydrogen generation from sodium borohydride catalyzed by cobalt (II) acetate // *Asian J. of Chem*. 2015. Vol. 27, N 4. P. 1279–1282.
9. Akdim O., Demirci U. B., Muller D., Miele P. Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, N 6. P. 2631–2637.
10. Brack P., Dann S. E., Upul Wijayantha K. G. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) solutions // *Energy Sci. and Engin*. 2015. Vol. 3, N 3. P. 174–188.

11. Walter J. C., Zurawski A., Montgomery D., Thornburg M., Revankar S. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts // *J. of Power Sources*. 2008. Vol. 179, N 1. P. 335–339.
12. Tignol P., Demirci U. B. Nickel-based catalysts for hydrogen evolution by hydrolysis of sodium borohydride: from structured nickel hydrazine nitrate complexes to reduced counterparts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, N 27. P. 14207–14216.
13. Liang Z., Li Q., Li F., Zhao S., Xia X. Hydrogen generation from hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  based on high stable  $\text{NiB/NiFe}_2\text{O}_4$  catalyst // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N 7. P. 3971–3980.
14. Wu Z., Mao X., Zi Q., Zhang R., Dou T., Yip A. C. K. Mechanism and kinetics of sodium borohydride hydrolysis over crystalline nickel and nickel boride and amorphous nickel–boron nanoparticles // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 596–603.
15. Kim J.-H., Lee H., Han S.-C., Kim H.-S., Song M.-S., Lee J.-Y. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29, N 3. P. 263–267.
16. Kim J.-H., Kim K.-T., Kang Y.-M. et al. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 379, N 1–2. P. 222–227.
17. Metin Ö., Özkar S. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, N 12. P. 1707–1715.
18. Metin O., Özkar S. Synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized water-soluble nickel (0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 295, N 1–2. P. 39–46.
19. Singh P. K., Das T. Generation of hydrogen from  $\text{NaBH}_4$  solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N 49. P. 29360–29369.
20. Netskina O. V., Tayban E. S., Rogov V. A. et al. Solid-state  $\text{NaBH}_4$  composites for hydrogen generation: catalytic activity of nickel and cobalt catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, N 7. P. 5459–5471.
21. Kim D.-R., Cho K.-W., Choi Y.-I., Park C.-J. Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline  $\text{NaBH}_4$  solution // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, N 6. P. 2622–2630.
22. Guo Y., Feng Q., Ma J. The hydrogen generation from alkaline  $\text{NaBH}_4$  solution by using electroplated amorphous Co-Ni-P film catalysts // *Appl. Surface Sci*. 2013. Vol. 273. P. 253–256.

23. Netskina O. V., Kellerman D. G., Ishchenko A. V., Komova O. V., Simagina V. I. Amorphous ferromagnetic cobalt-boron composition reduced by sodium borohydride: phase transformation at heat-treatment and its influence on the catalytic properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 537. P. 485–494.
24. Simagina V. I., Komova O. V., Ozerova A. M. et al. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // *Appl. Catalysis A: General*. 2011. Vol. 394, N 1–2. P. 86–92.
25. Kim M. H. Surface chemical structures of  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  catalysts for continuous wet trichloroethylene oxidation // *Korean J. Chem. Eng.* 2005. Vol. 22, N 6. P. 839–843.
26. Chang J.-K., Wu C.-M., Sun I.-W. Nano-architected  $\text{Co}(\text{OH})_2$  electrodes constructed using an easily-manipulated electrochemical protocol for high-performance energy storage applications // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 3729–3735.
27. Xue T., Lee J.-M. Capacitive behavior of mesoporous  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanowires // *J. of Power Sources*. 2014. Vol. 245. P. 194–202.
28. Arzac G. M., Rojas T. C., Fernandez A. Boron compounds as stabilizers of a complex microstructure in a co-B-based Catalyst for  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis // *Chem. Cat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 1305–1313.
29. Li H., Dai W.-L., Wang W. et al. XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni-P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties // *Appl. Surface Sci.* 1999. Vol. 152, N 1–2. P. 25–34.
30. Ozerova A. M., Simagina V. I., Komova O. V. et al. Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 513. P. 266–272.
31. Netskina O. V., Ozerova A. M., Komova O. V., Odegova G. V., Simagina V. I. Hydrogen storage systems based on solid-state  $\text{NaBH}_4/\text{Co}_x\text{B}$  composite: influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // *Catalysis Today*. 2015. Vol. 245. P. 86–92.
32. Netskina O. V., Kochubey D. I., Prosvirin I. P. et al. Cobalt-boron catalyst for  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis: the state of the active component forming from cobalt chloride in a reaction medium // *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 441. P. 100–108.