

ویژگی‌نامه توسعه زنجیره فناوری‌های هیدروژنی

سنتز نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن
با سطح ویژه بالا به منظور به کارگیری در
ذخیره فیزیکی گاز هیدروژنفرشید فرزانه^۱، هاجر قنبری^۱، محمد گل محمد^{۲*} و حسین سرپولکی^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- گروه انرژی‌های تجدیدپذیر، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۲۹

چکیده

مطالعات نشان‌دهنده افزایش انرژی جذب فیزیکی مولکول‌های هیدروژن در اثر تغییر شیمی نیتريدبور به وسیله دوپ کردن جانشینی اتم‌های کربن و اکسیژن است. از آنجا که جذب فیزیکی گاز مستقیماً تحت تأثیر ریزساختار ماده است، توسعه روش سنتزی که ضمن کنترل بر ریزساختار و سطح ویژه نیتريدبور، اتم‌های کربن و اکسیژن را وارد ساختار کند، دارای اهمیت است. درحالی‌که دمای سنتز یکی از مهم‌ترین عوامل کنترل بلورینگی، درصد تخلخل و سطح ویژه ماده است، پژوهش‌ها نشان داده‌اند که افزایش دما منجر به خارج شدن دوپه کربن از ساختار نیتريدبور می‌شود. در این پژوهش، برای اولین بار دوپ کردن عناصر کربن و اکسیژن در نیتريدبور با تغییر اتمسفر کوره از نیتروژن خالص به اتمسفر مخلوط نیتروژن و هیدروژن انجام و بررسی شده است. به این منظور، پیش ماده سنتز نیتريدبور با استفاده از کربنات گوانیدین و اسید بوریک با انحلال هم‌زمان در آب و رسوب‌دهی آماده‌سازی شد. این پیش ماده تحت اتمسفر مخلوط گازی نیتروژن و هیدروژن ($H_2/5/N_2/95$) در دماهای ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ °C به مدت ۳ h تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بررسی فازی به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، بررسی ریزساختاری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسل میدانی (FESEM) و اندازه‌گیری سطح ویژه با کمک آزمایش جذب-واحد نیتروژن و به روش BET انجام گرفت. همچنین به منظور تعیین غلظت و نحوه قرارگیری اتم‌های دوپه در ساختار، از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهند که صفحات نیتريدبور در دمای ۱۰۰۰ °C با موفقیت سنتز شده و سطح ویژه این ماده $300 \text{ m}^2/\text{g}$ با حفراتی با عرض ۱۵ تا ۴۰ Å است. علاوه بر این، نتایج آنالیز فازی نشان‌دهنده پراش پرتو ایکس، مطابق با الگوی پراش نیتريدبور هگزاگونال استاندارد است. طیف‌سنجی رامان، تشکیل پیوندهای نیتريدبور در امتداد صفحات را تأیید می‌کند مقدار اکسیژن و کربن دوپ شده در این ماده به ترتیب ۶ و ۱۷٪ اندازه‌گیری و گزارش شده است.

کلمات کلیدی: جذب فیزیکی هیدروژن، نیتريدبور هگزاگونال، دوپه جانشینی، نانوصفات، سطح ویژه بالا

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی mgolmohammad@nri.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5437.3418)

مقدمه

گاز هیدروژن با ارزش حرارتی بالا، چگالی کم، بازده تبدیل انرژی بالا، امکان تولید از آب بدون انتشار گازهای گلخانه‌ای، فراوانی بالا در جهان، امکان ذخیره به روش‌های گوناگون (شامل گاز، مایع، هیدریدهای فلزی و دیگر روش‌ها) و امکان جابه‌جایی در فواصل طولانی، بسیاری از ویژگی‌های لازم برای یک حامل انرژی ایده‌آل را داراست [۱].

درحالی‌که گاز هیدروژن بالاترین چگالی انرژی بر واحد وزن را در میان سوخت‌های دیگر (به‌عنوان مثال متان) دارد، چگالی حجمی انرژی (انرژی در واحد حجم) هیدروژن پایین است، که این موضوع منجر ایجاد چالش در ذخیره‌سازی می‌شود. در نتیجه چگالی حجمی پایین، می‌بایست هیدروژن را یا در دماهای پایین و فشارهای بالا و یا در فرآیندهای ذخیره‌سازی با استفاده از مواد جاذب در حالت متراکم نگهداری نمود. ذخیره‌سازی ایمن و فشرده هیدروژن با در نظر گرفتن کاربردهای منقول و ساکن در بستری جامد، یکی از الزامی‌ترین و چالش برانگیزترین حوزه‌های پژوهشی برای استفاده از هیدروژن به‌عنوان حامل انرژی است. اگرچه در دهه گذشته پیشرفت‌های چشم‌گیری در تحقیق روی مواد و مفاهیم ذخیره‌سازی هیدروژن انجام شده است، مواد ذخیره‌ساز هیدروژن توسعه داده شده نتوانسته‌اند الزامات یک ذخیره‌ساز مطلوب را داشته باشند. در نتیجه، توسعه سامانه‌های بادوام، کم‌هزینه و با ظرفیت بالای ذخیره‌سازی هیدروژن دارای اهمیت است [۲]. به‌طور کلی هیدروژن را می‌توان از طریق فرآیندهای جذب فیزیکی، شیمیایی و یا واکنش‌های شیمیایی درون مواد ذخیره کرد. جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی و واکنش‌های شیمیایی مزایای قابل توجهی از جمله سرعت جذب و آزادسازی بالا، برگشت‌پذیری عالی و پایداری چرخه‌ای بالا را داراست، اگرچه معمولاً ظرفیت جذب این مواد نسبتاً کم است. این ویژگی‌های مطلوب، طراحی جاذب‌های هیدروژن

براساس سازوکار جذب فیزیکی را بسیار امیدبخش و در عین حال چالش برانگیز کرده است. ویژگی‌های سطح ماده مانند سطح ویژه (SSA)^۱، حجم منافذ و انرژی جذب هیدروژن، عوامل کلیدی حاکم بر ظرفیت جذب هیدروژن برای هر جاذب فیزیکی است [۳]. سطح ویژه بالاتر، سطوح بیشتری از ماده را برای جذب مولکول‌های هیدروژن فراهم می‌کند، درحالی‌که انرژی جذب هیدروژن، نشان‌دهنده انرژی برهم‌کنش بین مولکول هیدروژن و سطح ماده در فرآیند جذب هیدروژن یا به عبارت دیگر ظرفیت جذب بالاتر بر واحد سطح است. یکی از رویکردهای مهم در ساخت مواد ذخیره‌ساز هیدروژن، تلاش برای توسعه موادی با سطح ویژه بالاتر و حجم حفرات باز بیشتر است. با این حال، افزایش سطح ویژه در مواد متخلخل به حدود $3800 \text{ m}^2/\text{g}$ محدود شده است، بنابراین افزایش ظرفیت جذب بر اثر افزایش بیشتر سطح ویژه، امکان‌پذیر نیست. همچنین، مقایسه نتایج به‌دست آمده از جذب فیزیکی هیدروژن بر مواد جاذب کربنی، نشان می‌دهد که در موارد متعددی، مواد کربنی با سطح ویژه زیر $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌توانند ظرفیت ذخیره هیدروژن بالاتری را از مواد با سطح ویژه بالای $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان دهند [۴]. در نتیجه، می‌بایست تمرکز به‌سمت افزایش آنتالپی واکنش جذب فیزیکی تا 20 kJ/mol باشد که این مهم به‌صورت نظری می‌تواند با معرفی میانکنش‌های کوباس^۲، یونیزاسیون، پلاریزاسیون یا قطبش و تابش به مواد میزبان و همچنین اثر سرریز شدن هیدروژن ممکن شود [۵]. نیتريدبور، یکی از موادی است که برای کاربرد ذخیره هیدروژن، مورد مطالعات آزمایشگاهی و محاسباتی قرار گرفته است [۶]. در مقایسه با مواد کربنی متناظر، نانومواد نیتريدبور، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی منحصر به فردی نشان می‌دهند، که بهبود قابلیت بازیافت و طول عمر آن‌ها را ممکن می‌سازد [۷].

1. Specific Surface Area
2. Kubas Interactions

به بیش از ۵٪ را، با حضور غیر تعادلی کربن در ساختار نیتريدبور گزارش کرده‌اند. علاوه‌براین، هم‌زمان، تغییر چشمگیر توزیع الکترونی ماده و همچنین تمایل اتم‌های دوپه به خوشه‌ای شدن به‌جای توزیع اتفاقی را در ازای افزایش غلظت دوپه‌ها نشان داده‌اند. همچنین، ذخیره‌سازی در دمای محیط تاکنون به‌صورت آزمایشگاهی بررسی نگردیده است، اما جوهری و همکاران [۱۵] تأثیر دوپ شدن کربن در ساختار نانوصفحات نیتريدبور و انرژی جذب و مواضع ترجیحی جذب مولکول هیدروژن در هر دما را به‌روش محاسباتی بررسی کرده‌اند. در این مطالعه، افزایش نزدیک به ۱۰۰٪ انرژی جذب در اثر افزایش دما از ۲۹۸ به ۵۰۰ K گزارش شده است. اتم دیگری که می‌تواند جانشین گردد اکسیژن است. متیو و همکاران [۱۶] با محاسبات DFT نشان دادند که ظرفیت جذب هیدروژن به نوع نقص موجود در ساختار نیتريدبور بستگی دارد. در BN خالص، مقدار جذب هیدروژن کمتر از ۲/۳٪ وزنی در دمای $T = 77$ K محاسبه شده است درحالی‌که ظرفیت جذب هیدروژن در حضور اتم هیدروژن تا بازه ۳ تا ۵/۳٪ وزنی در دمای $T = 77$ K افزایش یافته است؛ همچنین دفع هیدروژن برای مقادیر بالاتر از ۵/۳٪ وزنی گزارش شده است. توکارو و همکاران [۱۷] با تمرکز بر سلول واحدی از نیتريدبور شامل سطح تک لایه، انرژی جذب منفی $6/9 \text{ kJ/mol}$ برای نیتريدبور خالص اولیه و انرژی منفی 8 kJ/mol برای نیتريدبور دوپ شده با اکسیژن محاسبه کرده‌اند. شایانفر و شهسوار [۱۸] با استفاده از شبیه‌سازی DFT و دینامیک مولکولی به مقایسه ساختارهای سه بعدی نیتريدبور ستونی خالص و دوپ شده با اکسیژن پرداختند. یافته‌ها نشان داد که حضور اکسیژن با قطبی کردن مولکول هیدروژن جذب شیمیایی را تقویت می‌کند. ساختار مذکور به‌صورت نظری امکان جذب بیشینه شش مولکول هیدروژن را نشان می‌دهد به‌طوری‌که سه مولکول در اطراف اتم اکسیژن و سه مولکول در فواصل دورتر جذب می‌گردند.

همچنین وجود میانکنش‌های قوی بین سطح نیتريدبور و مولکول هیدروژن نسبت به سطح کربن، به‌دلیل وجود پیوندهای قطبی در میان اتم‌های بور و نیتروژن، به‌طور نظری طرح شده است [۸]. ایده دوپه جانشینی، جانشین کردن اتم‌های سبک دیگر در مواضع اتم‌های بور یا نیتروژن، در شبکه بلورین نیتريدبور هگزاگونال است. با توجه به محل اتم‌های بور و نیتروژن در جدول تناوبی با اعداد اتمی ۵ و ۷، اولین جانشین پیشنهادی، کربن با عدد اتمی ۶ است [۹]. کربن می‌بایست به گونه‌ای وارد ساختار شود که پیوندهای sp^2 با اتم‌های نیتروژن و بور تشکیل دهد. انرژی جذب هیدروژن روی اتم‌های کربن جانشین شده به‌جای اتم‌های بور و نیتروژن در ساختار نیتريدبور، برای جذب مولکول هیدروژن بسیار مناسب پیش‌بینی محاسبه شده است [۱۰]. ژو و همکاران [۱۱] با استفاده از محاسبات نظریه تابعی چگالی DFT خواص جذب هیدروژن را بررسی کرده و دریافتند که تا ده مولکول هیدروژن می‌توانند روی دو طرف تک‌لایه BNC متشکل از ۱۲ اتم، با انرژی جذب در محدوده $0/19 \text{ eV}$ تا $0/27 \text{ eV}$ برای هر مولکول H_2 جذب شوند. علاوه‌براین، نتایج شبیه‌سازی‌های مونت کارلو (GCMC) نشان می‌دهند که ظرفیت جذب گاز هیدروژن در دمای اتاق (298 K)، می‌تواند به $7/48$ ٪ وزنی برسد. طالع و همکاران [۱۲] به‌کمک محاسبات DFT اثر ورود اتم کربن بر توزیع الکترون و کاف انرژی نیتريدبور نانولوله دو لایه را مطالعه و افزایش انرژی جذب مولکول‌های گاز را برای کاربرد حسگر گزارش کرده‌اند. ونگ و همکاران [۱۳] جذب گازهای مختلف در سطح نانوصفحات نیتريدبور دوپ شده با کربن، با در نظر گرفتن حالات مختلف شامل حضور کربن در مواضع بور و مواضع نیتروژن را برای گازهای مختلف بررسی و با نانوصفحات دوپ نشده مقایسه کرده‌اند. در این پژوهش افزایش چشمگیر ظرفیت جذب در حضور دوپه‌ها گزارش شده است. شیروکار و همکاران [۱۴] در مطالعات محاسباتی افزایش غلظت دوپه‌ها

نیتريدبور و تغييرات ريزساختاری در اثر افزایش بیشتر دما به 1000°C گزارش شده است [۱۹]. این مورد منجر به عدم امکان بهره‌گیری از متغير دما برای تغيير بلورينگی و دست‌یابی به ريزساختار صفحه‌ای شده است. در نتیجه، طراحی فرآیند سنتزی که بتواند اتم‌های دوپه را به‌صورت کنترل شده در ساختار نیتريدبور جانشین کند از یک طرف و از طرف دیگر شناسایی کمیت و کیفیت جانشین شدن اتم‌های دوپه در نیتريدبور نیازمند مطالعات بیشتر بر روی این ماده است. نتایج پژوهش حاضر نیز برای مقایسه در **جدول ۱** نشان داده شده است. مقایسه داده‌های پژوهش حاضر در **جدول ۱** نشان می‌دهد که در این روش توانسته با بهره‌گیری از اتمسفر حاوی جزء احیایی، ضمن افزایش دمای سنتز تا 1000°C می‌توان به ساختار دوبعدی صفحات نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن با سطح ویژه $300\text{ m}^2/\text{g}$ دست یافت. در پژوهش حاضر به‌منظور بررسی امکان دوپ کردن جانشینی در جای اتم‌های دوپه، از اتمسفر با جزء احیایی استفاده شده است. این متغير امکان حفظ غلظت بالاتر دوپه کربن در دمای 1000°C و در نتیجه، دست‌یابی به ريزساختار متشکل از نانو صفحات نیتريدبور که بلورينگی بالاتری دارند را افزایش داده است.

انرژی جذب در مدل‌های دوپ شده با اکسیژن، منفی $203/6\text{ kJ/mol}$ محاسبه شده است، درحالی‌که برای نمونه اصلی مقدار منفی در بازه $8-10\text{ kJ/mol}$ محاسبه شده است. تقویت عملکرد ماده نیتريدبور هگزاگونال به‌عنوان ماده جاذب در کاربرد ذخیره هیدروژن، به‌واسطه دوپه جانشینی اکسیژن و کربن در شبکه نیتريدبور در مطالعات محاسباتی متعددی نشان داده شده است. پژوهش‌های تجربی که بر دوپ کردن کربن یا اکسیژن در نیتريدبور متمرکز بوده‌اند، از افزودنی (گلوکز، اسید سیتریک و غیره) یا تغيير نسبت مواد اولیه و انحراف از استوکیومتری برای دوپ کردن استفاده کرده‌اند. چند نمونه از این پژوهش‌ها در **جدول ۱** نمایش داده شده است. این روش‌ها توانسته‌اند اتم‌های کربن و اکسیژن را به‌طور مؤثری وارد ساختار نیتريدبور کنند. با این وجود، به‌دلیل تغيير در ترمودینامیک واکنش، نوع و حجم گازهای تولید شده حین سنتز و همچنین تغيير سینتیک واکنش، تغيير مقدار اتم‌های دوپ شده، منجر به تغيير هندسه ذرات، اندازه حفرات و نهایتاً ريزساختار شده است [۳]. علاوه‌براین، دست‌یابی به ساختارهای دوپ شده در بسیاری از مطالعات در دماهای نسبتاً پایین زیر 900°C امکان‌پذیر شده است. به‌عبارت دیگر، خروج دوپه‌ها از ساختار

جدول ۱ مرور پژوهش‌های تجربی برای سنتز نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن به‌روش کربوترمال

مرجع	شکل ذرات	سطح ویژه (m^2/g)	اتمسفر	دما ($^{\circ}\text{C}$)	مواد اولیه	
[۱۹]	بی‌شکل حفرات کروی	---	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره	۱
[۲۰]	ساختار متخلخل	۵۰۰	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-ملامین	۲
[۲۱]	آگلومره متخلخل	۳۴۰	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره-گلوکز	۳
[۲۲]	آگلومره سطوح شکسته	۶۸	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره-گلوکز	۴
[۲۳]	توده‌ای ماکرومتخلخل	۳۱۵-۱۴	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره-گلوکز	۵
[۲۴]	میله‌ای	۱۱-۴	آرگون	۸۵۰	اسیدبوریک-ملامین	۶
[۲۵]	توده متخلخل	---	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره	۷
پژوهش حاضر	نانو صفحات	۳۰۰	نیتروژن/هیدروژن	۱۰۰۰	اسیدبوریک-گوانیدین	۸

FESEM, TESCAN, Czech Republic, Vega micro-) (scope به همراه آنالیز شیمیایی (EDS, Oxford In-) (struments, UK, AZtec X-Max 20)، طیفسنجی رامان (Raman, Horiba, Japan, Xplora plus) با لیزری به طول موج ۷۸۵ nm، اندازه گیری سطح ویژه با جذب و واجذب نیتروژن (BET, Micromet-) (rics, USA, ASAP 2020)، طیفسنجی فرابنفش (UV-) (Vis, BRAIC, China UV-2100)، طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR, Perkin Elmer, USA, Spectrum) (RX I طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS, SPECS, Germany, CenteNo surface characterization platform) مشخصه یابی شده است. طرحواره روش کار در گام سنتز و گام مشخصه یابی در شکل ۱ به صورت خلاصه ارائه شده است.

نتایج و بحث

نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس و طیفسنجی رامان به دست آمده از نیتريدبور سنتز شده در دماهای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰۰ و $^{\circ}\text{C}$ ۱۵۰۰ در شکل ۲ نمایش داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نیتريدبور سنتز شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰۰، پیک های صفحات بلوری نیتريدبور هگزاگونال را نشان می دهد. با این حال نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۲) به صفحات (۰۱۱) کوچکتر از همین نسبت در نیتريدبور هگزاگونال بلورین با شبکه توسعه یافته در پژوهش های دیگر است [۲۵]. این موضوع نشان دهنده رشد ساختار نیتريدبور در امتداد صفحات هگزاگونال نیتريدبور در مقایسه با محور عمود بر صفحات است.

برای سنجش موفقیت این روش، همزمان امکان دستیابی به ساختاری شامل اتم های دوپه، روش EDS و XPS، در کنار بررسی ریزساختاری در تقارن با آنالیز فازی XRD، آنالیز طیفسنجی رامان و سنجش مشخصات سطحی ماده در آنالیز BET استفاده است.

روش کار

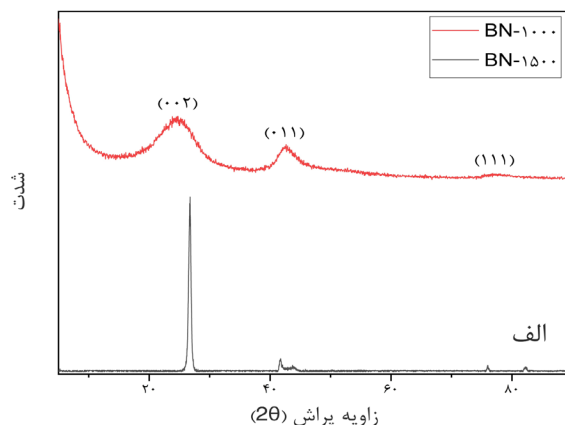
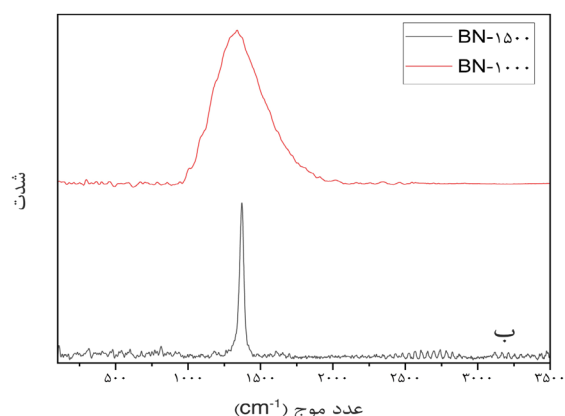
در سنتز نیتريدبور دوپ شده با اکسیژن و کربن، کربنات گوانیدین (مرک CAS: ۵۹۳-۸۵-۱) به عنوان منبع نیتروژن و کربن و اسید بوریک (مرک- CAS: ۴۳-۱۰۰-۳) به عنوان منبع بور و اکسیژن مورد استفاده قرار گرفته اند.

مواد اولیه در آمیزی به وزن ۱۵ g و نسبت مولی ۵:۱/۱ اسیدبوریک به کربنات گوانیدین با انحلال در آب دیونیزه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰، روی همزن مغناطیسی و خشک کردن پس از انحلال در همین دما به دست آمده است. سپس ماده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۶۰ کاملاً خشک شده و کلوخه های به دست آمده پس از خردایش در هاون عقیق، در قایقک آلومینایی تحت اتمسفر نیتروژن-هیدروژن (۵٪ حجمی هیدروژن، خلوص ۹۹/۹۹۹) در کوره تحت عبور گاز ۵۰ mL/min و در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰۰ و $^{\circ}\text{C}$ ۱۵۰۰ به منظور واکنش سنتز کربوترمال نیتريدبور، به مدت ۳ h حرارت داده شده اند. اسید بوریک واکنش نکرده در محصول نهایی با دو چرخه شستشو در آب داغ و فیلتراسیون به کمک خلا، آماده مشخصه یابی شد.

پودر نیتريدبور به کمک روش های پراش پرتو ایکس (XRD, Bruker, USA, D8) با لامپ کاتد مس به طول موج $\text{\AA}$ ۱/۵۴، در محدوده 2θ ۵ تا ۹۰ درجه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی



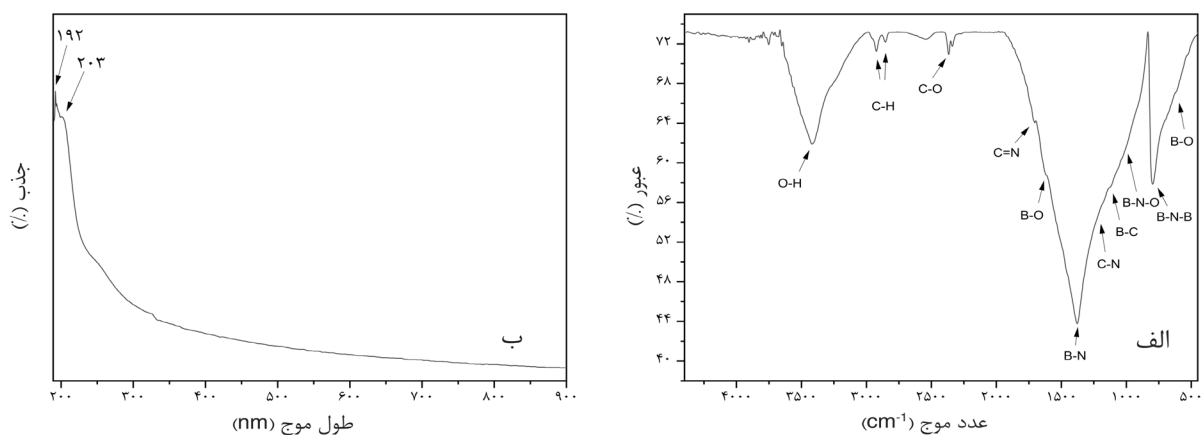
شکل ۱ طرحواره فرآیند سنتز و آنالیز نیتريدبور ساخته شده در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰۰ و $^{\circ}\text{C}$ ۱۵۰۰



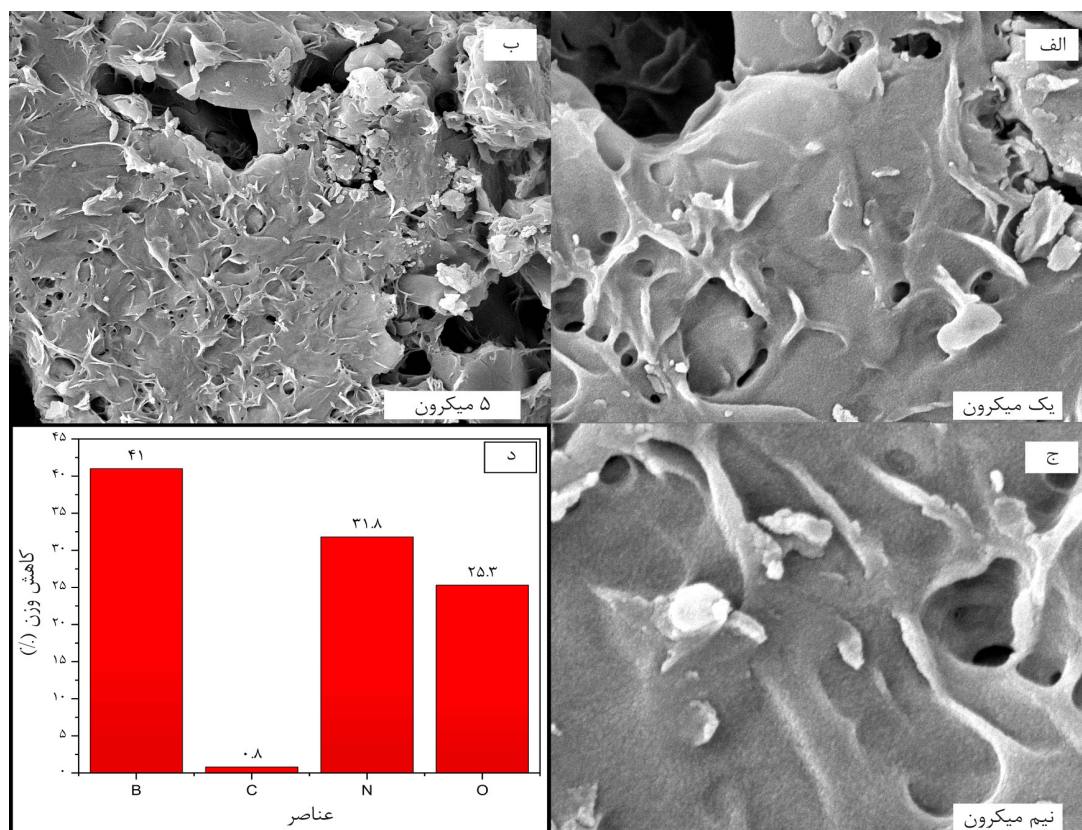
شکل ۲ مقایسه الف) الگوی پراش پرتو ایکس [۲۵] و ب) طیفسنجی رامان از نمونه نیتريدبور سنتز شده در دماهای 1000°C و 1500°C

فوريه نیز جذب در عدد موج مربوط به پیوندهای بور و نیتروژن را نشان می‌دهد. در نتایج طیفسنجی فروسرخ به‌خوبی وجود پیک‌های متعدد در ارتباط با پیوندهای متنوع موجود در ماده نمایش داده شده است. طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوريه پیک‌های مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای نیتروژن و بور را در عدد موج‌های 800 cm^{-1} و 1350 cm^{-1} ، همراه با پیک‌های دیگری مربوط به اتم‌های کربن و اکسیژن دوپ شده در ساختار نیتريدبور را نمایش داده است. طیفسنجی نور مرئی-فرابنفش نیز پیک‌هایی را با طول موج‌هایی در بازه $190\text{--}205\text{ nm}$ نشان می‌دهد. این پیک‌ها نشان‌دهنده وجود کاف انرژی پهن در نیتريدبور سنتز شده است. از آنجا که نوار ممنوعه نیتريدبور هگزاگونال بالک ذخایر محصول پژوهش لیو و همکاران نزدیک به $6/08\text{ eV}$ می‌باشد، جذب در ناحیه نور فرابنفش نشان‌دهنده تغییر کوچک در نوار کاف انرژی نیتريدبور سنتز شده است؛ که برای این ماده بالاتر از $6/11\text{ eV}$ محاسبه شده است [۲۷]. ریز ساختار نیتريدبور هگزاگونال سنتز شده، با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد مطالعه قرار گرفته است. شکل ۴ (الف-ج) تصاویر میکروسکوپی به‌دست آمده از نمونه سنتز شده در دمای 1000°C را نمایش می‌دهد. در این تصاویر توده‌های ذرات، به‌صورت به هم چسبیده یا انبوهه نشان داده شده‌اند.

به عبارت دیگر، صفحات به‌صورت دوبعدی و نه در امتداد محور عمود بر صفحات رشد یافته‌اند. همچنین، ریزدانگی بلورهای نیتريدبور سنتز شده با توجه به پهنای پیک‌ها در نیمه ارتفاع نشان از ابعاد نانومتری صفحات رشد یافته در دمای 1000°C در مقایسه با نمونه سنتز شده در 1500°C است. نتایج آنالیز طیفسنجی رامان نمونه سنتز شده در دمای 1000°C ، یک پیک پهن در عدد موج 1338 cm^{-1} را نشان می‌دهد. پهنای پیک طیفسنجی رامان، مطابق با دیگر پژوهش‌ها نشان‌دهنده وجود بازه گسترده‌ای از پیوندهای متنوع در نمونه سنتز شده است که هر یک با انرژی پیوند و فواصل پیوندی متفاوت، رامان شیفت‌های متفاوتی را منجر شده‌اند و در نتیجه از تجمیع پیک پیوندهای متنوع، یک پیک پهن به‌وجود آمده است [۲۶]. با افزایش دمای سنتز و در نتیجه افزایش بلورینگی ساختار نیتريدبور هگزاگونال در دمای 1500°C ، در طیف آنالیز رامان تنها یک پیک نزدیک به عدد موج 1367 cm^{-1} به‌وجود آمده است. این پیک مربوط به ارتعاش E_{2g} ساختار بلورین نیتريدبور هگزاگونال است. اهمیت آنالیز طیفسنجی رامان، حساسیت بالای این روش مشخصه‌یابی در مقایسه با روش‌هایی مانند پراش پرتو ایکس است. شکل ۳ نتایج آنالیزهای طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوريه و طیفسنجی مرئی-فرابنفش نیتريدبور سنتز شده در دمای 1000°C را نشان می‌دهند. آنالیز طیفسنجی فروسرخ تبدیل



شکل ۳ الف) طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و ب) طیف‌سنجی نور مرئی-فرا بنفش نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰ °C



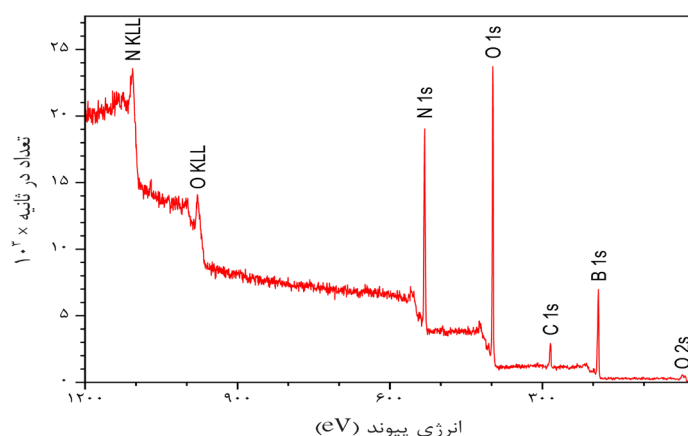
شکل ۴ الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به‌دست آمده از سطح پودر نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰ °C و د) کسر اتمی عناصر شناسایی شده در نمونه به‌روش طیف‌سنجی انرژی تفرق پرتو ایکس

سطح نمونه به‌صورت اتفاقی آنالیز شیمیایی انجام گرفت و میانگین غلظت عناصر موجود در نمونه، گزارش گردید. بر این مبنا، بور و نیتروژن به‌عنوان اجزا تشکیل‌دهنده اصلی ماده بیشترین حضور را در نقاط مختلف ماده دارند به‌طوری‌که بیش از ۷۰٪ ماده از این دو عنصر تشکیل شده است.

همچنین لبه صفحات نیتريدبور عمود بر تصویر قابل مشاهده هستند. علاوه‌براین، ترکیب شیمیایی به‌دست آمده به‌وسیله آنالیز EDS نصب شده در کنار میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز در شکل ۴ (د) نشان داده شده است. به‌منظور ارزیابی در ارتباط با قسمت‌های مختلف نمونه، از نواحی متعددی در

مشاهده دقیق حضور عناصر سبک بور (عدد اتمی ۵)، کربن (عدد اتمی ۶)، نیتروژن (عدد اتمی ۷) و اکسیژن (عدد اتمی ۸) از روش طیفسنجی بر پایه فوتوالکترون‌های خارج شده از نمونه استفاده کرد. طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس روشی بسیار دقیق برای آنالیز شیمیایی نمونه و همچنین کشف محیط شیمیایی اطراف هر یک از عناصر نامبرده است. **شکل ۵** نمودار طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس از نیتريدبور سنتز شده در دمای 1000°C را نمایش می‌دهد. در این شکل حضور اتم‌های بور، نیتروژن، اکسیژن و کربن به وسیله پیک ناشی از الکترون‌های نشر شده از اوربیتال $1s$ این عناصر قابل ملاحظه است. علاوه بر این الکترون اوزه خارج شده از نمونه مربوط به عناصر نیتروژن و اکسیژن نیز آشکار شده است. با اندازه‌گیری سطح زیر پیک‌ها به وسیله نرم افزار CASA XPS، مقادیر دقیق هر یک از این چهار عنصر استخراج شده است. **جدول ۲** کسر اتمی هر یک از چهار عنصر را نشان می‌دهد.

همچنین، دوپه‌های کربن و اکسیژن نیز بیش از ۲۶٪ از عناصر تشکیل‌دهنده را شامل شده‌اند. شایان ذکر است که با توجه به احتمال بالای تولید الکترون اوزه^۱ در عناصر سبک در مقایسه با احتمال تولید پرتو ایکس در اثر تهییج ماده، دقت آنالیز شیمیایی به روش EDS عمده‌تاً در حد تعیین حضور عناصر است و محاسبات کمی، به این روش نمی‌تواند مبنای دقیقی برای مطالعه عناصر موجود در ماده باشد. با این وجود، نویسندگان مقاله حاضر، به منظور نمایش اختلاف آنالیز شیمیایی به دست آمده از روش EDS با روشی چون طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، مقادیر کمی اندازه‌گیری شده به این روش را نیز در این مقاله آورده‌اند. بررسی حضور دوپه‌هایی از عناصر سبک در ماده سرامیکی نیتريدبور که خود از عناصر سبک بور و نیتروژن ساخته شده است، با روش‌های متداول طیفسنجی بر پایه پرتو ایکس دارای دقت پایینی است، به گونه‌ای که امکان بررسی حضور این عناصر در ماده با غلظت کم به عنوان ماده دوپ شده را ندارند. لذا لازم است تا برای



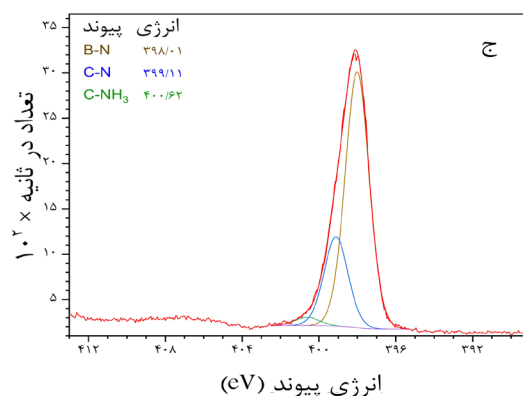
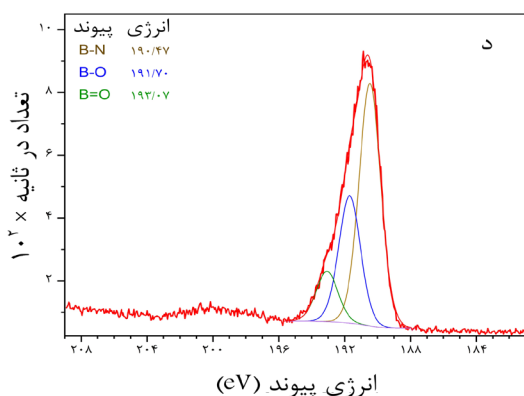
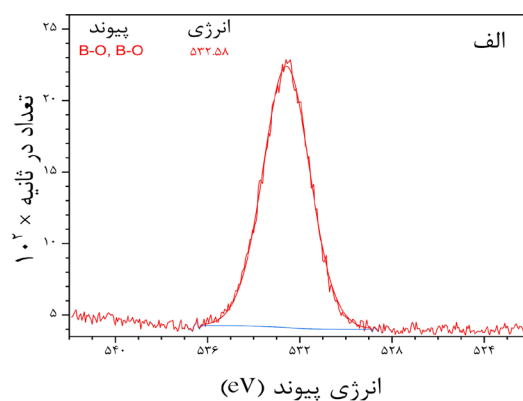
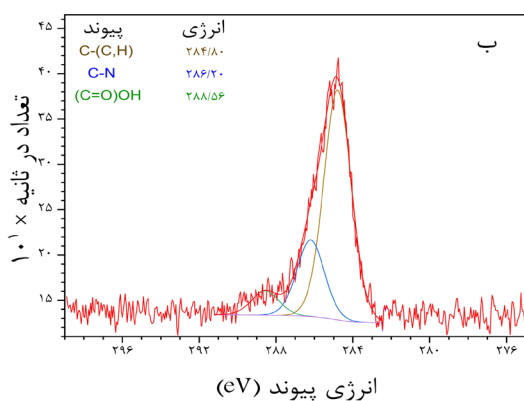
شکل ۵ منحنی طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس از نمونه سنتز شده در دمای 1000°C

جدول ۲ کسر اتمی عناصر موجود در ماده بر مبنای سطح زیر منحنی طیفسنجی فوتوالکترون پرتو ایکس

آنالیز شیمیایی نمونه BN دوپ شده (%at)			
C	O	B	N
۶/۳۳	۱۷/۴۹	۴۱/۸۴	۳۴/۳۴

می‌دهد. اتم‌های بور که بیشترین کسر اتمی را در ماده نشان داده‌اند، در همسایگی با اتم‌های نیتروژن و اکسیژن قرار گرفته‌اند. عمده اتم‌های اطراف بور، با سهم بیش از ۵۷٪ اتم نیتروژن شناسایی شده است و پیوندهای بور با اکسیژن نیز در ماده با سهم کمتر نزدیک به ۴۲٪ آشکار شده‌اند. نزدیک به ۷۲٪ از اتم‌های نیتروژن دارای پیوند با بور و نزدیک به ۲۵٪ نیز در پیوند با کربن شناسایی شده‌اند. این مورد نشان‌دهنده احتمال بالای ورود کربن در مواضع بور است. به این معنی که با ورود اتم کربن به ساختار بلورین نیتريدبور، اتم‌های بور با اتم کربن جایگزین می‌شوند. علاوه بر این مطابق انتظار عدم شناسایی پیوندهای نیتروژن با اکسیژن نیز نشان از جانشینی اکسیژن در مواضع نیتروژن است.

اطلاعات موجود در این جدول نشان می‌دهد که بیش از ۷۶٪ اتمی از عناصر شناسایی شده مربوط به دو اتم نیتروژن و بور است و برخلاف آنالیز شیمیایی به دست آمده از EDS، بیش از ۶٪ اتمی کربن و نزدیک به ۱۷٪ اتمی اکسیژن، در ماده وجود دارد. با توجه به نسبت برابر نیتروژن و بور در ساختار بلورین نیتريدبور، به نظر می‌رسد که اتم‌های اکسیژن عمدتاً در مواضع نیتروژن وارد شده‌اند. هر چند، احتمال حضور اکسیژن در ناخالصی‌های اکسیدبور باقی مانده در ماده نیز وجود دارد. به منظور شناخت اتم‌های همسایه و محیط شیمیایی اطراف هر یک از چهار عنصر مورد مطالعه در نمونه سنتز شده در دمای 1000°C ، از طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس با وضوح بالا استفاده شده است. شکل ۶ پیک‌های الکترون‌های اوربیتال 1s هر یک از چهار اتم مذکور را نمایش



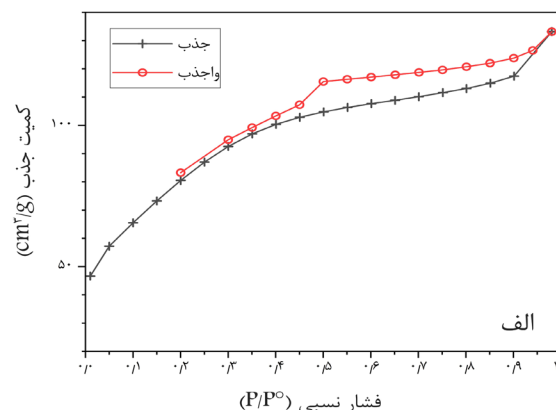
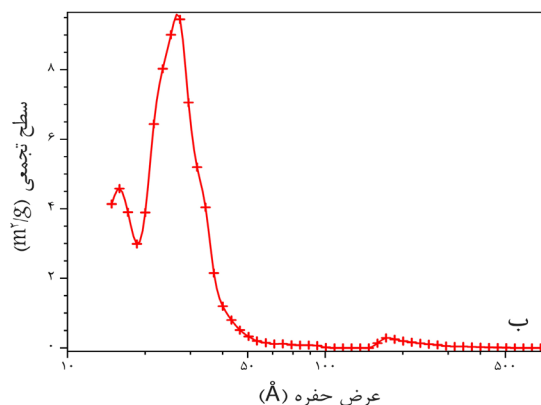
شکل ۶ منحنی طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس وضوح بالا به همراه منحنی‌های واهم آمیخت تحلیلی: الف O1s، ب) C1s، ج) N1s، د) B1s

افزایش می‌یابد [۲۶]. علاوه بر این، سهم پیوندهای بین عناصر از کل پیوندها بر مبنای سطح زیر منحنی‌های واهم آمیخت طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس با وضوح بالا در **جدول ۳** بیان شده است. نمودار جذب-واجذب نیتروژن نیتريدبور سنتر شده در دمای 1000°C در **شکل ۷ (الف)** نمایش داده شده است. در این شکل، نماد جمع (+) نشان‌دهنده حجم گاز جذب شده به ازای هر گرم ماده را در اثر افزایش فشار نسبی نمایش می‌دهد. و منحنی مشخص شده با دایره گاز واجذب شده در اثر کاهش فشار نسبی را نشان می‌دهد در این شکل وجود منحنی هیستریزس نوع H3 نزدیک به نوع H4 قابل مشاهده است [۲۳]. چنین هیستریزسی نشان‌دهنده صفحات جذب گاز روی بلورهای صفحه‌ای شکل با حفراتی گوه‌ای شکل است. به عبارت دیگر به دلیل عدم افزایش دمای واکنش سنتر صفحات نیتريدبور با زوایایی اتفاقی روی یکدیگر قرار گرفته‌اند و حفراتی با شکل گوه بین دو صفحه مجاور به وجود آمده است. هر چند این ساختار تا حد زیادی از تصاویر میکروسکوپی به دست آمده نیز قابل مشاهده است.

با توجه به سهم اتمی پایین‌تر اتم‌های نیتروژن در مقایسه با بور از کل عناصر شناسایی شده در ماده و همچنین سهم ۷۲٪ اتم‌های بور در همسایگی نیتروژن در مقایسه با سهم ۵۷٪ اتم‌های نیتروژن در اطراف اتم‌های بور می‌توان جانشین شدن اتم‌های اکسیژن به عنوان دوپه جانشین غالب در مواضع نیتروژن را تصدیق نمود. همچنین نمودارهای مربوط به اتم‌های کربن و اکسیژن **شکل ۶** نیز به خوبی پیوندهای اکسیژن با بور و کربن با نیتروژن را نمایش می‌دهند. به نظر می‌رسد که اتم‌های کربن و اکسیژن به نحوی در ساختار بلورین نیتريدبور توزیع شده‌اند که در همسایگی یکدیگر قرار نمی‌گیرند. همچنین، نمودار الکترون‌های اتم کربن نشان می‌دهد که اتم‌های کربن به برقراری پیوند کربن-کربن تمایل دارند و احتمالاً جزایر یا دامنه‌هایی از ساختارهای گرافیتی کربن در صفحات نیتريدبور تشکیل داده‌اند. دو مورد اخیر با توجه به توازن انرژی در شبکه ماده با محاسبات انرژی نیز توسط برسنوا و همکاران نیز نشان داده شده است [۲۸]. به این معنی که با افزایش میزان کربن وارد شده به ساختار نیتريدبور، احتمال تشکیل دامنه‌هایی از اتم‌های کربن در ساختار گرافن نیز

جدول ۳ سهم پیوندهای بین عناصر از کل پیوندها بر مبنای سطح زیر منحنی‌های واهم آمیخت طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس با وضوح بالا

سهم هر ترکیب از کل ترکیبات شناسایی شده (%)									
C-(C,H)	C-N	(C=O)-OH	B-O, B=O	B-N	B-O	B=O	B-N	C-N	C-NH ₃ ⁺
۴/۳۶	۱/۴۵	۰/۴۶	۱۷/۴۶	۲۴/۱۷	۱۲/۷۱	۵/۰۳	۲۴/۸۶	۸/۶۹	۰/۸۱



شکل ۷ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن و (ب) نمودار سطح ویژه در تناسب با اندازه حفرات نیتريدبور سنتر شده در دمای 1000°C

اما آنالیز جذب-واجذب نیتروژن که اطلاعات دقیقی در ارتباط با تمام ماده ارائه می‌دهد نشان‌دهنده امکان تعمیم تصاویر میکروسکوپی به کل ماده است [۹]. همچنین اندازه‌گیری سطح ویژه نیتريدبور سنتز شده با استفاده از روش BET نیز سطح ویژه نمونه را نزدیک به $300 \text{ m}^2/\text{g}$ نشان داده است که تأییدکننده ایجاد ریزساختار دوبعدی نیتريدبور و حضور صفحات نیتريدبور است. (شکل ۷ ب) افزایش سطح ویژه در تناسب با اندازه حفرات را نمایش می‌دهد. بر این اساس حفرات با ابعاد نزدیک به $30 \text{ \AA}$ که در تناسب با فضای بین صفحات است، بیشترین سهم را از سطح ویژه ماده داشته‌اند. نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهند که نیتريدبور دوپ شده با اکسیژن و کربن با ساختار بلورین هگزاگونال، به‌روش کربوترمال که روشی ارزان قیمت با استفاده از مواد اولیه در دسترس و با بازده بالاست، با سطح ویژه بالاتر از $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ، ریزساختاری دوبعدی و با رشد ترجیحی در امتداد صفحات، سنتز شده است. متغیرهایی چون ترکیب‌آمیز اولیه، استفاده از افزودنی‌هایی که بتوانند اتم‌های دوپ شونده را به سیستم وارد کنند، به دلایلی چون تغییر در حجم گازهای فرار از نمونه و تغییر در ترمودینامیک واکنش منجر به ایجاد تغییرات اساسی در ریزساختار و شیمی ماده می‌شوند. با این حال، متغیرهایی چون دمای سنتز و نسبت گازهای احیا یا اکسیدکننده در اتمسفر کوره بدون ایجاد تحولات شدید در ریزساختار و ترمودینامیک واکنش سنتز نیتريدبور می‌توانند، غلظت اتم‌های دوپه را تغییر دهند. این ماده با توجه به سطح ویژه بالا و پیوندهای یونی موجود در ساختار خود می‌تواند به‌عنوان بستری مناسب برای جذب فیزیکی مولکول‌های گاز هیدروژن مورد مطالعه قرار گیرد.

محدودیت‌های پژوهش و پیشنهادات

محدودیت‌های موجود برای آنالیز شیمیایی

نیتريدبور و دوپه‌های آن به‌دلیل وزن اتمی پایین این عناصر که امکان استفاده از تجهیزات متداول شناسایی مواد بر پایه پرتو ایکس را با مشکل مواجه می‌کند، از مهم‌ترین موانع در شناسایی این محصولات است. هر چند آشکارسازهای به‌روز نصب شده بر میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری مدرن برای آنالیز شیمیایی اتم‌های کوچک شامل بور نیز تولید شده‌اند، با این حال چنین تجهیزاتی در دسترس نویسندگان قرار نداشت. همچنین آنالیز XPS به‌دلیل قیمت بالا و همچنین ماهیت داده‌های آن که به سطح ماده محدود می‌شود، هر چند در حال حاضر بهترین ابزار در دسترس است، به‌طور قطع کافی نیست. به‌نظر می‌رسد استفاده از روش مشخصه‌یابی در دسترس، بتواند تعداد کافی از نمونه‌های سنتز شده را آنالیز کند و در عین حال نتایج آن دقت قابل قبولی داشته باشند می‌تواند نتیجه‌گیری دقیق‌تری را به‌دست آورد. همچنین پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آتی، در گامی فراتر از پژوهش حاضر، گرانول یا قطعاتی با شکل هندسی معین و متناسب با پرکننده‌های کپسول‌های ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به‌صورت هم‌زمان با سنتز، ساخته شود. در چنین محصولی که فرآیندهای سنتز، دوپ کردن و شکل‌دهی تنها در یک گام صورت می‌پذیرد، امکان بررسی جذب گاز هیدروژن به‌صورت پایلوت امکان‌پذیر خواهد شد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نیتريدبور با موفقیت سنتز و به‌کمک ابزارهایی چون میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس، طیف‌سنجی رامان، جذب و واجذب نیتروژن مورد مطالعه و مشخصه‌یابی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده در این پژوهش در ادامه فهرست شده‌اند:

الف) اتمسفر نیتروژن-هیدروژن می‌تواند به‌عنوان یک ابزار کنترلی برای سنتز نیتريدبور دوپ شده

اکسیژن در دمای 1000°C تحت اتمسفر حاوی هیدروژن سنتز شده است. همچنین، اثر حرارت دادن به این ساختار در دمای 1500°C تحت اتمسفر نیتروژن نیز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند درحالی‌که اتمسفر حاوی هیدروژن منجر به حفظ دوپه‌ها در ساختار شده است، با نزدیک شدن نیتريدبور به شرایط تعادلی در اثر افزایش دما تا 1500°C ، اتم‌های دوپه از ساختار خارج شده‌اند. نویسندگان پیشنهاد می‌دهند که افزایش هم‌زمان دما و سهم هیدروژن در اتمسفر کوره، که هر کدام ابزاری مؤثر برای کنترل غلظت دوپه‌های کربن و اکسیژن در ساختار، تغییر ریزساختار، سطح ویژه و بلورینگی نیتريدبور هستند، مطالعه شود.

تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از همکاران در انجام آنالیزهای جذب-واجذب نیتروژن، XPS و میکروسکوپ الکترونی روبشی تقدیر می‌گردد.

با کربن و اکسیژن به‌صورت درجا و بدون نیاز به افزودن منبع کربن دوپه، استفاده شود. حضور اتمسفر حاوی جزء احیایی، امکان جلوگیری از خروج اتم‌های دوپه از ساختار در دمایی بالاتر از روش‌های متداول (1000°C) را فراهم ساخته است. (ب) تشکیل ساختار نیتريدبور دوپ شده و حضور و غلظت دوپه‌های اکسیژن و کربن در ساختار نیتريدبور بصورت جانشینی با ابزارهای دقیقی چون طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی فروسرخ-تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس شناسایی و اندازه‌گیری شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند نیتريدبور با سطح ویژه $300\text{ m}^2/\text{g}$ و ریزساختار دوبعدی و همراه با دوپه‌های اکسیژن و کربن به‌ترتیب با ۱۶ و ۶٪ اتمی به‌روش کربوترمال و از پیش ماده گوانیدین و اسید بوریک سنتز شده است. این سطح ویژه در مقایسه با روش‌های مشابه استفاده شده برای دوپ کردن نیتريدبور با کربن و اکسیژن نسبتاً بالا است. (ج) نیتريدبور هگزاگونال دوپ شده با کربن و

مراجع

- [1]. Baker, J., Guler, M., Medonna, A., Li, Z., & Ghosh, A. (2025). Analysis of large-scale (1GW) off-grid agrivoltaic solar farm for hydrogen-powered fuel cell electric vehicle (HFCEV) charging station. *Energy Conversion and Management*, 323, 119184, doi: 10.1016/j.enconman.2024.119184.
- [2]. Moradi, R., & Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 12254-12269, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.041.
- [3]. Revabhai, P. M., Singhal, R. K., Basu, H., & Kailasa, S. K. (2023). Progress on boron nitride nanostructure materials: properties, synthesis and applications in hydrogen storage and analytical chemistry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 13(1), 1-41.
- [4]. Bosu, S., & Rajamohan, N. (2024). Recent advancements in hydrogen storage-Comparative review on methods, operating conditions and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 352-370, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.344.
- [5]. Li, W., Jiang, L., Jiang, W., Wu, Y., Guo, X., Li, Z., Yuan, H. & Luo, M. (2023). Recent advances of boron nitride nanosheets in hydrogen storage application. *Journal of Materials Research and Technology*, 26, 2028-2042., doi: 10.1016/j.jmrt.2023.08.035.
- [6]. Zhang, H., Liu, Y., Sun, K., Li, S., Zhou, J., Liu, S., Wei, H., Liu, B., Xie, L., Li, B. & Jiang, J. (2023). Applications and theory investigation of two-dimensional boron nitride nanomaterials in energy catalysis and storage. *EnergyChem*, 5(6), 100108, doi: 10.1016/j.enchem.2023.100108.
- [7]. Dethan, J. F., & Swamy, V. (2022). Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes and boron nitride nanotubes for fuel cells and hydrogen storage applications: A comparative review of molecular dynamics studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(59), 24916-24944, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.240.
- [8]. Panigrahi, P. K., Chandu, B., Motapothula, M. R., & Puvvada, N. (2024). Potential benefits, challenges and perspectives of various methods and materials used for hydrogen storage. *Energy & Fuels*, 38(4), 2630-2653, doi: 10.1021/acs.energyfuels.3c04084.

- [9]. Weng, Q., Zeng, L., Chen, Z., Han, Y., Jiang, K., Bando, Y., & Golberg, D. (2021). Hydrogen storage in carbon and oxygen Co-doped porous boron nitrides. *Advanced Functional Materials*, 31(4), 2007381, doi: 10.1002/adfm.202007381.
- [10]. Lale, A., Bernard, S., & Demirci, U. B. (2018). Boron nitride for hydrogen storage. *ChemPlusChem*, 83(10), 893-903, doi: 10.1002/cplu.201800168.
- [11]. Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, F., Huang, X., Bi, L., Yin, J., Yan, G., Zhao, H., Hu, J., Yang, Z. & Wang, Y. (2024). Carbon doping of B6N6 monolayer can improve its hydrogen storage performance effectively: A theoretical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 475-483. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.216.
- [12]. Talla, J. A., Al-Khaza'leh, K., & Omar, N. (2022). Tuning the electronic properties of carbon-doped double-walled boron nitride nanotubes: density functional theory. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 67(7), 1025-1034, doi: 10.1134/S0036023622070178.
- [13]. Wang, X., Zhao, T., Liu, C., Wang, X., & Zhang, Y. (2022). Molecular simulation of the O₂ diffusion and thermo-oxidative degradation mechanism of carbon-doped boron nitride nanosheets/BTDA-ODA polyimide composites with high O₂ adsorption capacity. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102246., doi: https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102246.
- [14]. Shirodkar, S. N., Sayou Ngomsi, C. A., & Dev, P. (2023). Small Electron Polaron in Carbon-Doped Cubic Boron Nitride. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(3), 1707-1714. doi.org/10.1021/acsaelm.2c01743.
- [15]. Taib, A. K., Johari, Z., Abd. Rahman, S. F., Mohd Yusoff, M. F., & Hamzah, A. (2023). Hydrogen gas sensing performance of a carbon-doped boron nitride nanoribbon at elevated temperatures. *PLoS One*, 18(3), e0282370, doi: https://doi.org/10.1371/journal.pone.0282370.
- [16]. Matveev, A. T., Kovalskii, A. M., Antipina, L. Y., Klimchuk, D. O., Manakhov, A. M., Al-Qasim, A. S., & Shtansky, D. V. (2025). Experimental and theoretical insights into enhanced hydrogen uptake by H₂-activated BNOC nanomaterials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 97, 787-797, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.11.399.
- [17]. Tokarev, A., Kjeang, E., Cannon, M., & Bessarabov, D. (2016). Theoretical limit of reversible hydrogen storage capacity for pristine and oxygen-doped boron nitride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(38), 16984-16991, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.010.
- [18]. Shayeganfar, F., & Shahsavari, R. (2016). Oxygen-and lithium-doped hybrid boron-nitride/carbon networks for hydrogen storage. *Langmuir*, 32(50), 13313-13321, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02997.
- [19]. Ma, C., Zhang, Y., Yan, S., & Liu, B. (2022). Carbon-doped boron nitride nanosheets: A high-efficient electrocatalyst for ambient nitrogen reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 315, 121574, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121574.
- [20]. Guo, J., Duan, Y., Wu, T., Zhang, W., Wang, L., Zhang, Y., Luo, Q., Lu, Q., Zhang, Y., Mu, H. & Wang, D. (2023). Atomically dispersed cerium sites in carbon-doped boron nitride for photodriven CO₂ reduction: Local polarization and mechanism insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 324, 122235, doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122235.
- [21]. Zhang, P., Chen, Y., Chen, Y., Guo, Q., Liu, Y., Yang, Y., Cao, Q., Chong, H. & Lin, M. (2023). Functionalized hierarchically porous carbon doped boron nitride for multipurpose and efficient treatment of radioactive sewage. *Science of The Total Environment*, 866, 161378, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.161378.
- [22]. Jiao, L., Zhao, X., Guo, Z., Chen, Y., Wu, Z., Yang, Y., Wang, M., Ge, X. & Lin, M. (2022). Effect of γ irradiation on the properties of functionalized carbon-doped boron nitride reinforced epoxy resin composite. *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110167, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110167.
- [23]. Chen, Y., Zhang, P., Jiao, L., Chen, G., Yang, Y., Chong, H., & Lin, M. (2022). High efficient and selective removal of U (VI) from lanthanides by phenanthroline diamide functionalized carbon doped boron nitride. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137337, doi: 10.1016/j.cej.2022.137337.
- [24]. Liu, F., Han, R., Nattestad, A., Sun, X., & Huang, Z. (2020). Carbon-and oxygen-doped hexagonal boron nitride for degradation of organic pollutants. *Surface Innovations*, 9(4), 222-230, doi: 10.1680/jsuin.20.00061.
- [25]. Liu, Z., Zhang, M., Wang, H., Cang, D., Ji, X., Liu, B., Yang, W., Li, D. & Liu, J. (2020). Defective carbon-doped boron nitride nanosheets for highly efficient electrocatalytic conversion of N₂ to NH₃. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(13), 5278-5286, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00330.
- [26]. Kumar, E. M., Sinthika, S., & Thapa, R. (2015). First principles guide to tune h-BN nanostructures as superior light-element-based hydrogen storage materials: role of the bond exchange spillover mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 304-313, doi: 10.1039/c4ta04706k.
- [27]. Liu, F., Nattestad, A., Naficy, S., Han, R., Casillas, G., Angeloski, A., Sun, X. & Huang, Z. (2019). Fluorescent Carbon-and Oxygen-Doped Hexagonal Boron Nitride Powders as Printing Ink for Anticounterfeit Applications. *Advanced Optical Materials*, 7(24), 1901380, doi: 10.1002/adom.201901380.
- [28]. Berseneva, N., Gulans, A., Krashennnikov, A. V., & Nieminen, R. M. (2013). Electronic structure of boron nitride sheets doped with carbon from first-principles calculations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(3), 035404, doi: 10.1103/PhysRevB.87.035404.



Synthesis of High-surface-area Carbon- and Oxygen-doped Boron Nitride for Enhanced Hydrogen Physisorption Capacity

Farshid Farzaneh¹, Hajar Ghanbari¹, Hosein Sarpoolaki¹, and Mohammad Golmohammad^{2*}

1. Ceramics Group, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran.

2. Renewable Energy Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

mgolmohammad@nri.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5437.3418

Received: April 20, 2024

Accepted: January 18, 2025

Introduction

Hydrogen can be stored through physical or chemical absorption processes, or by chemical reactions within materials. Physical absorption offers significant advantages over chemical absorption and chemical reactions, including high absorption rates, high release rates, excellent reversibility, and high cycle stability. However, the absorption capacity of these materials is usually relatively low. These desirable characteristics make the design of hydrogen sorbents based on physical absorption mechanisms promising yet challenging. Surface properties of the material such as specific surface area (SSA), pore volume, and hydrogen adsorption energy are key factors governing the hydrogen absorption capacity for each physical sorbent [1]. A higher specific surface area provides more surface sites for hydrogen molecule adsorption, while hydrogen adsorption energy indicates the interaction energy between hydrogen molecules and the material surface during the hydrogen absorption process, or in other words, higher absorption capacity per unit surface area. One important approach in developing hydrogen storage materials is to strive for materials with higher specific surface area and larger open pore volume. However, the limitation in increasing the specific surface area of a material has constrained the effect of surface area on absorption capacity to a surface area of around 3800 m²/g. Nevertheless, comparisons of results obtained from hydrogen physisorption on carbonaceous materials indicate that in many cases, carbonaceous materials with a specific surface area below 1000 m²/g can

exhibit higher hydrogen storage capacity than materials with a surface area exceeding 3000 m²/g [2]. Therefore, the focus should be on increasing the enthalpy of physical adsorption up to 20 kJ/mol, which theoretically can be achieved by introducing cooperative bonding, ionization, polarization, and irradiation to host materials, as well as by considering the hydrogen spillover effect [3]. Boron nitride is one of the materials that has been studied experimentally and computationally for hydrogen storage applications [4]. Compared to corresponding carbon materials, nanomaterials based on boron nitride exhibit unique thermal stability and chemical resistance, which enhance their recyclability and lifespan [5].

Materials and Methods

The precursor material for synthesizing doped boron nitride involves using guanidine carbonate (CAS: 593-85-1) as a nitrogen and carbon source, along with boric acid (CAS: 10043-35-3) as a boron and oxygen source. The initial materials, with a total weight of 15 grams and a molar ratio of 1:5.1 (boric acid to guanidine carbonate), were dissolved in deionized water at a temperature of 80°C. The solution was then mixed using a magnetic stirrer and subsequently dried at this temperature. Next, the material was completely dried at 160°C, and the resulting solid blocks were ground using a mortar and pestle. These ground blocks were placed in an aluminum boat within a nitrogen-hydrogen atmosphere (5% hydrogen, purity 99.99%) passing through a furnace at a flow rate of 50 mL/min. The material was heated at temperatures of 1000°C and

1500°C for 3 hours to undergo carbothermal synthesis of boron nitride. The unreacted boric acid was removed from the final product through two cycles of washing with hot water followed by filtration under vacuum. The product was then prepared for characterization.

Results and Discussion

In Fig. 1, the X-ray diffraction (XRD) pattern and Raman spectroscopy results for the synthesized boron nitride at temperatures of 1000°C and 1500°C are displayed. For the boron nitride synthesized at 1000°C, the XRD pattern shows peaks corresponding to the crystalline planes of hexagonal boron nitride. However, the intensity ratio of the (002) to (011) peaks in this sample is lower than the similar ratio in conventional hexagonal boron nitride with an extended lattice. These observations suggest that synthesis of boron nitride at 1000°C may lead to the formation of a phase with a different crystalline structure or distinctive characteristics compared to regular hexagonal boron nitride. The results of Raman spectroscopy analysis on the sample synthesized at 1000°C show a broad peak at wavenumber 1338 cm^{-1} . The broadening of the Raman peak indicates the presence of a wide range of bonds in the synthesized sample, each contributing

with different bond energies and bond distances, resulting in various Raman shifts. As a result of the accumulation of these diverse bonds, a broad peak has emerged in the Raman spectrum [6].

Fig. 2 displays the results of Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy analysis of the boron nitride synthesized at 1000°C. The FT-IR spectrum analysis shows absorption bands corresponding to boron-nitrogen bonds. Multiple peaks are clearly observed in the infrared spectrum, indicating the presence of various bonds within the material. The FT-IR spectrum exhibits peaks associated with bending and stretching vibrations of nitrogen-boron bonds at wavenumbers of 800 cm^{-1} and 1350 cm^{-1} , along with other peaks related to carbon and oxygen atoms doped into the boron nitride structure. The UV-Vis spectrum also displays peaks with wavelengths in the range of 190-205 nm. These peaks indicate the presence of a wide energy gap in the synthesized boron nitride material. Since the band gap of hexagonal boron nitride is close to 6.0 eV, the absorption in the UV range signifies a small change in the band gap energy of the synthesized boron nitride, calculated to be higher than 6.1 eV for this material.

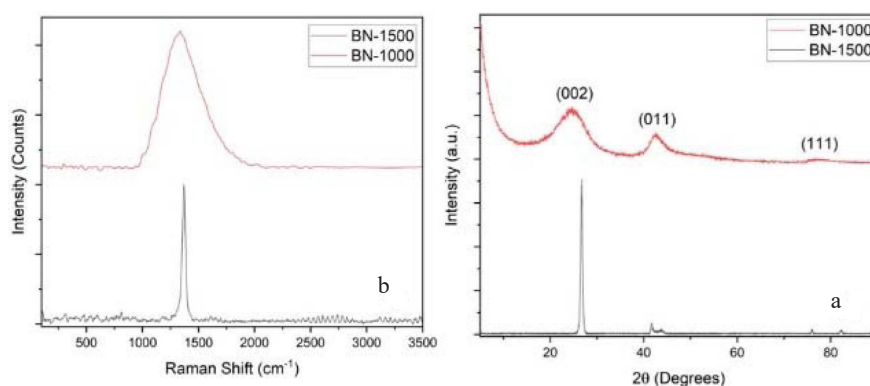


Fig. 1 XRD patterns and Raman spectroscopy of synthesized samples.

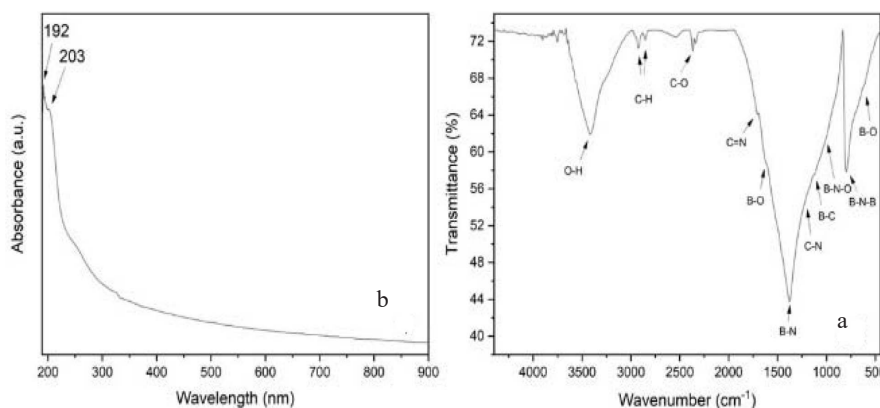


Fig. 2 FT-IR and UV-Vis spectra of synthesized sample at 1000°C.

The curve indicated by circles depicts the gas desorbed upon decreasing relative pressure. From this graph, the presence of a hysteresis curve of type H3, closely resembling type H4, can be observed [7]. Such hysteresis indicates gas adsorption on sheet-like crystal surfaces with slit-shaped pores. In other words, due to the non-uniform stacking of boron nitride sheets during synthesis at a constant temperature, pores resembling slits have formed between adjacent sheets. While this structure is partially observable from microscopy images, nitrogen adsorption and desorption analysis, which provides precise information about the material's bulk properties, suggests the potential for extrapolating microscopy images to the entire material [8].

Conclusions

In the present research, boron nitride was successfully synthesized and characterized using tools such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, and nitrogen adsorption-desorption analysis. The key results obtained in this study are listed below:

A) Oxygen and carbon doping using a nitrogen-hydrogen atmosphere was effectively performed during the synthesis of boron nitride, enabling in situ doping.

B) The formation of doped boron nitride structure and the presence and concentration of oxygen and carbon dopants within the boron nitride structure were identified and quantified using precise techniques such as Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicate that boron nitride with a surface area of 300 m²/g, accompanied by oxygen and carbon dopants at atomic percentages of 16% and 6% respectively, were identified.

C) The authors suggest that increasing the temperature and adjusting the hydrogen content in the furnace atmosphere can serve as tools to control the concentration of dopants within the boron nitride structure.

These findings demonstrate successful synthesis and detailed characterization of doped boron nitride, highlighting the potential of temperature and atmosphere adjustments for tuning dopant concentrations in boron nitride structures.

References

1. Revabhai, P. M., Singhal, R. K., Basu, H., & Kailasa, S. K. (2023). Progress on boron nitride nanostructure materials: properties, synthesis and applications in hydrogen storage and analytical chemistry. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 13(1), 1-41.
2. Bosu, S., & Rajamohan, N. (2024). Recent advancements in hydrogen storage-Comparative review on methods, operating conditions and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 352-370, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.01.344.
3. Li, W., Jiang, L., Jiang, W., Wu, Y., Guo, X., Li, Z., Yuan, H. & Luo, M. (2023). Recent advances of boron nitride nanosheets in hydrogen storage application. *Journal of Materials Research and Technology*, 26, 2028-2042., doi: 10.1016/j.jmrt.2023.08.035.
4. [4] Zhang, H., Liu, Y., Sun, K., Li, S., Zhou, J., Liu, S., Wei, H., Liu, B., Xie, L., Li, B. & Jiang, J. (2023). Applications and theory investigation of two-dimensional boron nitride nanomaterials in energy catalysis and storage. *EnergyChem*, 5(6), 100108., doi: 10.1016/j.enchem.2023.100108.
5. Dethan, J. F., & Swamy, V. (2022). Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes and boron nitride nanotubes for fuel cells and hydrogen storage applications: A comparative review of molecular dynamics studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(59), 24916-24944., doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.05.240.
6. Kumar, E. M., Sinthika, S., & Thapa, R. (2015). First principles guide to tune h-BN nanostructures as superior light-element-based hydrogen storage materials: role of the bond exchange spillover mechanism. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 304-313, doi: 10.1039/c4ta04706k.
7. Chen, Y., Zhang, P., Jiao, L., Chen, G., Yang, Y., Chong, H., & Lin, M. (2022). High efficient and selective removal of U (VI) from lanthanides by phenanthroline diamide functionalized carbon doped boron nitride. *Chemical Engineering Journal*, 446, 137337. doi.org/10.1016/j.cej.2022.137337.
8. Weng, Q., Zeng, L., Chen, Z., Han, Y., Jiang, K., Bando, Y., & Golberg, D. (2021). Hydrogen storage in carbon and oxygen Co-doped porous boron nitrides. *Advanced Functional Materials*, 31(4), 2007381. doi.org/10.1002/adfm.202007381.