



Bor nitür mikrotüp (BNMT) sentezine reaksiyon süresinin etkisi

Kemal Arslan^{*}, Atilla Mirati Murathan, Hatice Begüm Murathan

Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, Ankara, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Katalitik tavlama yöntemi ile 1400°C reaksiyon sıcaklığında BNMT sentezi
- BNMT sentezine farklı reaksiyon sürelerinin (2-6 saat) etkisi
- Optimum reaksiyon süresinin tespiti

Makale Bilgileri

Geliş: 28.06.2016

Kabul: 12.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337653

Anahtar Kelimeler:

Bor nitür,
mikrotüp,
nanoteknoloji, katalitik
tavlama,
sentez,
karakterizasyon

ÖZET

Bu çalışmada, katalitik tavlama yöntemi ile 1400°C reaksiyon sıcaklığında amorf bor tozu ve azot gazından (N₂) MnO₂ eşliğinde BNMT'ler sentezlenmiştir. Deneysel çalışmalar, N₂ atmosferi kontrollü grafit fırında, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında ve farklı reaksiyon sürelerinde (2-6 saat) tamamlanmıştır. XRD analiz sonuçlarından reaksiyon süresi arttıkça h-BN kristalitesinin arttığı ve 207 Å ile en yüksek kristal büyüklüğünün elde edildiği 6 saatlik reaksiyon süresinin çalışma için en uygun reaksiyon süresi olduğu görülmüştür. FT-IR analiz sonuçlarından reaksiyon süresi arttıkça B-N gerilme ve B-N-B eğilme titreşimlerine ait pik alanlarının dolayısı ile h-BN oluşumunun arttığı ve çalışma için en uygun reaksiyon süresinin 6 saat olduğu anlaşılmıştır. EDX analiz sonuçlarından faydalanılarak 1,03 olarak bulunan B/N atomik oranının h-BN'deki B atomu ile N atomunun kimyasal stokiometrik oranı (1,00) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. SEM analiz sonuçlarından sentezlenen BNMT'lerin çaplarının 394-633 nm, boylarının ise 3,13-6,12 µm aralığında değiştiği belirlenmiştir. Hacimsel gözenek boyutu dağılımı sonuçlarından, sentezlenen malzemenin 16,997 Å ortalama gözenek yarıçapına sahip taneciklerden oluşan mezo gözenekli yapıda olduğu anlaşılmıştır. Sonuç olarak, 1400°C sıcaklığında gerçekleştirilen BNMT'lerin sentez reaksiyonunda süre arttıkça reaksiyon veriminin arttığı ve en yüksek reaksiyon verimine 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda %81,20 ile ulaşıldığı görülmüştür.

Effect of reaction time on synthesis of boron nitride microtube (BNMT)

HIGHLIGHTS

- BNMT synthesis at 1400°C reaction temperature by catalytic annealing method
- Effect of different reaction times (2-6 hours) on BNMT synthesis
- Determination of optimum reaction time

Article Info

Received: 28.06.2016

Accepted: 12.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.337653

Keywords:

Boron nitride,
microtubes,
nanotechnology,
catalytic annealing,
synthesis,
characterization

ABSTRACT

In this study, Boron Nitride Microtube (BNMT) synthesis was carried out with a catalytic annealing method from amorphous boron powder and nitrogen gas (N₂) in the presence of MnO₂. Experiments were performed in N₂ atmosphere controlled furnace at 1400°C and also at 1/1 weight ratio of B/MnO₂ for different time as 2-6 hrs. It was seen that from the results of XRD analysis as the reaction time increases, the crystallinity of h-BN increases. The 6-hour reaction time at which the highest crystal size is obtained with 207 Å is the optimum reaction time for the study. It was understood that from the results of FT-IR analysis as the reaction time increases, the peak areas of the B-N stretching and B-N-B bending vibrations and h-BN formation are increased. Also, it was understood that from the results of FT-IR analysis the optimum reaction time for the study was 6 hours. It was determined that from the results of EDX analysis the atomic ratio 1,03 of B/N is compatible with the chemical stoichiometric ratio (1.00) of the atom B and the atom N of h-BN. It was identified that from the results of SEM analyzes the BNMT's diameters changed from 394 to 633 nm and BNMT's lengths changed from 3,13 to 6,12 µm. From the results of the volumetric pore size distribution it was understood that the synthesized material is in a mesoporous structure consisting of particles having a mean pore radius of 16,997 Å. As a result, it was observed that the reaction efficiency increased as the reaction time increased in the synthesis reaction of BNMTs at 1400° C and the highest reaction efficiency reached to 81,20% after 6 hours reaction time.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor cevherlerinden elde edilen katma değeri yüksek bor ve çeşitli uç ürünleri, günümüzde nükleer enerji, uzay, otomotiv ve savunma sanayii gibi birçok endüstri dalında eşsiz birer hammadde olarak kullanılmaktadır [1]. Yüksek ısı dayanımı ve oksidasyon direncinden dolayı farklı kullanım alanları olan özel bor ürünlerinden BN malzemeler, yüksek optoelektronik beklentiler nedeniyle son zamanlarda gittikçe artan bir ilgi ile karşı karşıyadır [2]. Küçük boyutlu optoelektronik cihazlara yönelik artan taleplerden dolayı mikro ya da nano skalasında yüksek kaliteli BN kristallerin hazırlanması daha da önemli hale gelmektedir [3]. Silindirik BN tabakalarından meydana gelen BN nanotüpler (BNNT) bir boyutlu tübüler yapıları ile karbon nanotüplerin (KNT) yapısal benzerleridir [4]. Wang vd. [5] yaptıkları çalışmada sentezledikleri BNNT'lerin ortalama çapının 150 nm ve ortalama uzunluğunun ise 10 μm 'den fazla olduğunu belirtmişlerdir. Singhal vd. [6] çalışmalarında elde ettikleri yüksek saflıktaki çok duvarlı BNNT'lerin çaplarının 10-30 nm aralığında ve uzunluklarının ise 5 μm 'ye kadar değiştiğini ifade etmişlerdir. Silindir şekilli BNNT'lerin ortalama çapları 100 nm'ye kadar uzunlukları ise birkaç mikrona kadar değişirken, bambu şekilli BNNT'lerin çapları 100 – 500 nm aralığında uzunlukları ise 10 mikrona kadar değişebilmektedir [7].

Rubio ve diğerleri tarafından 1994 yılında karbon ve bor nitrid (BN) bazlı malzemelerin özelliklerindeki benzerliklere bakılarak BN bazlı nanotüplerin kararlı olabileceği teorisi önerilmiştir [8]. Saf BNNT'lerin sentezi ilk olarak 1995 yılında Chopra ve diğerleri tarafından BN doldurulmuş tungsten çubuk ve soğutulmuş bakır elektrot arasında karbon içermeyen plazma boşaltım yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [9]. Bor Nitrid Nanotüpler (BNNT) yüksek ısı iletkenlik ve mükemmel oksidasyon direnci gibi mekanik özellikler sergilerler [10]. Böylece yüksek sıcaklıklara sahip riskli ortamlarda çalışılabilir ve ayrıca kompozitlerin mekanik özellikleri ile termal iletkenliklerini geliştirebilecek katkı maddeleri olarak kullanılabilirler [11].

BNNT'ler geniş bant boşluğuna sahip olan nano boyutlu, yarı iletkenlerdir [12]. BNNT'lerin elektronik özellikleri helisite ve çaptan bağımsız olduğu için hidrojen depolama malzemesi olarak da kullanılabilirler [13]. Farklı kimyasal, optik, termal ve radyasyon absorpsiyon özellikleri pek çok uygulama alanı için BNNT'leri KNT'lerden daha üstün hale getirmektedir [14]. Tüp çapı, kiralite ve tüp duvarlarının sayısından bağımsız elektronik özellikler [15] BNNT'leri optoelektronik alanındaki potansiyel uygulamalar açısından çekici hale getirmektedir [16]. BN mikrotüpler (BNMT) BNNT'lerin sahip olduğu birçok özelliğe ve avantaja sahiptirler. BNMT'ler, BNNT'lere benzer şekilde tüp geometrisi ve şekilden bağımsız elektronik özelliklere sahip olan geniş bant boşluklu yarı iletkenlerdir. BNMT'lerin duvar kalınlığı nano ölçü aralığındadır ve çap değerleri 580-690 nm arasında değişmektedir. Bu durum BNMT'lerin benzersiz boru

şekline sahip olmalarını sağlamaktadır [17]. Bu benzersiz boru şekilden dolayı karbon mikrotüplere benzer şekilde mikro-reaktörlerde protein gibi bazı büyük boyutlu biyomoleküller ve anorganik nanotancıklar için taşıyıcı [18], biyoelektronik cihazlarda mikro devreler veya ilaç dağıtım sistemi ile hücreler arasında ara bağlantı olarak kullanılabilirler [19]. h-BN tabakalarından meydana gelen ince duvarlı BNMT'ler BNNT'ler ile kıyaslandığında azaltılmış duvar eğriliğinden dolayı daha iyi bir kristaliniteye ve oda sıcaklığında bile gözlenebilir yoğun bir Ultraviyole (UV) emisyonu sahiptirler [18]. Termal nötron için gerekli olan yüksek kristalinite ve büyük kesit alanından dolayı [20] BNMT'ler katı hal nötron detektöründeki nötron algılama ögesi için kusursuz bir seçimdir [21]. BNMT'ler Huang ve diğerleri tarafından 1350°C'de Li_2CO_3 , Bor ve NH_3 reaktantları kullanılarak dikey indüksiyon fırını içerisinde başarıyla sentezlenmiştir [2]. Ancak, BNMT sentezlenen bu deney sistemi biraz karmaşık ve pahalı bir sistemdir. Ayrıca indüksiyonlu ısıtmadan dolayı elde edilen ürünün boyutunu ve şeklini kontrol edebilmek de oldukça zordur [22]. Bu nedenlerle daha basit bir deney sistemi tasarlanarak BNNT'lerin kontrollü sentezi için kullanılmıştır [23]. Ahmad ve diğerleri tarafından bu deney sistemi küçük birkaç değişiklikle basitleştirilerek 1200°C'de BNMT'lerin sentezi için kullanılmıştır. Çalışmada reaktant olarak %99,9 saflıkta Bor, MgO ve Fe_2O_3 karışımı kullanılmış ve sentez reaksiyonları vakum yerine NH_3 atmosferinde gerçekleştirilmiştir [17].

Arslan tarafından gerçekleştirilen doktora tez çalışmasında, amorf bor ve N_2 gazından MnO_2 eşliğinde, kütlece farklı bor/ MnO_2 oranları (1/1-20/1) ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (1000-1300°C) BNNT'ler sentezlenmiş ve optimum çalışma şartları belirlenmiştir [24]. 1400°C reaksiyon sıcaklığında N_2 atmosferinde gerçekleştirilen bu çalışmada ise, 1000-1300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarından elde edilen kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranında, BNMT'lerin sentezi gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresinin BNMT'lerin sentez verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Materyal (Material)

Başlangıç reaktant malzemesi olarak %95-97 saflıkta, tanecik çapı $< 1 \mu\text{m}$ olan amorf bor tozu (Pavezyum, Katalog No: PVZ Boron 95), %99,999 saflıkta azot (N_2) gazı (Linde) ve \geq %89 saflıkta mangan(IV) oksit (Merck Millipore, Katalog No: 105957) kullanılmıştır.

2.2. Sentez ve Karakterizasyon Çalışmaları (Synthesis and Characterization Studies)

Deneysel çalışmalar sentez çalışmaları ve karakterizasyon çalışmaları olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Sentez çalışmaları, kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranında, 1400 °C reaksiyon sıcaklığında ve farklı reaksiyon sürelerinde (2-6

saat gerçekleştirilmiştir. Amorf bor (a-B) tozu (0,5 g) ve MnO₂ kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında karıştırılmış ve havanda homojenize edilerek alümina numune kayığı içerisinde azot atmosferi kontrollü grafit fırına (Gero marka HTK 8 GR model) yerleştirilmiştir. Deney süresince kullanılan N₂ gazının giriş basıncı 2 kPa, akış hızı da 1 L/saat olarak ayarlanmıştır. Fırın ısıtma hızı dakikada 20°C olacak biçimde 1400°C'ye ısıtılırken sisteme N₂ gazı beslenmiştir. Fırın sıcaklığı istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaştıktan sonra reaksiyonlar farklı sürelerde (2-6 saat) gerçekleştirilmiş ve reaksiyon sonlandığı zaman fırın N₂ gazı geçirilmeye devam edilerek soğutma hızı dakikada 20°C olacak biçimde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Alümina numune kayığı fırından çıkarıldıktan sonra sentezlenen malzeme havanda homojenize edilmiştir. Homojenize edilen üründeki safsızlıkları uzaklaştırmak için saflaştırma işlemi yapılmıştır. Saflaştırma işleminde ilk olarak, sentezlenen ürün ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca saf su ile yıkanmış ve metal içeriğini uzaklaştırmak için 100 mL 2M HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 3 saat süre ile karıştırılmıştır. Süzülerek karışımdan alınan ürün 100 mL saf su ile yıkanmıştır. Reaksiyona girmeden ortamda kalan amorf bor içeriğinden kurtulmak için sentezlenen ürün 100 mL'lik 2M HNO₃ çözeltisi ile 50°C'de 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Süzülerek karışımdan alınan ürün tekrar 100 mL saf su ile yıkanmış ve son olarak 100°C'lik fırında bir gece boyunca kurutulmuştur.

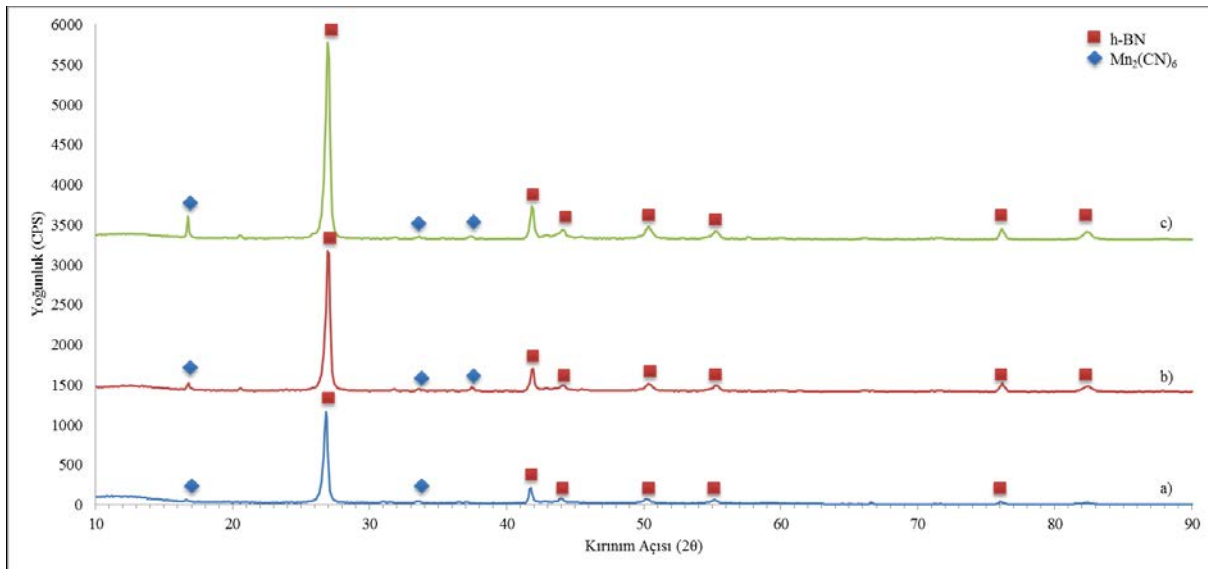
Karakterizasyon çalışmalarında, sentezlenen toz haldeki numunelerin kristal yapıları XRD cihazıyla (Bruker marka D8 Advance model), bağ yapıları FT-IR cihazıyla (JASCO marka FT/IR-480 Plus model) ve kimyasal bileşimleri EDX cihazıyla belirlenmiştir. Mikro yapıların şekil ve boyutları ise SEM cihazıyla (FEI marka Quanta 400 FEG model) ve Brunauer-Emmett-Teller yüzey karakterizasyonu (BET) ile tespit edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. X-Işını Kırınımı Analiz Sonuçları (X-Ray Diffraction Analysis Results)

XRD spektrumları karakteristik dalga boyu 1,54060 Å olan Cu K_{α1} ışınları XRD cihazı kullanılarak 0,1°/3 saniye hızla, 10-90° Bragg açısı aralığında alınmıştır. 1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında, 2-6 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuş numunelerin XRD spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1a'daki XRD spektrumu incelendiğinde 26,80°; 41,76°; 44,00°; 50,16°; 55,12°; 76,00° ve 82,24° 2θ değerlerinde karakteristik h-BN pikleri ve ayrıca, 16,64° ve 33,60° 2θ değerlerinde karakteristik hekza siyano mangan(III) kompleks (Mn₂(CN)₆) pikleri görülmektedir. Şekil 1b'deki XRD spektrumu incelendiğinde 26,96°; 41,92°; 44,08°; 50,40°; 55,20°; 76,16° ve 82,40° 2θ değerlerinde karakteristik h-BN pikleri ve ayrıca, 16,80°; 33,60° ve 37,44° 2θ değerlerinde karakteristik Mn₂(CN)₆ pikleri tespit edilmiştir. Şekil 1c'deki XRD spektrumu incelendiğinde 26,96°; 41,84°; 44,08°; 50,32°; 55,28°; 76,16° ve 82,32° 2θ değerlerinde karakteristik h-BN pikleri ve ayrıca, 16,72°; 33,60°; ve 37,52° 2θ değerlerinde karakteristik Mn₂(CN)₆ pikleri görülmektedir. 1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında; 2, 4 ve 6 saat süreyle yürütülen reaksiyonlar sonunda nihai ürün olan h-BN'nin yanı sıra MnO₂'nin faz değişimi sonucu oluştuğu rapor edilen Mn₃O₄ ile grafit fırından kaynaklı karbon (C) ve N₂'nin reaksiyonu neticesinde meydana gelen Mn₂(CN)₆ yapısı da gözlenmiştir [25].

Şekil 1'deki XRD spektrumlarında 2θ değeri yaklaşık 26,9 olan h-BN pikinin kullanılması ile Scherrer denkleminde hesaplanan kristal büyüklükleri Şekil 2'de verilmiştir. Scherrer formülü Eş. 1'de verilmiştir. Bu formülde β X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki

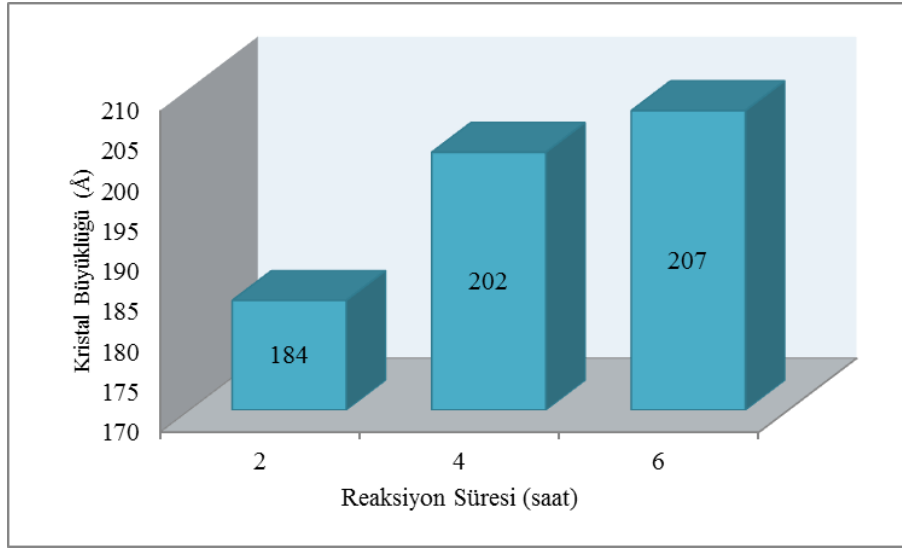


Şekil 1. 1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında; a) 2 b) 4 c) 6 saat süreyle ısıtılma tabii tutulmuş numunelerin XRD spektrumları (XRD spectra of the thermally treated samples for a) 2 b) 4 c) 6 hours at 1400°C with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio)

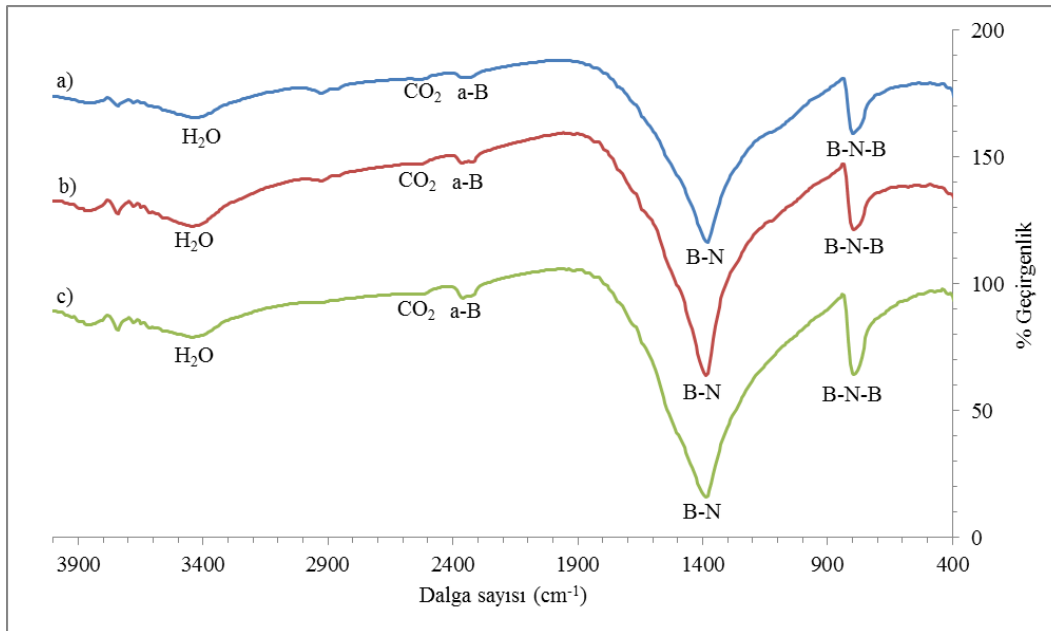
genişliği, t kristal büyüklüğü, λ kullanılan X-ışınının dalga boyu (1,5406), θ düzlemin gözlendiği Bragg aıdır. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K (0,89 olarak alınmıştır) gibi bir düzeltme faktörü içerir.

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{t \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

şekil 2'deki histogram incelendiğinde reaksiyon süresi arttıkça h-BN kristalitesinin arttığı ve 207 Å ile en yüksek kristal büyüklüğünün elde edildiği 6 saatlik reaksiyon süresinin çalışma için en uygun reaksiyon süresi olduğu görülmüştür.



şekil 2. 1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında, 2-6 saat süreyle sentezlenen h-BN mikro partikllerinin kristal byklğleri histogramı (The crystal size histogram of h-BN microparticles synthesized at 1400°C with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio for 2-6 hours)



şekil 3. 1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında a) 2 b) 4 c) 6 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin FT-IR spektrumları (FT-IR spectra of the thermally treated samples for a) 2 b) 4 c) 6 hours at 1400°C with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio)

3.2. Fourier Dönüşümlü İnfared Spektroskopisi Analiz Sonuçları (Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis Results)

1400°C'de, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında; 2-6 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin FT-IR spektrumları şekil 3'te verilmiştir. şekil 3a'daki FT-IR spektrumu incelendiğinde geniş olan 1381 cm⁻¹ bandı sp^2 bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini, keskin olan 802 cm⁻¹ bandı düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimini [26]; 2360 cm⁻¹ bandı reaksiyona girmeden ortamda kalan a-B'yi [28], 2530 cm⁻¹ bandı atmosferden numuneye adsorplanan karbon dioksiti (CO₂) [27], geniş 3440 cm⁻¹ bandı atmosferden numuneye adsorplanan H₂O'ya ait O-H gerilme titreşimini göstermektedir [28].

Şekil 3 b'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde geniş olan 1389 cm^{-1} bandı sp^2 bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini, keskin olan 795 cm^{-1} bandı düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimini; 2368 cm^{-1} bandı reaksiyona girmeden ortamda kalan a-B'yi, 2546 cm^{-1} bandı atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 'yi, geniş 3448 cm^{-1} bandı atmosferden numuneye adsorplanan H_2O 'ya ait O-H gerilme titreşimini göstermektedir. Şekil 3 c'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde geniş olan 1389 cm^{-1} bandı sp^2 bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini, keskin olan 795 cm^{-1} bandı düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimini; 2360 cm^{-1} bandı reaksiyona girmeden ortamda kalan a-B'yi, 2530 cm^{-1} bandı atmosferden numuneye adsorplanan CO_2 'yi, geniş 3448 cm^{-1} bandı atmosferden numuneye adsorplanan H_2O 'ya ait O-H gerilme titreşimini göstermektedir. Şekil 3'teki FT-IR spektrumlarına göre reaksiyona girmeden ortamda kalan a-B'ye ait bantlar görülmüştür. Ortamda kalan borun XRD analizinden tespit edilememesinin nedeni kullanılan bor kaynağının amorf olmasıdır. Şekil 4'de FT-IR analizlerinden elde edilen piklerin alanlarına karşı çalışılan farklı reaksiyon sürelerinden elde edilen grafikler gösterilmektedir. Şekil 4'deki grafikler incelendiğinde reaksiyon süresi arttıkça B-N gerilme ve B-N-B eğilme titreşimlerine ait pik alanlarının dolayısı ile h-BN oluşumunun arttığı ve çalışma için en uygun reaksiyon süresinin 6 saat olduğu görülmüştür.

3.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi Analiz Sonuçları (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy Analysis Results)

$1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda, kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranı ile elde edilen ürünlerin EDX spektrumu ve bu spektruma ait elementel kompozisyon Şekil 5'te verilmiştir. Spektrumdaki B ve N atomlarına ait pikler XRD ve FT-IR sonuçları ile tutarlı olarak sentezlenen ürünlerdeki h-BN varlığını doğrulamaktadır. Spektrumdaki C atomuna ait pik EDX analizlerinin yapılabilmesi için numunenin yapılandırıldığı yüzeyden, O atomuna ait pik havadan numunenin yüzeyine adsorplanan O_2 'den, Mg atomuna ait pik a-B'nin içerdiği safsızlıklardan, Al atomuna ait pik deneylerin yapıldığı alümina numune kayığından; Si, Ca ve Fe atomlarına ait pikler MnO_2 'in içerdiği safsızlıklardan ve Mn atomuna ait pik ise MnO_2 'nin faz değişimi sonucu oluştuğu rapor edilen Mn_3O_4 'ten kaynaklanmaktadır [25]. Şekil 5'teki verilerden faydalanılarak B/N atomik oranı 1,03 olarak bulunmuştur. Bu oran h-BN'deki B atomu ile N atomunun kimyasal stokiometrik oranı (1,00) ile uyumludur.

3.4. Taramalı Elektron Mikroskopu Analiz Sonuçları (Scanning Electron Microscope Analysis Results)

SEM analizlerinden önce iletkenliği sağlamak için numuneler altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Sentezlenen örneklerin mikro yapı boyut analizi ImageJ 1,50b programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda, kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranı ile elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'daki SEM görüntülerine ImageJ 1,50b programı ile mikro yapı boyut

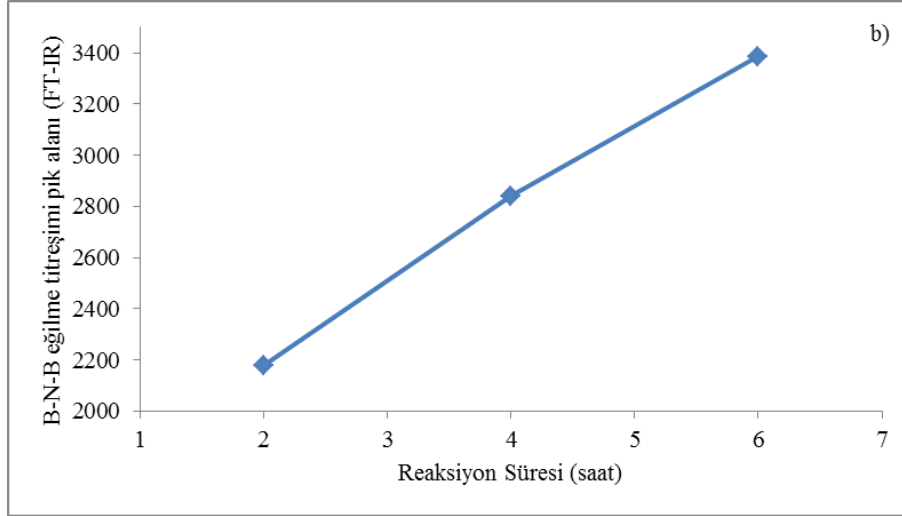
analizi yapıldığında sarı oklarla işaretlenen BNMT'lerin çaplarının $394\text{-}633\text{ nm}$, boylarının ise $3,13\text{-}6,12\text{ }\mu\text{m}$ aralığında değiştiği anlaşılmıştır. Ayrıca, SEM görüntülerinden ortamda BNMT'ye dönüşmeyen h-BN tabakaları bulunduğu görülmüştür. Bu durum, katalitik tavlama yönteminin kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemine göre nanotüp veya mikrotüp sentezi için daha az etkin bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Chen ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada, B ve ZnO toz karışımı, N_2 ve % 15 H_2 içeren gaz karışımı atmosferinde ısıtılma tabii tutularak kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi ile ticari paslanmaz çelik levha üzerinde yüksek verimle BNNT üretilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre, gaz karışımındaki H_2 içeriğinin azaltılması ile kimyasal buhar biriktirme (KBB) yönteminin yerini katalitik tavlama yönteminin aldığı ve nanotüp veriminin azaldığı ifade edilmiştir [29].

3.5. Yüzey Karakterizasyonu Analiz Sonuçları (Surface Characterization Analysis Results)

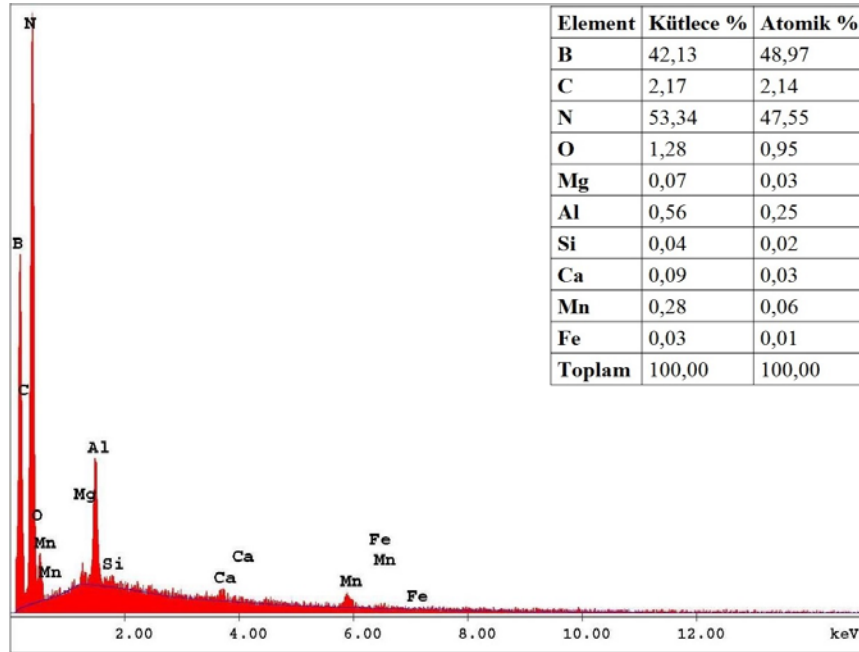
$1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda, kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranı ile elde edilen ürünlerin gözenek boyutu dağılımı hakkında bilgi elde etmek için BET analizi yapılmıştır. $0,30 < P/P_0 < 0,995$ aralığında BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu desorpsiyon verileri kullanılarak çizilen hacimsel gözenek boyutu dağılımı grafiği Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'deki hacimsel gözenek boyutu dağılımı grafiğinden, $16,997\text{ }\text{Å}$ ortalama gözenek yarıçapına karşılık gelen ortalama gözenek hacmi $0,196\text{ cm}^3/\text{g}$, ortalama yüzey alanı $106,133\text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. $16,997\text{ }\text{Å}$ ortalama gözenek yarıçapına sahip olan tanecik yoğunluğunun yüksek olması bu ortalama yarıçapa sahip olan taneciklerin mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. $30\text{-}35\text{ }\text{Å}$ arasında görülen düşük yoğunluklu pik yapıda farklı boyutlarda mezo gözenekli tanecikler olduğuna işaret etmektedir. Şekil 7'deki hacimsel gözenek boyutu dağılımı grafiğinden, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda, kütlece 1/1 bor/ MnO_2 oranı ile elde edilen ürünlerin bidispers yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Hurst tarafından gerçekleştirilen çalışmada BNNT sentez sıcaklığının reaksiyonda kullanılan metal oksidin boyutunu/yoğunluğunu etkileyerek BNNT çapının artmasına neden olduğu ifade edilmiştir [30]. BNNT sentez sıcaklık aralığından ($1000\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$) daha yüksek bir reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen bu çalışmada ise MnO_2 boyutunun/yoğunluğunun yüksek sıcaklık ile artmasından dolayı daha büyük tüp çapına sahip BNMT'lerin meydana geldiği görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen BNMT boyutları, Bechelany vd. [31] tarafından yapılan çalışmada sentezlenen BNMT boyutları (mikrotüp çap aralığı: $1\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$) ve Ahmad vd. [32] tarafından gerçekleştirilen çalışmada elde edilen BNMT boyutları (mikrotüp çap aralığı: $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$) ile uyum göstermektedir.

3.6. Reaksiyon Termodinamiği ve Verim Hesaplamaları (Reaction Thermodynamics and Yield Calculations)

MnO_2 'nin kullanıldığı sentez reaksiyonlarında, toz haldeki reaktant karışımı $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında, faz geçişleri başlamakta ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde oksijen serbest

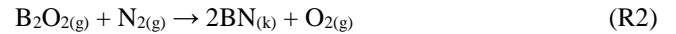
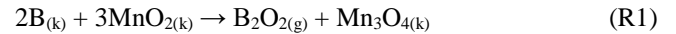


Şekil 4. 1400°C’de kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranında 2-6 saat süreyle ısıl işleme tabi tutulmuş numunelerin a) B-N gerilme b) B-N-B eğilme titreşimlerine ait FT-IR pik alanları (FT-IR peak areas of a) B-N stretching b) B-N-B bending vibrations of the thermally treated samples at 1400°C with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio for 2-6 hours)

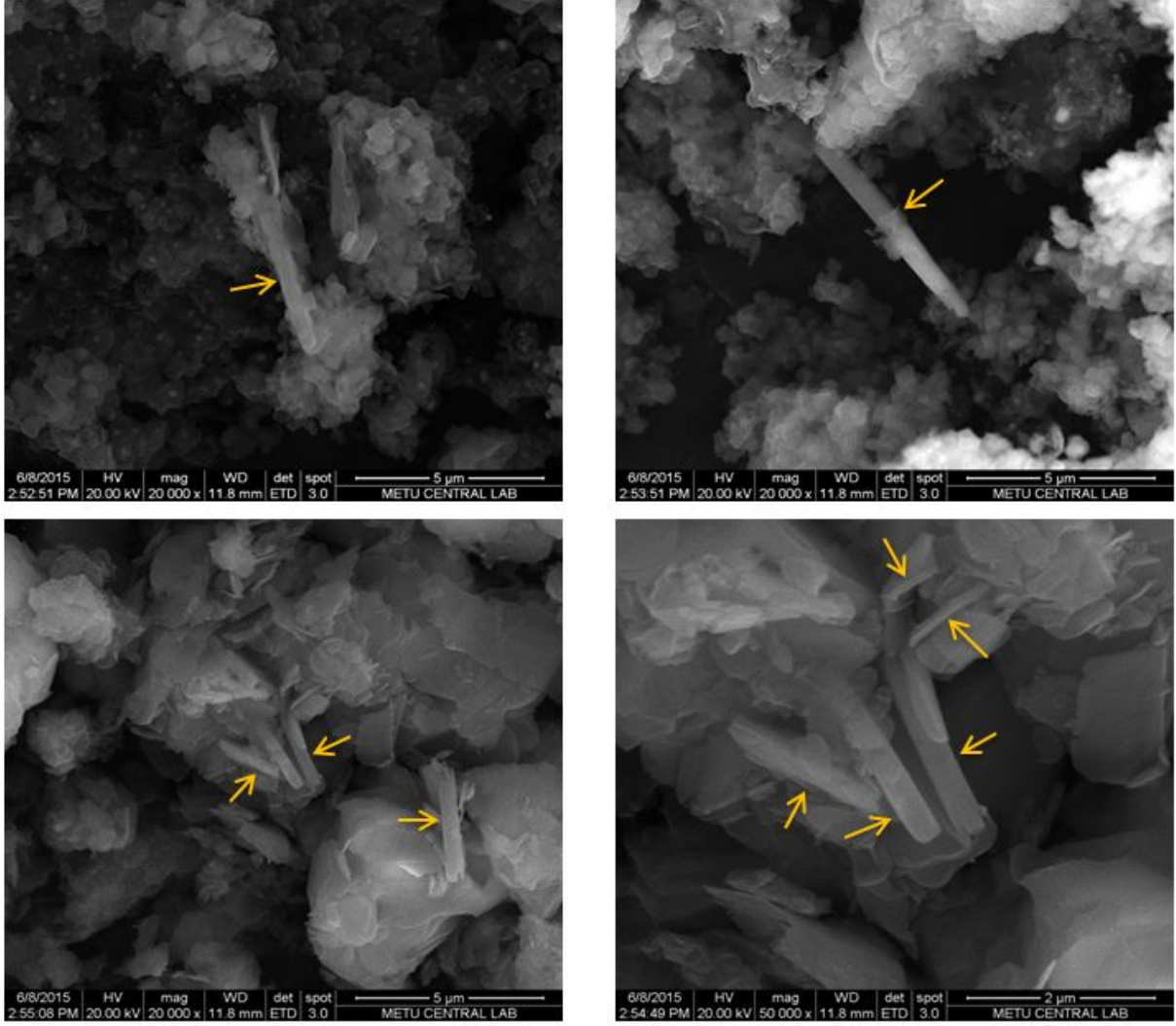


Şekil 5. 1400°C’de, 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda, kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranı ile sentezlenen ürünlerin EDX spektrumları (EDX spectra of the products synthesized at 1400 °C for 6 hours with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio)

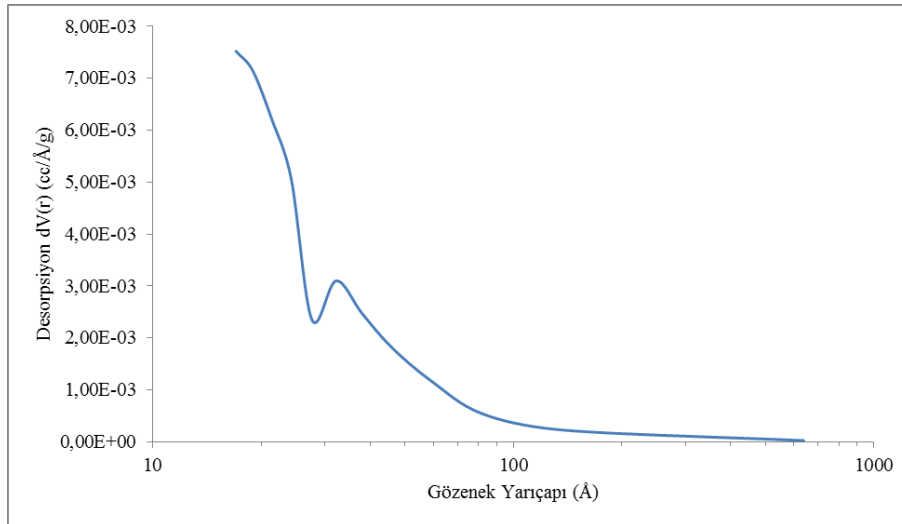
kalmaktadır. MnO₂, 500-600°C sıcaklık aralığında Mn₂O₃’e, 890°C’nin üzerinde Mn₃O₄’e dönüşmektedir [25]. Ayrıca, grafit fırından kaynaklanan C’de MnO₂’nin karbotermik indirgenmesini sağlamaktadır. Tüm bu indirgenme reaksiyonları neticesinde bor oksitlenerek bor(II) oksit (B₂O₂) buharını oluşturmakta ve B₂O₂ buharı ile N₂ gazı reaksiyona girmeye başladığı zaman buhar-sıvı-katı mekanizmasına göre B/N çekirdekleri oluşmaktadır [33]. Reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında B₂O₂ buharı N₂ gazı ile tepkimeye girerek h-BN ve BNMT yapılarını oluşturmaktadır [34]. BNMT sentez reaksiyonları için önerilen reaksiyon mekanizmaları reaksiyon 1 ve reaksiyon 2’de verilmiştir.



Reaksiyon 1 ve reaksiyon 2’de önerilen reaksiyon mekanizmalarının 1400°C’de gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini göstermek için termodinamik hesaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla reaksiyon 1 ve reaksiyon 2’de verilen reaksiyonlar için standart Gibbs serbest enerjileri ve Gibbs serbest enerjileri hesaplanmış, Gibbs serbest enerjilerinin sayısal değerlerinin işaretine göre reaksiyonların termodinamik olarak gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar verilmiştir.



Şekil 6. 1400°C'de 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranı ile sentezlenen ürünlerin SEM görüntüleri (SEM images of the products synthesized at 1400°C for 6 hours with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio)



Şekil 7. 1400°C'de 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda kütlece 1/1 bor/MnO₂ oranı ile sentezlenen ürünlerin hacimsel gözenek boyutu dağılımı (Volume pore size distribution of the products synthesized at 1400°C for 6 hours with 1/1 boron/MnO₂ mass ratio)

Reaksiyon 1 ve reaksiyon 2'de verilen moleküllerin standart Gibbs serbest enerjileri Tablo 1'de verilmiştir [35].

Tablo 1. Moleküllerin standart Gibbs serbest enerjileri
(The standard Gibbs free energies of the molecules)

Molekül	ΔG_f° (kJ/mol)
$B_2O_2(g)$	-462,3
$BN_{(k)}$	-228,4
$MnO_{2(k)}$	-465,1
$Mn_3O_{4(k)}$	-1283,2

Reaksiyonların standart Gibbs serbest enerjileri Eş. 2'de verilen formül yardımıyla reaksiyon 1 ve reaksiyon 2 için sırasıyla -350,2 kJ/mol ve +5,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^\circ = \sum \gamma \Delta G_f^\circ (\text{ürünler}) - \sum \gamma \Delta G_f^\circ (\text{girenler}) \quad (2)$$

Her iki reaksiyona ait teorik denge sabiti hesaplamalarında, aktivite ve fugasite katsayıları ideal gaz varsayımı ile bir olarak alınmıştır [36]. Ayrıca, heterojen reaksiyonlarda yer alan katı ve sıvı fazlar termodinamik denge kurallarına göre göz önünde bulundurulmadığından hesaplamalar sadece gaz fazı için yapılmış ve gaz fazı ideal kabul edildiği için Dalton Yasası uygulanmıştır. Reaksiyonlarda gaz fazında yer alan B_2O_2 , O_2 ve N_2 mol kesirleri Kostic ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada verilen mol kesri-T(K) diyagramlarından belirlenmiştir [37]. Ayrıca, fırın içindeki toplam basınç ve gazlara ait kısmi buhar basınçları yaklaşık olarak 1 bar kabul edilmiştir. Her iki reaksiyona ait denge sabiti hesaplamaları Eş. 3 ve Eş. 4'te verilmiştir.

$$K_1 = \left(\frac{P_T Y_{B_2O_2}}{P^\circ_{B_2O_2}} \right) = \left(\frac{1 \times 0,0002}{1} \right) = 0,0002 \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\left(\frac{P_T Y_{O_2}}{P^\circ_{O_2}} \right)}{\left(\frac{P_T Y_{N_2}}{P^\circ_{N_2}} \right) \times \left(\frac{P_T Y_{B_2O_2}}{P^\circ_{B_2O_2}} \right)} = \frac{\left(\frac{1 \times 0,0001}{1} \right)}{\left(\frac{1 \times 0,98}{1} \right) \times \left(\frac{1 \times 0,0002}{1} \right)} = 0,05102 \quad (4)$$

1400°C'de gerçekleşen reaksiyonlara ait Gibbs serbest enerjileri Eş. 5'e göre hesaplanmıştır.

$$\Delta G_{1400^\circ C} = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (5)$$

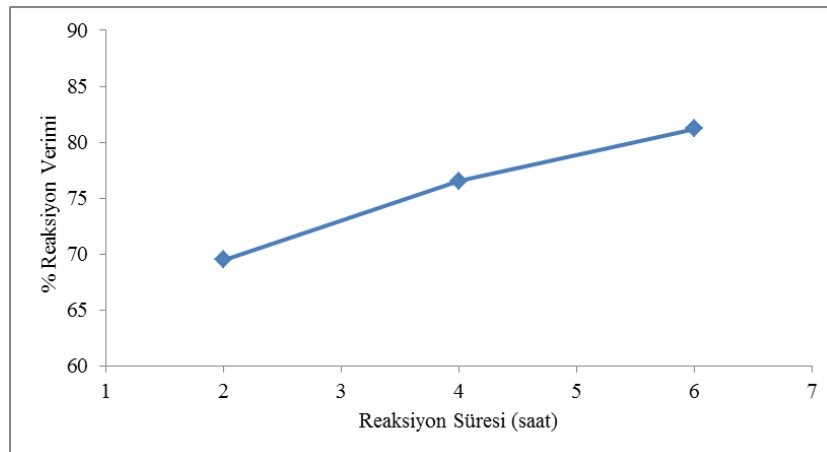
1400°C'deki Gibbs serbest entalpileri reaksiyon 1 ve reaksiyon 2 için sırasıyla -468,68 kJ/mol ve -35,89 kJ/mol olarak hesaplanmış ve reaksiyonların termodinamik olarak gerçekleşeceği görülmüştür.

Önerilen BNMT sentez reaksiyonları için reaksiyon verimi hesaplanırken ilk olarak reaksiyona giren B ve MnO_2 miktarları bulunarak sınırlayıcı reaktif belirlenmiş ve daha sonra reaksiyon 2'de oluşan B_2O_2 miktarı belirlenerek reaksiyon 2'de oluşan teorik BN miktarı elde edilmiştir. 2 mol B (10,81 g/mol) = 3 mol MnO_2 (86,94 g/mol) ise 0,0058 mol MnO_2 ile 0,0039 mol B reaksiyona girer. Bu durumda sınırlayıcı reaktif MnO_2 olur ve reaksiyona giren kütlece B/ MnO_2 oranı 0,844 olarak hesaplanır. 3 mol MnO_2 = 1 mol B_2O_2 ise 0,0058 mol MnO_2 'den 0,0019 mol B_2O_2 oluşur. 1 mol B_2O_2 = 2 mol BN (24,82 g/mol) ise 0,0019 mol B_2O_2 'den 0,0039 mol BN oluşur. Buradan, oluşan teorik BN miktarı 0,0968 g bulunur. Eş. 6'da verilen verim formülü ile 2-6 saatlik reaksiyon süreleri için hesaplanan reaksiyon verimleri Tablo 2'de, bu tablodan yararlanılarak çizilen % reaksiyon verimine karşı reaksiyon süresi grafiği de Şekil 8'de verilmiştir.

$$\% \text{ Reaksiyon Verimi} = \frac{\text{DeneySEL BN miktarı}}{\text{Teorik BN miktarı}} \times 100 \quad (6)$$

Tablo 2. 2-6 saatlik reaksiyon süreleri için hesaplanan reaksiyon verimleri
(The reaction yields calculated for reaction times of 2-6 hours)

Reaksiyon Süresi (saat)	DeneySEL BN miktarı (g)	% Reaksiyon Verimi
2	0,0673	69,52
4	0,0741	76,55
6	0,0786	81,20



Şekil 8. Reaksiyon süresine karşı reaksiyon verimi (%) grafiği (Reaction time versus reaction yield (%) graph)

Şekil 8'deki grafik incelendiğinde reaksiyon süresi arttıkça reaksiyon veriminin arttığı ve en yüksek reaksiyon verimine 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda ulaşıldığı görülmüştür.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

XRD spektrumları incelendiğinde, reaksiyon süresi arttıkça h-BN kristalitesinin arttığı ve 207 Å ile en yüksek kristal büyüklüğünün elde edildiği 6 saatlik reaksiyon süresinin çalışma için en uygun reaksiyon süresi olduğu görülmüştür. Ayrıca, ortamda h-BN'nin yanı sıra yan ürün olarak $Mn_2(CN)_6$ kompleksinin de oluştuğu tespit edilmiştir. FT-IR spektrumlarından, sp^2 bağ yapısına sahip h-BN'nin düzlem içi B-N gerilme ve düzlem dışı B-N-B eğilme titreşim bantları tespit edilerek XRD spektrumlarından da belirlenen h-BN varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca, reaksiyon süresi arttıkça B-N gerilme ve B-N-B eğilme titreşimlerine ait pik alanlarının dolayısı ile h-BN oluşumunun arttığı ve çalışma için en uygun reaksiyon süresinin 6 saat olduğu anlaşılmıştır. EDX spektrumuna ait elementel kompozisyonlardan 1,03 olarak hesaplanan B/N atomik oranının h-BN'deki B atomu ile N atomunun kimyasal stokiometrik oranı (1,00) uyumlu olduğu görülmüştür. SEM sonuçları incelendiğinde elde edilen BNMT'lerin çaplarının 394-633 nm, boylarının ise 3,13-6,12 µm aralığında değiştiği ve bu değerlerin mevcut BNMT sentez çalışmaları ile uyumlu mikro-ölçü aralığında olduğu anlaşılmıştır. Hacimsel gözenek boyutu dağılımı sonuçlarından, 16,997 Å ortalama gözenek yarıçapına karşılık gelen ortalama gözenek hacmi 0,196 cm³/g, ortalama yüzey alanı 106,133 m²/g olarak belirlenmiştir. 16,997 Å ortalama gözenek yarıçapına sahip olan tanecik yoğunluğunun yüksek olması bu ortalama yarıçapa sahip olan taneciklerin mezo gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, 1400°C sıcaklığında gerçekleştirilen BNMT'lerin sentez reaksiyonlarında süre arttıkça reaksiyon veriminin arttığı ve en yüksek reaksiyon verimine 6 saatlik reaksiyon süresi sonunda % 81,20 ile ulaşıldığı görülmüştür.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Gökdağ D., Gürü M., Toğrul, T., Synthesis and characterization of elemental boron from boron oxide by mechanochemical method, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (2), 425-433, 2016.
- Huang Y., Bando Y., Tang C., Zhi C., Terao T., Dierre B., Sekiguchi T., Golberg D., Thin-walled boron nitride microtubes exhibiting intense band-edge UV emission, Nanotechnology, 20 (2009), 085705-11, 2009.
- Ahmad P., Khandaker M. U., Khan Z.R., Amin Y.M., A simple technique to synthesize pure and highly crystalline boron nitride nanowires, Ceram. Int., 40 (9), 14727-14732, 2014.
- Xu Y.N., Ching W.Y., Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 44 (15), 7787-7798, 1991.
- Wang J., Gu Y., Zhang L., Zhao G., Zhang Z., Synthesis of boron nitride nanotubes by self-propagation high-temperature synthesis and annealing method, Journal of Nanomaterials, 2010, 1-6, 2010.
- Singhal S.K., Srivastava A.K., Singh B.P., Gupta A.K., Synthesis and characterization of boron nitride nanotubes using a simple chemical method, Indian J. Eng. Mater. Sci., 15 (5), 419-424, 2008.
- Zhong B., Huang X., Wen G., Yu H., Zhang X., Zhang T., Bai H., Large-scale fabrication of boron nitride nanotubes via a facile chemical vapor reaction route and their cathodoluminescence properties, Nanoscale Res. Lett., 6 (36), 1-8, 2011.
- Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L., Theory of graphitic boron nitride nanotubes, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 49 (7), 5081-5084, 1994.
- Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A., Boron nitride nanotubes, Science, 269, 966-967, 1995.
- Zhi C., Bando Y., Tang C., Honda S., Sato K., Kuwahara H., Golberg D., Covalent functionalization: towards soluble multiwalled boron nitride nanotubes, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (48), 7932-7935, 2005.
- Kim K.S., Kingston C.T., Hrdina A., Jakubinek M.B., Guan J., Plunkett M., Simard B., Hydrogen-catalyzed, pilot-scale production of small-diameter boron nitride nanotubes and their macroscopic assemblies, ASC Nano, 8 (6), 6211-6220, 2014.
- Ishigami M., Aloni S., Zettl A., Properties of Boron Nitride Nanotubes, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Techniques: 12th International Conference, Eindhoven, 94-99, 21-25 Temmuz 2003.
- Saner Okan B., Kocabaş Z.Ö., Nalbant Ergün A., Baysal M., Letofsky-Papst I., Yürüm Y., Effect of reaction temperature and catalyst type on the formation of boron nitride nanotubes by chemical vapor deposition and measurement of their hydrogen storage capacity, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (35), 11341-11347, 2012.
- Fathalizadeh A., Pham T., Mickelson W., Zettl A., Scaled synthesis of boron nitride nanotubes, nanoribbons, and nanococoons using direct feedstock injection into an extended- pressure, inductively-coupled thermal plasma, Nano Lett., 14, 4881-4886, 2014.
- Guo L., Singh R. N., Catalytic growth of boron nitride nanotubes using gas precursors, Physica E, 41 (3), 448-453, 2009.
- Chatterjee S., Kim M.J., Zakharov D.N., Kim S.M., Stach E.A., Maruyama B., Sneddon L.G., Syntheses of boron nitride nanotubes from borazine and decaborane molecular precursors by catalytic chemical vapor deposition with a floating nickel catalyst, Chem. Mater., 24 (15), 2872-2879, 2012.
- Ahmad P., Khandaker M.U., Amin Y.M., Muhammad, N., Synthesis and characterization of boron nitride microtubes, Materials Express, 5 (3), 249-254, 2015.
- Lin J., Huang Y., Tang C., Bando Y., Zou J., Golberg D., Thin-walled B-C-N ternary microtubes: from

- synthesis to electrical, cathodoluminescence and field-emission properties, *J. Mater. Chem.*, 22 (16), 8134–8138, 2012.
19. Hu J., Bando Y., Xu F., Li Y., Zhan J., Xu J., Golberg D., Growth and field-emission properties of crystalline, thin-walled carbon microtubes, *Adv. Mater.*, 16 (2), 153–156, 2004.
 20. Li J., Dahal R., Majety S., Lin J.Y., Jiang H.X., Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 654 (1), 417–420, 2011.
 21. Ahmad P., Mohamed N.M., Burhanudin Z.A., A Review of Nanostructured Based Radiation Sensors for Neutron, International Conference on Fundamental and Applied Sciences 2012, Kuala Lumpur, 535–538, 12-14 Haziran 2012.
 22. Lee C.H., Wang J., Kayatsha V.K., Huang J.Y., Yap Y.K., Effective growth of boron nitride nanotubes by thermal chemical vapor deposition, *Nanotechnology*, 19 (45), 455605–9, 2008.
 23. Le C.H., Xie M., Kayastha V., Wang J., Yap Y.K., Patterned growth of boron nitride nanotubes by catalytic chemical vapor deposition, *Chem. Mater.*, 22 (5), 1782–1787, 2010.
 24. Arslan K., Düşük sıcaklıklarda bor nitrür nanotüp sentezi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 4, 2015.
 25. Reidies A.H., Manganese Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1–22, 2005.
 26. Chen X., Wang X., Liu J., Wang Z., Qian Y., A reduction-nitridation route to boron nitride nanotubes, *Appl. Phys. A*, 81 (5), 1035–1037, 2005.
 27. Yu H., Huang X., Wen G., Zhang T., Zhong B., Bai H., A facile method for synthesis of novel coral-like boron nitride nanostructures, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (1-2), 30–34, 2011.
 28. Özmen D., Sezgi N.A., Balci S., Synthesis of boron nitride nanotubes from ammonia and a powder mixture of boron and iron oxide, *Chem. Eng. J.*, 219, 28–36, 2013.
 29. Chen Y.J., Chi B., Mahon D.C., Chen Y., An effective approach to grow boron nitride nanowires directly on stainless-steel substrates, *Nanotechnology*, 17 (12), 2942–2946, 2006.
 30. Hurst J., Aligned Boron Nitride Nanotube Forests for Thermal Management, Seedling Technical Seminar, NASA Aeronautics Research Institute, 19–27 Şubat 2014.
 31. Bechelany M., Brioude A., Stadelmann P., Bernard S., Cornu D., Miele P., Preparation of BN microtubes/nanotubes with a unique chemical process, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (47), 18325–18330, 2008.
 32. Ahmad P., Khandaker M.U., Amin Y.M., Khan Z.R., Synthesis of boron nitride microtubes and formation of boron nitride nanosheets, *Mater. Manuf. Processes*, 30 (2), 184–188, 2015.
 33. Wagner R.S., Ellis W.C., Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Appl. Phys. Lett.*, 4 (5), 89–90, 1964.
 34. Tang C.C., Lamy De La Chapelle M., Li P., Liu Y.M., Dang H.Y., Fan S.S., Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride, *Chem. Phys. Lett.*, 342 (5-6), 492–496, 2001.
 35. Haynes W.M., Standard Thermodynamic Properties Of Chemical Substances, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 5/4-42, 2013.
 36. Atkins P., Paula D., Atkin's Physical Chemistry, W. H. Freeman and Company, New York, 13, 144, 2006.
 37. Kostic Z.G., Stefanovic P.L., Pavlovic P.B., Cvetivonic D.B., Sikmanovic S., Optimal plasma process routes for boron nitride (BN) powder production from boric acid (H_3BO_3), *Ceram. Int.*, 26 (2), 165-170 2000.