DOI:10.22034/jrenew.2026.251750

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۰۱

سال سیزدهم، شماره دوم، پاییز و زمستان ۱۴۰۵، ص ص ۱۷۸-۱۸۷

فصل‌نامه علمی انرژی‌های تجدیدپذیر و نو

jrenew.ir

Online ISSN 2676-2994 Print ISSN 2423-4931

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

محدثه یارپور[۱]، محمدحسن لقمانی[۲] *

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

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

*رشت، ۴۱۶۳۵۱۸۴۱، 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 نیترید گرافیتی ($Co/g-C_3N_4$) به روش کاهش شیمیایی و ارزیابی عملکرد آن در تولید هیدروژن پرداخته است. مشخصه‌یابی نانوکاتالیست با روش‌های 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 Co_3O_4 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 اندازه‌گیری حجمی انجام شد و نتایج حاکی از بازده ۱۰۰ درصدی تولید هیدروژن در شرایط بهینه شامل ۵۰ میلی‌گرم کاتالیزور و غلظت ۱۰ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید بود. استفاده از بستر کربن نیترید 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 فعال‌سازی $kJmol^{-1}$ ۳۷/۹۴، آنتالپی فعال‌سازی $kJmol^{-1}$ ۳۵/۵۳ و آنتروپی فعال‌سازی $Jmol^{-1}K^{-1}$ ۱۸۶/۷- محاسبه گردید. مکانیسم پیشنهادی مبتنی بر جذب همزمان یون بوروهیدرید و مولکول آب بر سایت‌های فعال کاتالیست است. این مطالعه گامی مؤثر در توسعه کاتالیست‌های غیرنجیب و کم‌هزینه برای تولید هیدروژن سبز محسوب می‌شود.

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

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

Mohaddeseh Yarpour[1], 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 ($Co/g-C_3N_4$) 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 Co_3O_4 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

۱- 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 [۱] 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 مقرون‌به صرفه‌تر است اما رسوب کک بر کاتالیزور عیب اساسی این روش است[۲]. 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. سدیم‌بوروهیدرید که به‌عنوان سدیم‌تتراهیدریدوبورات نیز شناخته می‌شود، یک ماده ذخیره‌کننده هیدروژن است این ماده با دارا بودن ظرفیت ذخیره‌سازی ۱۰/۸ 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 [۳]. در واقع، گاز هیدروژن از طریق واکنش آبکافت معادله ۱ تولید خواهد شد.

$$NaBH_4 + 2H_2O \rightarrow NaBO_2 + 4H_2O \quad (1)$$

همان‌طور که در رابطه ۱ 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 ۱۹۹۰ مورد توجه قرار گرفت. پایداری سدیم‌بوروهیدرید 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، سدیم‌بوروهیدرید می‌تواند تنها ۸-۷ ٪ هیدروژن ذخیره شده را از طریق واکنش آبکافت خودبه خودی آزاد کند و به کندی پیش می‌رود [۴]. به دلیل منابع محدود فلزات نجیب مانند پلاتین [۵]، پالادیوم [۶] و روتنیوم [۷] و هزینه بالا، محققان سعی کرده اند 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 اگلومره 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 دسترس‌قرار دهد مقالات زیادی منتشر شده است که محققان از یک ماتریکس برای تثبیت نانوذرات کبالت بورید استفاده کرده اند. از جمله این مواد کربن، فوم نیکل، سیلیکا[۸]، هیدروکسی آپاتیت [۹]، فوم سرامیکی [۱۰]، زئولیت [۱۲,۱۱]، آلومینیوم فسفات [۱۳]، هیدروژل آلژینات [۱۴] هستند. در مطالعه پیشین، از گلوکومنان به‌عنوان بستر کبالت جهت آبکافت سدیم بوروهیدرید استفاده شد [۱۵]. کربن نیترید گرافیتی با داشتن بسیاری از خواص جذاب مانند مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا، سختی فوق‌العاده، چگالی‌کم، مقاوم در برابر خوردگی، زیست‌سازگاری به یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد برای اصلاح سطح و واکنش‌های کاتالیستی تبدیل شده است. برای سنتز این ماده از پیش‌ماده-های غنی از نیتروژن مانند ملامین، اوره، تیواوره و دی‌سیانامید استفاده می-شود که بطور معمول، از بین این‌ها ملامین بیشتر از سایر پیش‌ماده‌ها استفاده شده‌است. پیش‌ماده‌های موردنظر، دربازه دمایی ۵۰۰ تا ۵۵۰ °C حرارت داده و کلسینه می‌شوند درنهایت $g\text{-}C_3N_4$ بالک بدست می‌آید [۱۶]. در این کار، از پیش‌ماده ملامین برای سنتز $g\text{-}C_3N_4$ استفاده شده است. با وجود پیشرفت‌های گسترده در طراحی کاتالیزورهای برپایه کبالت، استفاده از کبالت تثبیت‌شده بر بستر $g\text{-}C_3N_4$ برای آبکافت سدیم بوروهیدرید هنوز مورد مطالعه قرار نگرفته است. اغلب گزارش‌های پیشین بر سیستم‌های دوفلزی یا ساختارهای اصلاح‌شده تمرکز داشته‌اند [۱۷] و رفتار ذاتی کبالتِ پایدارشده توسط $g\text{-}C_3N_4$ همچنان ناشناخته باقی مانده است. در این پژوهش، یک نانوکاتالیزور کبالت تثبیت‌شده بر $g\text{-}C_3N_4$ را با روشی ساده، کم‌هزینه و قابل‌کنترل معرفی می‌کنیم. کاتالیزور سنتزشده به‌طور کامل شناسایی شد و

عملکرد آن در آبکافت سدیم‌بوروهیدرید به‌صورت هدفمند ارزیابی گردید. نوآوری این کار نه تنها در معرفی نخستین کاربرد این بستر در پایدارسازی کبالت برای آبکافت $NaBH_4$ است، بلکه در ارائه تحلیل سینتیکی و ترمودینامیکی کامل (شامل انرژی فعال‌سازی، آنتالپی و آنتروپی فعال‌سازی) و مقایسه مستقیم نتایج با بهترین کاتالیزورهای گزارش‌شده در مقالات جدول ۱ می‌باشد. در بررسی‌های سینتیکی، تعیین مرتبه جزئی واکنش و معادله قانون سرعت ضروری است. در واکنش آبکافت محلول سدیم‌بوروهیدرید، غلظت سدیم‌بوروهیدرید، مقدار کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$ و دما بر سرعت تولید گاز هیدروژن مؤثر است. انرژی فعال‌سازی، آنتالپی و آنتروپی فعال‌سازی فرآیند آبکافت به عنوان مؤلفه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی نیز محاسبه شده است.

۲- مواد و روش‌ها

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

۲-۱- سنتز کاتالیست

از پیش‌ماده ملامین برای سنتز $g\text{-}C_3N_4$ استفاده شد. ۱۰ گرم ملامین در یک بوته چینی در دمای ۵۵۰°C با نرخ $10\ ^{\circ}C/min$ به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد در نتیجه، پودر زرد رنگ $g\text{-}C_3N_4$ به دست آمد. سپس ۱ گرم $g\text{-}C_3N_4$ با ۷۰ میلی‌لیتر آب، در داخل بالن ته صاف پراکنده شد. پس از آن، ۴۷۶ میلی‌گرم (۲میلی‌مول) نمک کبالت کلرید ۶ 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 ۰تا ۵°C، محلول سدیم‌بوروهیدرید که از انحلال ۱۱۳۴ میلی‌گرم (۳ میلی‌مول) سدیم‌بوروهیدرید در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر بدست‌آمده بود، ناگهان به ظرف واکنش اضافه شد. با اضافه‌کردن محلول سدیم‌بوروهیدرید، رنگ سوسپانسیون از صورتی به سیاه تغییر کرد که نشان‌دهنده کاهش یون کبالت است. در نهایت نانوذرات کاهش یافته فلزی پس از خشک شدن در آون با دمای ۵۰°C به‌دست آمد.

۲-۲- شناسایی کاتالیست

فاز کاتالیزورها با استفاده از دستگاه XPert PRO MPD ساخت شرکت PAnalytical شناسایی و الگوی XRD با استفاده از تابش Cu Ka در محدوده 2θ، ۸۰-۳۰ 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 ۱۰ °C/min از ۲۵°C تا ۸۰۰°C در جو آرگون انجام شد. جهت بررسی بیشتر ترکیب محصول از طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS) با استفاده ازسیستم طیف‌سنج تجزیه و تحلیل UHV استفاده شد.

۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزورها در تولید هیدروژن

به‌منظور بررسی فعالیت کاتالیزورهای سنتز شده در فرایند آبکافت سدیم بوروهیدرید و تولید گاز هیدروژن از روش استوانه معکوس جهت اندازه‌گیری حجم گاز هیدروژن آزاد شده استفاده شد. بنابراین نیاز است که یک سیستم اندازه‌گیری حجم برای گاز هیدروژن تولید شده طراحی شود که در شکل ۱ به‌صورت شماتیک نشان داده شده است.

شکل ۱ سیستم اندازه‌گیری گاز هیدروژن

برای شروع واکنش، مقدار مورد نظر از کاتالیزور به بالن دودهانه اضافه شد. یک استوانه مدرج پر از آب به‌صورت وارونه در حمام آب غوطه‌ور شد و از طریق یک لوله رابط، یکی از دهانه‌های 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 واکنش‌دهنده‌ها، با درپوشی محکم بسته شد تا از نشت گاز جلوگیری گردد. از آنجا که محلول سدیم بوروهیدرید به‌طور خودبه‌خودی مقادیر اندکی گاز هیدروژن تولید می‌کند، با اضافه کردن سدیم هیدروکسید به محیط واکنش، شرایط قلیایی ایجاد شد تا این فرآیند خودبه‌خودی 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 حباب‌های گاز در استوانه مدرج تأیید گردید. با افزایش حجم گاز، آب درون استوانه به‌تدریج جای خود را به گاز داد و حجم هیدروژن تولیدشده مستقیماً از درجه‌بندی استوانه خوانده شد. اندازه‌گیری حجم گاز هر ۵ دقیقه ثبت گردید. جهت بررسی سینتیک فرایند آبکافت کاتالیزور، محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید (۲ درصدوزنی سدیم هیدروکسید) اثر غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید (۲۰-۱/۲۵درصدوزنی)، مقدار کاتالیزگر(۱۰۰-۱۲/۵ میلی گرم) و دما (۳۰۳، ۳۰۸، ۳۱۳، ۳۱۸ و ۳۲۳ کلوین) مورد بررسی قرار گرفت و مرتبه‌جزئی واکنش از روش سرعت اولیه محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

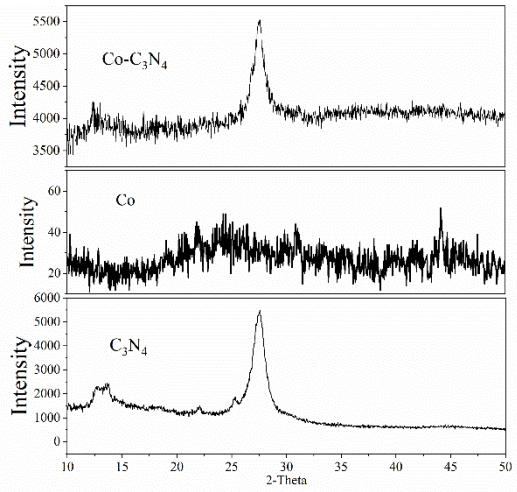
۳-۱- شناسایی

۳-۱-۱- آنالیز XRD و XPS

الگوی XRD، پودر $g\text{-}C_3N_4$، Co و $Co/g\text{-}C_3N_4$، در شکل ۲ نشان داده شده است. با مقایسه الگوی مشاهده شده با داده‌های استاندارد مشخص شد که، پیک قوی با شدت بالا در $2\theta=27/5^{\circ}$ و یک پیک کوچک در موقعیت $2\theta=13/1^{\circ}$ مربوط به $g\text{-}C_3N_4$ است. پیک قوی مشاهده‌شده مربوط به انباشته‌شدن لایه‌ها[1] است و به انعکاس از صفحه (۲۰۰)، نسبت داده می‌شود. پیک‌های کوچک قرارگیری واحدهای تری آزین روی هم و تشکیل ساختار صفحه‌ای را نشان می‌دهد و به انعکاس از صفحه (۱۰۰) مربوط می‌شوند. به‌طورکلی مشاهده این دو پیک شاخص، ساختار صفحه $g\text{-}C_3N_4$ را تایید می‌کند [۱۷]. با افزودن ذرات کبالت از طریق سنتز کاهش شیمیایی، الگوی XRD، $Co/g\text{-}C_3N_4$ مشابه الگوی $g\text{-}C_3N_4$ است اما تقریباً شدت پیک‌ها کاهش یافته است

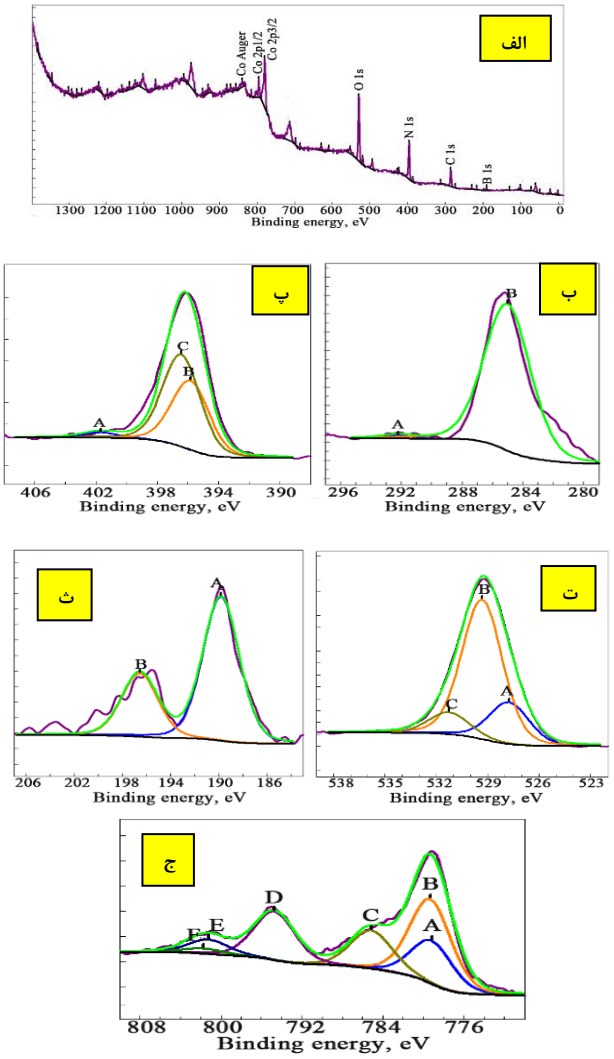
[1] Interlayer stacking

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 پیک های اطراف ۴۵° = ۲θ به فاز کبالت نسبت داده شود [۱۸ ,۱۹].



شکل ۲ الگوی پراش‌پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده

طیف فتوالکترون پرتو ایکس Co/g-C_3N_4 در شکل۳ 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[1] C1s را براساس انرژی اتصال نشان می‌دهد. در طیف C1s دو پیک A و B که به ترتیب انرژی اتصال آن‌ها در ۲۹۲/۲۱eV و ۲۸۵ است، مشاهده می‌شود. که احتمالا پیک A، مربوط به پیوند ماهواره[2] $\pi \rightarrow \pi^*$ است و پیک B، به پیوند N-C=N واحدهای تریس تری‌آزین g-C_3N_4 مربوط می‌شود [۲۰]. شکل ۳ پ، که مربوط به طیف N1s ماده g-C_3N_4 است، ۳ پیک A، B و C را نشان می‌دهد که به ترتیب انرژی اتصال آن‌ها در ۴۰۱/۶۸ eV، ۳۹۵/۸۳ و ۳۹۶/۴۲ ظاهر شد. پیک A مربوط به اتم نیتروژن حلقه تری‌آزین، پیک B، مربوط به پیوند C=N-C و پیک C مربوط به پیوند $N(C)_3$ است [۲۱]. شکل ت، مربوط به طیف O1s کاتالیزور سنتز شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، طیف O1s دارای ۳ پیک A، B و C است که به ترتیب انرژی اتصال را در ۵۲۷/۷۵eV، ۵۲۹/۳۳ و ۵۳۱/۲۶ نشان می‌دهد. پیک A مربوط به اتم اکسیژن شبکه (Co-O)، پیک B مربوط به اتم اکسیژن مکان‌های نقص[3] شبکه و پیک C مربوط به اکسیژن-های جذب سطحی شده است که احتمالا به اکسیژن‌های گروه هیدروکسیل مولکول آب یا اکسیژن‌های جذب شده از محیط مربوط می‌شود [۲۲]. طیف B1s در شکل ث، نشان داده شده است. پیک A مربوط به بور در انرژی اتصال ۱۸۹/۷۹ eVرا نشان می‌دهد که در مقایسه با بور خالص ۲/۶۹ eV جابجا شده است که احتمالا 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. ضمنا پیک B موجود در انرژی اتصال eV ۱۹۶/۵۳ مربوط به بور اکسید شده است[۱۵].



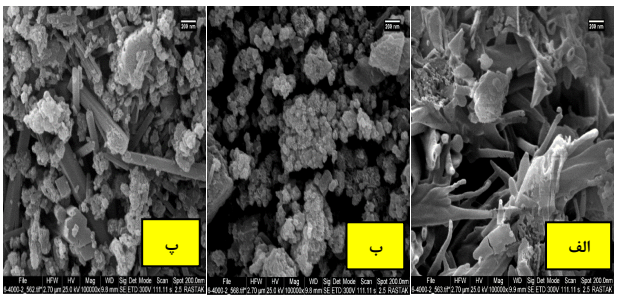
شکل ۳ فتوالکترون پرتو ایکس Co/g-C_3N_4: (الف) طیف کلی، (ب) طیف کربن، (پ) طیف نیتروژن، (ت) طیف اکسیژن، (ث) طیف بور و (ج) طیف کبالت

طیف با وضوح بالای Co2p در شکل ج، نشان داده شده است. طیف Co2p به دو پیک 2p3/2 و 2p1/2 تقسیم می‌شود که انرژی اتصال آن‌ها به ترتیب ۷۷۹/۵ eV و ۷۹۴/۶ است و اختلاف آن‌ها ۱۵/۱ الکترون ولت می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل Co_3O_4 است [۲۲]. طیف $2p_{3/2}$، دارای دوپیک B و C است که به ترتیب انرژی اتصال را در ۷۷۸/۹۴ eV و ۷۸۳/۷ نشان می‌دهد. پیک B به Co^{3+} و پیک C به Co^{2+} مربوط می‌شود. باتوجه به شکل، طیف $2p_{1/2}$، نیز دارای دو پیک D وE است که انرژی اتصال آن‌ها به ترتیب در eV ۷۹۴/۱۵ و ۷۹۴/۸۲ است. پیک D به Co^{3+} و پیک E به Co^{2+} مربوط می-شود [۲۳]. ضمنا Co^0 نیز در نتایج دیده شده است که پیک A در انرژی اتصال eV ۷۷۳/۵۴ به آن مربوط است [۲۴]. پیک F در انرژی اتصال eV ۸۰۰/۹۳ نیز مربوط به ماهواره $2p_{1/2}$ است [۲۵]. بنابراین با درنظر گرفتن تمام موارد اشاره شده می‌توان نتیجه گرفت که در سنتز Co/g-C_3N_4، فازهای Co_3O_4 و Co-B تشکیل شده است.

[1] High Resolution
[2] Satellite
[3] Defect Sites

۳-۱-۲- آنالیز SEM

اندازه و ریخت‌شناسی پودرهای $g\text{-}C_3N_4$، Co و $Co/g\text{-}C_3N_4$ با میکروسکوپ الکترونی SEM مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ آورده شده است.

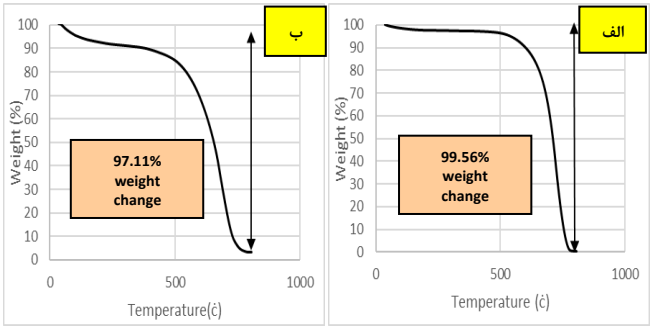


شکل ۴ تصاویر SEM: (الف) $g\text{-}C_3N_4$، (ب) Co و (پ) $Co/g\text{-}C_3N_4$

مطابق شکل الف، نمونه $g\text{-}C_3N_4$ دارای یک سطح تقریبا صاف و همگن است. در شکل ب که مربوط به نمونه کبالت است، مشاهده می‌شود که به دلیل انرژی سطحی بالای نانوذرات، انباشتگی و تجمع ذرات وجود دارد. در شکل پ، زبری سطح به‌وضوح دیده می‌شود که احتمالاً به دلیل وجود ذرات کبالت است و هیچ نشانه‌ای از تجمع ذرات وجود ندارد و ذرات کبالت با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر روی ماتریکس $g\text{-}C_3N_4$ پراکنده شده است.

۳-۱-۳- آنالیز TGA

منحنی‌های حرارتی نمونه‌های $g\text{-}C_3N_4$ و $Co/g\text{-}C_3N_4$ در شکل ۵ نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی این ماده زیر ۲۰۰ °C مشاهده می‌شود که احتمالا به دلیل ناخالصی‌های فرار و حذف آب جذب شده است. کاهش وزن اصلی، پس از ۶۰۰°C مشاهده می‌شود که نشان دهنده پایداری حرارتی بالای $g\text{-}C_3N_4$ است. با افزایش بیشتر دمای حرارت تا ۷۶۰ °C تجزیه کامل $g\text{-}C_3N_4$ رخ می‌دهد و باعث تخریب ساختار کربن نیترید می‌شود. درواقع از نظر شیمیایی $g\text{-}C_3N_4$ را به گازهای حاوی کربن و نیتروژن تبدیل می‌کند [۲۶]. این کاهش وزن را می توان در نمونه $Co/g\text{-}C_3N_4$ نیز مشاهده کرد (شکل ب). مقدار ماده باقی مانده ۳ درصدوزنی است که به عنوان کبالت در نانوکامپوزیت $Co/g\text{-}C_3N_4$ درنظر گرفته می شود.

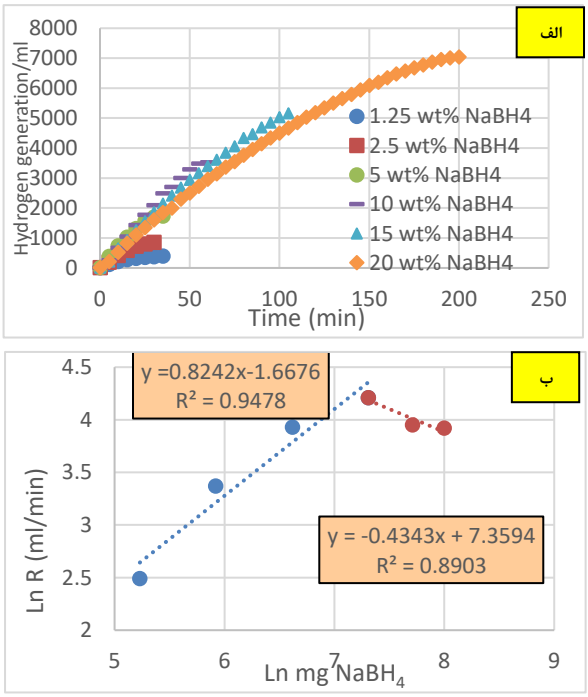


شکل ۵ منحنی‌های حرارتی نمونه‌های: (الف) $g\text{-}C_3N_4$ (ب) $Co/g\text{-}C_3N_4$

۳-۲- فعالیت کاتالیزوری نانوذرات سنتزشده

۳-۲-۱- اثر غلظت سدیم‌بوروهیدرید

جهت مطالعه اثر غلظت سدیم‌بوروهیدرید بر فعالیت کاتالیستی $Co/g\text{-}C_3N_4$، با ثابت نگه داشتن مقدار کاتالیزور در ۵۰ میلی‌گرم و مقدار سدیم‌هیدروکسید در ۲ درصدوزنی و مقادیر مختلف ازسدیم‌بوروهیدرید در دمای ثابت ۳۲۳ کلوین انجام شد. شکل ۶ نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف را برای مقادیر ۲۰-۱/۲۵ درصد وزنی سدیم بوروهیدرید را نشان می‌دهد. همان‌طورکه می‌دانیم، انتظار می‌رود با افزایش مقدار سدیم‌بوروهیدرید به‌عنوان منبع تولید گاز هیدروژن، مقدار تولید گاز هیدروژن افزایش یابد. در مورد کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$، با افزایش غلظت سدیم‌بوروهیدرید از ۱۰-۱/۲۵ درصد وزنی تولید گاز هیدروژن افزایش یافت. در واقع سرعت تولید گاز هیدروژن در این بازه غلظتی از ۱۲/۱۴ به ۶۷/۳۶ میلی‌لیتر بر دقیقه افزایش یافته است. به‌عبارت دیگر، با افزایش ۸ برابر غلظت اولیه سدیم‌بوروهیدرید، سرعت آزادسازی گاز هیدروژن ۶ برابر شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار سدیم‌بوروهیدرید از ۲۰-۱۰ درصد وزنی، سرعت تولید گاز هیدروژن کاهش یافت. با دوبرابر شدن غلظت سدیم-بوروهیدرید از ۱۰ به ۲۰ درصد وزنی، سرعت تولید گاز هیدروژن از ۶۷/۳۶ به ۵۰/۴۸ میلی‌لیتر بر دقیقه معادل (۲۵٪) کاهش یافته است که احتمالا این کاهش تولید هیدروژن، مربوط به اشباع شدن سطح کاتالیزور و افزایش ویسکوزیته محلول می‌باشد.



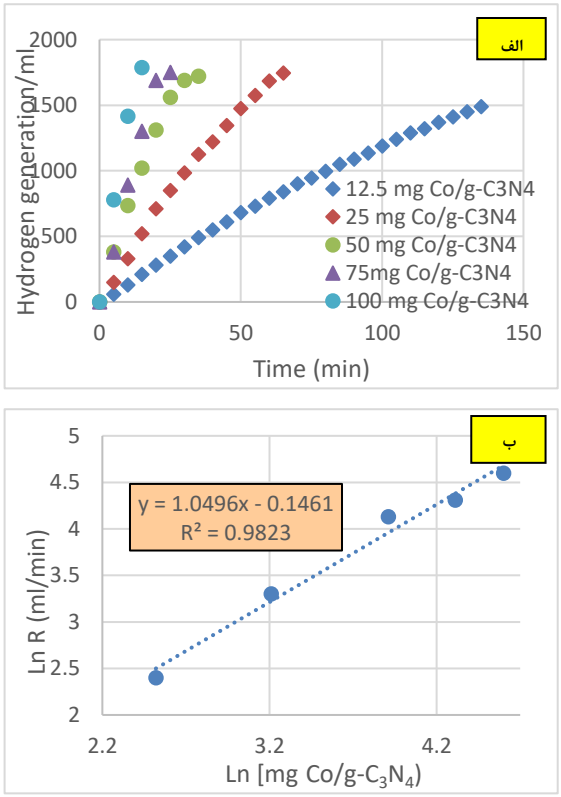
شکل ۶ (الف) تولید هیدروژن در زمان های مختلف (ب) سرعت تولید هیدروژن بر مبنای مقادیر wt.% ۲۰-۱/۲۵ سدیم بوروهیدرید

در غلظت‌های پایین سدیم‌بوروهیدرید، زمان تماس مناسب بین یون‌های BH_4^- و سطح کاتالیزور حاصل می‌شود. بنابراین در بازه ۱۰-۱/۲۵ درصد وزنی سدیم‌بوروهیدرید، سرعت تولید گاز هیدروژن به ازای ۱ گرم کاتالیزور (HGR) از ۲۴۲/۹ به ۱۳۴۷/۲۸ میلی‌لیتر بر دقیقه افزایش یافته است. در مقادیر کم سدیم‌بوروهیدرید، محصول جانبی واکنش (سدیم‌متابورات) در محیط آبی محلول است، با افزایش غلظت سدیم‌بوروهیدرید تولید سدیم متابورات نیز افزایش می‌یابد، بنابراین حلالیت آن کاهش می‌یابد و سطح کاتالیزور را می-پوشاند. بنابراین منجر به کاهش سایت‌های فعال در دسترس کاتالیزور می-

شود[۱۵]. نمودار لگاریتمی تولید گاز هیدروژن براساس تغییرات غلظت سدیم‌بوروهیدرید، دو معادله خطی را نشان می‌دهد. شیب خط صعودی آن ۰/۸۲۴۲ و شیب نزولی ۰/۴۳۴۳- می‌باشد. جهت محاسبه معادله قانون سرعت از شیب صعودی استفاده شده است.

۳-۲-۲- اثر مقدار کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$

به منظور تعیین اثر مقدار کاتالیزگر $Co/g\text{-}C_3N_4$ 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 درنظرگرفت. بنابراین با ثابت نگه داشتن غلظت سدیم‌بوروهیدرید و سدیم هیدروکسید به‌ترتیب در ۱۰ و ۲ درصدوزنی و مقادیر مختلف از کاتالیزور سنتزشده در دمای ثابت ۳۲۳ کلوین انجام شد. شکل ۷ نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف برای مقادیر ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیزور سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طورکه در نمودار مشخص است، در دمای ۳۲۳ کلوین با افزایش مقدار کاتالیزور از ۱۲/۵ میلی‌گرم به ۱۰۰ میلی‌گرم حجم تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است.



شکل ۷ (الف) تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف. (ب) سرعت تولید گاز هیدروژن بر مبنای مقادیر ۱۰۰-۱۲/۵میلی‌گرم کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$

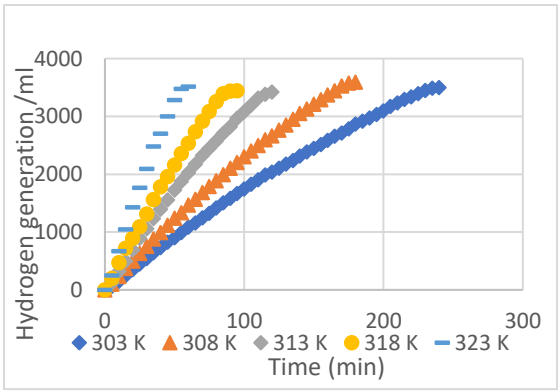
درحقیقت، با افزایش مقدار کاتالیزور و مساحت سطح، تعداد جایگاه‌های فعال برای جذب سدیم بوروهیدرید افزایش می‌یابد، بنابراین میزان تولید گاز هیدروژن نیز افزایش می‌یابد. برای کاتالیزور ۱۲/۵ میلی‌گرم، سرعت تولید گاز هیدروژن۱۱/۰۲میلی‌لیتر بر دقیقه بدست آمد و با افزایش کاتالیزور به ۱۰۰ میلی‌گرم، سرعت تولید گاز هیدروژن تا ۹۹/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه افزایش یافته‌است. درواقع، با افزایش ۸ برابری مقدار کاتالیزور، سرعت تولید گاز هیدروژن ۹ برابر می‌شود. با محاسبه داده‌های مربوط به سرعت تولید گاز هیدروژن، به ازای ۱ گرم کاتالیزور (HGR)، مقدار بهینه کاتالیزور، ۵۰ میلی-گرم به‌دست آمده است. این نتیجه قبلا 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 ۱/۰۴۹۶ 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 سدیم‌بوروهیدرید، توسط $Co/g\text{-}C_3N_4$ در زیر آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مرتبه کلی واکنش تقریبا ۲ بدست آمد.

$$\frac{-4d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k[Co/g-C_3N_4]^{1.0496}[NaBH_4]^{0.8242} \quad (۲)$$

۳-۲-۳- تعیین انرژی فعالسازی، آنتالپی و آنتروپی نانوکاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$

جهت محاسبه انرژی فعال‌سازی واکنش آبکافت سدیم‌بوروهیدرید 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-بوروهیدرید با مقادیر ثابت سدیم‌بوروهیدرید و کاتالیزور مصرفی در دماهای مختلف انجام شد. شکل ۸ نمودار مربوطه را نشان می‌دهد.



شکل ۸ نمودار تولید گاز هیدروژن در حضور ۵۰ میلی‌گرم $Co/g\text{-}C_3N_4$ و مقدار ۱۰wt.% سدیم‌بوروهیدرید در دماهای مختلف

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما، تولید گاز هیدروژن افزایش یافته است. درواقع سرعت تولید گاز هیدروژن در دمای ۳۰۳ کلوین تا دمای ۳۲۳کلوین از ۱۴/۸۴ میلی‌لیتر بر دقیقه به ۶۲/۴۲ میلی‌لیتر بر دقیقه افزایش یافت. با توجه به این که مرتبه جزئی واکنش نسبت به مقدار کاتالیزور و غلظت سدیم‌بوروهیدرید محاسبه شده است، به کمک معادله سرعت واکنش، ثابت‌های سرعت برای دماهای مختلف بدست آمد.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۳۰۳ به ۳۰۸ کلوین، ثابت سرعت تقریبا ۱/۴ برابر افزایش می‌یابد و با افزایش دما تا ۳۲۳ کلوین، ثابت سرعت، تقریبا ۴/۲ برابر افزایش می‌یابد. رابطه بین سرعت واکنش و دما را می توان از طریق معادلات آرنیوس[۱] و ایرینگ[۲] به دست آورد. معادله ایرینگ

[۱] Arrhenius
[۲] Eyring

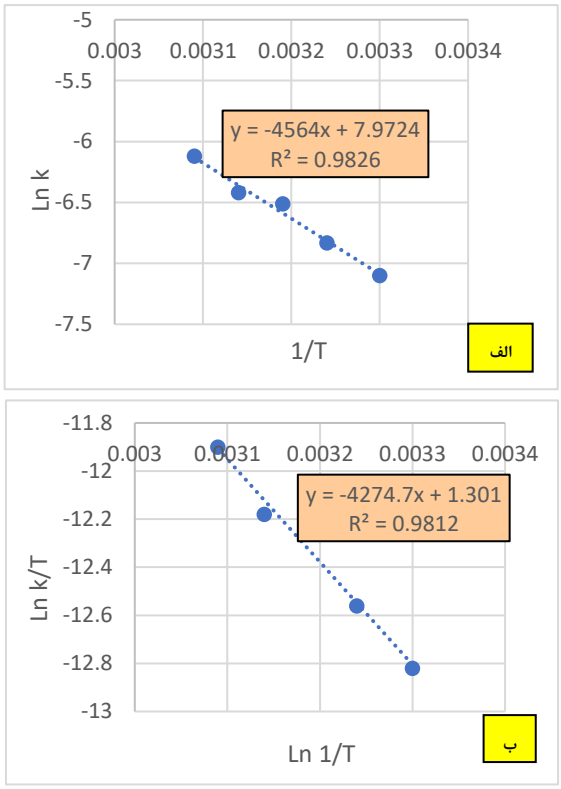
براساس ترمودینامیک آماری است و با نظریه حالت‌گذار مطابقت دارد درصورتی که معادله آرنیوس تجربی است. انرژی فعال‌سازی واکنش در دماهای مختلف توسط معادله آرنیوس بدست می‌آید و برای محاسبه آنتالپی فعال سازی ($\Delta H^{\#}$) و آنتروپی فعال سازی ($\Delta S^{\#}$) از معادله ایرینگ استفاده می‌شود که نمودارهای آن در شکل ۹ آورده شده است.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (۳)$$

$$Lnk = LnA - \frac{E_a}{RT} \quad (۴)$$

$$Ln\left(\frac{k}{T}\right) = Ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\triangle S^{\#}}{R} - \left(\frac{\triangle H^{\#}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (۵)$$

در معادلات (۳)، (۴) و (۵)، k ثابت سرعت، A ضریب پیش نمایی، E_a انرژی فعال‌سازی، T دما بر حسب کلوین، R ثابت گاز(۸/۳۱۴ J/mol.K)، k_B ثابت بولتزمن ۱/۳۸ × ۱۰$^{-۲۳}$ KJ/mol) h) ثابت پلانک (۶/۶۳ × ۱۰$^{-۳۴}$ J.s)، $\Delta S^{\#}$ آنتروپی فعال‌سازی و $\Delta H^{\#}$ آنتالپی فعال‌سازی است. با توجه به اینکه قبلاً سرعت واکنش با توجه به مقدار کاتالیزور و غلظت سدیم بوروهیدرید برای کاتالیزور سنتز شده به دست آمد، مقادیر ثابت سرعت در دماهای مورد مطالعه محاسبه شده و برای به‌دست آوردن انرژی فعال‌سازی برای نانوکاتالیزور Co/g-C_3N_4 استفاده شده است.



شکل ۹ (الف) نمودار آرنیوس، (ب) نمودار آیرینگ برای مقدار ۱۰ درصد وزنی سدیم-بوروهیدرید و ۵۰ میلی‌گرم Co/g-C_3N_4 در دماهای مختلف

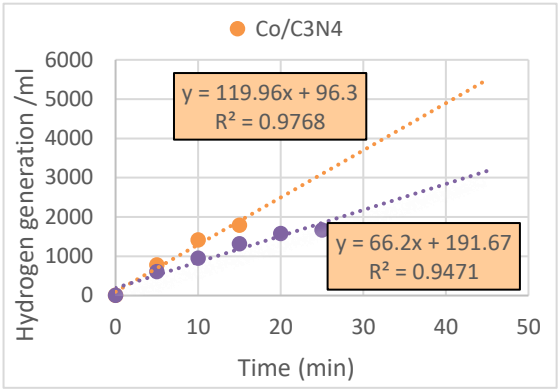
مقدار انرژی فعال‌سازی کاتالیزور Co/g-C_3N_4 ۳۷/۹۴kJmol^{-1} بدست آمد. مقادیر $\Delta H^{\#}$ و $\Delta S^{\#}$ تولید هیدروژن از طریق آبکافت سدیم بوروهیدرید به ترتیب ۳۵/۵۳ kJmol^{-1} و ۱۸۶/۷- Jmol^{-1}K^{-1} بدست آمده است. بنابراین اگر فرض شود که مولکول‌های آب و سدیم بوروهیدرید در مرحله تعیین کننده سرعت بر روی سطح کاتالیزور جذب شوند، تعداد کل مولکول‌ها در مرحله تعیین‌کننده سرعت کاهش می‌یابد و آنتروپی فعال‌سازی منفی می‌شود همچنین به صورت تجربی مشخص شد که با افزایش دمای واکنش ثابت سرعت واکنش افزایش می‌یابد بنابراین منطقی است که آنتالپی فعال‌سازی به دست آمده مثبت باشد. بنابراین، همان‌طور که در جدول ۱ و نتایج مطرح شده در این پژوهش مشاهده می‌شود، کاتالیزور Co/g-C_3N_4، برای تولید هیدروژن در واکنش آبکافت محلول سدیم‌بوروهیدرید بسیار مناسب است. بااین‌حال، انرژی فعال‌سازی کمتر همراه با هزینه پایین، فراوانی بیشتر و فعالیت کاتالیتیکی بالاتر موجب می‌شود که کاتالیزورهای کبالت بر پایه g-C_3N_4 گزینه بسیار متمایز و ارزشمند برای تولید هیدروژن از واکنش آبکافت سدیم‌بوروهیدرید باشد.

جدول ۱ مقادیر انرژی فعال‌سازی برای آبکافت محلول سدیم بوروهیدرید که توسط کاتالیزورهای مختلف در پژوهش‌های پیشین گزارش شده‌اند.

کاتالیست	انرژی فعالسازی (کیلوژول بر مول)	مرجع
CoPB-MOF	۲۰/۷	[۲۷]
Co-Ni-B	۳۲/۷	[۲۸]
Co-CNT	۳۲/۷۵	[۲۹]
CoMoNi-B/ZIF67	۳۵/۱	[۳۰]
CoB/CDNS	۳۸/۹	[۳۱]
Co-Ni/MWAC	۴۰/۷	[۳۲]
CoB-Zeolite-HCl	۴۲/۴۷	[۳۳]
CoB-CNT	۴۲/۸۷	[۳۴]
Co-Fe-B/Cu foam	۵۵/۶	[۳۵]
g-C3N4/Co-Mo-B/Ni foam	۵۵/۸	[۳۶]
پژوهش حاضر	۳۷/۹۴	-

۳-۲-۴- بررسی اثر پلیمری g-C_3N_4 بر تولید گاز هیدروژن

به‌منظور بررسی اثر پلیمر g-C_3N_4 بر تولید گاز هیدروژن، واکنش آبکافت سدیم‌بوروهیدرید با نانوکاتالیست کبالت، یکبار در حضور پایدارساز و باردیگر بدون استفاده از پایدارساز g-C_3N_4 انجام شد. بنابراین واکنش با ثابت نگه-داشتن غلظت سدیم‌بوروهیدرید و سدیم هیدروکسید به‌ترتیب در ۵ و ۲ درصدوزنی در دمای ثابت ۳۲۳ کلوین انجام شد. در واکنش اول مقدار کاتالیزور Co/g-C_3N_4، ۱۰۰ میلی‌گرم در نظر گرفته شد. در واکنش دوم (کاتالیزور بدون بستر پلیمری) مقدار ۱۲ میلی‌گرم که بصورت تئوری محاسبه شده است، اندازه‌گیری شد. شکل ۱۰ نمودار تولید گاز هیدروژن در زمان‌های مختلف را برای مقادیر ۱۰۰ میلی‌گرم Co-g-C_3N_4 و ۱۲میلی‌گرم Co نشان می‌دهد. سرعت تولید گاز هیدروژن برای کاتالیزور Co، ۶۶/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه و برای کاتالیزور Co/g-C_3N_4، ۱۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از پایدارکننده، سرعت تولید گاز هیدروژن را تا ۲ برابر افزایش داده است. بنابراین وجود پایدارساز g-C_3N_4، به‌عنوان یک بستر، موجب تثبیت و کنترل انرژی سطحی، سایز و مورفولوژی کبالت شده است که نتایج تجربی بدست آمده چنین تفسیری را ثابت می‌کند.

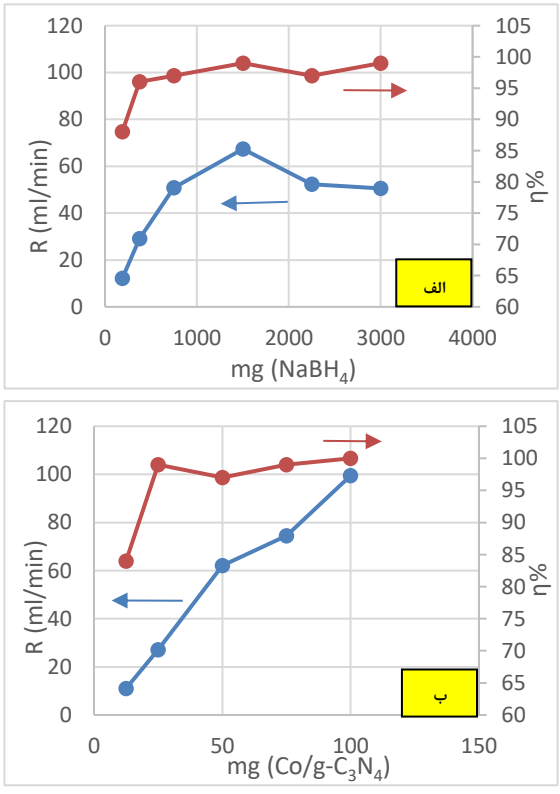


شکل ۱۰ مقایسه فعالیت کاتالیزوری $Co\text{-}g\text{-}C_3N_4$ با Co برای تولید هیدروژن

به‌منظور محاسبه بازده تولید گاز هیدروژن برای کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$، از رابطه ۶ استفاده شد.

$$\eta = \frac{measured\ H_2\ volume\ (ml)}{theoretical\ H_2\ volume\ (ml)} \times 100 \qquad (۶)$$

مقدار تولید هیدروژن بصورت نظری بر اساس مقدار و جرم مولی سدیم-بوروهیدرید، تعداد مول گاز هیدروژن آزاد شده و حجم اشغال شده (۲۲۴۰۰میلی لیتر) توسط گاز در هر مول محاسبه شد. بازده تولید هیدروژن با توجه به غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید و مقدار کاتالیزور در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

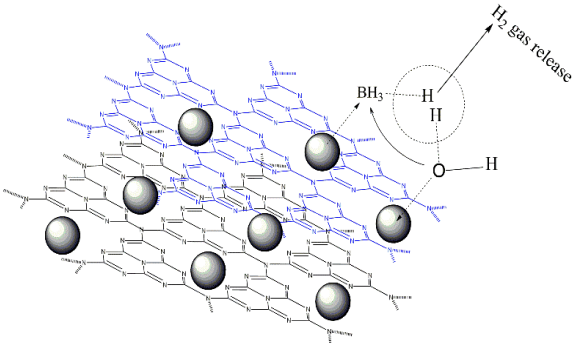


شکل۱۱ بازده تولید هیدروژن با توجه به: (الف) غلظت اولیه سدیم بوروهیدرید، (ب) مقدار کاتالیزور$Co/g\text{-}C_3N_4$

همان‌طور که مشاهده می‌شود باتوجه به غلظت اولیه سدیم‌بوروهیدرید، تمام راندمان تولید هیدروژن در محدوده ۹۹-۸۸ درصد است و همچنین با توجه به مقدارکاتالیزور با افزایش آن، نرخ تولید هیدروژن از۱۱/۰۲ به ۹۹/۵ میلی‌لیتر در دقیقه با راندمان تولید هیدروژن ۱۰۰-۸۵ درصد افزایش می‌یابد.

۳-۳- مکانیسم فرآیند آبکافت سدیم‌بوروهیدرید

به‌منظور تولید گاز هیدروژن، برای جذب مولکول‌ها در سطح کاتالیزور مکانیسم لانگمویر- هینشل وود مورد نیاز است که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. ابتدا، تمام معرف‌ها 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.



شکل ۱۲ مکانیسم هیدرولیز سدیم‌بوروهیدرید در حضور کاتالیزور $Co/g\text{-}C_3N_4$

بنابراین، می‌توان وجود بوریدهای فلزی و فازهای فلزی را درنظرگرفت. در واقع، وجود گونه‌های اکسید بور به دلیل شرایط جوی منجر به تشکیل دو محل جذب متفاوت غنی از الکترون و کمبود الکترون می‌شود. مولکول‌های آب را می‌توان در مکان‌های دارای کمبود الکترون جذب کرد درحالی که آنیون BH_4^- در مکان‌های غنی از الکترون از جمله عناصر Co جذب می‌شود. درواقع، اتم بور می‌تواند دانسیته الکترونی را به سمت خود بکشد. یک جفت از تک جفت الکترون‌های موجود در اکسیژن آب به مکان‌های مثبت جزئی سطح کاتالیزور و در همان زمان یک هیدروژن از مولکول‌های آب و یک هیدرید BH_4^- برای آزاد کردن گاز مولکولی هیدروژن منتقل می‌شوند. این فرآیند می‌تواند برای تولید چهار مولکول هیدروژن تکرار شود. عملکرد کاتالیزوری بهبودیافته مشاهده‌شده برای نانوکامپوزیت $Co/g\text{-}C_3N_4$ را می‌توان با تحلیل هم‌افزایی بین بستر پلیمری و نانوذرات کبالت تفسیر کرد. ساختار لایه‌ای $g\text{-}C_3N_4$ با گروه‌های عاملی نیتروژن‌دار، نه تنها مانع از تجمع نانوذرات کبالت می‌شود، بلکه از طریق برهمکنش‌های الکترونی، سبب تشکیل فازهای Co-B و CO_3O_4 با توزیع بار سطحی مطلوب می‌گردد. این پیکربندی، جذب هم‌زمان BH_4^- و H_2O 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.

۴- نتیجه گیری

در این کار از پلیمر $g\text{-}C_3N_4$ برای پایدارسازی کاتالیزور کبالت استفاده شد و پودر کاتالیست توسط XRD، TGA، XPS و SEM آنالیز شد. نتایج XPS نشان داد که فازهای Co-B و Co_3O_4 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 $Co/g\text{-}C_3N_4$ تقریبا ۲ بدست آمد. انرژی فعال‌سازی، آنتالپی فعال‌سازی و آنتروپی فعال سازی توسط نمودارهای آرنیوس و آیرینگ به ترتیب $KJmol^{-1}$ ۳۷/۹۴، $KJmol^{-1}$ ۳۵/۵۳ و $Jmol^{-1}K^{-1}$ ۱۸۶/۷- به دست آمد.

۵- تشکر و قدردانی

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

۶. 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 $NaBH_4$ 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 $NaBH_4$, *Fuel*, Vol. 395, pp. 135198, 2025.

[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/Al_2O_3 and Rh/TiO_2 as catalysts for $NaBH_4$ 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 $NaBH_4$ 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 $Co/CuFe_2O_4$ 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 $NaBH_4$ using carbonized melamine foam-supported cobalt borate composite catalyst for H_2 production, *international journal of electrochemical science*, Vol. 19, pp.100461-100469, 2024.

[11] A.Vedullacheruvu, Ch. Singh, R. Magadum, H. Manjunath, A.osh P andey, A.K. Samal, A.H. Jadhav, Cobalt-engineered zeolitic imidazolate hexagonal nanocrystals as a robust and sustainable catalyst for hydrogen production *via* $NaBH_4$ hydrolysis: experimental and theoretical validation, *RSC Advances*, Vol. 15, pp. 35137-35157, 2025.

[12] A.A. Ceyhan, S. Edebali, E. Fangaj, A study on hydrogen generation from $NaBH_4$ 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 $NaBH_4$ hydrolysis using Co-B/$AlPO_4$ 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 $g\text{-}C_3N_4$-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, $g\text{-}C_3N_4$/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 $g\text{-}C_3N_4$ 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.

[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. Chitriv, S. KumbhalkarA. 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. Khoshsima, 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.