

# سنتز نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسيژن با سطح ویژه بالا به منظور بکارگيري در ذخيره فزيکی گاز هيدروژن

فرشيد فرزانه<sup>۱</sup>، هاجر قنبري<sup>۱</sup>، حسين سرپولکی<sup>۱</sup> و محمد گل محمد<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه انرژی های تجدیدپذیر، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

mgolmohammad@nri.ac.ir

۱. چکیده

مطالعات نشان دهنده افزایش انرژی جذب فیزیکی مولکول های هیدروژن در اثر تغییر شیمی نیتريدبور بوسیله دوپ کردن جانشینی اتم های کربن و اکسيژن است. از آنجا که جذب فیزیکی گاز مستقیماً تحت تاثیر ریزساختار ماده است، توسعه روش سنتزی که ضمن کنترل بر ریزساختار و سطح ویژه نیتريدبور، اتم های کربن و اکسيژن را وارد ساختار کند، دارای اهمیت است. در حالی که دمای سنتز یکی از مهمترین پارامترها برای کنترل بلورینگی، درصد تخلخل و سطح ویژه ماده است، پژوهش ها نشان داده اند که افزایش دما منجر به خارج شدن دوپه کربن از ساختار نیتريدبور می شود. در این پژوهش، برای اولین بار دوپ کردن عناصر کربن و اکسيژن 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 اسیدبوریک با انحلال همزمان در آب و رسوبدهی آماده سازی شد. این پیش ماده تحت اتمسفر مخلوط گازی نیتروژن و هیدروژن (95%N<sub>2</sub>/5%H<sub>2</sub>) در دمای 1000°C و 1500°C به مدت 3 ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. بررسی فازی به کمک آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، بررسی ریزساختاری با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و اندازه گیری سطح ویژه با کمک آزمایش جذب و واجذب نیتروژن (BET) انجام گرفت. همچنین به منظور تعیین غلظت و نحوه قرارگیری اتم های دوپه در ساختار از طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) استفاده شد. نتایج نشان می دهند که صفحات نیتريدبور در دمای 1000°C با موفقیت سنتز شده و سطح ویژه این ماده 300 مترمربع بر گرم با حفراتی

با عرض ۱۵ تا ۴۰ آنگستروم است. علاوه بر این نتایج آنالیز فازی نشان دهنده پراش پرتو ایکس، مطابق با الگوی پراش نیتريدبور هگزاگونال استاندارد است. طیف سنجی رامان تشکیل پیوندهای نیتريدبور در امتداد صفحات را تایید می کند و مقدار اکسیژن و کربن دوپ شده در ماده به ترتیب ۶ و ۱۷ درصد، اندازه گیری و گزارش شده است.

## ۲. واژه های کلیدی:

جذب فیزیکی هیدروژن، نیتريدبور هگزاگونال، دوپه جانشینی، نانوصفحات، سطح ویژه بالا.

## ۳. مقدمه:

گاز هیدروژن با ارزش حرارتی بالا، چگالی کم، بازده تبدیل انرژی بالا، امکان تولید از آب بدون انتشار گازهای گلخانه ای، فراوانی بالا در جهان، امکان ذخیره به روش های گوناگون (شامل گاز، مایع، هیدریدهای فلزی و دیگر روش ها) و امکان جابجایی در فواصل طولانی، بسیاری از ویژگی های لازم برای یک حامل انرژی ایده آل را داراست (Baker et al., 2025). در حالی که گاز هیدروژن بالاترین چگالی انرژی بر واحد وزن را در میان سوخت های دیگر (به عنوان مثال متان) دارد، چگالی حجمی انرژی (انرژی در واحد حجم) هیدروژن پایین است که این موضوع منجر به بوجود آمدن چالش در ذخیره سازی می شود. در نتیجه ی چگالی حجمی پایین، می بایست هیدروژن را یا در دماهای پایین و فشارهای بالا و یا در فرآیندهای ذخیره سازی با استفاده از مواد جاذب در حالت متراکم نگهداری نمود. ذخیره سازی ایمن و فشرده هیدروژن با در نظر گرفتن کاربردهای منقول و ساکن در بستری جامد، یکی از الزامی ترین و چالش برانگیزترین حوزه های پژوهشی برای استفاده از هیدروژن به عنوان حامل انرژی است. اگرچه در دهه گذشته پیشرفت های چشمگیری در تحقیق روی مواد و مفاهیم ذخیره سازی هیدروژن انجام شده است، مواد ذخیره ساز هیدروژن توسعه داده شده نتوانسته اند الزامات یک ذخیره ساز مطلوب را داشته باشند. در نتیجه توسعه سامانه های بادوام، کم هزینه و با ظرفیت بالای ذخیره سازی هیدروژن دارای اهمیت است (Moradi & Groth, 2019).

هیدروژن را می توان از طریق فرآیندهای جذب فیزیکی، شیمیایی و یا واکنش های شیمیایی درون مواد ذخیره کرد. جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی و واکنش های شیمیایی مزایای قابل توجهی از جمله سرعت جذب و آزادسازی بالا، برگشت پذیری عالی و پایداری چرخه ای بالا را داراست، اما معمولاً ظرفیت جذب این مواد

نسبتاً کم است. این ویژگی‌های مطلوب، طراحی جاذب‌های هیدروژن بر اساس سازوکار جذب فیزیکی را بسیار امیدبخش و در عین حال چالش برانگیز کرده است. ویژگی‌های سطح ماده مانند سطح ویژه (SSA)، حجم منافذ و انرژی جذب هیدروژن، عوامل کلیدی حاکم بر ظرفیت جذب هیدروژن برای هر جاذب فیزیکی است (Revabhai et al., 2023). سطح ویژه بالاتر، سطوح بیشتری از ماده را برای جذب مولکول‌های هیدروژن فراهم می‌کند، در حالی که انرژی جذب هیدروژن، نشان دهنده 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 محدودیت در افزایش سطح ویژه ماده، اثر سطح بر ظرفیت جذب را با سطح ویژه‌ای در حدود  $3800 \text{ m}^2/\text{g}$  محدود کرده است. همچنین مقایسه نتایج بدست 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 (Bosu & Rajamohan, 2024). در نتیجه، می‌بایست تمرکز به سمت افزایش آنتالپی واکنش جذب فیزیکی تا  $20 \text{ kJ/mol}$  باشد که این مهم به صورت نظری می‌تواند با معرفی پیوندهای کوواس، یونیزاسیون، پلاریزاسیون و تابش به مواد میزبان و همچنین اثر سرریز شدن هیدروژن ممکن شود (Li et al., 2023). نیتريدبور یکی از موادی است که برای کاربرد ذخیره هیدروژن مورد مطالعات آزمایشگاهی و محاسباتی قرار گرفته است (H. Zhang et al., 2023). در مقایسه با مواد کربنی متناظر، نانو مواد نیتريدبور پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی منحصر به فردی نشان می‌دهند، که بهبود قابلیت بازیافت و طول عمر آن‌ها را ممکن می‌سازد (Dethan & Swamy, 2022). همچنین وجود میانکنش‌های قوی بین سطح نیتريدبور و مولکول هیدروژن نسبت به سطح کربن، به دلیل وجود پیوندهای قطبی در میان اتم‌های بور و نیتروژن، به طور نظری طرح شده است (Panigrahi et al., 2023).

ایده دوپه جانشینی، جانشین شدن اتم‌های سبک دیگر به 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 (Weng et al., 2021). کربن می‌بایست به گونه‌ای وارد ساختار شود که پیوندهای  $sp^2$  با اتم‌های نیتروژن و بور تشکیل دهد. انرژی جذب هیدروژن بر روی اتم‌های کربن جانشین شده به جای اتم‌های بور و نیتروژن در ساختار نیتريدبور بسیار مناسب برای جذب مولکول هیدروژن پیش‌بینی شده

است (Lale et al., 2018). ژو و همکاران با استفاده از محاسبات DFT خواص جذب هیدروژن را بررسی کرده و دریافته‌اند که تا ده مولکول هیدروژن می‌توانند بر روی دو طرف تک‌لایه‌ی BNC متشکل از ۱۲ اتم، با انرژی جذب در محدوده‌ی ۰,۱۹ الکترون‌ولت تا ۰,۲۷ الکترون‌ولت برای هر مولکول  $H_2$  جذب شوند. علاوه بر این، نتایج شبیه‌سازی‌های مونت کارلو (GCMC) نشان می‌دهند که انتظار می‌رود ظرفیت جذب گاز هیدروژن در دمای اتاق (۲۹۸ کلوین) به ۷,۴۸ درصد وزنی برسد (Xu et al., 2024). طلاع و همکاران به کمک محاسبات DFT اثر ورود اتم کربن بر توزیع الکترون و گپ انرژی نیتريدبور نانو لوله دو لایه را مطالعه و افزایش انرژی جذب مولکول‌های گاز را برای کاربرد حسگر گزارش کرده‌اند (Talla et al., 2022). ونگ و همکاران جذب گازهای مختلف در سطح نانوصفحات نیتريدبور دوپ شده با کربن را با در نظر گرفتن حالات مختلف شامل حضور کربن در مواضع بر 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 (Wang et al., 2022). شیروودکار و همکاران در مطالعات محاسباتی افزایش غلظت دوپه‌ها به بیش از ۵ درصد را، حضور غیر تعادلی کربن در ساختار نیتريدبور گزارش کرده‌اند. علاوه بر این همزمان، تغییر چشمگیر توزیع الکترونی ماده و همچنین تمایل اتم‌های دوپه به خوشه‌ای شدن به جای توزیع اتفاقی را در ازای افزایش غلظت دوپه‌ها نشان داده‌اند (Shirodkar et al., 2023). همچنین ذخیره‌سازی در دمای محیط تاکنون به صورت آزمایشگاهی بررسی نگردیده است، اما جوهری و همکاران تاثیر دوپ شدن کربن در ساختار نانوصفحات نیتريدبور و انرژی جذب و مواضع ترجیحی جذب مولکول هیدروژن در هر دما را به روش محاسباتی بررسی کرده‌اند. در این مطالعه افزایش نزدیک به ۱۰۰ درصدی انرژی جذب در اثر افزایش دما از ۲۹۸ به ۵۰۰ کلوین گزارش در این مواد گزارش شده است (Taib et al., 2023). اتم دیگری که می‌تواند جانشین گردد اکسیژن است. متویو و همکاران 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 درصد وزنی در دمای  $T = 77K$  محاسبه شده است. در حالی که ظرفیت جذب هیدروژن در حضور اتم هیدروژن تا بازه ۳ تا ۵,۳ درصد وزنی در دمای  $T = 77K$  افزایش یافته است؛ با این حال در جذب هیدروژن بالاتر از ۵,۳ درصد وزنی، انرژی جذب مثبت محاسبه شده که معنی دفع در درصد جذب بالاتر است (Matveev et al., 2025). توکارو و همکاران 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  $8/4 \text{ kJ/mol}$  برای نیتريدبور دوپ شده با اکسیژن محاسبه کرده‌اند (Tokarev

(et al., 2016). شایانفر و شهسواری 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 پلاریزه کردن مولکول هیدروژن جذب شیمیایی را تقویت می‌کند (Shayeganfar & Shahsavari, 2016). ساختار مذکور به صورت نظری امکان جذب حداکثر ۶ مولکول هیدروژن را نشان می‌دهد به طوریکه ۳ مولکول در اطراف اتم اکسیژن و سه مولکول در فواصل دورتر جذب می‌گردند. انرژی جذب در مدل‌های دوپ شده با اکسیژن منفی  $20.3/6$  kJ/mol محاسبه شده است، در حالی که برای نمونه اصلی منفی  $8-10$  kJ/mol محاسبه شده است. تقویت عملکرد ماده نیتريدبور هگزاگونال به عنوان ماده جاذب در کاربرد ذخیره هیدروژن به واسطه 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 (گلکوز، سیتریک اسید و غیره) یا تغییر 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 به طور موثری وارد ساختار نیتريدبور کنند. با این وجود به دلیل تغییر در ترمودینامیک واکنش، نوع و حجم گازهای تولید شده حین سنتز و همچنین تغییر سینتیک واکنش، تغییر مقدار اتم‌های دوپ شده، منجر به تغییر هندسه ذرات، اندازه حفرات و نهایتاً ریزساختار شده است (Revabhai et al., 2023). علاوه بر این، دستیابی به ساختارهای دوپ شده در بسیاری از مطالعات در دماهای نسبتاً پایین زیر  $900$  درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر شده است. به عبارت دیگر خروج دوپه‌ها از ساختار نیتريدبور و تغییرات ریزساختاری در اثر افزایش بیشتر دما به  $1000$  درجه سانتی‌گراد، گزارش شده است (Ma et al., 2022). این مورد منجر به عدم امکان بهره‌گیری از متغیر دما برای تغییر بلورینگی و دستیابی به ریزساختار صفحه‌ای شده است. در نتیجه طراحی فرآیند سنتزی که بتواند اتم‌های دوپه را به صورت کنترل شده در ساختار نیتريدبور وارد کند از یک طرف و از طرف دیگر شناسایی کمیت و کیفیت جانشین شدن اتم‌های دوپه در نیتريدبور نیازمند مطالعات بیشتر بر 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 روش ساخت حاضر توانسته با بهره‌گیری از اتمسفر حاوی جزء احیایی، ضمن افزایش دمای سنتز تا  $1000$  درجه سانتی‌گراد به ساختار دوپه‌ای صفحات نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن با سطح ویژه  $300$  متر مربع بر گرم دست یابد.

جدول ۱ - مرور پژوهش های تجربی برای سنتز نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن به روش کربوترمال

مرجع	شکل ذرات	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	اتمسفرد	دما (سانتی گراد)	مواد اولیه	
(Ma et al., 2022)	بی شکل حفرات کروی	---	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره	۱
(Guo et al., 2023)	ساختار متخلخل	۵۰۰	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-ملامین	۲
(P. Zhang et al., 2023)	آگلومره متخلخل	۳۴۰	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره- گلوکز	۳
(Jiao et al., 2022)	آگلومره سطوح شکسته	۶۸	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره- گلوکز	۴
(Chen et al., 2022)	توده ای ماکرومتخلخل	۱۴-۳۱۵	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره- گلوکز	۵
(F. Liu et al., 2020)	میله ای	۱۱ - ۴	آرگون	۸۵۰	اسیدبوریک-ملامین	۶
(Z. Liu et al., 2020)	توده متخلخل	---	نیتروژن	۹۰۰	اسیدبوریک-اوره	۷
پژوهش حاضر	نانوصفحات	۳۰۰	نیتروژن/هیدروژن	۱۰۰۰	اسیدبوریک-گوانیدین	۸

در پژوهش حاضر به منظور بررسی امکان دوپ کردن درجا اتم های دوپه از اتمسفر با جزء احیایی استفاده شده است. این متغیر امکان حفظ غلظت بالاتر دوپه کربن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و در نتیجه، دستیابی به ریزساختار متشکل از نانو صفحات نیتريدبور که بلورینگی بالاتری دارند شده است. برای سنجش موفقیت این روش، همزمان امکان دستیابی به ساختاری شامل اتم های دوپه به دو روش EDS و XPS، در کنار ریزساختار صفحه ای در مطالعات میکروسکوپی، در تقارن با آنالیز فازی XRD، آنالیز ساختاری رامان و سنجش مشخصات سطحی ماده در آنالیز BET مورد مطالعه قرار گرفته است.

#### ۴. روش کار:

۴.۱. پیش ماده سنتز نیتريدبور دوپ شده با اکسیژن و کربن با استفاده از کربنات گوانیدین (مرک: CAS: 593-85-1) به عنوان منبع نیتروژن و کربن و اسیدبوریک (مرک: CAS: 10043-35-3) به عنوان منبع بور و اکسیژن مورد استفاده قرار گرفته اند.

۴.۲. مواد اولیه در آمیزی به وزن ۱۵ گرم و نسبت مولی ۱/۵:۱ اسیدبوریک به کربنات گوانیدین با انحلال

در آب دیونیزه در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ، روی همزن مغناطیسی و خشک کردن پس از انحلال در همین دما بدست آمده است. سپس ماده در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  کاملاً خشک شده و کلوخه‌های بدست آمده پس از خردایش با هاون عقیق، در قایقک آلومینایی تحت اتمسفر نیتروژن-هیدروژن (۵ درصد هیدروژن، خلوص ۹۹/۹۹۹) در کوره تحت عبور گاز  $50\text{ mL/min}$  و در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  به منظور واکنش سنتز کربوترمال نیتريدبور، به مدت ۳ ساعت حرارت داده شده‌اند. اسید بوریک واکنش نکرده در محصول نهایی با دو چرخه شستشو در آب داغ و فیلتراسیون به کمک خلا، آماده مشخصه‌یابی شد.

۴,۳. آنالیز پودر نیتريدبور به روش پراش اشعه ایکس (XRD, Bruker, USA, D8) با لامپ کاتد مس، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN, Czech Republic, Vega microscope) به همراه آنالیز شیمیایی (EDS, Oxford Instruments, UK, AZtec X-Max 20)، طیف سنجی رامان (Raman, Horiba, Japan, Xplora plus) با لیزری به طول موج  $785\text{ nm}$ ، اندازه‌گیری سطح ویژه با جذب و واجذب نیتروژن (BET, Micrometrics, USA, ASAP 2020)، طیف سنجی فرابنفش (UV-Vis, BRAIC, China UV-2100)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR, Perkin Elmer, USA, Spectrum RX I)، طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS, SPECS, Germany, Centeno surface characterization platform) مشخصه‌یابی شده است.

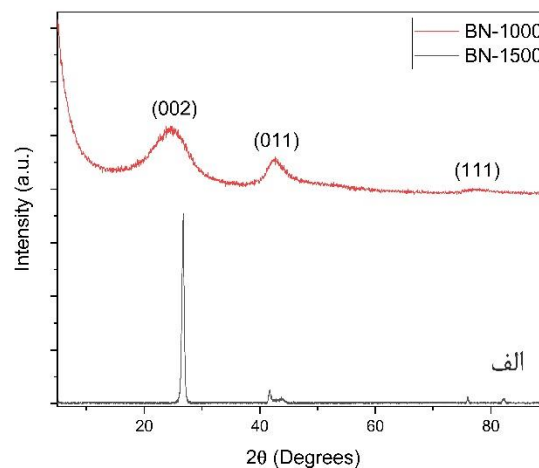
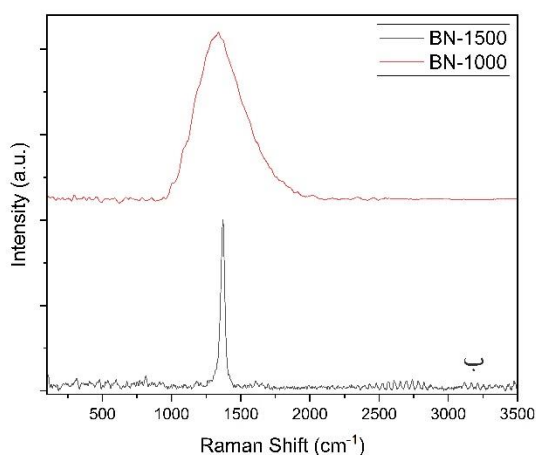
طرح‌واره روش کار در گام سنتز و گام مشخصه‌یابی در شکل ۱ به صورت خلاصه ارائه شده است.



شکل ۱ - طرح‌واره فرآیند سنتز و آنالیز نیتريدبور ساخته شده در دمای  $1000$  و  $1500$  درجه سانتی‌گراد

۵. نتایج و بحث:

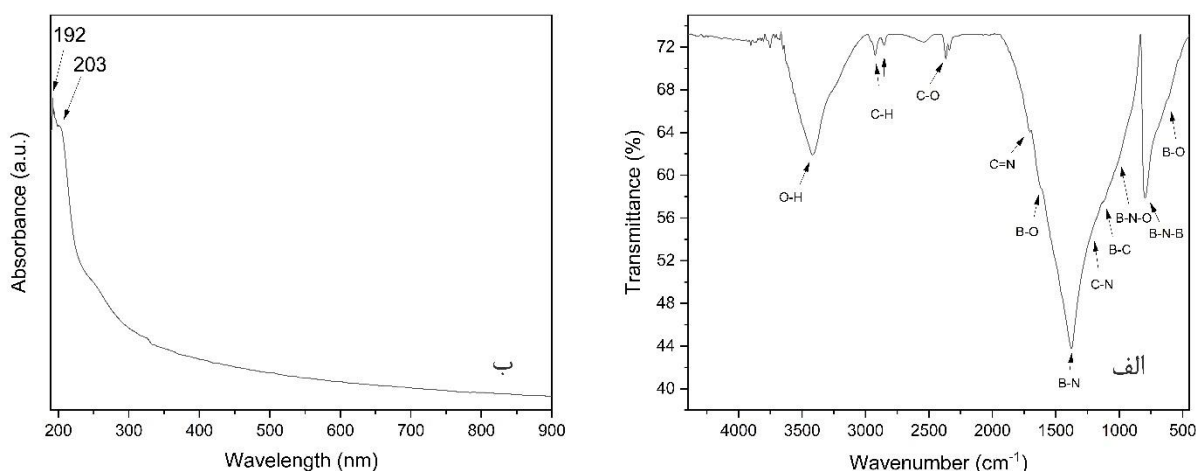
نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس و طیف سنجی رامان بدست آمده از نیتريدبور سنتز شده در دماهای  $1000^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  در شکل ۲ نمایش داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نیتريدبور سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، پیک‌های صفحات بلوری نیتريدبور هگزاگونال را نشان می‌دهد. با این حال نسبت شدت پیک صفحات  $(002)$  به صفحات  $(011)$  کوچکتر از همین نسبت در نیتريدبور هگزاگونال بلورین با شبکه توسعه یافته است (Z. Liu et al., 2020). این موضوع نشان دهنده رشد ساختار نیتريدبور در امتداد صفحات هگزاگونال نیتريدبور در مقایسه با محور عمود بر صفحات است. به عبارت دیگر صفحات به صورت 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 نانو متری صفحات رشد یافته در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با نمونه سنتز شده در  $1500^{\circ}\text{C}$  است. نتایج آنالیز طیف سنجی رامان نمونه سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، یک پیک پهن در عدد موج  $1338\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. پهنای پیک طیف سنجی رامان نشان دهنده وجود بازه گسترده‌ای از پیوندهای متنوع در نمونه سنتز شده می‌باشد 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 بوجود آمده است (Kumar et al., 2015). با افزایش دمای سنتز و در نتیجه افزایش بلورینگی ساختار نیتريدبور هگزاگونال در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ ، در طیف آنالیز رامان تنها یک پیک نزدیک به عدد موج  $1367\text{ cm}^{-1}$  به وجود آمده است. این پیک مربوط به ارتعاش  $E_{2g}$  ساختار بلورین نیتريدبور هگزاگونال می‌باشد. اهمیت آنالیز طیف سنجی رامان حساسیت بالای این روش مشخصه‌یابی در مقایسه با روش‌هایی مانند پراش اشعه ایکس است.





شکل ۲ - مقایسه الف) الگوی پراش اشعه ایکس (Z. Liu et al., 2020) و ب) طیف سنجی رامان از نمونه نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد

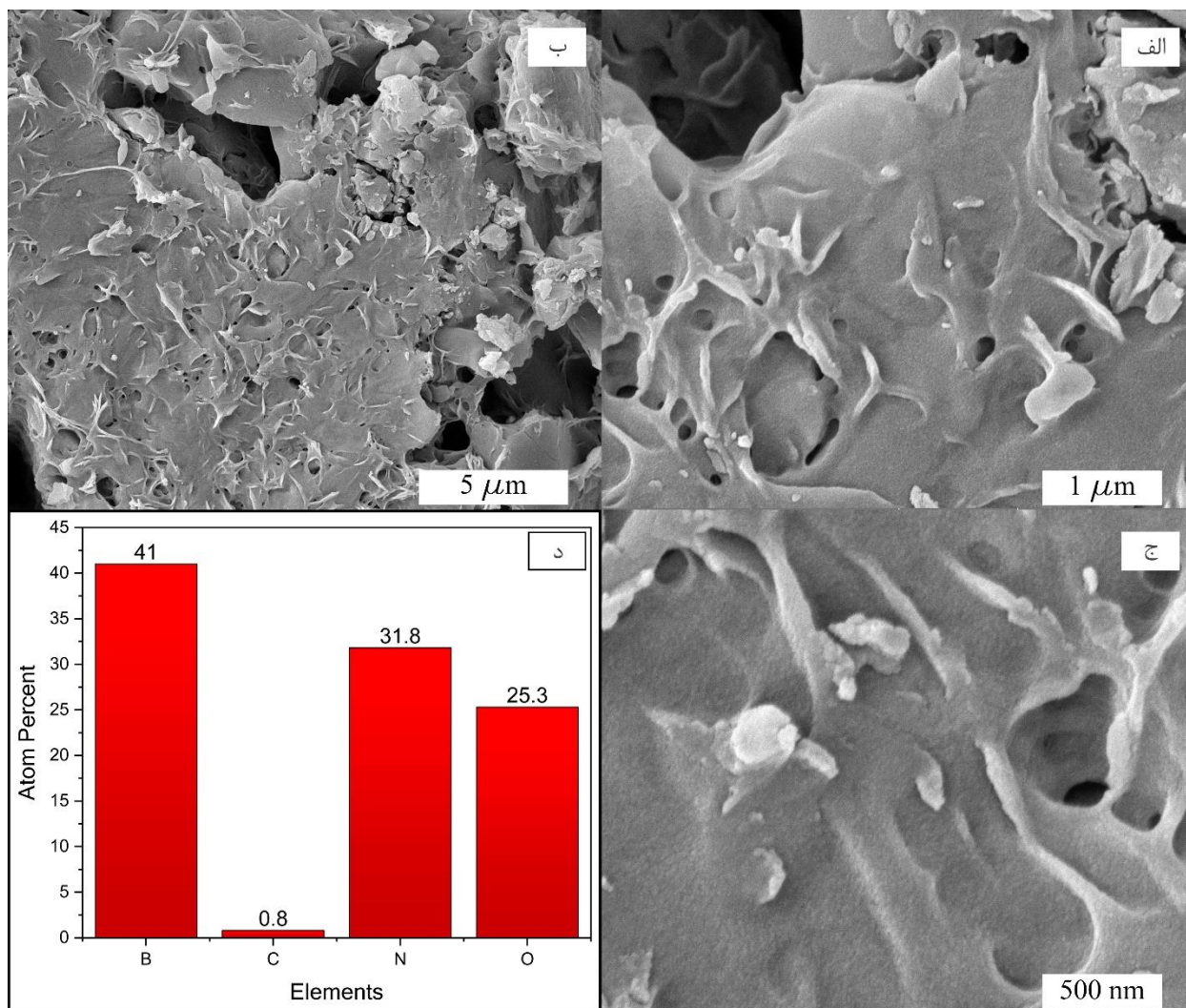
شکل ۳ نتایج آنالیزهای طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و طیف سنجی مرئی-فرا بنفش نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهند. آنالیز طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نیز جذب در عدد موج مربوط به پیوندهای بور و نیتروژن را نشان می‌دهد. در نتایج طیف سنجی فروسرخ به خوبی وجود پیک‌های متعدد در ارتباط با پیوندهای متنوع موجود در ماده نمایش داده شده است. طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه پیک‌های مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوندهای نیتروژن و بور را در عدد موج‌های  $800\text{ cm}^{-1}$  و  $1350\text{ cm}^{-1}$ ، همراه با پیک‌های دیگری مربوط به اتم‌های کربن و اکسیژن دوپ شده در ساختار نیتريدبور را نمایش داده است. طیف سنجی نور مرئی-فرا بنفش نیز پیک‌هایی را با طول موج‌هایی در بازه ۱۹۰-۲۰۵ nm نشان می‌دهد. این پیک‌ها نشان دهنده وجود گاف انرژی پهن در نیتريدبور سنتز شده می‌باشد. از آنجا که نوار ممنوعه نیتريدبور هگزاگونال بالک نزدیک به  $6/0.8\text{ eV}$  می‌باشد، جذب در ناحیه نور فرا بنفش نشان دهنده تغییر کوچک در انرژی نوار ممنوعه نیتريدبور سنتز است که برای این ماده بالاتر از  $6/1.1\text{ eV}$  محاسبه شده است (F. Liu et al., 2019).



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

ریز ساختار نیتريدبور هگزاگونال سنتز شده با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفته

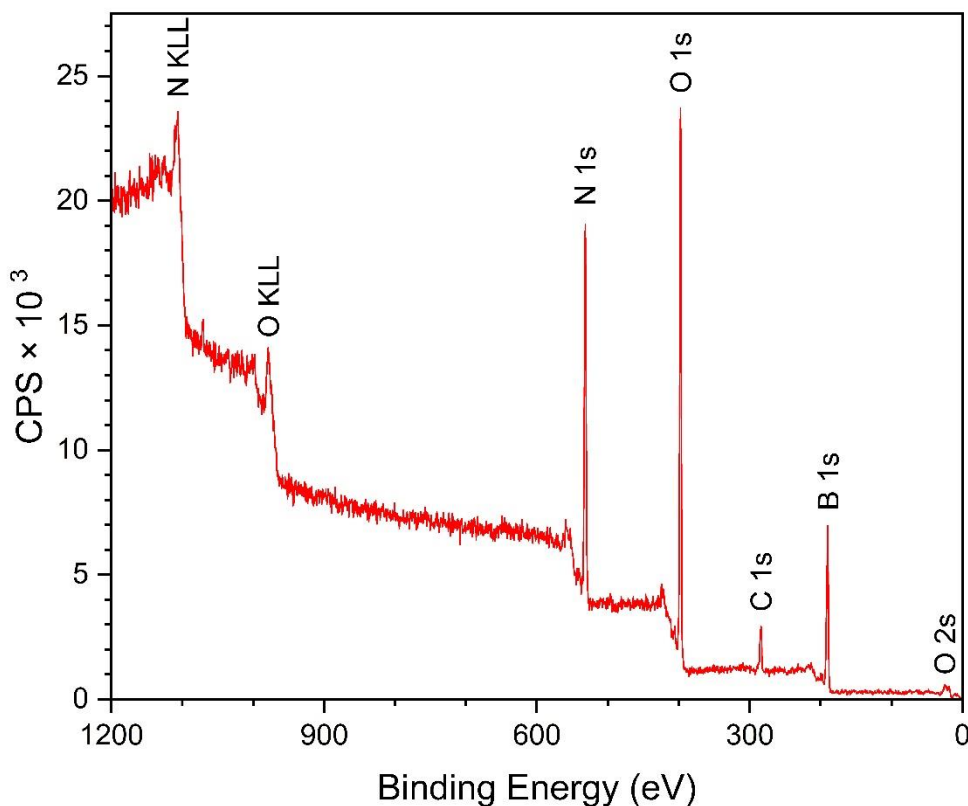
است. شکل ۴ الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپی بدست آمده از نمونه سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  را نمایش می‌دهد. در این تصاویر توده‌های ذرات، به صورت به هم چسبیده نشان داده شده‌اند. همچنین لبه صفحات نیتريدبور عمود بر تصویر قابل مشاهده هستند. علاوه بر این آنالیز شیمیایی بدست آمده به وسیله آنالیز EDS نصب شده در کنار میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز در شکل ۴ - د) نشان داده شده است. به منظور ارزیابی در ارتباط با قسمت‌های مختلف نمونه، از نواحی متعددی در سطح نمونه به صورت اتفاقی آنالیز شیمیایی انجامد و میانگین غلظت عناصر موجود در نمونه، گزارش گردید. بر این مبنا بور و نیتروژن به عنوان اجزا تشکیل دهنده اصلی ماده بیشترین حضور را در نقاط مختلف ماده دارند به طوری که بیش از ۷۰ درصد ماده از این دو عنصر تشکیل شده است. همچنین دوپه‌های کربن و اکسیژن نیز بیش از ۲۶ درصد از عناصر تشکیل دهنده را شامل شده‌اند. شایان ذکر است که با توجه به احتمال بالای تولید الکترون اوژه در عناصر سبک در مقایسه با احتمال تولید اشعه ایکس در اثر تهییج ماده، دقت آنالیز شیمیایی به روش EDS عمدتاً در حد تعیین حضور عناصر می‌باشد 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 بدست آمده از روش EDS با روشی چون طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس مقادیر کمی اندازه‌گیری شده به این روش را نیز در این مقاله آورده‌اند.



شکل ۴ - الف، ب و ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بدست آمده از سطح پودر نیتريدبور سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  و د) کسر اتمی عناصر شناسایی شده در نمونه به روش طیف سنجی انرژی تفرق پرتو ایکس

بررسی حضور دوپه‌هایی از عناصر سبک در ماده سرامیکی نیتريدبور که خود از عناصر سبک بور و نیتروژن ساخته شده است، با روش‌های متداول طیف سنجی بر پایه اشعه ایکس چنان بی‌دقت است که امکان بررسی حضور این عناصر در ماده با غلظت کم به عنوان ماده دوپ شده را ندارند. لذا لازم است تا برای مشاهده دقیق حضور این عناصر سبک بور (عدد اتمی ۵)، کربن (عدد اتمی ۶)، نیتروژن (عدد اتمی ۷) و اکسیژن (عدد اتمی ۸) از روش طیف سنجی بر پایه فوتوالکترون‌های خارج شده از نمونه استفاده کرد. طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس روشی بسیار دقیق برای آنالیز شیمیایی نمونه و همچنین کشف محیط شیمیایی اطراف هر یک از عناصر

نامبرده است. شکل ۵ نمودار طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس از نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰°C را نمایش می‌دهد. در این شکل حضور اتم‌های بور، نیتروژن، اکسیژن و کربن بوسیله پیک ناشی از الکترون‌های نشر شده از اوربیتال 1s این عناصر قابل ملاحظه است. علاوه بر این الکترون اوژه 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. اطلاعات موجود در این جدول نشان می‌دهد که بیش از ۷۶ درصد اتمی از عناصر شناسایی شده مربوط به دو اتم نیتروژن و بور می‌باشد و بر خلاف آنالیز شیمیایی بدست آمده از EDS بیش از ۶ درصد اتمی کربن و نزدیک به ۱۷ درصد 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.

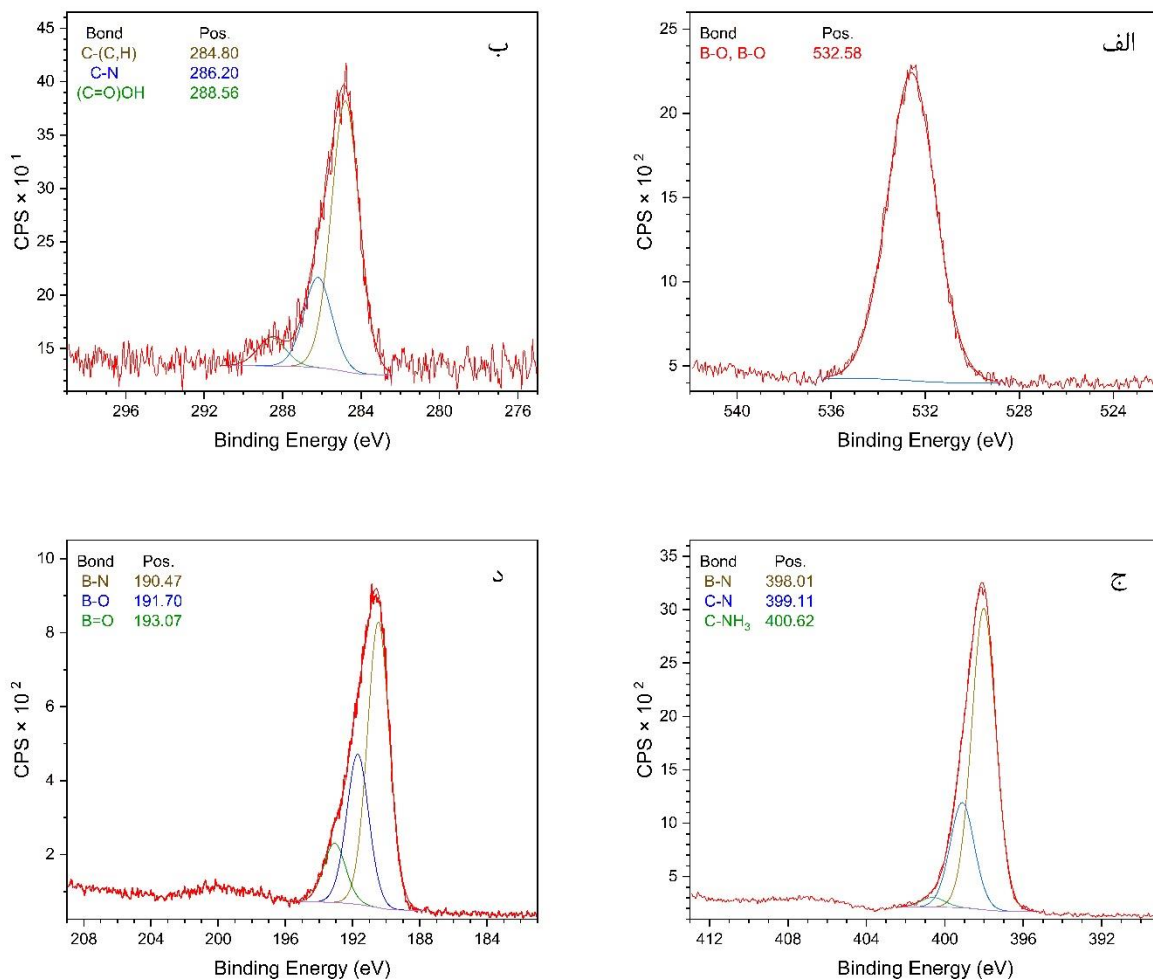


شکل ۵ - منحنی طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس از نمونه سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

جدول ۲ - کسر اتمی عناصر موجود در ماده بر مبنای سطح زیر منحنی طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس.

آنالیز شیمیایی نمونه BN دوپ شده [at.%]			
C	O	B	N
6.33	17.49	41.84	34.34

به منظور شناخت اتم‌های همسایه و محیط شیمیایی اطراف هر یک از چهار عنصر مورد مطالعه در نمونه سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، از طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس با وضوح بالا استفاده شده است. شکل ۶ پیک‌های الکترون‌های اوربیتال 1s هر یک از چهار اتم مذکور را نمایش 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 درصد اتم نیتروژن شناسایی شده است و پیوندهای بور با اکسیژن نیز در ماده با سهم کمتر نزدیک به ۴۲ درصد آشکار شده‌اند. نزدیک به ۷۲ درصد از اتم‌های نیتروژن دارای پیوند با بور و نزدیک به ۲۵ درصد نیز در پیوند با کربن شناسایی شده‌اند. این مورد نشان دهنده 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. با توجه به سهم اتمی پایین تر اتم‌های نیتروژن در مقایسه با بور از کل عناصر شناسایی شده در ماده و همچنین سهم ۷۲ درصدی اتم‌های بور در همسایگی نیتروژن در مقایسه با سهم ۵۷ درصدی 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 داشته 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 نشان داده شده است (Berseneva et al., 2013). به این معنی که با افزایش میزان کربن وارد شده به ساختار نیتريد بور احتمال تشکیل دامنه‌هایی از اتم‌های کربن در ساختار گرافن نیز افزایش



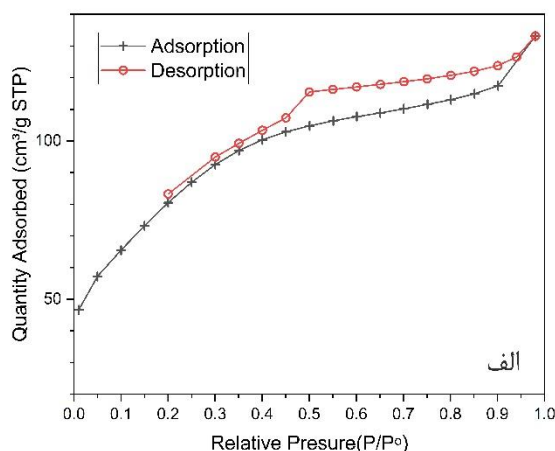
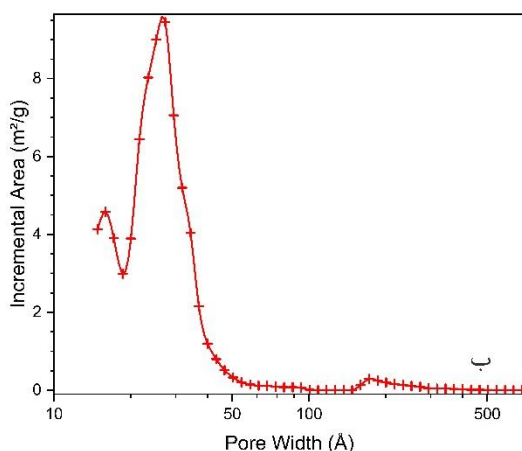
شکل ۶ - منحنی طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس و وضوح بالا به همراه منحنی‌های واهم آمیخت تحلیلی: الف O1s، ب C1s، ج B1s، د N1s

جدول ۳ - سهم پیوندهای بین عناصر از کل پیوندها بر مبنای سطح زیر منحنی‌های واهم آمیخت طیف سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس 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 <sub>3</sub> <sup>+</sup>
4.36	1.45	0.46	17.46	24.17	12.71	5.03	24.86	8.69	0.81

نمودار جذب و واجذب نیتروژن نیتريدبور سنتز شده در دمای ۱۰۰۰°C در شکل ۷ - الف) نمایش داده

شده است. در این شکل نماد جمع (+) نشان دهنده 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. از این شکل وجود منحنی هیستریزس نوع H3 نزدیک به نوع H4 قابل مشاهده است. (Chen et al., 2022) چنین هیستریزیسی نشان دهنده صفحات جذب گاز روی بلورهایی صفحه ای شکل با حفراتی گوه‌ای شکل است. به عبارت دیگر به دلیل عدم افزایش دمای واکنش سنتز صفحات نیتريدبور با زوایایی اتفاقی روی یکدیگر قرار گرفته اند و حفراتی با شکل گوه بین دو صفحه مجاور بوجود آمده است. هرچند این ساختار تا حد زیادی از تصاویر میکروسکوپی بدست آمده نیز قابل مشاهده است، اما آنالیز جذب و واجذب نیتروژن که اطلاعات دقیقی در ارتباط با بالک ماده ارائه می‌دهد نشان دهنده امکان تعمیم تصاویر میکروسکوپی به کل ماده است. (Weng et al., 2021)



شکل ۷ - الف) منحنی جذب و واجذب نیتروژن و ب) نمودار سطح ویژه در تناسب با اندازه حفرات نیتريدبور سنتز شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$

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 تایید کننده ایجاد ریزساختار ۲ بعدی 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 در سطح ویژه ماده داشته‌اند.



نتایج پژوهش حاضر نشان می‌دهند که نیتريدوبور دوپ شده با اکسیژن و کربن با ساختار بلورین هگزاگونال، به روش 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 دو بعدی و با رشد ترجیحی در امتداد صفحات، سنتز شده است. متغیرهایی چون ترکیب آمیز اولیه، استفاده از افزودنی‌هایی که بتوانند اتم‌های دوپ شونده را به سیستم وارد کنند، به دلایلی چون تغییر در حجم گازهای فرار از نمونه، 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 اکسید کننده در اتمسفر کوره بدون ایجاد تحولات شدید در ریزساختار و ترمودینامیک واکنش سنتز نیتريدوبور می‌توانند، غلظت اتم‌های دوپه را تغییر دهند. این ماده با توجه به سطح ویژه بالا و پیوندهای یونی موجود در ساختار خود می‌تواند به عنوان بستری مناسب برای جذب فیزیک مولکول‌های گاز هیدروژن مورد مطالعه قرار گیرد.

#### ۶. محدودیت‌های پژوهش و پیشنهادات:

محدودیت‌های موجود برای آنالیز شیمیایی نیتريدوبور و دوپه‌های آن به دلیل 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 به روز نصب شده بر میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری مدرن برای آنالیز شیمیایی اتم‌های کوچک شمال بور نیز تولید شده‌اند، با این حال چنین تجهیزاتی در دسترس نویسندگان قرار نگرفته است. همچنین آنالیز XPS به دلیل قیمت بالا و همچنین ماهیت داده‌های آن که به سطح ماده محدود می‌شود، هر چند در حال حاضر بهترین ابزار در دسترس است اما به طور قطع کافی نیست. به نظر می‌رسد دستیابی به روش مشخصه‌یابی در دسترس که 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 بدست آورد. همچنین پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آتی، در گامی فراتر از پژوهش حاضر، گرانول یا قطعاتی با شکل هندسی معین و متناسب با پکینگ‌های کپسول‌های ذخیره‌سازی گاز هیدروژن به صورت همزمان با سنتز، ساخته شود. در چنین محصولاتی که فرآیندهای سنتز، دوپ کردن و شکل‌دهی تنها در یک گام صورت می‌پذیرد، امکان بررسی جذب گاز هیدروژن به صورت پایلوت امکان پذیر خواهد شد.



## ۷. نتیجه گیری:

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

الف) اتمسفر نیتروژن-هیدروژن می‌تواند به عنوان یک ابزار کنترلی برای سنتز نیتريدبور دوپ شده با کربن و اکسیژن به صورت درجا و بدون نیاز به افزودن منبع کربن دوپه، استفاده شود. حضور اتمسفر حاوی جزء احیایی، امکان جلوگیری از خروج اتم های دوپه از ساختار در دمایی بالاتر از روش‌های متداول (۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) را فراهم ساخته است.

ب) تشکیل ساختار نیتريدبور دوپ شده و حضور و غلظت دوپه‌های اکسیژن و کربن در ساختار نیتريدبور با ابزارهای دقیقی چون طیف سنجی رامان، طیف سنجی فرسرخ-تبدیل فوریه و طیف سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس شناسایی و اندازه‌گیری شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند نیتريدبور با سطح ویژه  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  و ریزساختار دو بعدی و همراه با دوپه های اکسیژن و کربن به ترتیب با ۱۶ و ۶ درصد اتمی به روش کربوترمال و از پیش ماده گوانیدین و اسیدبوریک 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 اکسیژن در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر حاوی هیدروژن سنتز شده است. همچنین اثر حرارت دادن به این ساختار در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن نیز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند درحالی که اتمسفر حاوی هیدروژن منجر به حفظ دوپه‌ها در ساختار شده است، با نزدیک شدن نیتريدبور به شرایط تعادلی در اثر افزایش دما تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، اتم‌های دوپه از ساختار خارج شده‌اند. نویسندگان پیشنهاد می‌دهند که افزایش همزمان دما و سهم هیدروژن در اتمسفر کوره، که هرکدام ابزاری موثر برای کنترل غلظت دوپه‌های کربن و اکسیژن در ساختار، تغییر ریزساختار، سطح ویژه و بلورینگی نیتريدبور هستند، مطالعه شود.

## ۸. تشکر و قدردانی :

بدینوسیله از همکاری آقای دکتر مهران سجاد در انجام آنالیزهای جذب واجذب نیتروژن، XPS و میکروسکوپ الکترونی روبشی تقدیر می‌گردد.

## ۹. مراجع :

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119184>
- Berseneva, N., Gulans, A., Krasheninnikov, 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), 35404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035404>
- Bosu, S., & Rajamohan, N. (2024). Recent advancements in hydrogen storage - Comparative review on methods, operating conditions and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52(xxxx), 352–370. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.344>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137337>
- Dethan, J. F. N., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.240>
- Guo, J., Duan, Y., Wu, T., Zhang, W., Wang, L., Zhang, Y., Luo, Q., Lu, Q., Zhang, Y., Mu, H., Zhang, H., Han, Q., & Wang, D. (2023). Atomically dispersed cerium sites in carbon-doped boron nitride for photodriven CO<sub>2</sub> reduction: Local polarization and mechanism insight. *Applied Catalysis B: Environmental*, 324, 122235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122235>
- Jiao, L., Zhao, X., Guo, Z., Chen, Y., Wu, Z., Yang, Y., Wang, M., Ge, X., & Lin, M. (2022). Effect of  $\gamma$  irradiation on the properties of functionalized carbon-doped boron nitride reinforced epoxy resin composite. *Polymer Degradation and Stability*, 206, 110167. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110167>
- 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. <https://doi.org/10.1039/c4ta04706k>
- Lale, A., Bernard, S., & Demirci, U. B. (2018). Boron Nitride for Hydrogen Storage. *ChemPlusChem*, 83(10), 893–903. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800168>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.035>
- 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. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00061>
- 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), 1–9. <https://doi.org/10.1002/adom.201901380>
- 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 N<sub>2</sub> to NH<sub>3</sub>. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(13), 5278–5286. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00330>
- 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(April), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121574>
- 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 H<sub>2</sub>-activated BNOC nanomaterials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 97, 787–797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.399>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
- Panigrahi, P. K., Chandu, B., Motapothula, M. R., & Puvvada, N. (2023). Potential Benefits, Challenges and Perspectives of Various Methods and Materials Used for Hydrogen Storage. *Energy and Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04084>
- 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. In *Journal of Nanostructure in Chemistry* (Vol. 13, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/s40097-022-00490-5>
- Shayeganfar, F., & Shahsavari, R. (2016). Oxygen- and Lithium-Doped Hybrid Boron-Nitride/Carbon Networks for Hydrogen Storage. *Langmuir*, 32(50), 13313–13321. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02997>
- Shirodkar, S. N., Sayou Ngoms, C. A., & Dev, P. (2023). Small Electron Polaron in Carbon-Doped Cubic Boron Nitride. *ACS Applied Electronic Materials*, 5(3), 1707–1714. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01743>
- 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1371/journal.pone.0282370>
- 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. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070178>

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.010>
- Wang, X., Zhao, T., Liu, C., Wang, X., & Zhang, Y. (2022). Molecular simulation of the O<sub>2</sub> diffusion and thermo-oxidative degradation mechanism of carbon-doped boron nitride nanosheets/BTDA-ODA polyimide composites with high O<sub>2</sub> adsorption capacity. *Surfaces and Interfaces*, 33, 102246. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102246>
- 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), 7–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.202007381>
- Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, F., Huang, X., Bi, L., Yin, J., Yan, G., Zhao, H., Hu, J., & Yang, Z. (2024). Carbon doping of B<sub>6</sub>N<sub>6</sub> monolayer can improve its hydrogen storage performance effectively: A theoretical study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 475–483.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2023.100108>
- 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(January). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161378>

## **Synthesis of high surface area carbon- and oxygen-doped boron nitride for enhanced hydrogen physisorption capacity**

Studies indicate that the physical adsorption energy of hydrogen molecules increases due to chemical modifications of boron nitride by substitutional doping with carbon and oxygen atoms. Since the physical adsorption of gases is directly influenced by the microstructure of the material, developing a synthesis method that controls the microstructure and specific surface area of boron nitride while incorporating carbon and oxygen atoms into its structure is of great importance. While the synthesis temperature is one of the most critical parameters for controlling the crystallinity, porosity, and specific surface area of the material, research has shown that increasing the temperature leads to the removal of carbon dopants from the boron nitride structure. In this study, for the first time, doping with carbon and oxygen elements in boron nitride was conducted and examined by changing the furnace atmosphere from pure nitrogen to a mixed nitrogen-hydrogen atmosphere. To this end, the boron nitride precursor was prepared using guanidine carbonate and boric acid by simultaneous dissolution in water and precipitation. This precursor was thermally treated under a mixed nitrogen-hydrogen gas atmosphere (95% N<sub>2</sub> / 5% H<sub>2</sub>) at 1000°C and 1500°C for 3 hours. Phase analysis was carried out using X-ray diffraction (XRD), microstructural examination using scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area measurements using nitrogen adsorption-desorption tests (BET). Furthermore, to determine the concentration and arrangement of doped atoms in the structure, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed. The results show that boron nitride sheets were successfully synthesized at 1000°C, with a specific surface area of 300 m<sup>2</sup>/g and pores ranging from 15 to 40 Å in width. Additionally, phase analysis results indicate X-ray diffraction patterns consistent with the standard hexagonal boron nitride pattern. Raman spectroscopy confirms the formation of boron-nitride bonds along the sheets, and the doped oxygen and carbon concentrations were measured and reported as 6% and 17%, respectively by EDS. Synthesizing boron nitride at 1000°C and using a mixed nitrogen/hydrogen atmosphere, compared to synthesis at 1500°C under nitrogen atmosphere, enables the doping of oxygen and carbon atoms into the boron nitride structure.

**Keywords:** Physical hydrogen storage, hexagonal boron nitride, substitutional doping, nanosheet, high surface area.