



تولید هیدروژن با استفاده از نانوکاتالیست کبالت پایدار شده بر کربن نیتريد گرافیتی

محدثه یارپور¹، محمدحسن لقمانی^{2*}

1- دانش آموخته کارشناسی ارشد نانومواد، گروه نانوفناوری، دانشکده فنی دانشگاه گیلان، رشت، ایران

2- استادیار، گروه نانوفناوری، دانشکده فنی دانشگاه گیلان، رشت، ایران

*رشت، 416351841، mhmdloghmani@guilan.ac.ir

چکیده

تولید هیدروژن به عنوان حامل انرژی پاک با استفاده از آبکافت کاتالیزوری سدیم بوروهیدرید مورد توجه گسترده ای قرار گرفته است. این پژوهش به سنتز نانوکاتالیست کبالت پایدار شده بر پایه کربن نیتريد گرافیتی (Co/g-C₃N₄) به روش کاهش شیمیایی و ارزیابی عملکرد آن در تولید هیدروژن پرداخته است. مشخصه یابی نانوکاتالیست با روش های پراش پرتو ایکس، طیفسنجی فتوالکترون پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و گرماسنجی حرارتی انجام شد. نتایج طیفسنجی فتوالکترون پرتو ایکس تشکیل فازهای Co-B و Co₃O₄ را بر بستر پلیمری تأیید کرد و تصاویر میکروسکوپ الکترونی توزیع یکنواخت نانوذرات کبالت با اندازه زیر ۵۰ نانومتر بدون تجمع را نشان داد. بررسی فعالیت کاتالیزوری در تولید هیدروژن با سیستم اندازه گیری حجمی انجام شد و نتایج حاکی از بازده ۱۰۰ درصدی تولید هیدروژن در شرایط بهینه شامل ۵۰ میلی گرم کاتالیزور و غلظت ۱۰ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید بود. استفاده از بستر کربن نیتريد گرافیتی سرعت تولید هیدروژن را تا ۲ برابر نسبت به کاتالیست بدون پایدارساز افزایش داد. مطالعات سینتیکی نشان داد واکنش نسبت به کاتالیزور دارای مرتبه جزئی یک و نسبت به سدیم بوروهیدرید دارای مرتبه جزئی کمتر از یک است. انرژی فعال سازی ۳۷/۹۴ kJmol⁻¹، آنتالپی فعال سازی ۳۵/۵۳ kJmol⁻¹ و آنتروپی فعال سازی ۱۸۶/۷ Jmol⁻¹K⁻¹ محاسبه گردید. مکانیسم پیشنهادی مبتنی بر جذب همزمان یون بوروهیدرید و مولکول آب بر سایت های فعال کاتالیست است. این مطالعه گامی مؤثر در توسعه کاتالیست های غیرنخب و کم هزینه برای تولید هیدروژن سبز محسوب می شود.

کلیدواژگان: تولید هیدروژن، انرژی تجدید پذیر، نانوذرات کبالت، سدیم بوروهیدرید، کربن نیتريد گرافیتی، سینتیک، ترمودینامیک

Hydrogen production using a cobalt-stabilized on graphitic carbon nitride nanocatalyst

Mohaddeseh Yarpour¹, Mohammad Hassan Loghmani^{2*}

1- Master's degree in Nanomaterials, Department of Nanotechnology, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

2- Associate Professor, Department of Nanotechnology, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

* P.O.B. 416351841 Guilan, Iran, mhmdloghmani@guilan.ac.ir

Received: 6 August 2025 Accepted: 23 July 2026

Abstract

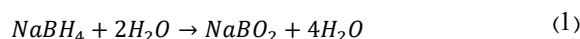
Hydrogen production as a clean energy carrier through catalytic hydrolysis of sodium borohydride has attracted widespread attention. This research addresses the synthesis of a cobalt nanocatalyst stabilized on graphitic carbon nitride (Co/g-C₃N₄) via chemical reduction and evaluates its performance in hydrogen production. Characterization of the nanocatalyst was performed using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). XPS results confirmed the formation of Co-B and Co₃O₄ phases on the polymeric substrate, and electron microscopy images showed uniform distribution of cobalt nanoparticles below 50 nm in size without aggregation. Investigation of catalytic activity in hydrogen production was conducted using a volumetric measurement system, with results indicating 100% hydrogen production efficiency under optimal conditions including 50 mg catalyst and 10 w.t.% sodium borohydride concentration. The use of graphitic carbon nitride substrate increased hydrogen production rate by twofold compared to the catalyst without stabilizer. Kinetic studies revealed a partial first order with respect to the catalyst and partial order less than one with respect to sodium borohydride. The activation energy was calculated as 37.94 kJ mol⁻¹, activation enthalpy as 35.53 kJ mol⁻¹, and activation entropy as -186.7 J mol⁻¹ K⁻¹. The proposed mechanism is based on simultaneous adsorption of borohydride ions and water molecules

on the catalyst's active sites. This study represents an effective step toward developing non-precious and low-cost catalysts for green hydrogen production.

Keywords: Hydrogen Production, Renewable Energies, Cobalt Nanoparticle, Sodium Borohydride, Graphitic Carbon Nitride, Kinetics, Thermodynamics

1- مقدمه

در سال‌های اخیر، هیدروژن به عنوان ساده‌ترین و سبک‌ترین عنصر شیمیایی، یکی از امیدبخش‌ترین حامل‌های انرژی پاک مورد توجه قرار گرفته است. این عنصر که بیش از ۷۵ درصد جرم جهان مرئی را تشکیل می‌دهد، با تولید انحصاری آب به عنوان محصول احتراق، گزینه‌ای ایده‌آل برای سیستم‌های انرژی پایدار محسوب می‌شود. اما تولید هیدروژن در برخی از روش‌ها منجر به انتشار کربن خواهد شد [1] که باید در انتخاب روش تولید به آن توجه کرد. علیرغم فراوانی در طبیعت، هیدروژن به صورت خالص یافت نمی‌شود و استخراج آن از ترکیبات شیمیایی مستلزم صرف انرژی قابل توجهی است. در حال حاضر سهم غالب تولید هیدروژن جهانی مبتنی بر فرآیندهای متعارف سوخت فسیلی است؛ به‌طوری‌که مطالعات نشان می‌دهد بیش از ۹۵ درصد آن از طریق ریفرمینگ گاز طبیعی تولید می‌شود. درست است که هزینه تولید هیدروژن با این روش نسبت به سایر روش‌ها مقرون به صرفه‌تر است اما رسوب کک بر کاتالیزور عیب اساسی این روش است [2]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی به بررسی روش‌های جایگزین تولید هیدروژن پرداخته‌اند. الکترولیز آب با استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر یکی از امیدبخش‌ترین این روش‌ها محسوب می‌شود. همچنین، فناوری‌های نوظهوری مانند روش‌های فتوالکتروشیمیایی و بیولوژیکی در مراحل مختلف تحقیقاتی قرار دارند. از دیگر راهکارهای مورد مطالعه می‌توان به استفاده از هیدریدهای فلزی اشاره کرد که امکان ذخیره‌سازی ایمن و آزادسازی کنترل‌شده هیدروژن را فراهم می‌نمایند. در میان مواد معدنی، به عنوان یک منبع تجدیدپذیر حاوی هیدروژن، هیدریدهای فلزی مواد ارزشمندی برای آزادسازی هیدروژن در واکنش‌های متانولیز یا آبکافت هستند. سدیم بوروهیدرید که به‌عنوان سدیم-تتراهیدریدوبورات نیز شناخته می‌شود، یک ماده ذخیره‌کننده هیدروژن است این ماده با دارا بودن ظرفیت ذخیره‌سازی 10/8 درصد وزنی هیدروژن، در واکنش آبکافت قادر است ۵۰ درصد هیدروژن نظری را آزاد کند. نکته کلیدی این‌که نیمی از این هیدروژن تولیدشده مستقیماً از مولکول‌های آب منشأ می‌گیرد که این ویژگی، سدیم بوروهیدرید را به عاملی مؤثر برای شکست مولکول آب تبدیل می‌نماید [3]. در واقع، گاز هیدروژن از طریق واکنش آبکافت معادله 1 تولید خواهد شد.

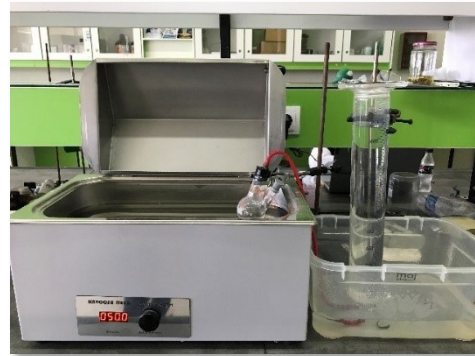


همان‌طور که در رابطه 1 مشاهده می‌شود، سدیم بوروهیدرید به گاز هیدروژن و سدیم متابورات تبدیل می‌شود. سدیم متابورات که به عنوان یک محصول جانبی از طریق واکنش آبکافت به‌دست می‌آید، محلول در آب است و برای محیط‌زیست خطرناک نیست. واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید، از اواخر دهه 1990 مورد توجه قرار گرفت. پایداری سدیم بوروهیدرید در محلول‌های قلیایی، عدم سمیت و محصولات جانبی آن و ایمنی محیطی باعث توجه

گسترده در بسیاری از مقالات شده است. واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید، گرماده و خود به خودی است. با این حال، در شرایط محیطی، سدیم بوروهیدرید می‌تواند تنها 7-8٪ هیدروژن ذخیره شده را از طریق واکنش آبکافت خودبه خودی آزاد کند و به کندی پیش می‌رود [4]. به دلیل منابع محدود فلزات نجیب مانند پلاتین [5]، پالادیوم [6] و روتنیوم [7] و هزینه بالا، محققان سعی کرده‌اند از کاتالیزورهای فلزی ارزان قیمت استفاده کنند. کاتالیزورهای مبتنی بر کبالت می‌توانند کاتالیزورهای مناسبی برای واکنش آبکافت باشند. در میان آن‌ها، کبالت بوریدها به دلیل فعالیت کاتالیزوری خوب، هزینه کم و فرآیند سنتز سریع مورد توجه قرار گرفته است و می‌تواند جایگزین فلزات نجیب شود. بوریدهای فلزی به دلیل انرژی سطحی بالا تمایل به آگلومره شدن و تجمع دارند. تجمع ذرات باعث کاهش سطح و در نتیجه کاهش فعالیت کاتالیزوری آن‌ها می‌شود. فعالیت کبالت بورید را می‌توان با تثبیت آن بر روی یک ماتریکس بهبود بخشید. بستر ماتریکس ضمن فراهم کردن محل مناسب برای کاتالیست‌های فعال، می‌تواند به دلیل مساحت سطح مناسب‌تر سطح کاتالیست را در دسترس قرار دهد مقالات زیادی منتشر شده است که محققان از یک ماتریکس برای تثبیت نانوذرات کبالت بورید استفاده کرده‌اند. از جمله این مواد کربن، فوم نیکل، سیلیکا [8]، هیدروکسی آپاتیت [9]، فوم سرمایی [10]، زئولیت [11,12]، آلومینیوم فسفات [13]، هیدروژل آلژینات [14] هستند. در مطالعه پیشین، از گلوکومان به‌عنوان بستر کبالت جهت آبکافت سدیم بوروهیدرید استفاده شد [15]. کربن نیتريد گرافیتی با داشتن بسیاری از خواص جذاب مانند مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا، سختی فوق‌العاده، چگالی کم، مقاوم در برابر خوردگی، زیست‌سازگاری به یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد برای اصلاح سطح و واکنش‌های کاتالیستی تبدیل شده است. برای سنتز این ماده از پیش‌ماده‌های غنی از نیتروژن مانند ملامین، اوره، تیواوره و دی-سیانامید استفاده می‌شود که بطور معمول، از بین این‌ها ملامین بیشتر از سایر پیش‌ماده‌ها استفاده شده است. پیش‌ماده‌های موردنظر، دریاژه دمایی 500 تا 550 °C حرارت داده و کلسینه می‌شوند در نهایت $\text{g-C}_3\text{N}_4$ باک بدست می‌آید [16]. در این کار، از پیش‌ماده ملامین برای سنتز $\text{g-C}_3\text{N}_4$ استفاده شده است. با وجود پیشرفت‌های گسترده در طراحی کاتالیزورهای برپایه کبالت، استفاده از کبالت تثبیت‌شده بر بستر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ برای آبکافت سدیم بوروهیدرید هنوز مورد مطالعه قرار نگرفته است. اغلب گزارش‌های پیشین بر سیستم‌های دوفلزی یا ساختارهای اصلاح‌شده تمرکز داشته‌اند [17] و رفتار ذاتی کبالت پایدارشده توسط $\text{g-C}_3\text{N}_4$ همچنان ناشناخته باقی مانده است. در این پژوهش، یک نانوکاتالیزور کبالت تثبیت‌شده بر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ را با روشی ساده، کم‌هزینه و قابل کنترل معرفی می‌کنیم. کاتالیزور سنتز شده به‌طور کامل شناسایی شد و عملکرد آن در آبکافت سدیم بوروهیدرید به‌صورت هدمند ارزیابی گردید. نوآوری این کار نه تنها در معرفی نخستین کاربرد این بستر در پایداری سازی کبالت برای آبکافت NaBH_4 است، بلکه در ارائه تحلیل سینتیکی و

2-3- بررسی فعالیت کاتالیزورها در تولید هیدروژن

به منظور بررسی فعالیت کاتالیزورهای سنتز شده در فرایند آبکافت سدیم بوروهیدرید و تولید گاز هیدروژن از روش استوانه معکوس جهت اندازه گیری حجم گاز هیدروژن آزاد شده استفاده شد. بنابراین نیاز است که یک سیستم اندازه گیری حجم برای گاز هیدروژن تولید شده طراحی شود که در شکل 1 به صورت شماتیک نشان داده شده است.



ترمودینامیکی کامل (شامل انرژی فعال سازی، آنتالپی و آنتروپی فعال سازی) و مقایسه مستقیم نتایج با بهترین کاتالیزورهای گزارش شده در مقالات جدول ۱ می باشد. در بررسی های سینتیکی، تعیین مرتبه جزئی واکنش و معادله قانون سرعت ضروری است. در واکنش آبکافت محلول سدیم بوروهیدرید، غلظت سدیم بوروهیدرید، مقدار کاتالیزور $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ و دما بر سرعت تولید گاز هیدروژن مؤثر است. انرژی فعال سازی، آنتالپی و آنتروپی فعال سازی فرآیند آبکافت به عنوان مؤلفه های سینتیکی و ترمودینامیکی نیز محاسبه شده است.

2- مواد و روش ها

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است.

2-1- سنتز کاتالیست

از پیش ماده ملامین برای سنتز $\text{g-C}_3\text{N}_4$ استفاده شد. 10 گرم ملامین در یک بوتله چینی در دمای 550°C با نرخ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت 4 ساعت حرارت داده شد در نتیجه، پودر زرد رنگ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به دست آمد. سپس 1 گرم $\text{g-C}_3\text{N}_4$ با 70 میلی لیتر آب، در داخل بالن ته صاف پراکنده شد. پس از آن، 476 میلی گرم (2 میلی مول) نمک کبالت کلرید 6 آبه، به سوسپانسیون اضافه شد و پس از همزدن با استفاده از همزن مغناطیسی، سوسپانسیون به رنگ صورتی درآمد و تحت امواج فراصوت در حمام آب یخ با دمای 0°C تا 5°C ، محلول سدیم بوروهیدرید که از انحلال 1134 میلی گرم (3 میلی مول) سدیم بوروهیدرید در 10 میلی لیتر آب مقطر بدست آمده بود، ناگهان به ظرف واکنش اضافه شد. با اضافه کردن محلول سدیم بوروهیدرید، رنگ سوسپانسیون از صورتی به سیاه تغییر کرد که نشان دهنده کاهش یون کبالت است. در نهایت نانوذرات کاهش یافته فلزی پس از خشک شدن در آون با دمای 50°C به دست آمد.

2-2- شناسایی کاتالیست

فاز کاتالیزورها با استفاده از دستگاه XPert PRO MPD ساخت شرکت PANalytical شناسایی و الگوی XRD با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ در محدوده 2θ 30-80 ثبت شد. مورفولوژی سطح پودرها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی SEM-MIRA III TESCAN مشاهده شد. تجزیه و تحلیل حرارتی توسط آنالایزر حرارتی Q600 با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از 25°C تا 800°C در جو آرگون انجام شد. جهت بررسی بیشتر ترکیب محصول از طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) با استفاده از سیستم طیف سنج تجزیه و تحلیل UHV استفاده شد.

شکل 1 سیستم اندازه گیری گاز هیدروژن

برای شروع واکنش، مقدار مورد نظر از کاتالیزور به بالن دودهانه اضافه شد. یک استوانه مدرج پر از آب به صورت وارونه در حمام آب غوطه ور شد و از طریق یک لوله رابط، یکی از دهانه های بالن به دهانه استوانه مدرج متصل گردید تا گاز تولیدی از بالن به استوانه منتقل شود. دهانه دیگر بالن برای تزریق مواد واکنشگر (محلول سدیم بوروهیدرید) در نظر گرفته شد که پس از افزودن واکنش دهنده ها، با درپوشی محکم بسته شد تا از نشت گاز جلوگیری گردد. از آنجا که محلول سدیم بوروهیدرید به طور خودبه خودی مقادیر اندکی گاز هیدروژن تولید می کند، با اضافه کردن سدیم هیدروکسید به محیط واکنش، شرایط قلیایی ایجاد شد تا این فرآیند خودبه خودی مهار شود. سپس با تنظیم دمای گرمکن برای بررسی اثر دما بر واکنش، محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید از دهانه دوم بالن به سیستم تزریق گردید. بلافاصله پس از افزودن محلول سدیم بوروهیدرید به کاتالیزور، تولید گاز هیدروژن آغاز شد که با مشاهده حباب های گاز در استوانه مدرج تأیید گردید. با افزایش حجم گاز، آب درون استوانه به تدریج جای خود را به گاز داد و حجم هیدروژن تولید شده مستقیماً از درجه بندی استوانه خوانده شد. اندازه گیری حجم گاز هر 5 دقیقه ثبت گردید. جهت بررسی سینتیک فرایند آبکافت کاتالیزور، محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید (2 درصدوزنی سدیم هیدروکسید) اثر غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید (20-1/25 درصدوزنی)، مقدار کاتالیزور (100-12/5 میلی گرم) و دما (303، 308، 313، 318 و 323 کلوین) مورد بررسی قرار گرفت و مرتبه جزئی واکنش از روش سرعت اولیه محاسبه شد.

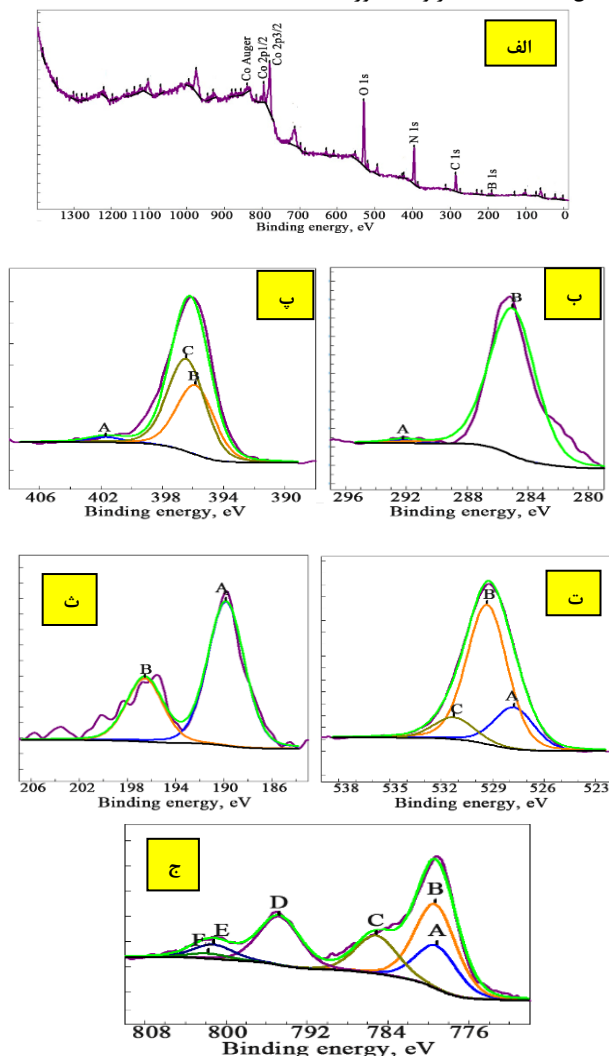
3- نتایج و بحث

3-1- شناسایی

3-1-1- آنالیز XRD و XPS

الگوی XRD پودر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ در شکل 2 نشان داده شده است. با مقایسه الگوی مشاهده شده با داده های استاندارد مشخص شد که، پیک قوی با شدت بالا در $2\theta = 27.5^\circ$ و یک پیک کوچک در موقعیت $13^\circ = 2\theta$

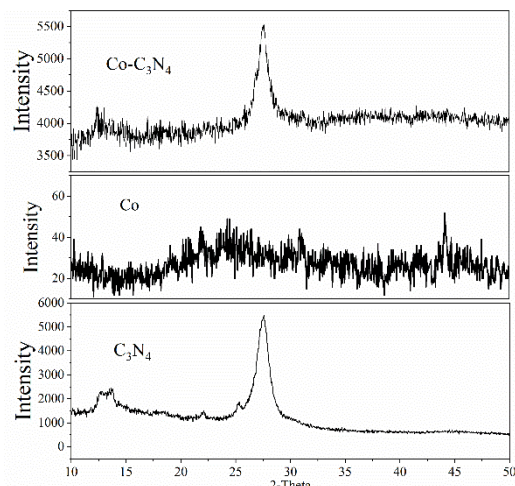
مربوط به بور در انرژی اتصال $189/79 \text{ eV}$ را نشان می‌دهد که در مقایسه با بور خالص $2/69 \text{ eV}$ جابجا شده است که احتمالاً مربوط به انتقال الکترون از اتم بور به اوربیتال‌های خالی اتم کبالت است. در این حالت بور با کمبود الکترون مواجه شده و کبالت غنی از الکترون شده است. ضمناً پیک B موجود در انرژی اتصال $196/53 \text{ eV}$ مربوط به بور اکسید شده است [15].



شکل 3 فتوالکترون پرتو ایکس Co/g-C₃N₄: (الف) طیف کلی، (ب) طیف کربن، (پ) طیف نیتروژن، (ت) طیف اکسیژن، (ث) طیف بور و (ج) طیف کبالت

طیف با وضوح بالای Co 2p در شکل ج، نشان داده شده است. طیف Co 2p به دو پیک $2p_{1/2}$ و $2p_{3/2}$ تقسیم می‌شود که انرژی اتصال آن‌ها به ترتیب $779/5$ و $794/6 \text{ eV}$ است و اختلاف آن‌ها $15/1$ الکترون ولت می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل Co₃O₄ است [22]. طیف $2p_{3/2}$ دارای دو پیک B و C است که به ترتیب انرژی اتصال را در $778/94 \text{ eV}$ و $783/7 \text{ eV}$ نشان می‌دهد. پیک B به Co³⁺ و پیک C به Co²⁺ مربوط می‌شود. باتوجه به شکل، طیف $2p_{1/2}$ نیز دارای دو پیک D و E است که انرژی اتصال آن‌ها به ترتیب در $794/15 \text{ eV}$ و $794/82 \text{ eV}$ است. پیک D به Co³⁺ و پیک E به Co²⁺ مربوط می‌شود [23]. ضمناً

2θ مربوط به g-C₃N₄ است. پیک قوی مشاهده شده مربوط به انباشته شدن لایه‌ها¹ است و به انعکاس از صفحه (200)، نسبت داده می‌شود. پیک‌های کوچک قرارگیری واحدهای تری آزین روی هم و تشکیل ساختار صفحه‌ای را نشان می‌دهد و به انعکاس از صفحه (100) مربوط می‌شوند. به‌طور کلی مشاهده این دو پیک شاخص، ساختار صفحه g-C₃N₄ را تایید می‌کند [17]. با افزودن



ذرات کبالت از طریق سنتز کاهشی شیمیایی، الگوی XRD Co/g-C₃N₄ مشابه الگوی g-C₃N₄ است اما تقریباً شدت پیک‌ها کاهش یافته است که احتمالاً به دلیل برهمکنش گونه‌های کبالت بورید با مکان‌های فعال جاذب است. الگوی XRD کبالت سنتز شده نشان داد که ساختار آن آمورف است. ممکن است پیک‌های اطراف $2\theta = 45^\circ$ به فاز کبالت نسبت داده شود [18, 19].

طیف فتوالکترون پرتو ایکس Co/g-C₃N₄ در شکل 3 نشان داده شده است. در شکل الف، طیف کلی عناصر موجود در نانوکاتالیزور وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، کبالت و بور را بدون هیچ ناخالصی دیگری نشان می‌دهد. شکل ب، طیف با وضوح بالای C 1s را براساس انرژی اتصال نشان می‌دهد. در طیف C 1s دو پیک A و B که به ترتیب انرژی اتصال آن‌ها در $292/21 \text{ eV}$ و 285 eV است، مشاهده می‌شود. که احتمالاً پیک A، مربوط به پیوند ماهواره $\pi \rightarrow \pi^*$ است و پیک B، به پیوند N-C=N واحدهای تریس تری آزین g-C₃N₄ مربوط می‌شود [20]. شکل 3 پ، که مربوط به طیف N 1s ماده g-C₃N₄ است، 3 پیک A، B و C را نشان می‌دهد که به ترتیب انرژی اتصال آن‌ها در $401/68 \text{ eV}$ ، $395/83 \text{ eV}$ و $396/42 \text{ eV}$ ظاهر شد. پیک A مربوط به اتم نیتروژن حلقه تری آزین، پیک B، مربوط به پیوند C=N-C و پیک C مربوط به پیوند N(C)₃ است [21]. شکل ت، مربوط به طیف O 1s کاتالیزور سنتز شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، طیف O 1s دارای 3 پیک A، B و C است که به ترتیب انرژی

شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده

اتصال را در $529/33$ ، $527/75 \text{ eV}$ و $531/26 \text{ eV}$ نشان می‌دهد. پیک A مربوط به اتم اکسیژن شبکه (Co-O)، پیک B مربوط به اتم اکسیژن مکان‌های نقص⁴ شبکه و پیک C مربوط به اکسیژن‌های جذب سطحی شده است که احتمالاً به اکسیژن‌های گروه هیدروکسیل مولکول آب یا اکسیژن‌های جذب شده از محیط مربوط می‌شود [22]. طیف B 1s در شکل ث، نشان داده شده است. پیک A

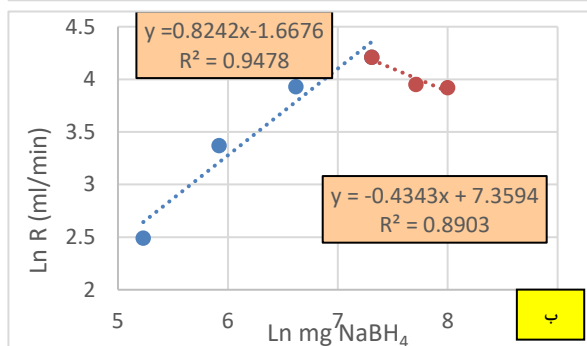
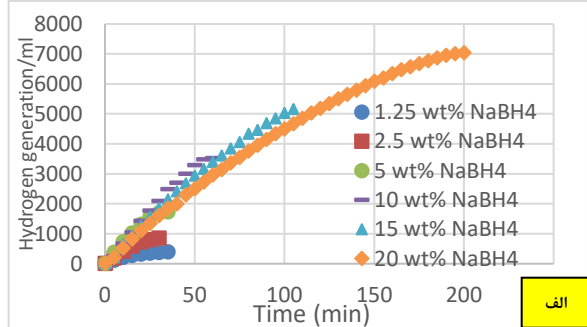
³ Satellite
⁴ Defect Sites

¹ Interlayer stacking
² High Resolution

3-2- فعالیت کاتالیزوری نانوذرات سنتز شده

3-2-1- اثر غلظت سدیم بوروهیدرید

جهت مطالعه اثر غلظت سدیم بوروهیدرید بر فعالیت کاتالیستی $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ ، با ثابت نگه داشتن مقدار کاتالیزور در 50 میلی گرم و مقدار سدیم هیدروکسید در 2 درصد وزنی و مقادیر مختلف از سدیم بوروهیدرید در دمای ثابت 323 کلوین انجام شد. شکل 6 نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان های مختلف را برای مقادیر 1/25-20 درصد وزنی سدیم بوروهیدرید را نشان می دهد. همان طور که می دانیم، انتظار می رود با افزایش مقدار سدیم بوروهیدرید به عنوان منبع تولید گاز هیدروژن، مقدار تولید گاز هیدروژن افزایش یابد. در مورد کاتالیزور $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ ، با افزایش غلظت سدیم بوروهیدرید از 1/25-10 درصد وزنی تولید گاز هیدروژن افزایش یافت. در واقع سرعت تولید گاز هیدروژن در این بازه غلظتی از 12/14 به 67/36 میلی لیتر بر دقیقه افزایش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش 8 برابر غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید، سرعت آزادسازی گاز هیدروژن 6 برابر شده است. همان طه که در شکل 6 مشاهده می



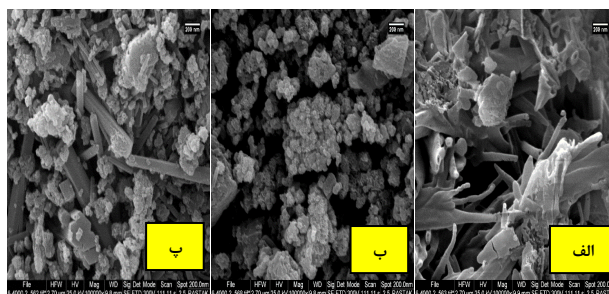
در غلظت های پایین سدیم بوروهیدرید، زمان تماس مناسب بین یون های BH_4^- شکل 6 الف) تولید هیدروژن در زمان های مختلف (ب) سرعت تولید هیدروژن بر مبنای مقادیر 1/25-20 wt.% سدیم بوروهیدرید

و سطح کاتالیزور حاصل می شود. بنابراین در بازه 1/25-10 درصد وزنی سدیم بوروهیدرید، سرعت تولید گاز هیدروژن به ازای 1 گرم کاتالیزور (HGR) از 242/9 به 1347/28 میلی لیتر بر دقیقه افزایش یافته است. در مقادیر کم

Co^0 نیز در نتایج دیده شده است که پیک A در انرژی اتصال 773/54 eV به آن مربوط است [24]. پیک F در انرژی اتصال 800/93 eV نیز مربوط به ماهواره $2p_{1/2}$ است [25]. بنابراین با در نظر گرفتن تمام موارد اشاره شده می توان نتیجه گرفت که در سنتز $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ ، فازهای Co_3O_4 و Co-B تشکیل شده است.

3-2-1- آنالیز SEM

اندازه و ریخت شناسی پودرهای $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ و Co با میکروسکوپ الکترونی SEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل 4 آورده شده است.

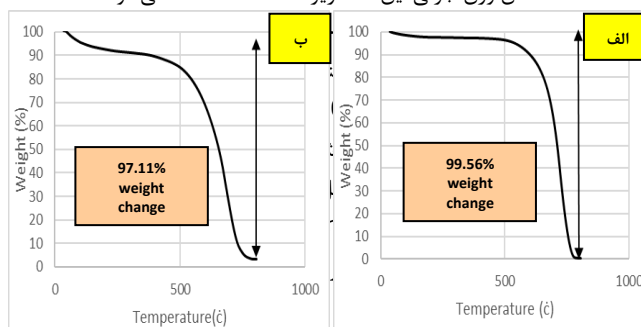


شکل 4 تصاویر SEM: $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ (پ) و Co (ب) و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (الف)

مطابق شکل الف، نمونه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ دارای یک سطح تقریباً صاف و همگن است. در شکل ب که مربوط به نمونه کبالت است، مشاهده می شود که به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات، انباشتگی و تجمع ذرات وجود دارد. در شکل پ، زبری سطح به وضوح دیده می شود که احتمالاً به دلیل وجود ذرات کبالت است و هیچ نشانه ای از تجمع ذرات وجود ندارد و ذرات کبالت با اندازه کمتر از 50 نانومتر روی ماتریکس $\text{g-C}_3\text{N}_4$ پراکنده شده است.

3-3-1- آنالیز TGA

منحنی های حرارتی نمونه های $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ در شکل 5 نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی این ماده زیر 200°C مشاهده می شود که احتمالاً

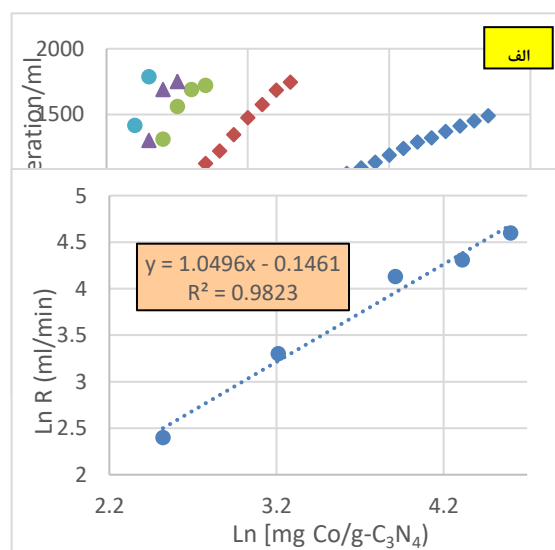


شکل 5 منحنی های حرارتی نمونه های: $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (الف) و $\text{Co/g-C}_3\text{N}_4$ (ب)

سدیم بوروهیدرید، محصول جانبی واکنش (سدیم متابورات) در محیط آبی محلول است، با افزایش غلظت سدیم بوروهیدرید تولید سدیم متابورات نیز افزایش می‌یابد، بنابراین حلالیت آن کاهش می‌یابد و سطح کاتالیزور را می‌پوشاند. بنابراین منجر به کاهش سایت‌های فعال در دسترس کاتالیزور می‌شود [15]. نمودار لگاریتمی تولید گاز هیدروژن براساس تغییرات غلظت سدیم بوروهیدرید، دو معادله خطی را نشان می‌دهد. شیب صعودی آن 0/8242 و شیب نزولی 0/4343- می‌باشد. جهت محاسبه معادله قانون سرعت از شیب صعودی استفاده شده است.

3-2-2- اثر مقدار کاتالیزور Co/g-C₃N₄

به منظور تعیین اثر مقدار کاتالیزور Co/g-C₃N₄ و بررسی درجه واکنش نسبت به آن، مقادیر مختلف از کاتالیزور در فرایند آبکافت سدیم بوروهیدرید بررسی شد. به این منظور باید غلظت سایر گونه‌ها را ثابت در نظر گرفت. بنابراین با ثابت نگه داشتن غلظت سدیم بوروهیدرید و سدیم هیدروکسید به ترتیب در 10 و 2 درصدوزنی و مقادیر مختلف از کاتالیزور سنتز شده در دمای ثابت 323 کلون انجام شد. شکل 7 نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف برای مقادیر 12/5، 25، 50، 75 و 100 میلی گرم کاتالیزور سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است، در دمای 323 کلون با افزایش مقدار کاتالیزور از 12/5 میلی گرم به 100 میلی گرم حجم تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است.



شکل 7 الف) تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف. (ب) سرعت تولید گاز هیدروژن بر مبنای مقادیر 100-12/5 میلی گرم کاتالیزور Co/g-C₃N₄

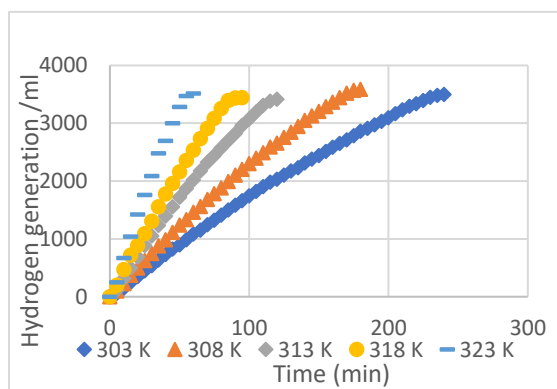
درحقیقت، با افزایش مقدار کاتالیزور و مساحت سطح، تعداد جایگاه‌های فعال برای جذب سدیم بوروهیدرید افزایش می‌یابد، بنابراین میزان تولید گاز هیدروژن نیز افزایش می‌یابد. برای کاتالیزور 12/5 میلی گرم، سرعت تولید گاز هیدروژن 11/02 میلی لیتر بر دقیقه بدست آمد و با افزایش کاتالیزور به 100 میلی گرم، سرعت تولید گاز هیدروژن تا 99/5 میلی لیتر بر دقیقه افزایش یافته است. درواقع، با افزایش 8 برابری مقدار کاتالیزور، سرعت تولید گاز هیدروژن 9 برابر می‌شود. با محاسبه داده‌های مربوط به سرعت تولید گاز هیدروژن، به ازای 1 گرم کاتالیزور (HGR)، مقدار بهینه کاتالیزور، 50 میلی گرم به دست آمده است. این نتیجه قبلاً در آزمایش اثر غلظت سدیم بوروهیدرید تایید شد. به منظور یافتن مرتبه جزئی واکنش نسبت به مقدار کاتالیزور، نمودار لگاریتمی تولید گاز هیدروژن رسم شد. شیب این نمودار 1/0496 بدست آمد که مرتبه جزئی واکنش را نسبت به مقدار کاتالیزور تعیین می‌کند. بنابراین باتوجه به نتایج بررسی اثر مقدار اولیه غلظت سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیزور مصرفی قانون سرعت برای آبکافت کاتالیزوری سدیم بوروهیدرید، توسط Co/g-C₃N₄ در زیر آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مرتبه کلی واکنش تقریباً 2 بدست آمد.

$$\frac{-4d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt}$$

$$= k[Co/g - C_3N_4]^{1.0496}[NaBH_4]^{0.8242} \quad (2)$$

3-2-3- تعیین انرژی فعالساز، آنتالپی و آنتروپی نانوکاتالیزور Co/g-C₃N₄

جهت محاسبه انرژی فعالساز واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید از معادله آرنیوس استفاده شده است. ابتدا باید ثابت سرعت واکنش محاسبه شود. از آنجایی که مقدار ثابت سرعت، تابعی از دما است، واکنش آبکافت سدیم-



کاتالیزور سنتز شده به دست آمد، مقادیر ثابت سرعت در دماهای مورد مطالعه محاسبه شده و برای به دست آوردن انرژی فعال سازی برای نانوکاتالیزور Co/g-C₃N₄ استفاده شده است.

شکل 9 (الف) نمودار آرنیوس، (ب) نمودار آیرینگ برای مقدار 10 درصد وزنی سدیم- بوروهیدرید و 50 میلی گرم Co/g-C₃N₄ در دماهای مختلف

مقدار انرژی فعال سازی کاتالیزور Co/g-C₃N₄ 37/94 kJmol⁻¹ بدست آمد. مقادیر $\Delta H^\ddagger$ و $\Delta S^\ddagger$ تولید هیدروژن از طریق آبکافت سدیم بوروهیدرید به ترتیب 35/53 kJmol⁻¹ و 186/7 Jmol⁻¹K⁻¹ بدست آمده است. بنابراین اگر فرض شود که مولکول های آب و سدیم بوروهیدرید در مرحله تعیین کننده سرعت بر روی سطح کاتالیزور جذب شوند، تعداد کل مولکول ها در مرحله تعیین کننده سرعت کاهش می یابد و آنتروپی فعال سازی منفی می شود همچنین به صورت تجربی مشخص شد که با افزایش دمای واکنش ثابت سرعت واکنش افزایش می یابد بنابراین منطقی است که آنتالپی فعال سازی به دست آمده مثبت باشد. بنابراین، همان طور که در جدول 1 و نتایج مطرح شده در این پژوهش مشاهده می شود، کاتالیزور Co/g-C₃N₄، برای تولید هیدروژن در واکنش آبکافت محلول سدیم بوروهیدرید بسیار مناسب است. باین حال، انرژی فعال سازی کمتر همراه با هزینه پایین، فراوانی بیشتر و فعالیت کاتالیتیکی بالاتر موجب می شود که کاتالیزورهای کبالت بر پایه g-C₃N₄ گزینه بسیار متمایز و ارزشمند برای تولید هیدروژن از واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید باشد.

جدول 1 مقادیر انرژی فعال سازی برای آبکافت محلول سدیم بوروهیدرید که توسط کاتالیزورهای مختلف در پژوهش های پیشین گزارش شده اند.

کاتالیست	انرژی فعال سازی (کیلوژول بر مول)	مرجع
CoPB-MOF	20/7	[27]
Co-Ni-B	32/7	[28]
Co-CNT	32/75	[29]
CoMoNi-B/ZIF67	35/1	[30]
CoB/CDNS	38/9	[31]
Co-Ni/MWAC	40/7	[32]
CoB-Zeolite-HCl	42/47	[33]
CoB-CNT	42/87	[34]
Co-Fe-B/Cu foam	55/6	[35]
g-C ₃ N ₄ /Co-Mo-B/Ni foam	55/8	[36]
پژوهش حاضر	37/94	-

بوروهیدرید با مقادیر ثابت سدیم بوروهیدرید و کاتالیزور مصرفی در دماهای مختلف انجام شد. شکل 8 نمودار مربوطه را نشان می دهد.

شکل 8 نمودار تولید گاز هیدروژن در حضور 50 میلی گرم Co/g-C₃N₄ و مقدار 10wt.% سدیم بوروهیدرید در دماهای مختلف

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش دما، تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است. درواقع سرعت تولید گاز هیدروژن در دمای 303 کلون تا دمای 323 کلون از 14/84 میلی لیتر بر دقیقه به 62/42 میلی لیتر بر دقیقه افزایش یافت. با توجه به این که مرتبه جزئی واکنش نسبت به مقدار کاتالیزور و غلظت سدیم بوروهیدرید محاسبه شده است، به کمک معادله سرعت واکنش، ثابت های سرعت برای دماهای مختلف بدست آمد.

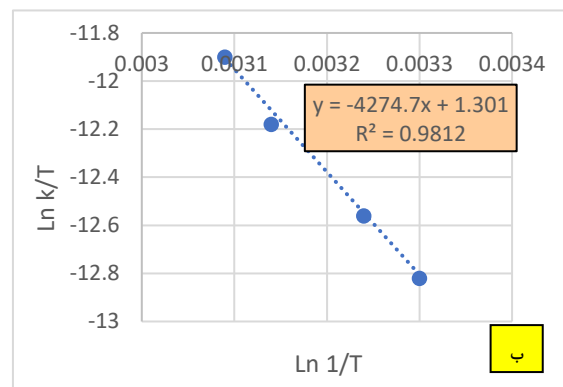
نتایج نشان می دهد که با افزایش دما از 303 به 308 کلون، ثابت سرعت تقریباً 1/4 برابر افزایش می یابد و با افزایش دما تا 323 کلون، ثابت سرعت، تقریباً 4/2 برابر افزایش می یابد. رابطه بین سرعت واکنش و دما را می توان از طریق معادلات آرنیوس¹ و آیرینگ² به دست آورد. معادله آیرینگ براساس ترمودینامیک آماری است و با نظریه حالت گذار مطابقت دارد در صورتی که معادله آرنیوس تجربی است. انرژی فعال سازی واکنش در دماهای مختلف توسط معادله آرنیوس بدست می آید و برای محاسبه آنتالپی فعال سازی ($\Delta H^\ddagger$) و آنتروپی فعال سازی ($\Delta S^\ddagger$) از معادله آیرینگ استفاده می شود که نمودارهای آن در شکل 9 آورده شده است.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

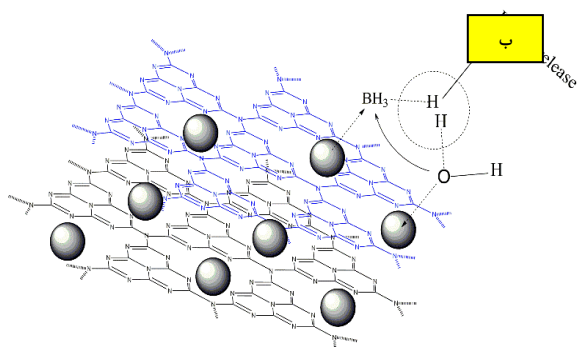
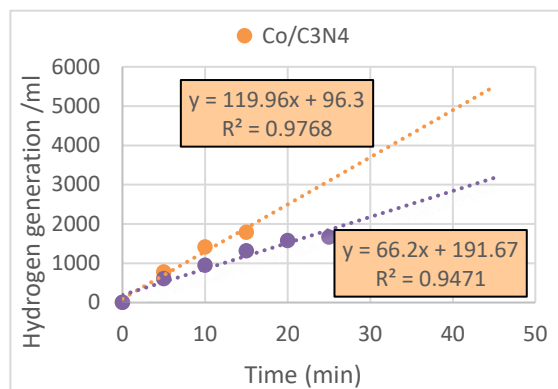
در معادلات (3)، (4) و (5)، k ثابت سرعت، A ضریب پیش نمایی، E_a



انرژی فعال سازی، T دما بر حسب کلون، R ثابت گاز (8/314 J/mol.K)، k_B ثابت بولتزمن h (6/63 × 10⁻³⁴ J.s) ثابت پلانک (1/38 × 10⁻²³ KJ/mol)، $\Delta S^\ddagger$ آنتروپی فعال سازی و $\Delta H^\ddagger$ آنتالپی فعال سازی است. با توجه به اینکه قبلاً سرعت واکنش با توجه به مقدار کاتالیزور و غلظت سدیم بوروهیدرید برای

² Eyring

¹ Arrhenius



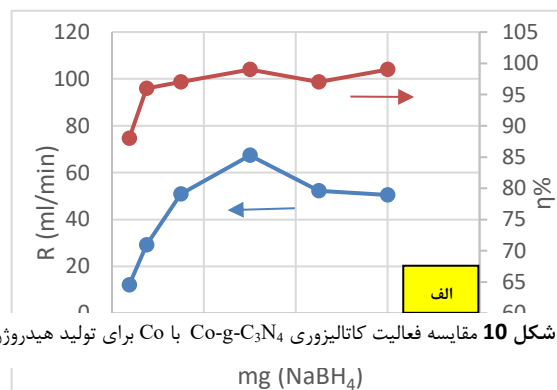
3-2-4- بررسی اثر پلیمری g-C₃N₄ بر تولید گاز هیدروژن

به منظور بررسی اثر پلیمر g-C₃N₄ بر تولید گاز هیدروژن، واکنش آبکافت سدیم بوروهیدرید با نانوکاتالیست کبالت، یکبار در حضور پایدارساز و باردیگر بدون استفاده از پایدارساز g-C₃N₄ انجام شد. بنابراین واکنش با ثابت نگه داشتن غلظت سدیم بوروهیدرید و سدیم هیدروکسید به ترتیب در 5 و 2 درصدوزنی در دمای ثابت 323 کلون انجام شد. در واکنش اول مقدار کاتالیزور Co/g-C₃N₄ 100 میلی گرم در نظر گرفته شد. در واکنش دوم (کاتالیزور بدون بستر پلیمری) مقدار 12 میلی گرم که بصورت تئوری محاسبه شده است، اندازه گیری شد. شکل 10 نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان های مختلف را برای مقادیر 100 میلی گرم Co-g-C₃N₄ و 12 میلی گرم Co نشان می دهد. سرعت تولید گاز هیدروژن برای کاتالیزور Co، 66/2 میلی لیتر بر دقیقه و برای کاتالیزور Co/g-C₃N₄ 120 میلی لیتر بر دقیقه بدست آمد. نتایج نشان می دهد که استفاده از پایدارکننده، سرعت تولید گاز هیدروژن را تا 2 برابر افزایش داده است. بنابراین وجود پایدارساز g-C₃N₄، به عنوان یک بستر، موجب تثبیت و کنترل انرژی سطحی، سایز و مورفولوژی کبالت شده است که نتایج تجربی بدست آمده چنین تفسیری را ثابت می کند.

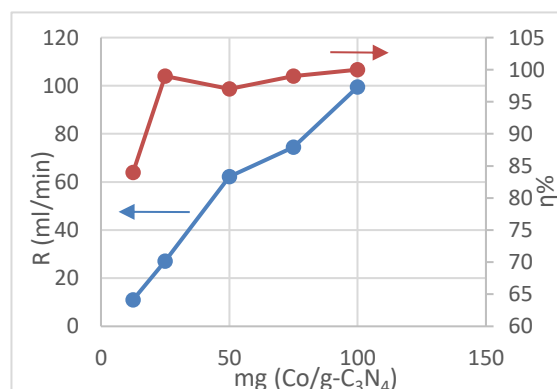
به منظور محاسبه بازده تولید گاز هیدروژن برای کاتالیزور Co/g-C₃N₄، از رابطه 6 استفاده شد.

$$\eta = \frac{\text{measured } H_2 \text{ volume (ml)}}{\text{theoretical } H_2 \text{ volume (ml)}} \times 100 \quad (6)$$

مقدار تولید هیدروژن بصورت نظری بر اساس مقدار و جرم مولی سدیم بوروهیدرید، تعداد مول گاز هیدروژن آزاد شده و حجم اشغال شده (22400 میلی لیتر) توسط گاز در هر مول محاسبه شد. بازده تولید هیدروژن با توجه به غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیزور در شکل 11 نشان داده شده است.



شکل 10 مقایسه فعالیت کاتالیزوری Co با Co-g-C₃N₄ برای تولید هیدروژن



3-3- مکانیسم فرآیند آبکافت سدیم بوروهیدرید

به منظور تولید گاز هیدروژن، برای جذب مولکول ها در سطح کاتالیزور مکانیسم لانگمویر- هینشل وود مورد نیاز است که در شکل 12 نشان داده شده است. ابتدا، تمام معرف ها باید بر روی سطح کاتالیزور جذب شوند. در بخش تجربی ذکر شد که از سدیم بوروهیدرید برای تهیه پودر کاتالیزور به عنوان احیاکننده استفاده شده است.

بنابراین، می توان وجود یوریدهای فلزی و فازهای فلزی را در نظر گرفت. در واقع، وجود گونه های اکسید بور به دلیل شرایط جوی منجر به تشکیل دو محل جذب متفاوت غنی از الکترون و کمبود الکترون می شود. مولکول های آب را می توان در مکان های دارای کمبود الکترون جذب کرد در حالی که آنیون BH₄⁻ در مکان های غنی از الکترون از جمله عناصر Co جذب می شود. در واقع، اتم بور می تواند دانسیته الکترونی را به سمت خود بکشد. یک جفت از تک جفت الکترون های موجود در اکسیژن آب به مکان های مثبت جزئی سطح کاتالیزور

شکل 12 مکانیسم هیدرولیز سدیم بوروهیدرید در حضور کاتالیزور Co/g-C₃N₄

- [5] S.K. Singh, Y. Iizuka, Q. Xu, Nickel-palladium nanoparticle catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 18, pp. 11794–11801, 2011.
- [6] D.D. Tuan, K-Y. A Lin, Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 351, pp. 48–55, 2018.
- [7] Y.V. Larichev, O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina, Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 13, pp.6501–6507, 2010.
- [8] T. Liu, K. Wang, G. Du, AM. Asiri, X. Sun, Self-supported CoP nanosheet arrays: a non-precious metal catalyst for efficient hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Journal of Materials ChemistryA*, Vol. 4, pp. 13053-13057, 2016.
- [9] F. Mirshafiee, M. Rezaei, Enhancing hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis and the role of a Co/CuFe₂O₄ nanocatalyst in a continuous flow system, *Scientific Reports*, Vol. 14, pp. 9659-9674, 2024.
- [10] J. Ruan, Sh. Wang, F. Yang, C. Xiang, Y. Zou, F. Xu, L. Sun, Hydrolysis of NaBH₄ using carbonized melamine foam-supported cobalt borate composite catalyst for H₂ production, *international journal of electrochemical science*, Vol. 19, pp.100461-100469, 2024.
- [11] A.Vedullacheruvu, Ch. Singh, R. Magadum, H. Manjunath, A.osh Pandey, A.K. Samal, A.H. Jadhav, Cobalt-engineered zeolitic imidazolate hexagonal nanocrystals as a robust and sustainable catalyst for hydrogen production via NaBH₄ hydrolysis: experimental and theoretical validation, *RSC Advances*, Vol. 15, pp. 35137-35157, 2025.
- [12] A.A. Ceyhan, S. Edebalı, E. Fangaj, A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 60, pp. 34761-34772, 2020.
- [13] J. Manna, B. Roy, D. Pareek, P. Sharma, Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/ bentonite catalysts, *Catalysis, Structure and Reactivity*, Vol. 3, No. 4, pp.157-164, 2017.
- [14] L. Ai, X. Gao, J. Jiang, in situ synthesis of cobalt stabilized on macroscopic biopolymer hydrogel as economical and recyclable catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *Journal of Power Sources*, Vol. 257, pp. 213-220, 2014.
- [15] M. H. Loghmani, M. Jalali Rad, Hydrogen generation via cross-linked glucomannan supported cobalt nano catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 73, pp. 36137-36151, 2021.
- [16] M. Ismael, Y. Wu, A mini-review on the synthesis and structural modification of g-C₃N₄-based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation, *Sustainable Energy Fuels*, Vol. 3, pp. 2907-2925, 2019.
- [17] J. Zhang, Q. Zh, L. Wang, M. Nasir, SH. Cho, J. Zhang, g-C₃N₄/CoAl-LDH 2D/2D hybrid heterojunction for boosting photocatalytic hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 41, pp. 21331-21340, 2020.
- [18] N. Rozlin, N. Masdek, Z. Salleh, M. H. Koay, M. Ismail, Synthesis and characterization of Co-Mo alloy coating, *Materials Science and Engineering*, Vol. 380, No. 1, pp. 012012, 2018.
- [19] V. V. Matveev, D. Baranov, G. Y. Yurkov, N. G. Akatiev, I. P. Dotsenko, S. P. Gubin, Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR, *Chemical Physics Letters*, Vol. 422, No. 4-6, pp. 402-405, 2006.
- [20] J. Zou, Y. Yu, W. Yan, J. Meng, S. h. Zhang, J. A. Wang, facile route to synthesize boron-doped g-C₃N₄ nanosheets with enhanced visible-light photocatalytic activity, *Journal of Materials Science*, Vol. 54, No. 9, pp. 6867-6881, 2019.
- [21] H. Zhang, W. Tian, X. Guo, L. Zhou, H. Sun, M.O. Tade, S.h. Wang, Flower-Like Cobalt Hydroxide/Oxide on Graphitic Carbon Nitride for Visible-Light-Driven Water Oxidation, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, No. 51, pp. 35203-35212, 2016.

و در همان زمان یک هیدروژن از مولکول‌های آب و یک هیدرید BH₄⁻ برای آزاد کردن گاز مولکولی هیدروژن منتقل می‌شوند. این فرآیند می‌تواند برای تولید چهار مولکول هیدروژن تکرار شود. عملکرد کاتالیزوری بهبودیافته مشاهده‌شده برای نانوکامپوزیت Co/g-C₃N₄ را می‌توان با تحلیل هم‌افزایی بین بستر پلیمری و نانوذرات کبالت تفسیر کرد. ساختار لایه‌ای g-C₃N₄ با گروه‌های عاملی نیتروژن دار، نه تنها مانع از تجمع نانوذرات کبالت می‌شود، بلکه از طریق برهمکنش‌های الکترونی، سبب تشکیل فازهای Co-B و Co₃O₄ با توزیع بار سطحی مطلوب می‌گردد. این پیکربندی، جذب هم‌زمان H₂O و BH₄⁻ را بر روی سایت‌های مجاور غنی از الکترون و کم‌بهره از الکترون تسهیل می‌نماید. همچنین، پایداری حرارتی بالای بستر (مشاهده‌شده در نتایج TGA) موجب ماندگاری ساختاری کاتالیزور در طول واکنش می‌شود. درنهایت، کاهش انرژی فعال‌سازی و مقدار منفی آنتروپی به‌طور تجربی نشان‌دهنده سازوکار جذب سطحی هم‌زمان دو واکنش‌دهنده و نقش تسهیل‌کننده بستر در کاهش سد انرژی مرحله تعیین‌کننده سرعت است.

4- نتیجه گیری

در این کار از پلیمر g-C₃N₄ برای پایداریسازی کاتالیزور کبالت استفاده شد و پودر کاتالیست توسط XPS، TGA، XRD، SEM آنالیز شد. نتایج XPS نشان داد که فازهای Co-B و Co₃O₄ در ماتریکس پلیمری تشکیل شده است. درنهایت مکانیسم تولید گاز هیدروژن به صورت شماتیک نشان داده شد. بررسی سینتیک تولید گاز هیدروژن در حضور این کاتالیزور تایید کرد که این پودر در آبکافت محلول سدیم بوروهیدرید برای تولید گاز هیدروژن فعال است و مرتبه کلی واکنش آبکافت برای نانوکاتالیست Co/g-C₃N₄ تقریباً 2 بدست آمد. انرژی فعال‌سازی، آنتالپی فعال‌سازی و آنتروپی فعال سازی توسط نمودارهای آرنیوس و آیرینگ به ترتیب 37/94 KJmol⁻¹، 35/53 KJmol⁻¹ و 186/7 Jmol⁻¹K⁻¹ به دست آمد.

5- تشکر و قدردانی

مراتب قدردانی و تشکر صمیمانه خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه گیلان اعلام می‌داریم.

6. مراجع

- [1] S. Rahmatian and V. Varahrami, is hydrogen fuel the future energy of the world? *Journal of Renewable and New Energy*, Vol. 12, No. 1, pp. 166-172, 2024. (In Persian)
- [2] F. Maleki, Z. Akbari, A. Farzaneh, An overview on state-of-the-art methods for production and storage of hydrogen as a sustainable, *Journal of Renewable and New Energy*, Vol. 8, No. 2, pp. 101-109, 2021. (In Persian)
- [3] O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagia, G.V. Odegova, I.P. Prosvirin, O.A. Bulavchenko, Aqueous-alkaline NaBH₄ solution: The influence of storage duration of solutions on reduction and activity of cobalt catalysts, *Renewable Energy*, Vol. 99, pp. 1073-1081, 2016.
- [4] A. Abraham, S. Gupta, R. Patel, N. Patel, R. Fernandes, Surface modified Cobalt Oxide Nanostructures for hydrogen generation from catalytic dissociation of NaBH₄, *Fuel*, Vol. 395, pp. 135198, 2025.

- [22] A. Younis, D. Chu, X. Lin, J. Lee, S. Li, Bipolar resistive switching in p-type Co_3O_4 nanosheets prepared by electrochemical Deposition, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 8, No. 1, pp. 36-41, 2013.
- [23] H. Yin, J. Zhu, J. Chen, J. Gong, Q. Nie, PEG-templated assembling of Co_3O_4 nanosheets with nanoparticles for enhanced sensitive non-enzymatic glucose sensing performance, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 20, pp. 17305-17313, 2018.
- [24] S. Guo, J. Sun, Z. h. Zhang, A. Sheng, M. Gao, Z. Wang, B. Zhao, W. Ding, Study of the electrooxidation of borohydride on a directly formed CoB/Ni-foam electrode and its application in membraneless direct borohydride fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, pp. 15879-15890, 2017.
- [25] Y. Zou, Y. Yin, Y. Gao, C. Xiang, H. Chu, S. h. Qiu, E. Yan, F. Xu, L. Sun, Chitosan-mediated Co-Ce-B nanoparticles for catalyzing the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 10, pp. 4912-4921, 2018.
- [26] M. Kaur, K. Pal, Synthesis, characterization and electrochemical evaluation of hydrogen storage capacity of graphitic carbon nitride and its nanocomposites in an alkaline environment, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, No. 9, pp. 12475-12489, 2021.
- [27] A. R. Silviya, R. Patel, N. Patel, R. Fernandes, MOF derived cobalt-phospho-boride for rapid hydrogen generation via NaBH_4 hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 77, No. 5, pp. 1245-1253, 2024.
- [28] W. Chen, X. Xiao, J. He, Z. Dong, X. Wang, M. Chen, A dandelion-like amorphous composite catalyst with outstanding performance for sodium borohydride hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, No. 18, pp.10809-10818, 2021.
- [29] P. Chittriv, S. Kumbhalkar, A. Kinkar, R.P. Vijayakumar, Glen Cletus DSouza, Synthesis of cobalt catalysts using waste derived MWCNTs as support and study on its effect in the hydrolysis of NaBH_4 for hydrogen production, *Materials Letters*, Vol. 405, pp. 139818, 2026.
- [30] A. Paksoy, S.F. Kurtoglu, A.K. Dizaji, Z. Altıntas, S. Khoshsim, A. Uzun, O. Balaci, Nanocrystalline cobalt-nickel-boron (metal boride) catalysts for efficient hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, pp.7974-7988, 2021.
- [31] Sh. Qiu, G. Cai, W. Huang, J. Liu, H. Chu, Y. Xia, Y. Zou, L. Sun, Carbon dots-derived nanosheets supporting CoB catalysts enable rapid hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 191, pp. 152232, 2025.
- [32] M. Soltani, M. Zabihi. Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nanobimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, pp. 12331-12346, 2020.
- [33] C. Saka, M. Salih Eygi, A. Balbay, CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 30, pp.15086-15099, 2020.
- [34] T.A. Hansu, A. Caglar, O. Sahin, H. Kivrak. Hydrolysis and electrooxidation of sodium borohydride on novel CNT supported CoBi fuel cell catalyst, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 239, pp. 122031, 2020.
- [35] Y. Wang, D. Zhang, X. Wang, K. Zhang, Z. Cao, N. Qi, Co-Fe-B as an effective catalyst for hydrogen production from NaBH_4 hydrolysis, *Materials Letters*, Vol. 12, pp.100104, 2021.
- [36] J. Ren, J. Ma, F. Xu, D. Zhang, K. Zhang, Zh. Cao, Sh. Wu, Q. Sun, Y. Wang, G. Li, Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH_4 solution with efficient g- C_3N_4 /CoeMoeB/Ni foam catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 50, pp. 1213-1222, 2024.