

Bor Nitrür Nanotüp Üretimi

Proje No: 106M379

Doç. Dr. Naime Aslı SEZGİ
Prof. Dr. Suna BALCI
Didem ÖZMEN

HAZİRAN 2009
ANKARA

ÖNSÖZ

Metrenin milyarda biri ölçekte geliştirilen nano yapıları ürünler elektronikten kozmetiğe, tıptan eczacılığa ve daha başka birçok yerde kullanılmaktadır. Nano yapıları ürünlerin geniş kullanım alanı bulmasının sebebi üstün özelliklere sahip olmasıdır. Bu tür ürünlere örnek olarak karbon ve bor nitrür nanotüpleri verilebilir. Bor nitrür nanotüp üretimi, bor ve demir oksit toz karışımının amonyak ile tepkimeye girerek oluşmasıyla gerçekleştirilmektedir. Literatürde bu prosesde meydana gelen reaksiyonlar, kinetik verileri ve sıcaklığın, gaz giriş kompozisyonunun bor nitrür nanotüpün yapısına olan etkisi ile ilgili yeterli bilgi mevcut değildir. Bu çalışmada, bu konuda yapılacak deneysel kinetik çalışmalar ile literatürdeki eksik noktaların doldurulması ve aynı zamanda ülkemizin önemli doğal kaynaklarından olan bor bileşiklerinden ileri teknoloji ürünü olan bor nanotübe dönüştürme teknolojisinin gelişmesi için gerekli bilgi birikiminin oluşturulması amacıyla yönelik olarak araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışma TÜBİTAK 106M379 nolu projesi çerçevesinde desteklenmiştir. Projenin başarı ile tamamlanması TÜBİTAK tarafından gerçekleştirilmesi ile mümkün olmuştur.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	iv
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	vi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
ABSTRACT.....	ix
ÖZ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanotüpler.....	1
1.2. Nanotüp Çeşitleri.....	2
1.3. Karbon Nanotüpler.....	3
1.3.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri.....	4
1.3.2. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	5
1.4. Bor Nitrür Nanotüpler.....	5
1.4.1. Bor Nitrür Nanotüplerin Özellikleri.....	7
1.4.2. Bor Nitrür Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	8
1.4.3. Bor Nitrür Nanotüplerin Üretim Metotları.....	8
1.4.3.1. Ark Boşalma ve Ark Eritme Metotları.....	8
1.4.3.2. Lazer Ablasyon Metodu.....	9
1.4.3.3. Bilyalı Öğütme ve Tavlama Metodu.....	10
1.4.3.4. Buhardan Kimyasal Katılma Metodu.....	11
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	12
3. ÇALIŞMANIN AMACI.....	17

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	18
4.1. Deneysel Düzenek.....	18
4.2. Deneysel İşlem.....	20
4.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	20
4.3.1. X-ışını Kırınım Ölçeri.....	20
4.3.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	21
4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	21
4.3.4. Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDX).....	21
4.3.5. Geçirgenli Elektron Mikroskobu (TEM).....	21
4.3.6. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	22
4.3.7. Quantochrome Monosorb Cihazı.....	23
4.3.8. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi.....	22
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	23
5.1. Reaktör Çıkış Gazının Kalitatif ve Kantitatif Kimyasal Analizi.....	23
5.2. Sentezlenen Bor Nitrid Nanotüplerin Karakterizasyonu.....	28
5.2.1. XRD Analiz Sonuçları.....	28
5.2.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi Analiz Sonuçları.....	33
5.2.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analiz Sonuçları.....	35
5.2.4. Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi Analiz Sonuçları.....	36
5.2.5. Taramalı Elektron Mikroskop Analiz Sonuçları.....	38
5.2.6. Geçirgenli Elektron Mikroskop Analiz Sonuçları.....	38
5.2.7. Tek Nokta BET Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları.....	39
5.2.8. Nitrojen Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzoterm Analiz Sonuçları.....	39
5.3. Tekrarlanabilirlik Deney Sonuçları.....	49
6. KAYNAKLAR.....	51

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Bir nanotüp örneği.....	1
Şekil 1.2. (a) Çok tabakalı nanotüp (ÇTNT), (b) Tek tabakalı nanotüp (TTNT).....	2
Şekil 1.3. Katlanma şekillerine göre nanotüpler.....	3
Şekil 1.4. Bor nitrürün kristal yapıları: a)hekzaganol, b) rhombohedral, c) kübik.....	6
Şekil 1.5. Hekzagonal BN ve grafit.....	7
Şekil 1.6. a) Ark boşalma ve b) Ark eritme yöntemlerinin deneysel düzeneği.....	9
Şekil 1.7. Lazer ablasyon yönteminin deney düzeneği.....	10
Şekil 1.8. Bilya ile öğütme ve tavlama yönteminin deney düzeneği.....	11
Şekil 1.9. Buhardan kimyasal katılaşma yönteminin deney düzeneği.....	11
Şekil 4.1. Bor nitrür nanotüp üretiminin yapıldığı deney düzeneği.....	19
Şekil 5.1. Reaktör çıkış gazlarının tipik kütle spektrumu (1300°C, B/Fe ₂ O ₃ : 15).....	24
Şekil 5.2. Reaktör çıkışındaki gaz bileşiminin zamana göre değişimi (1100°C, B/Fe ₂ O ₃ : 15, giriş kompozisyonu: %100 NH ₃ , akış hızı: 50 cm ³ /dak, 1 atm).....	25
Şekil 5.3. Azot ve hidrojen gazlarının sıcaklığa göre değişimi (Giriş kompozisyonu: %100 NH ₃ , akış hızı: 50 cm ³ /dak, 1 atm).....	27
Şekil 5.4. Azot ve hidrojen gazlarının giriş gaz kompozisyonuna göre değişimi (1300 °C, akış hızı: 50 cm ³ /dak, 1 atm).....	28
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda, B/Fe ₂ O ₃ kütle oranı 15 alınarak elde edilmiş ürünün X-ışını kırınım desenleri : (a) 1400°C, (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C, (e) 1000°C, (f) 900°C.....	29
Şekil 5.6. Farklı B/Fe ₂ O ₃ kütle oranlarında 1300°C'de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım desenleri : (a)20, (b) 15, (c) 5.....	30
Şekil 5.7. B/Fe ₂ O ₃ kütle oranı 1 olarak 1300°C'de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım deseni.....	31

Şekil 5.8. B/Fe ₂ O ₃ kütle oranı 0,5 olarak 1300°C'de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım deseni.....	31
Şekil 5.9. Farklı gaz giriş kompozisyonlarında, B/Fe ₂ O ₃ kütle oranı 15 alınarak elde edilmiş ürünün X-ışını kırınım desenleri : (a) %100 NH ₃ , (b) %80 NH ₃ , (c) %60 NH ₃ , (d) %50 NH ₃ , (e) % 40 NH ₃ , ve (f) %20 NH ₃	32
Şekil 5.10. Bor demir kütle oranı 15 alınarak farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş malzemelerin FTIR spektrumları: a)1300 °C, b) 1200 °C, c)1100 °C, d)1000 °C, ve e)900 °C.....	34
Şekil 5.11. 1300 °C'de, farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenmiş malzemelerin FTIR spektrumları: a)20, b) 15, c)5, d)1, ve e)0,5.....	35
Şekil 5.12. 1300°C'de, B/Fe ₂ O ₃ kütle oranı 15 alınarak üretilmiş malzemenin XPS spektrumu.....	36
Şekil 5.13. Ürünün tipik EDX spektrumu.....	37
Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen malzemeye ait sıvı azot sıcaklığındaki adsorbsiyon/desorpsiyon izotermini(■: adsorbsiyon; □:desorpsiyon) (a) 1300°C ve (b) 1200°C.....	44
Şekil 5.15. 1300°C 'de, bor demir oksit kütle oranı 5 alınarak sentezlenen malzemeye ait sıvı azot sıcaklığındaki adsorbsiyon/desorpsiyon izotermini(■: adsorbsiyon; □:desorpsiyon).....	45
Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen malzemelerin gözenek boyut dağılımı: a) 1300 °C ve b) 1200 °C	48
Şekil 5.17. 1300 °C 'de bor demir oksit kütle oranı 5 alınarak sentezlenen malzemenin gözenek boyut dağılımı.....	49
Şekil 5.18. 1300°C 'de farklı zamanlarda sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım desenleri.....	50
Şekil 5.19. 1300°C 'de farklı zamanlarda sentezlenen malzemelerin FTIR spektrumları.....	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Bor nitrür ve karbon nanotüplerinin özellikleri.....	7
Çizelge 5.1. Sentezlenen malzemelerin bor azot atom oranları.....	38
Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen bor nitrür nanotüplerin yüzey alanları.....	39
Çizelge 5.3. Sentezlenen malzemelerin fiziksel özellikleri.....	47

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim

Sayfa

- Resim 5.1.** Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen bor nitrür nanotüplerinin SEM görüntüleri: (a) 1300°C , (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C, (e) 1000°C ve (f) 900°C.....**40**
- Resim 5.2.** 1300°C 'de farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen bor nitrür nanotüplerinin SEM görüntüleri: (a) 20 , (b) 15, (c) 5, (d) 1, ve (e) 0,5.....**41**
- Resim 5.3.** Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen bor nitrür nanotüplerinin TEM görüntüleri: (a) 1400°C , (b) 1400°C, (c) 1400°C, (d) 1300°C, (e) 1300°C ve (f) 1100°C.....**42**
- Resim 5.4.** 1300°C 'de farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen bor nitrür nanotüplerinin TEM görüntüleri: (a) 20 , (b) 20, (c) 20, (d) 5, (e) 1 ve (f) 1.....**43**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler

Açıklama

P/P_0

Kısmi basınç

V_{gaz}

Adsorplanan gaz hacmi, cm^3/g

2θ

Bragg açısı, $^\circ$

Kısaltmalar

Açıklama

BET

Brunauer, Emmett ve Teller teorisi

BJH

Barrett-Joyner-Halendo metodu

BNNT

Bor nitrür nanotüp

ÇTNT

Çok tabakalı nanotüp

EDX

Enerji dağılımı X-ışını spektrometresi

FTIR

Fourier transform kızılötesi spektroskopisi

KNT

Karbon nanotüp

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

TEM

Geçirgenli elektron mikroskobu

TTNT

Tek tabakalı nanotüp

XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi

XRD

X-ışını kırınım deseni

ABSTRACT

The further developments in nanotechnology in last few years provide usage of nanoscale particles for many applications in various areas such as electronics, pharmaceutical, and biomedical due to their strengthened mechanical, thermal and electrical properties. Boron nitride nanotubes are a good example of nanoparticles. In this study, boron nitride nanotubes were successfully synthesized from the reaction of ammonia gas with mixture of boron and iron oxide. Physical and structural properties of the synthesized materials were determined by X-Ray Diffraction, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, nitrogen sorption, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, and Scanning Electron Microscopy. Experiments were conducted in a tubular furnace at different temperatures, inlet gas compositions, and weight ratios of boron to iron oxide. Qualitative and quantitative chemical analyses of the reactor effluent stream were carried out using a mass spectrometer.

The mass spectrometer analysis of the reactor effluent proved formation of nitrogen and hydrogen during the reaction of ammonia gas with the mixture of boron and iron oxide. Decomposition of ammonia gas was the only reaction taking place in the gas phase. Nitrogen formed from decomposition of the ammonia reacted with FeB formed from the reaction of boron and iron oxide to form boron nitride nanotubes.

XRD results showed that hexagonal and rhombohedral boron nitrides and cubic iron were the solid phases formed in the product. FTIR and XPS results also indicated the presence of boron nitride and the atomic ratio of boron to nitrogen was compatible with the chemical stoichiometric relation between boron and nitrogen. It was observed that the crystallinity of the product increased with an increase in temperature.

The diameter of the produced nanotubes varied from 64 nm to 136 nm. The synthesized nanotubes exhibited Type II isotherms. The surface areas of the produced

boron nitride nanotubes decreased with a decrease in both temperature and the weight ratio of boron to iron oxide.

The best temperature and weight ratio of boron to iron oxide to produce boron nitride nanotubes were found to be 1300°C and 20, respectively.

Keywords: Boron Nitride, Nanotubes, Characterization, Synthesis, Nanotechnology.

ÖZ

Son yıllarda nanoteknolojideki gelişmeler, nanoboyuttaki partiküllerin güçlü mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerinden dolayı elektronik, ilaç sanayi ve biyomedikal gibi çeşitli alanlarda uygulanmasını sağlamaktadır. Bor nitrür nanotüpleri nanopartiküllere iyi birer örnektirler. Bu çalışmada, bor nitrür nanotüpleri, amonyak gazı ile bor ve demir oksit karışımının reaksiyonu sonucunda başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen maddelerin fiziksel ve yapısal özellikleri X-Işını Kırınım Ölçeri (XRD), Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi, Azot Sorpsiyon, X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Deneyler tüp fırında farklı sıcaklıklarda, gaz giriş kompozisyonlarda ve bor demir oksit kütle oranlarında gerçekleştirilmiştir. Reaktörden çıkan maddelerin nitel ve nicel kimyasal analizleri kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

Reaksiyon ürünlerinin kütle spektrometre analizi, hidrojen ve azotun oluştuğunu kanıtlamıştır. Gaz fazında sadece amonyağın ayrışma reaksiyonu meydana gelmektedir. Ayrışma sonucu oluşan azot, borun demir oksitle reaksiyonu sonucu oluşan FeB ile reaksiyona girmesiyle bor nitrür oluşmaktadır.

XRD sonuçları, hekzagonal ve rombohedral bor nitrür ile kübik demirin üründe oluşan katı fazlar olduğunu göstermiştir. FTIR ve XPS sonuçları da bor nitrürün ortamda varlığını işaret etmiştir ve borun azota olan atomik oranı borla azot arasındaki kimyasal stokiometrik ilişkiyle uyumludur. Sıcaklıktaki artışla birlikte üründeki kristalliğin de arttığı gözlenmiştir.

Üretilen nanotüplerin çapları 64 nm ile 136 nm arasında değişmektedir. Sentezlenen nanotüpler Tip II izotermelerini göstermişlerdir. Sıcaklıktaki ve bor demir oksit kütle oranındaki azalmayla birlikte üretilen bor nitrür nanotüplerinin yüzey alanları azalmıştır.

Bor nitrür nanotüplerini üretmek için en iyi sıcaklık ve bor demir oksit kütle oranı 1300°C ve 20 olarak bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Bor Nitrür, Nanotüpler, Karakterizasyon, Sentez, Nanoteknoloji.

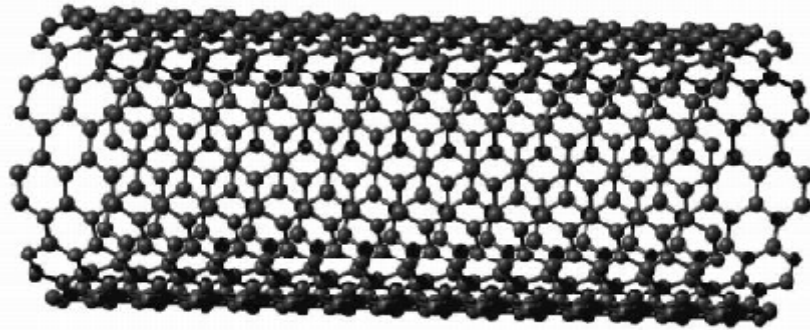
1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, nanometre boyutundaki atom yapıları üzerinde çalışılarak çeşitli yerlerde kullanılmak üzere yeni malzemelerin ortaya çıkarılması olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji kelimesi ilk olarak 1980'lerin ortalarında Eric Drexler tarafından kullanılmıştır [Milev, 2005].

Metrenin milyarda biri ölçekle geliştirilen ürünler, elektronikten kozmetiğe, tıptan eczacılığa, askeri amaçla güçlü silahların ve izleme aletlerin yapımında ve daha başka birçok yerde kullanılmaktadır ve gelecekte de yeni kullanım alanları bulacaktır. Nano yapıları ürünlerin geniş kullanım alanı bulmasının sebebi nadir özelliklere sahip olmalarıdır. Bu tür ürünlere örnek olarak karbon ve bor nitrid nanotüpleri verilebilir.

1.1. Nanotüpler

Nanotüpler belli atom tabakalarının yuvarlanarak ya da katlanarak silindirik bir hale getirilmesiyle elde edilir. Nanotüplerin uzunlukları birkaç nanometreyle 100 mikrometre arasında değişebilir. Farklı materyallerden elde edilebilir ve yapımında kullanılan malzemelerin özelliğine göre organik ya da inorganik olabilir. Şekil 1.1' de bir nanotüp örneğini görebilirsiniz.

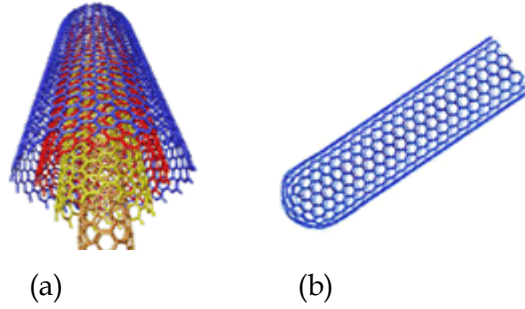


Şekil 1.1. Bir nanotüp örneği [Mac, 2008]

Nanotüpler bilinen en güçlü maddelerdir. Elektronik, ısı ve yapısal özellikleri nanotüpün türüne göre değişiklik gösterir. Nanotüpler karbon veya bor nitrid gibi farklı atomlardan oluşturulabilir.

1.2. Nanotüp Çeşitleri

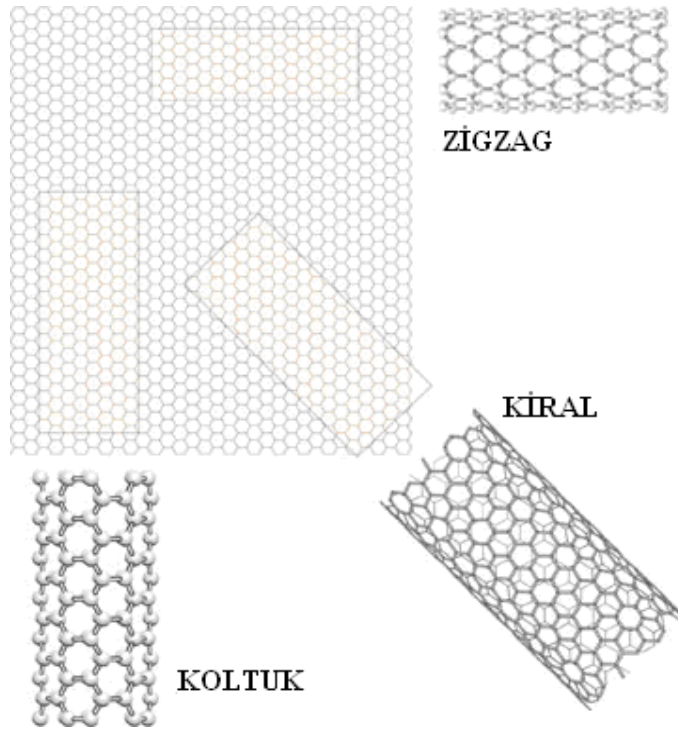
Bir nanotüp tek bir silindirden ya da iç içe geçmiş birden fazla silindirden oluşabilir. Tek bir tabakadan oluşan atom düzleminin silindir oluşturacak şekilde katlanmasıyla tek tabakalı nanotüpler, birden fazla tabakadan oluşan atom düzleminin birbirleri içinde katlanmasıyla çok tabakalı nanotüpler oluşur. Tek ve çok tabakalı nanotüp örnekleri Şekil 1.2’de görülebilir.



Şekil 1.2. (a) Çok tabakalı nanotüp (ÇTNT), (b) Tek tabakalı nanotüp (TTNT) [Arkema, 2008].

Nanotüpler atom tabakalarının yuvarlanma yönüne göre koltuk, kiral ve zigzag olarak sınıflara ayrılır. Zigzag ve koltuk tipi nanotüpler atom tabakalarının simetri eksenlerinin biri üzerinde yuvarlanmasıyla elde edilir. Eğer her bir atom peteğinin eşit atomları bir spiral üzerinde hizalanırsa, kiral nanotüpler oluşur (Şekil 1.3).

Bu yapısal farklılıklar nanotüpün mekanik dayanıklılık, ısı geçirgenliği, yoğunluk ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerini etkiler. Yapısal tiplerine göre bazı nanotüpler metalik olduklarından iletken, bazıları ise yarı iletkendir. Aynı zamanda nanotüpler malzeme kompozisyonları ve büyüme mekanizmalarına göre açık veya kapalı uçlu olabilirler [Wilson, 2002].



Şekil 1.3. Katlanma şekillerine göre nanotüpler [Penn, 2008].

1.3. Karbon Nanotüpler

En bilinen nanotüp tipi olan karbon nanotüpler (KNT) bir ya da birden fazla grafit tabakalarının oluşturduğu silindirlere dir. Çapları 1-3 nanometre arasında değişirken boyları yüzlerce veya binlerce nanometre olabilir.

Karbon nanotüpler ilk olarak 1991 yılında Iijima tarafından ark boşalma yöntemiyle elde edilmiştir. Bu yöntemde elektrot olarak kullanılan iki grafit çubuk arasındaki elektrik atlaması sayesinde karbon buharlaştırılmış ve buharlaşan atomlar yoğunlaştırılarak ürün elde edilmiştir. Bu deneyden ürün olarak C_{60} elde edilmesi beklense de, birçok tabakadan oluşan çok tabakalı küçük karbon tüplerinin oluştuğu gözlemlenmiştir [Iijima 1991]. Bundan iki yıl sonra ark boşalma metodunda katalizör olarak geçiş metalleri kullanılarak tek tabakalı nanotüpler üretilmiştir [Iijima 1993, Bethune, 1993].

Karbon nanotüpler ark boşalma metodunun yanı sıra çoğunlukla lazer ablasyonu ve buhardan kimyasal katılaşma metodlarıyla elde edilir. Lazer ablasyonunun düzeneği hedef madde, fırın, lazer aparatı ve su soğutmalı biriktiriciden oluşur. Bu metotta grafitten oluşan hedef madde inert gaz ortamında bir ışın demetine maruz bırakılarak buharlaştırılır ve buharlaştırılan ürün taşıyıcı gaz yardımıyla taşınarak su soğutmalı biriktiricide yoğunlaştırılır. Buhardan kimyasal katılaşma metodunda ise; katalizör, yüksek sıcaklıktaki bir fırında hidrokarbon gaz ortamında ısıtılır ve katalizörün yüzeyinde ürün birikerek elde edilir.

1.3.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

KNT'lerin elektriksel özellikleri KNT'nin grafit tabakasının nanotüp oluşturulurken ne şekilde katlandığına bağlı olarak değişir. Koltuk tipi nanotüpler metalik özelliğe sahipken zigzag karbon nanotüpleri yarı iletken veya metaliktirler. Tek tabakalı karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri çok tabakalı karbon nanotüplerinkiyle oldukça benzerdir [Milev, 2005]. Diğer bir deyişle, tek tabakalı veya çok tabakalı olması karbon nanotüplerinin elektriksel özelliklerini fazla etkilememektedir.

KNT'ler güçlü, dayanıklı ve esnek maddeler olsalar da, burulma, bükülme ve sıkışma yönünde baskıya maruz kaldıklarında içi boş silindirik yapılarından dolayı burkulabilirler. Çekme dayanımları ve Young modülleri sırasıyla 10 - 150 GPa ve 0,27 - 4,15 TPa arasında değişebilir. Ortalama Young modülleri 1,8 TPa civarındadır. Tek bir kusursuz nanotüp yaklaşık olarak 60 GPa'lık çekme dayanımına sahiptir. Çok tabakalı KNT'lerin çekme dayanımı ise 150 GPa'dır. KNT'lerin özgül ağırlığı çeliğinkinin altıda biri olmasına rağmen KNT'ler çelikten 100 kat daha güçlüdür [Milev, 2005].

KNT'lerin maksimum ısı iletkenliği, oda sıcaklığında 6000 W/(m.K)'dir. Bu yüksek ısı iletkenliği KNT'leri iyi bir ısıl iletken yapar. KNT'lerin kararlılık sıcaklığı, vakumda 2800 °C, havada ise 750 °C civarındadır.

1.3.2. Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

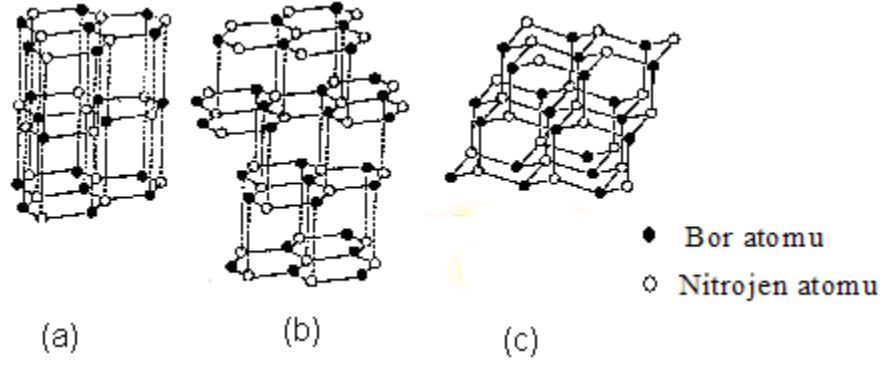
Mükemmel ısı iletkenliği, yüksek çekme dayanımı, Young modülü ve elektriksel özellikleriyle KNT'ler madde ve mühendislik bilimi, biyoteknoloji, elektronik, farmasotik ve ilaç gibi sektörlerde birçok uygulama alanına sahiptir.

Yüksek uzunluk/çap oranına sahip olmalarından dolayı tek tabakalı karbon nanotüpleri atomik kuvvet mikroskopları için ideal proplardır. Elektronik özelliklerinden dolayı KNT'ler birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. KNT'lerin yarı iletken özellikleri silisyumunkinden daha iyidir. Bu nedenle yarı iletken karbon nanotüpler alan etkili transistörlerin yapımında silisyum içerikli transistörlerin yerine kullanılır. İletken karbon nanotüpler aynı zamanda elektron kuvvet mikroskopisinde ve taramalı tünelleme mikroskopların uç parçalarının üretiminde kullanılır [Milev, 2005]. Karbon nanotüpler yüksek yüzey alanları ve ısı iletkenlikleri sayesinde aynı zamanda pillerde elektrot olarak ve yakıt pili elektrotlarında katalizör destekleyicisi olarak kullanılır. Yakıt pillerinde hidrojen depolanmasında önemli rol oynarlar [Cheaptubes, 2008]. Bu kullanım alanlarının yanı sıra; yapay kas yapımında, güneş pillerinde, filtrelerde, giyeceklerde, ekranlarda, bilgisayarlarda, tenis raketleri ve golf topları gibi spor malzemelerinde kullanılırlar.

1.4. Bor Nitrür Nanotüpler

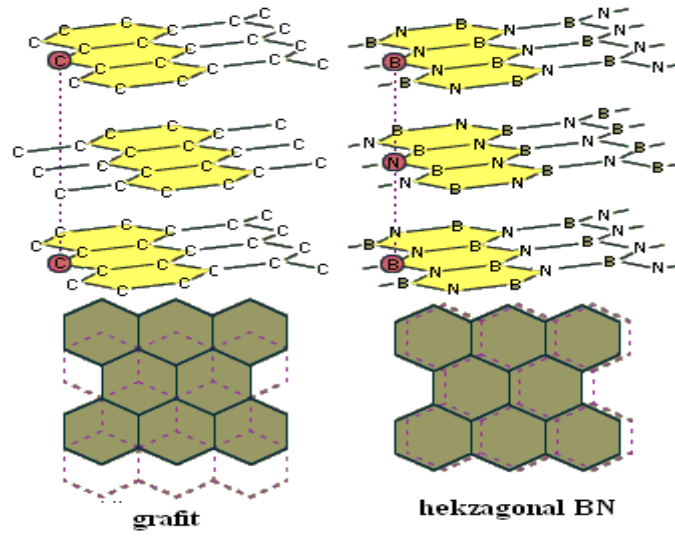
Bir önceki bölümde aktarıldığı gibi, nanotüpler olağanüstü özelliklere sahiptirler ve çeşitli maddelerden oluşabilirler. Bor nitrür nanotüpler (BNNT) bunlardan bir tanesidir. Hekzagonal yapıdaki bor nitrür ile grafitin benzer yapısal özelliklerinin olması araştırmacıların bor nitrür nanotüp üretimi üzerinde çalışmalara başlamasına sebep olmuştur [Tang, 2002]. BNNT'ler, bor nitrür atom düzleminin zigzag, koltuk ve kiral silindirik şekiller oluşturacak biçimde katlanması ve yuvarlanmasıyla elde edilir.

Bor nitrür (BN), bor ve azot atomlarından oluşan bir moleküldür. BN hekzagonal, kübik ve rombohedral kristal yapılarında bulunabilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Bor nitrürün kristal yapıları: a)hekzagonal, b) rhombohedral, c) kübik

Kübik BN, hekzagonal BN'nin yüksek ısı ve basınç altında tutulmasıyla elde edilir. Çok sert bir maddedir ve kesme işlemleri için kullanılır. İyi bir ısı geçirgenidir ve elektrik yalıtkanı olarak kullanılır. Aynı zamanda iyi bir ısıl iletkenidir. Bor nitrürün kübik fazı elmasa benzer ve elmastan sonraki en sert ikinci maddedir. Rombohedral ve hekzagonal BN birbirine benzer. Hekzagonal BN grafit benzeri bir maddedir ve beyaz grafit olarak da adlandırılır. Havada 1000 °C 'ye, vakum altında 1400 °C'ye ve inert atmosferde 2800 °C'ye kadar kararlıdır. BN'in ve grafitin hekzagonal yapıları Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Bu ikisinin kristalografik parametreleri hemen hemen aynıdır. Grafit ve hekzagonal BN'in en yakın komşu atom uzaklıkları sırasıyla 0,142 nm ve 0,144 nm, tabakalar arası uzaklık ise BN ve grafit için sırasıyla 0,35 nm ve 0,33 nm'dir. Yüksek basınç ve sıcaklıkta hem grafit hem BN sıvı haldedir. Yüksek basınçta ise çok sert malzemelerdir [Uminokai, 2008].



Şekil 1.5. Hekzagonal BN ve grafit

1.4.1. Bor Nitrür Nanotüplerin Özellikleri

BNNT'lerin elektronik özellikleri KNT'lerden farklıdır. Sabit elektronik bant aralığına sahip olmalarından dolayı (5,5 eV) bütün bor nitrür nanotüpleri yarı iletken özelliğe sahiptir ve bu özelliği nanotüpün çapından ve kirallığından bağımsızdır [Blasé, 1994]. Nanotüplerin özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir. Buna göre BNNT'lerin mekanik özelliklerinin KNT'lerden daha iyi olduğu görülmektedir. BNNT'lerin elastikiyet modülü KNT'lerinkinden yaklaşık olarak 6 kat daha fazladır. BNNT'lerin kimyasal özellikleri de KNT'lerden daha iyi, fakat ısı iletkenlikleri KNT'lerden daha yüksek değildir.

Çizelge 1.1. Bor nitrür ve karbon nanotüplerinin özellikleri

	BNNT	KNT
Esneklik Modülü (GPa)	~ 850	150
Oksidasyon Sıcaklığı (°C)	800	400
Isıl İletkenliği (W/mK)	600	3000

1.4.2. Bor Nitrür Nanotüplerin Uygulama Alanları

BNNT'ler olağanüstü özellikleri sayesinde KNT'lerin kullanıldığı birçok alanda kullanılabilir. Araştırmacılar, BNNT'ler için yeni kullanım alanları bulmak için çalışmalara da devam etmektedir.

Bahsettiğimiz gibi, BNNT'ler oksidasyona KNT'lerden daha dayanıklıdır. Bu özellikleri sayesinde BNNT'ler KNT'lerin yanacağı yüksek sıcaklıktaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüksek ısı, mekanik ve elektriksel özelliklerinden dolayı kompozit malzeme yapımı için kuvvetli adaylardan biridir. Aynı çapa sahip BNNT ve KNT'yi karşılaştırdığımızda, bor ve nitrojen atomlarının hidrojen atomlarını karbondan daha iyi çekmektedir. Bu bakımdan BNNT'ler hidrojen depolanmasında KNT'ye göre tercih edilmektedir. Ayrıca BNNT'nin çapı arttırıldığında daha yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine ulaşmaktadır [Mpourmpakis, 2007]. Atomik kuvvet mikroskoplarında, BNNT'ler görüntünün çözünürlüğünü arttırmak amacıyla nano uç olarak da kullanılmaktadır [Laude, 2001]. Bu kullanım alanlarının yanı sıra; transistörlerde, yüksek ısı kayganlaştırıcılarında, düz ekranlarda ve zayıf malzemelerde kuvvetlendirici olarak kullanılabilir.

1.4.3. Bor Nitrür Nanotüplerin Üretim Metotları

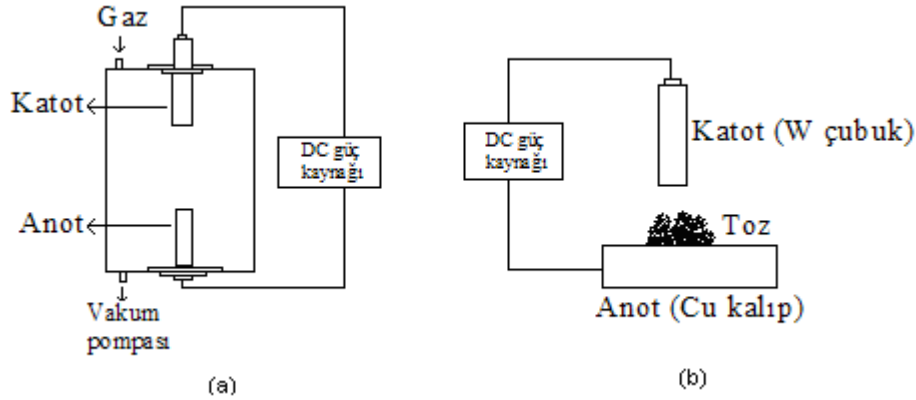
Literatürdeki BNNT sentezleme metotları araştırılmıştır ve takip eden bölümlerde özetlenmiştir.

1.4.3.1. Ark Boşalma ve Ark Eritme Metotları

Ark boşalma tekniği, karbon ve bor nitrür nanotüplerinin ilk kez üretildiği bir tekniktir. Bu metotta tepkimeye girecek maddeler elektrot olarak kullanılır ve bu elektrotlar arasında bir elektrik atlaması meydana getirilir. Bu metodun deney düzeneğinin şematik çizimi Şekil 1.6.(a)'da verilmiştir. Nanotüpün üretimi boyunca, anot ve katot elektrotun içinde tutulduğu odacığın basıncı birkaç yüz torr'dur. İki

elektrot arasındaki volt sabit kalacak şekilde (20-40V) akım (150 A' kadar) geçirilir. İki elektrot arasındaki mesafe yaklaşık olarak 1 mm ya da daha az olacak şekilde ayarlanır. Elektrik akımı birkaç dakika boyunca uygulanır ve bu operasyon sırasında sıcaklık 4000 Kelvin'e kadar ulaşır. Anot ucu ilk tükenen elektrottur çünkü yüksek miktarlarda elektronlar anoda doğru hızlanırlar ve anot ucuna çarparlar. Nanotüp ve diğer nano düzeydeki maddeler katot ucunda ve odacığın iç yüzeylerinde birikir.

Ark eritme metodu ark boşalma metoduna benzer. Bu metotta tepkimeye girecek maddeler, anot görevi gören bir bakır kalıbın üstüne konur. Katot olarak tungsten kullanılır. Elektrotlara elektrik yüklenince iki elektrot arasında bir atlama meydana gelir ve anodun üzerindeki toz halindeki madde erir. Bu metodun deney düzeneğinin şematik çizimi Şekil 1.6.(b)'de verilmiştir.

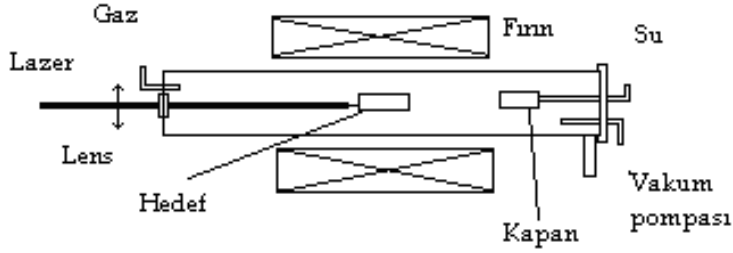


Şekil 1.6. a) Ark boşalma ve b) Ark eritme yöntemlerinin deneysel düzeneği [Gogotsi, 2006].

1.4.3.2. Lazer Ablasyon Metodu

Bu metotta bor kaynağı olan hedef plaka bir fırının içine yerleştirilir. Hedef plakanın üzerine devamlı veya kesikli lazer demetleri gönderilerek azot kaynağı olan gaz ile tepkimeye girmesi sağlanır. Lazer ışınlarının saçtığı enerji, ışına maruz kalan bölgenin çok kısa süre içinde yüzlerce dereceye ısınmasına neden olur. Lazer ablasyonu esnasında fırının içinden taşıyıcı gaz geçirilir. Fırının içinde üretilmiş olan nanotüpler bu taşıyıcı gaz sayesinde taşınır ve soğuk metal biriktiricide toplanır. Bu metodun deney

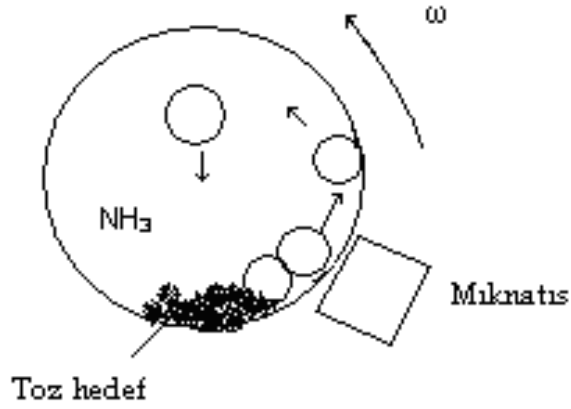
düzenine çizimi Şekil 1.7’de verilmiştir. Lazer ablasyon metodu yüksek enerji ve yüksek sıcaklık gerektiren bir metottur ve üretilen nanotüplerin boyutları küçüktür. [Gogotsi, 2006].



Şekil 1.7. Lazer ablasyon yönteminin deney düzeneği [Gogotsi, 2006].

1.4.3.3. Bilyalı Öğütme ve Tavlama Metodu

Bu iki basamaktan oluşan bir metottur. Önce oda sıcaklığında bilyalı öğütme işlemi, ardından tavlama işlemi gerçekleştirilir. Bor tozları paslanmaz çelikten yapılmış bir öğütme değirmeninin içine yerleştirilir. Bu değirmenin içinde öğütme işlemi gerçekleştiren top şeklinde metal bilyalar bulunur. Değirmenin haznesi azot ya da amonyak gibi azot kaynağı bir gazla 300 kPa basınca ulaşacak şekilde doldurulur (Şekil 1.8). Sonrasında değirmen dönmeye başlar ve bilyalar birbirleriyle çarpışarak bor tozlarını 100 saat boyunca öğütür. Bilyalı öğütme işleminden sonra bor tozları bir fırının içine konular ve 1000 °C’deki azot gazıyla birlikte tavllanır. Bu metotla yüksek miktarlarda BNNT üretilir. Bu yöntem ile büyük miktarlarda nanotüp üretilmektedir [Gogotsi, 2006].

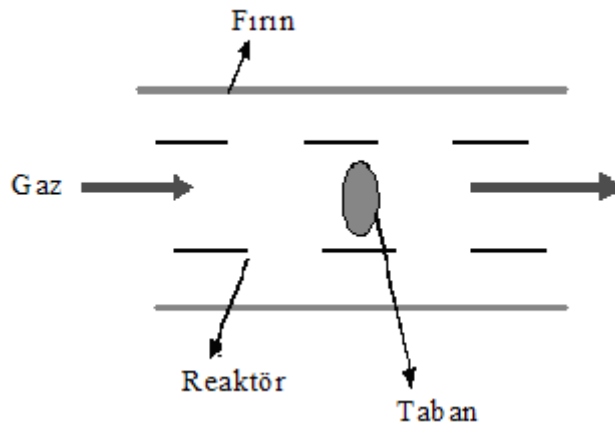


Şekil 1.8. Bilya ile öğütme ve tavlama yönteminin deney düzeneği [Gogotsi, 2006].

1.4.3.4. Buhardan Kimyasal Katılaşma Metodu

Uçucu, bor kaynağı olan bir bileşik, azot kaynağı gaz ile tepkimeye sokulur. Tepkime sonunda oluşan uçucu olmayan katı ürün taban üzerinde birikir (Şekil 1.9). Buhardan kimyasal katılaşma metodu düşük maliyetlidir ve saf uzun nanotüpler üretilir.

Ticari amaçlı kullanıma yönelik en yüksek saflıkta ve verimde BNNT'ler üretebilmek, yeni özellikler ve uygulama alanları keşfedebilmek amacıyla araştırmalar sürmektedir.



Şekil 1.9. Buhardan kimyasal katılaşma yönteminin deney düzeneği

3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

BNNT'lerin olağanüstü özellikleri nedeniyle araştırmacılar BNNT üretimi üzerinde çalışmalarını sürdürmektedirler. BNNT üretimiyle ilgili ilk çalışmalar 1990'larda başlamış ve o zamandan bugüne araştırmalar sürdürülmektedir.

BNNT'ler ilk olarak Chopra ve arkadaşları tarafından 1995 yılında ark boşalma yöntemiyle üretilmiştir. Bu çalışmada saf hekzagonal BN ile kaplanmış tungsten çubuk anot olarak, saf bakır çubuk ise katot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada üretilen nanotüplerin iç çeper çapları 1 - 3 nm, dış çapları 6 - 8 nm, boyları ise 200 nm'den uzundur.

1998 yılında Loiseau ve arkadaşları azot gazı atmosferinde HfB₂'den yapılmış elektrotlar arasında elektrik atlaması meydana getirerek saf BNNT'ler sentezlemeyi başarmıştır. Bu sayede tek ya da çok tabakalı, yüksek kristalinite, açık ve kapalı uçlu BNNT'ler üretilmiştir.

2003'te Narita ve arkadaşları ark eritme metodunu kullanarak azot ve argon gazı ortamında NbB₂, YB₆ YB₆/Ni gibi tozlardan BNNT'ler üretmişlerdir. YB₆ tozunun yardımıyla 4 - 6 µm uzunluğunda ve 4 - 10 nm genişliğinde BNNT'ler oluşmuştur. NbB₂ tozundan üretilen çok tabakalı bor nitrür nanotüplerin uzunluk ve genişliği sırasıyla 80 - 120 ve 12-15 nm'dir. Bu deneyde, BN nanotüplerinin üretiminde NbB₂, YB₆ YB₆/Ni tozlarının katalitik etki yaptığı gözlenmiştir.

Lazer ablasyonu, araştırmacıların yoğunlaştığı bir diğer BNNT üretim metodudur. 1998 yılında Yu ve arkadaşları bu metodla BNNT'ler üretmiş ve farklı taşıyıcı gazların BNNT üretimi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 1200 °C'de gerçekleştirilen lazer ablasyonunda hedef plaka olarak sıcaklıkla sıkıştırılmış BN ve Ni ve Co toz karışımı, taşıyıcı gaz olarak ise argon, azot ve helyum kullanılmıştır. Hedef plakanın yüzeyinden lazer ışınına maruz bırakılarak çıkartılan açık gri renge sahip tozlar su soğutmalı bakır biriktiricide toplanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum ve argon kullanıldığında tek

tabakalı nanotüpler, azot kullanıldığında ise iki tabakalı nanotüplerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan nanotüplerin çapları 1,5 – 8 nm arasındadır.

1999 yılında Zhou ve arkadaşları da lazer ablasyonu işlemiyle BNNT üretmiş katalizörün BNNT gelişimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Saf BN tozuyla birlikte karıştırılmış Ni ve Co toz katalizörleri ve taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır. Ablasyon işlemi 1200 °C'de yapılmıştır. Bu katalizörler kullanıldığında ürün olarak 1,5 – 4,5 nm aralığında çaplara sahip, tek tabakalı bor nitrür nanotüplerin oluştuğu görülmüştür. Bu nanotüplerin boyları ise katalizör kullanılmadan üretilen nanotüplerden daha uzun değildir ve bu nanotüplerin içinde metal partiküllere rastlanmıştır.

2000 yılında Laude ve arkadaşları tarafından sürekli lazerli ısıtma ile uzun BNNT fiberleri üretilmiştir. Önce reaksiyon odası tamamen boşaltılmıştır. Daha sonra nitrojen gazıyla doldurulmuştur. Hedef plaka olan hegzagonal bor nitrürün yüzeyine CO₂ ışın demeti yollanmıştır. Bu işlem sonunda saf, kristal yapıda üç ya da dört tabakalı BNNT'lerin meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Lee ve arkadaşları(2001) lazer ablasyonu metoduyla tek tabakalı BNNT'ler sentezlemiştir. Nitrojen gaz akışı ortamında dönen bir BN hedef plakası üzerine CO₂ ışın demeti yollanmıştır. Bu işlem sonunda uzun, zigzag, yaklaşık 10 tabakadan oluşan BNNT'ler üretilmiştir.

BNNT üretimi için yüksek enerjili bilyalı öğütme metodu ilk kez Chen ve arkadaşları tarafından 1999 yılında bulunmuştur. Element halindeki bor tozu bor kaynağı, amonyak ise tepkime gazı olarak kullanılmıştır. Bilyalı öğütme işlemi 190 ile 315 kPa basınç aralığında, 150 saat süreyle yapılmıştır. Bilyalı öğütmeden sonra tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bilyalı öğütme işleminin ilk 36 saatinde basınç 190 kPa'ya kadar düşmüştür, sonrasında ise yeniden yükselerek 315 kPa'da sabitlenmiştir. Basınç düşmesinin sebebi bilya çarpışmaları sayesinde bor taneciklerinin yüzeyine amonyak

gazının emilmiş olmasıdır. Ayrıca, NH_3 'ün N_2 ve H_2 'ye ayrışması ve ortamda BN'in oluşması basınçta artışa neden olmuştur. Tavlama süresinin BNNT'lerin boyutlarına etki ettiği gözlemlenmiştir. Tavlama süresi arttıkça üretilen BNNT'lerin çaplarının büyüdüğü görülmüştür.

Chen ve arkadaşları 1999 yılında bilyalı öğütme işlemiyle hekzagonal BN tozu kullanarak amonyak ortamında BNNT'ler üretmiştir ve ürettikleri BNNT'leri 1400°C 'deki nitrojen ortamında tavlama işlemiyle tavlama esnasındaki sıcaklığın BNNT üretimine etkileri araştırılmıştır. 1200°C 'de üretilen BNNT'lerin dış çapı 11 nm, iç çapı ise 3 nm olduğu gözlemlenmiştir. 1200°C 'nin üzerine çıkıldığında ise 120 - 280 nm çap aralığında düzensiz bambu benzeri nanotüpler meydana gelmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada 20 - 150 nm çap aralığında hem silindirik hem bambu benzeri BNNT'ler üretilmiştir.

Bae ve arkadaşları 2003 yılında bilyalı öğütme metodu üzerinde çalışmışlardır. Bilyalı öğütmeden geçen bor ile hekzagonal BN tozunun amonyak gazı ile reaksiyonu sayesinde demir içeren alüminyum taban üzerinde BNNT sentezlenmiştir. $1000 - 1200^\circ\text{C}$ arasındaki reaksiyon sıcaklıklarının çok tabakalı bor nitrür nanotüpleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen nanotüplerin çaplarının 40 - 100 nm, boylarının 10 - 20 μm arasında değiştiği görülmüştür. 1100°C 'den düşük sıcaklıkta üretilen nanotüpler bambu, 1100°C 'den yüksek sıcaklıkta üretilenler ise silindirik şeklindedir. Sıcaklık yükseldikçe ürünün kristalinitesinde de yükselme meydana gelmiştir.

2006'da Fengqiu ve arkadaşları 1200°C 'de bilyalı öğütmeden geçen bor tozları ve amonyak gazı kullanarak uçları kapalı, saf hekzagonal BNNT'ler üretmişlerdir. Nanotüplerin çaplarının 40 - 120 nm arasında değiştiği, uzunluklarının ise 10 μm 'den fazla olduğu belirtilmiştir.

Buhardan kimyasal katılma BNNT üretimi için kullanılan bir başka metottur. Bu metot üzerinde ilk kez Lourie ve arkadaşları tarafından 2000 yılında çalışılmıştır. Uçucu

bileşik olarak $B_3N_3H_6$ katalizör olarak ise Si ile kaplanmış Co, Ni, NiB_2 ve NiB kullanılmıştır. Bu katalizörler arasında en iyilerinin NiB_2 , NiB olduğu görülmüştür. 5 µm civarında boya sahip, soğan uçlu nanotüpler üretilmiştir.

2001 yılında Ma ve arkadaşları metal katalizörsüz, $C_3N_6H_6.2H_3BO_3$ 'ü katalizör olarak kullanarak buhardan kimyasal katılaşma metoduyla BNNT'ler üretmişlerdir. Bu işlem sonunda $B_4N_3O_2H$ formülü ağırlıkta olmak üzere B - N - O tozu elde edilmiştir. Üretilen BNNT'ler 12 tane iç içe geçmiş tabakadan oluşmuştur. Nanotüplerin iç ve dış çapları sırasıyla 5,3 nm ve 13,1 nm ve soğanlı uçlu olduğu gözlenmiştir.

2001'de Tang ve arkadaşları bor ve demir oksit karışımından oluşan tozu amonyak gaz akışı altında ısıtarak BNNT'ler üretmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve B/ Fe_2O_3 kütle oranının, oluşan BNNT'lerin yapısında önemli rol oynadığı görülmüştür. Artan reaksiyon sıcaklığı ve Fe_2O_3 konsantrasyonu bambu şeklinde BNNT'lerin oluşumunu arttırmıştır.

Tang ve arkadaşları [2002] $1100^{\circ}C - 1300^{\circ}C$ sıcaklık aralığında bor ve alüminyum destekli Ni_2B katalizör karışımını azot veya amonyak atmosferinde ısıtarak nanotüpler sentezlemiştir. Bu işlem sonunda 5-30 nm çapta ve birkaç mikrometre boya sahip BNNT'ler üretilmiştir. Tang ve arkadaşları aynı zamanda bu işlemi $1300^{\circ}C$ 'nin üzerinde de denemişler ve bu sıcaklıkta oluşan BNNT'lerin yapısal bozukluklara uğradıklarını, $1500^{\circ}C$ 'de ise BNNT oluşumunun olmadığını gözlemlemişler.

Tang ve arkadaşları[2002] ayrıca 1:1'lik oranda bor ve magnezyum oksit karışımını amonyak akışına tabii tutarak birkaç nanometreden 70 nanometreye kadar geniş bir çap büyüklüğü aralığında BNNT'ler elde etmiştir. Elde edilen üründen Mg buharlaştırılıp saf BNNT'ler üretilmiştir.

2005'te Cai ve arkadaşları bor tozunun, demir oksidin ve amonyum klorürün reaksiyonuyla BNNT'ler sentezlemişlerdir. Borun Fe_2O_3 ile reaksiyonu sonucunda B_2O_2 meydana gelmiştir. Aynı zamanda NH_4Cl ayrışarak BNNT oluşumunda nitrojen

kaynağı olan NH_3 'ü oluşturmuştur. Böylece B_2O_2 'nin NH_3 ile reaksiyonundan BNNT'ler üretilmiştir.

2007'de Yu ve arkadaşları nitrileme gazlarının BNNT üretimine etkisini araştırmak için bilyalı öğütme ve tavlama işlemi üzerinde çalışmışlardır. Tavlama işlemi farklı gaz atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Bor kaynağı olarak amorf yapıdaki bor tozu kullanılmıştır. Metal katalizör kullanılmaksızın NH_3 gazı ortamında tavlama sonucunda çapı 10 nm'den küçük çok tabakalı BNNT'ler üretilmiştir. N_2 veya $\text{N}_2\text{-H}_2$ gaz karışımı altında tavlansarak ince silindirik nanotüpler ve 120 nm'ye kadar çapa sahip kalın bambu şeklinde nanotüpler üretildiği gözlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada farklı tavlama gazlarının nanotüp çapına ve ürünün görünümüne etki ettiği görülmüştür.

2002'de Tang ve arkadaşları 10 - 30 nm arasında değişen çaplarda çok tabakalı, yüksek saflıkta BNNT'ler üretmişlerdir. Alüminyumla desteklenmiş bor, silis ve demir oksit, amonyak gazı ile tepkimeye sokulmuştur. Bor ve oksitlerin (SiO_2 ve Fe_2O_3) birbirleriyle verdiği tepkime sonucu bor oksit gazları (B_2O_2 veya B_2O_3) üretilmiştir. Oluşan bu gazların amonyak ile tepkimeye girmesi ile BN oluşmuştur. Reaktantların içinde Si bulunmasından dolayı ürünün içinde BNNT'lerin yanında Si nano teller de gözlemlenmiştir. Katalizör miktarı düşük olduğunda BNNT oluşumu meydana gelmemiştir. Fakat fazla katalizör kullanıldığında, yüksek sıcaklıkta, BNNT'ler de elde edilmiştir. Bu çalışmada, BNNT oluşumunda oksidin (SiO_2 ve Fe_2O_3) önemli bir rol üstlendiği sonucu ortaya çıkmıştır.

Fu ve arkadaşları 2004 yılında nano boyuttaki Fe - B parçacıklarının yüzeyinde, nitrojenin amonyak gazıyla 1100 °C'de tepkimeye sokarak BNNT'ler sentezlemişlerdir. Bu yöntemde elde edilen ürün, sıvı katalizör damlacıklarının üzerinde toplanmıştır. Fe - B karışımındaki bor konsantrasyonunun elde edilen ürünün şekline etki ettiği görülmüştür. Fe-B karışımındaki düşük bor konsantrasyonu BNNT üretimini sağlarken, yüksek bor konsantrasyonunda BN nano tel üretiminin gerçekleştiği gözlenmiştir.

Bambuya benzer 20 nm çapta ve micron uzunluğunda bir miktar demir parçacığı içeren BNNT'lerin üretildiği gözlenmiştir.

2005 yılında Rosas ve arkadaşları mekanik alaşımlama tekniğiyle BNNT'ler üretmiştir. Mekanik alaşımlamanın en büyük avantajı üretilen nanotüplerin tavlama işleminden geçmesine gerek olmamasıdır. Bor tozu ve nitrojen gazı çelik bilyalar kullanılarak oda sıcaklığında bir mekanik alaşımlama cihazı ile karıştırılarak çok tabakalı BNNT'ler üretilmiştir.

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Farklı sentezleme metotları kullanılarak BNNT'ler sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar gözden geçirildiğinde, çalışmaların çoğunda sentezleme metotlarının BNNT'ler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin kimyasal analizi ile ilgili yapılmış bir çalışma bulunamamıştır. Başka bir deyişle, yayınlanmış hiçbir çalışmada, reaktör çıkış gazının kalitatif veya kantitatif kimyasal analizi hakkında bilgi mevcut değildir.

Literatür çalışmaları bölümünde açıklandığı gibi, reaksiyon sıcaklığının, bor demir oksit kütle oranının elde edilen ürüne etkileri detaylı olarak çalışılmamıştır. Literatürde bor nitrür nanotüplerinin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek türü hakkında bilgi içeren herhangi bir çalışma yoktur. Bu faktörler göz önünde bulundurularak, bu çalışmanın amaçları aşağıda verilmiştir:

- BNNT'lerin sentezlenmesi için deneysel bir sistem kurmak,
- Amonyak gazının bor ve demir oksit toz karışımıyla tepkimesi sonunda BNNT'ler sentezlemek,
- Gaz ürünlerin kalitatif ve kantitatif saptamasını yapmak,

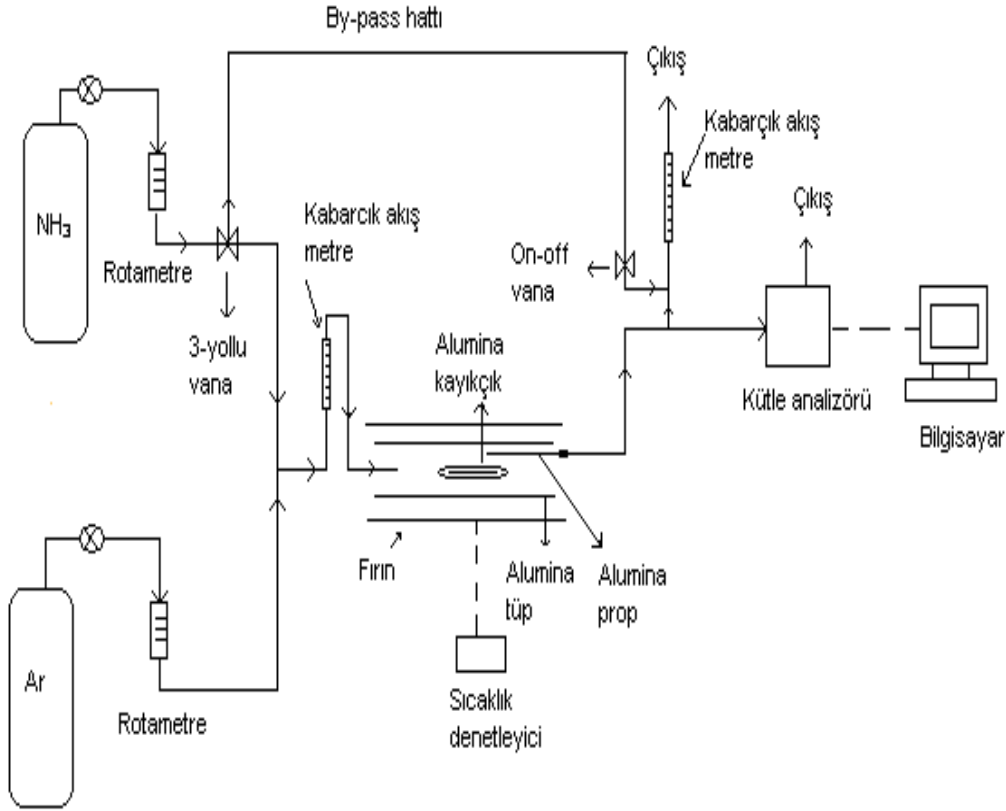
- Reaksiyon sıcaklığının ve bor demir oksit kütle oranının BNNT'ler üzerindeki etkilerini araştırmak,
- Ürünleri XRD, FTIR, EDX, TEM ve SEM kullanarak karakterize etmek,
- Sentezlenen BNNT'lerin yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı, ortalama gözenek büyüklüğü ve gözenek hacmi hakkında bilgi edinmek.

4. DENEYSEL ÇALIşMALAR

Proje kapsamında yürütölen deneysel çalışmalar iki grupta özetlenebilir. Birinci grupta, bor nitrür nanotüpün üretileceği ve sıcaklık, gaz kompozisyonu gibi parametrelerin BNNT'ye etkisinin incelendiği reaksiyon sisteminin tasarımı ve kinetik çalışmaların yürütölmesi, ikinci grupta ise X-ışını kırınım ölçeri (XRD), taramalı elektron mikroskobu(SEM), geçirgenli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), enerji dağılımı X-ışını spektroskopisi (EDX), Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon/desorbsiyon kullanılarak farklı sıcaklık ve gaz giriş kompozisyonlarında elde edilen BNNT'nin karakterizasyon çalışmalarının yürütölmesidir.

4.1. Deneysel Düzenek

Bor nitrür üretim deneyleri Şekil 4.1'deki deney sisteminde yapılmaktadır. Deney sistemi; argon ve amonyak gazlarını içeren tüplerden, bunların regölatörlerinden, rotametrelerden, yüksek sıcaklık aralıklarında çalışma imkanı sağlayan fırından, fırının içine monte edilmiş olan alümina tüp ve alümina proptan, kütle analizöründen ve ona bağlı bilgisayar ile kabarcık akış metrelerden oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Bor nitrür nanotüp üretiminin yapıldığı deney düzeneği.

Amonyak ve argon gazlarının çalışma basınçları tüplerin üzerinde bulunan regülatörler yardımıyla ayarlandıktan sonra rotametreler tarafından belirlenen hacimsel akış hızlarına ulaşıldıktan sonra birleşerek fırının seramik borusuna girerler. Seramik borunun çapı 5 cm, uzunluğu 1 m'dir. Reaksiyon sıcaklığı, fırının yardımı ile istenilen sıcaklığa ayarlanır. Fırından çıkan reaksiyon gazlarının akış hızlarının doğruluğunun kontrol edilebilmesi için kabarcık akış metreye ve bu gazların analizinin yapılabilmesi için kütle analizörüne gönderilir. Kütle analizörüne bağlı olan bilgisayar sayesinde analizi yapılan gazların kompozisyonu hakkında bilgi edinilir. Reaktör çıkış gazlarının kalitatif ve kantitatif analizi için Hiden HPR20 Gaz Analiz Sistemi kullanılmıştır. Tüm bağlantılar çelik borulardan ve bağlantı elemanlarından yapılmıştır.

4.2. Deneysel İşlem

Deneye başlamadan önce istenilen miktarda bor ve demir oksit tozları tartılıp, homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra seramik borunun içine yerleştirilen alumina kayıkçık içerisine konulur. Daha sonra argon gazının akış hızı 50 cm³/dak olacak şekilde ayarlanır. Deneyde toplam basınç 1 atm'dir. Fırın istenilen reaksiyon sıcaklığına (900-1400°C) ayarlanır. Fırın istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra amonyak gazının akış hızı 50 cm³/dak olacak şekilde ayarlanır. Fırından 135 dakika süreyle amonyak gazı geçirilerek ürün elde edilir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan gazların derişimleri kütle analizörü ile belirlenir.

4.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Ürünlerin karakterizasyonu bu çalışmanın en önemli bölümlerindedir. Karakterizasyon çalışmaları yardımı ile üretilen malzemenin kristalografisi, yapısı ve yüzey alanı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

4.3.1. X-ışını Kırınım Ölçeri

Elde edilen ürünlerin kristal faz yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınım ölçeri kullanarak X-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenleri, 1,5406 Angström dalga boylu, bakır tüplü, 0,01 goniometre hızıyla, 20 ile 80° kırınım açısı aralığında, ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Philips PW 1729 marka X-ışını kırınım ölçeri ve 1,5406 Angström dalga boylu, bakır tüplü, 0,02 goniometre hızıyla, 20 ile 90° kırınım açısı aralığında, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan Philips PW 1050 marka X-ışını kırınım ölçeri ile alınmıştır.

4.3.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Elde edilen ürünlerin içerisinde hangi elementlerin bulunduğu ve bu elementlerin ürün içerisindeki kompozisyonları hakkında bilgi edinmek amacıyla ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan, X-ışını kaynağı olarak Mg K_α radyasyonu yayan SPECS cihazı kullanılmıştır.

4.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen ürünlerin yapısı hakkında bilgi edinebilmek için ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan, FEI Quata 400F marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çekimler yapılmadan önce numuneler Au-Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplama yapılmasının amacı elektriklenmeyi önlemek ve daha net bir görüntü alabilmektir.

4.3.4. Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDX)

Taramalı elektron mikroskobundan elde edilen görüntülerdeki ürünlerin elementel kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan, FEI Quata 400F marka taramalı elektron mikroskobuna bağlı halde görev yapan EDX spektroskopisi kullanılmıştır.

4.3.5. Geçirgenli Elektron Mikroskobu (TEM)

Elde edilen ürünlerin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgi edinebilmek için Romanya Babes-Bolyai Üniversitesi Biyoloji ve Jeoloji Bölümü'ndeki Elektron Mikroskopi Merkezi'nde Joel JEM 1010 TEM cihazı üzerine yerleştirilmiş Mega View III CCD Kamera'sı ile ürünlerin TEM görüntüleri çekilmiştir. Numuneler saf suda askıya alınmış ve ultrasonik titreşimlere 3 dakika maruz bırakılmışlardır. Suspansiyon 300 mesh Cu

grid üzerindeki düz karbon film üzerinde biriktirilmiştir ve daha sonra çekimler gerçekleştirilmiştir.

4.3.6. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Elde edilen ürünlerdeki kimyasal bağları belirlemek amacıyla Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Bruker Vertex 70 cihazı kullanılmıştır. Ölçümler için yaklaşık olarak kütlece 1/100 oranında numune/KBr karışımları hazırlanmıştır.

4.3.7. Quantochrome Monosorb Cihazı

Elde edilen ürünlerin yüzey alanları hakkında bilgi edinmek için Quantochrome Monosorb cihazı kullanılmıştır. Tek nokta adsorpsiyonu ile yüzey alanı belirleme deneyleri Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki "Quantochrome Monosorb Direct Surface Analyzer" cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tek nokta azot adsorpsiyon yöntemi ile yüzey alanı belirlemek, kolay yapılabilirliği ve kısa analiz süresinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Ölçüm alınmadan önce, numuneler bir gece boyunca 100°C sıcaklığındaki etüvde bekletilmiştir. 0,02 gram civarında tartılan numune, numune kabına yerleştirildikten sonra, kalan neminin giderilmesi için 300°C 'de 1,5 saat %30 azot-%70 helyum akış ortamında degaz işlemine tabi tutulmuştur. Nemi giderilen numune, ölçüm bölümüne yerleştirilip sistem dengeye geldikten sonra örnek içeren numune kabı sıvı azot kabına daldırılmıştır. Böylece sıvı azot sıcaklığında azot adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon tamamlandığında azot kabı aşağıya inerek ve numune sıcak havaya maruz bırakılarak $P/P_0=0,30$ değerinde numune tarafından adsorblanan azot gazının yüzeyden uzaklaştırılması ile toplam adsorblanan gaz miktarı belirlenmiştir. Daha önceden gerçekleştirilmiş kalibrasyon sayesinde cihazın göstergesinden okunan değer numune ağırlığına bölünerek birim yüzey alanı bulunmuştur.

4.3.8. Azot Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermeleri

Ürünlerin, yüzey alanının, gözenek boyut dağılımının, ortalama gözenek çapının ve hacimlerinin belirlenebilmesi için azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Quantachrome Autosorb 1C Fiziksel Adsorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz degaz ünitesi ve numune analiz ünitelerinden oluşmaktadır. Degaz ünitesi analize başlamadan önce numune içerisindeki nemin kurutulması amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla numuneler, önce bir gece boyunca 110°C sıcaklığında etüvde bekletilmiş ve daha sonra da 300°C'de 4 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuşlardır. Bütün analizlerde numune ağırlığı yaklaşık olarak 0,03 gramdır.

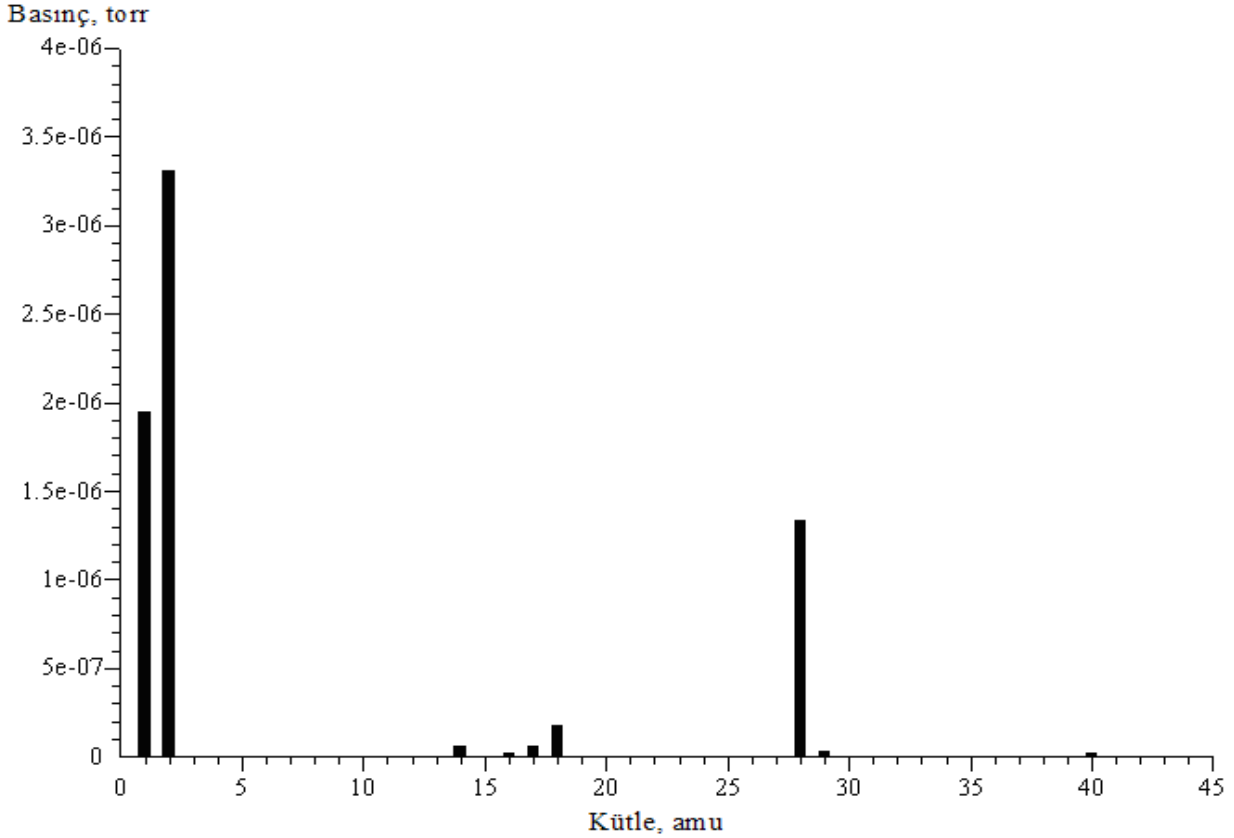
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Demir oksit ve bor karışımının amonyak gazı ile tepkimeye sokularak farklı sıcaklıklarda, giriş kompozisyonlarında ve bor demir oksit kütle oranlarında bor nitrür nanotüpler sentezlenmiştir. Kütle analizörü kullanılarak reaktör çıkış gazının bilgisayarlı kalitatif ve kantitatif kimyasal analizi yapılarak kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilmiştir. XRD, XPS, FTIR, SEM, TEM, EDX ve nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon deneyleri yardımıyla sentezlenen malzemelerin kimyasal, fiziksel ve yapısal özellikleri belirlenmiştir. Takip eden bölümlerde kalitatif ve kantitatif kimyasal analiz ve karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiştir.

5.1. Reaktör Çıkış Gazının Kalitatif ve Kantitatif Kimyasal Analizi

Kütle spektrometresi kullanılarak reaktör çıkış gazının bilgisayarlı kalitatif ve kantitatif kimyasal analizi yapılmıştır. Deneyin gerçekleştiği süre boyunca sürekli olarak çıkış gaz bileşimi ölçülmüştür. Deney sırasında reaktör çıkış gazından alınan tipik bir kütle spektrumu örneği Şekil 5.1'de verilmiştir. Kütle spektrumu analizleri sonucunda

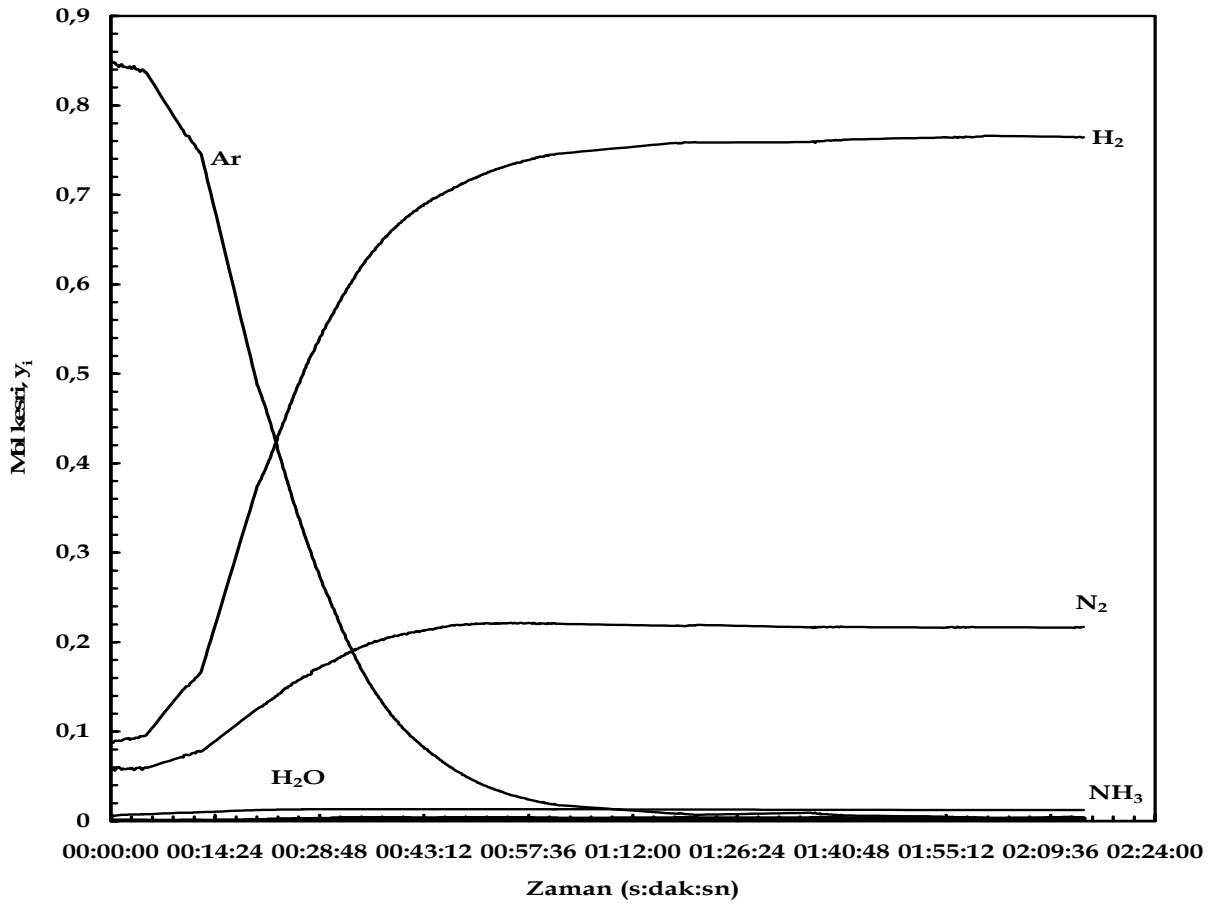
reaktör çıkış gazında amonyak gazına ek olarak, hidrojen oluşumu, su ve nitrojen varlığı gözlenmiştir. Şekil 5.1'e bakıldığı zaman, 1 amu ve 2 amu değerlerinde hidrojene ait pikler, 2, 16, 17 ve 18 amu'da suya ait pikler, 14, 17 ve 18 amu'da ise sistemde reaktant gaz olarak kullanılan amonyağa ait pikler görülmektedir. Bu piklere ek olarak 14, 28 ve 29 amu'da azota ait pikler ile 20 ve 40 amu'da sistemdeki oksijeni uzaklaştırmak için kullanılan argona ait pikler vardır. 14, 28 ve 29 amu'daki pikler reaktör çıkış gazında aynı zamanda nitrojenin de bulunduğunu göstermektedir. Çıkış gazların ayrışma desenleri, literatürde verilen standart ayrışma desenleri ile uyum göstermektedir.



Şekil 5.1. Reaktör çıkış gazlarının tipik kütle spektrumu (1300°C, B/Fe₂O₃ : 15)

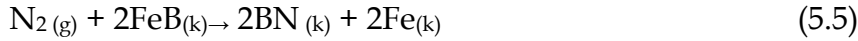
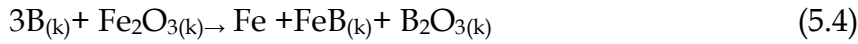
Şekil 5.2'de ise 1100°C'de reaksiyon süresi boyunca reaktör çıkış gaz kompozisyonlarının zamana göre değişimi verilmektedir. Argon gazı kapatılıp sisteme amonyak gazı verildikten sonra argon gazının zamanla azaldığı aşağı yukarı bir saat

içinde sistemden tamamen temizlendiği görülmektedir (Şekil 5.2). Şekle bakıldığı zaman amonyak gazının mol oranının neredeyse sıfır olduğu gözlenmektedir. Bunun sebebi ise sisteme beslenen amonyak gazının reaktöre girer girmez reaksiyona girerek tüketilmektedir. Azot ve hidrojen gazlarının mol oranlarına bakıldığı zaman ise zamanla arttığı ve sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı gibi azot ve hidrojen gazları reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerdir. Sistemden tamamen argon gazı atıldığı zaman hidrojen ve azot gazları sabit değerlere ulaşmaktadır. Sistemde bu gazlara ek olarak su bulunmaktadır. Suyun zamanla neredeyse çok az değiştiği gözlenmiştir. Bu suyun amonyak gazından geldiği anlaşılmıştır. Diğer deneylerde de benzer davranış gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Reaktör çıkışındaki gaz bileşiminin zamana göre değişimi (1100°C, B/Fe₂O₃ : 15, giriş kompozisyonu: %100 NH₃, akış hızı: 50 cm³/dak, 1 atm)

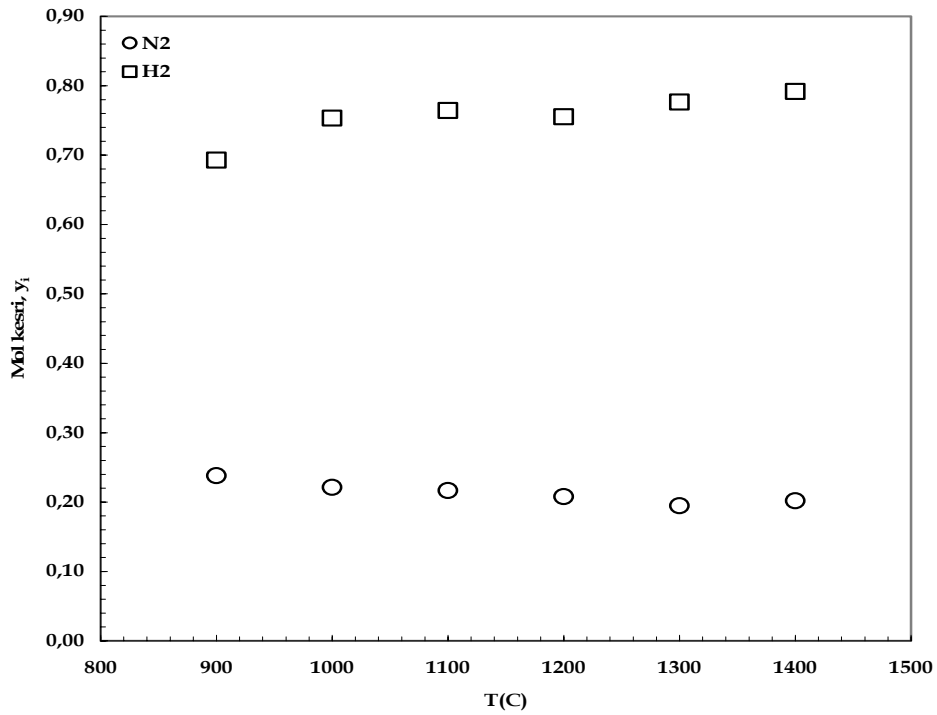
Farklı sıcaklık ve kompozisyonda yapılan deneyler sonucunda reaktör çıkışında N₂, H₂ ve NH₃ gazları gözlenmiştir. Demir oksit ve bor karışımının amonyak gazı ile tepkimeye girerek BNNT sentezlenmesinde nitrojen ve hidrojen gazlarının oluşumu ilk defa bu çalışmada tespit edilmiştir. Oluşan nitrojenin ve hidrojenin amonyak gazının ayrışmasından meydana geldiği düşünülmektedir. BNNT'in oluşumunda gaz fazında sadece amonyak gazının ayrışma reaksiyonu(5.3) olmaktadır. Ayrışma reaksiyonu sonucu oluşan nitrojen ise borun demir oksitle reaksiyonu(5.4) sonucu oluşan FeB ile reaksiyona girerek(5.5) BN oluştuğu düşünülmektedir. Elde edilen malzemelerde B₂O₃ ve FeB'ye rastlanmıştır.



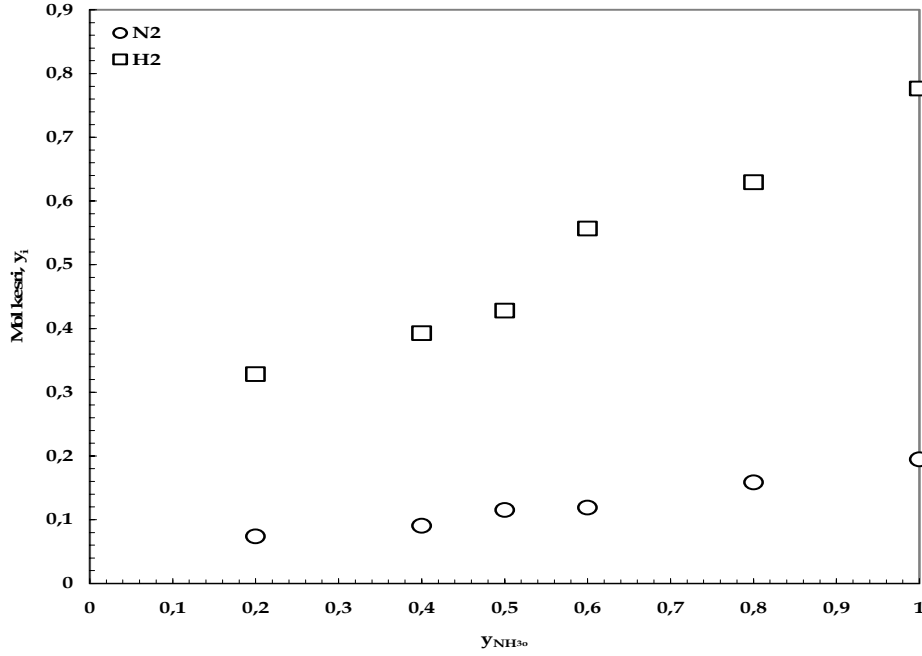
Azot ve hidrojen çıkış gazlarının mol oranlarının sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.3' de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, sıcaklık artışı ile hidrojen mol oranı artmakta, 1100 °C'den sonra mol oranındaki artış daha yavaş olmaktadır. Azotun mol oranının sıcaklık değişimi, hidrojenin değişimine benzememektedir. Azotun mol oranı sıcaklık artışı ile azalmaktadır(Şekil 5.3). BNNT'in üretiminde gaz fazında tek bir reaksiyon meydana gelmektedir. Buna göre sıcaklıkla azot mol oranının artması gerekmektedir, ama artmamaktadır. Buda oluşan azotun bor nitrür naotüp oluşumu için kullanıldığını göstermektedir. Bu yüzden sıcaklık artışı ile azot mol oranı azalmaktadır. Azalma oranı yavaş olmaktadır. Amonyakın mol oranı, 900 °C'de 1' den 0,05 'e azalırken, sıcaklığın daha da artmasıyla bu değer daha da düşmektedir.

Şekil 5.4 azot ve hidrojen çıkış gazlarının gaz giriş kompozisyonuna göre değişimini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, reaktör giriş gazındaki amonyak miktarı arttıkça reaktör çıkış gazı içindeki hidrojen ve azot gazlarının mol oranlarının arttığı gözlenmiştir. Hidrojenin mol oranının artışı azotun mol oranı artışına göre daha

fazladır. Bu artışın daha fazla olmasının sebebi, reaksiyonun(5.3) stokiometresinden kaynaklanmaktadır. Azotun mol oranı sıcaklığın artması ile azalırken(Şekil 5.3) reaktör giriş gazındaki amonyak miktarının artmasıyla artmaktadır. Bunun sebebi amonyağın ayrışma reaksiyonunun bor nitrür nanotüp oluşum reaksiyonuna göre daha hızlı olmasından kaynaklanabilir.



Şekil 5.3. Azot ve hidrojen gazlarının sıcaklığa göre değişimi (Giriş kompozisyonu: %100 NH₃, akış hızı: 50 cm³/dak, 1 atm)



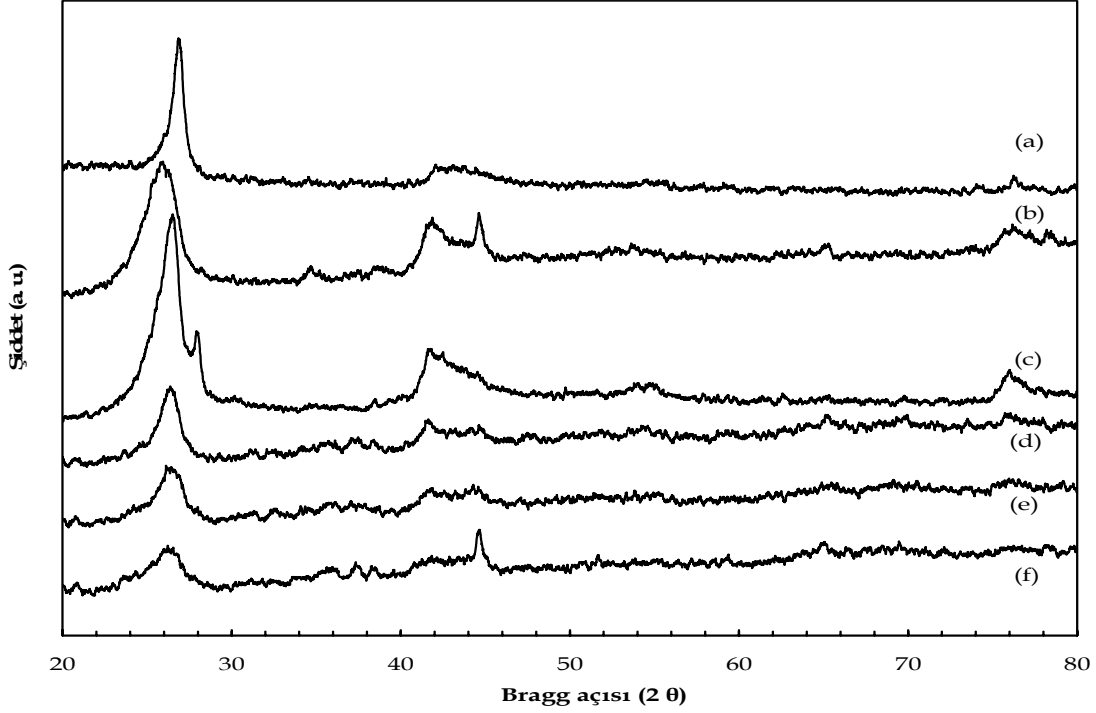
Şekil 5.4. Azot ve hidrojen gazlarının giriş gaz kompozisyonuna göre değişimi (1300 °C, akış hızı: 50 cm³/dak, 1 atm)

5.2. Sentezlenen Bor Nitrür Nanotüplerin Karakterizasyonu

5.2.1. XRD Analiz Sonuçları

Kristal yapısı hakkında bilgi elde etmek amacıyla, farklı sıcaklıklarda, farklı giriş gaz kompozisyonlarında ve farklı B/Fe₂O₃ kütle oranları kullanılarak elde edilen ürünlerinin X-ışını kırınım desenleri incelenmiştir. Şekil 5.5'te farklı reaksiyon sıcaklıklarında, bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak üretilmiş bor nitrür nanotüp numunelerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Şekil 5.5.b'de 25,9°, 41,9°, 43,7°, 50,0°, 55,1°, 76,2° Bragg açılarında gözlenen pikler hekzagonal bor nitrüre, 25,9°, 42,5°, 45,8°, 55,36°, 75,74° Bragg açılarında gözlenen pikler ise rombohedral bor nitrüre aittir. Hekzagonal ve rombohedral bor nitrüre ek olarak 44,65° ve 65,2° Bragg açılarında kübik demir gözlemlenmiştir. 1200°C'de sentezlenen malzemeye ait X-ışını kırınım deseni Şekil 5.5.c'de verilmiştir. Bu X-ışını kırınım deseni de malzemede kübik demir,

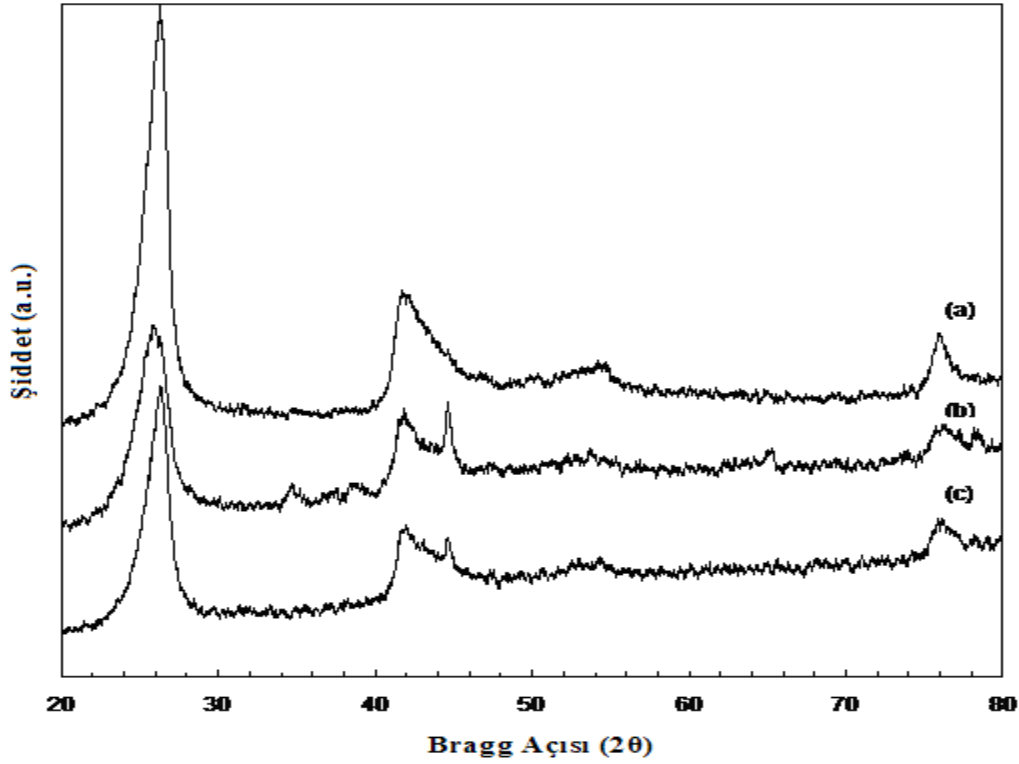
hekzagonal ve rombohedral bor nitrür bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, 28,03°'lik Bragg açısındaki pik üretilen malzemede B₂O₃'ün olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda, B/Fe₂O₃ kütle oranı 15 alınarak elde edilmiş ürünün X-ışını kırınım desenleri : (a) 1400°C, (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C, (e) 1000°C, (f) 900°C.

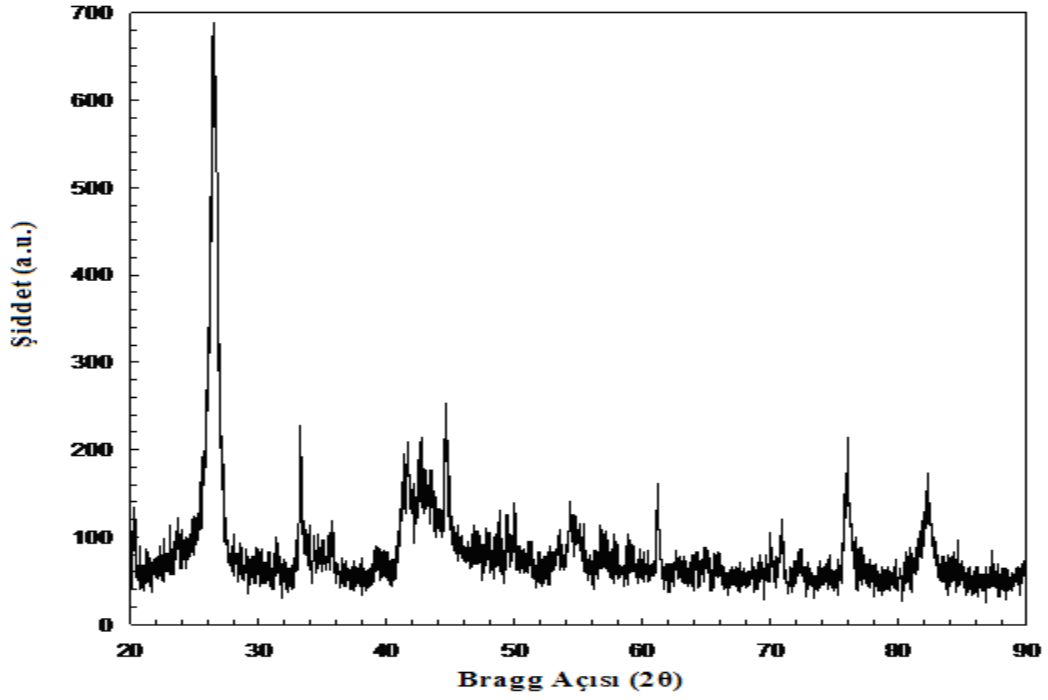
XRD sonuçları elde edilen katının hekzagonal ve rombohedral bor nitrür ile kübik demirden meydana geldiğini göstermiştir.

Şekil 5.6'da farklı B/Fe₂O₃ kütle oranlarında 1300°C'de üretilmiş ürünlerin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Şekil 5.6'daki kırınım desenleri Şekil 5.5'de gösterilen desenlerle benzerlik göstermektedir. Farklı B/Fe₂O₃ kütle oranlarında elde edilen ürünler hekzagonal ve rombohedral bor nitrür ile kübik demirden meydana gelmektedir.

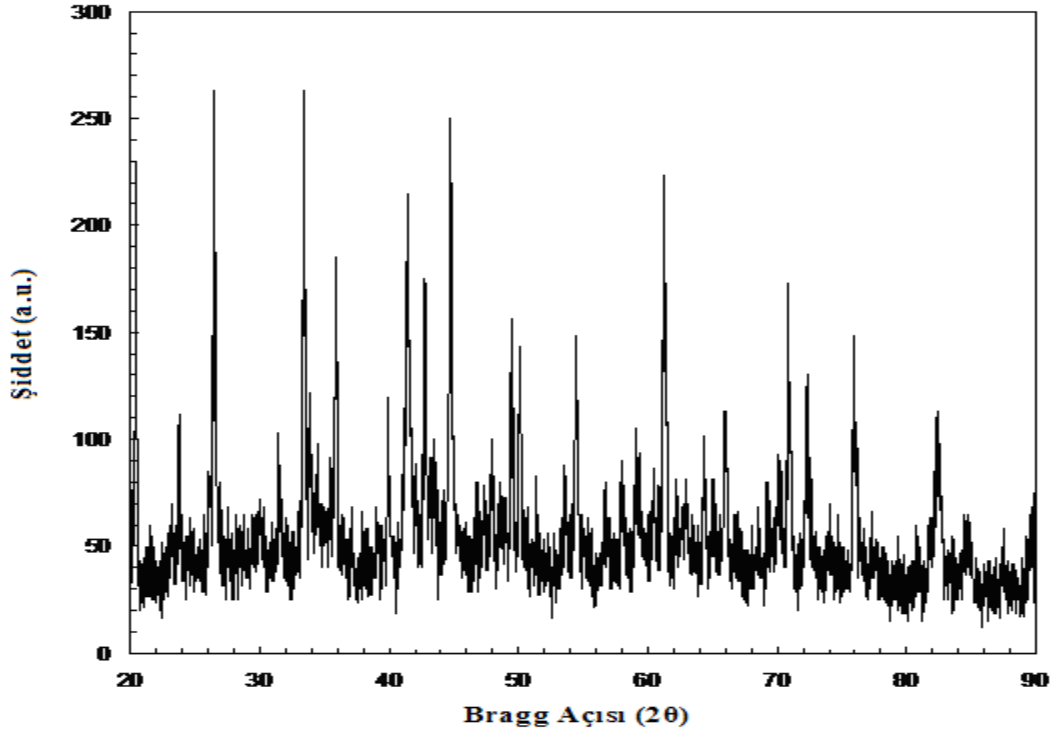


Şekil 5.6. Farklı B/Fe₂O₃ kütle oranlarında 1300°C’de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım desenleri : (a)20, (b) 15, (c) 5.

Bor/demir oksit kütle oranı 1 olan ve 1300 °C’de elde edilmiş ürünün XRD kırınım deseni Şekil 5.7 ‘de verilmiştir. Kübik demir, hekzagonal ve rombohedral bor nitrüre ek olarak 33,3°, 35,66°, 40,83°, 49,38°, 54,36°’lik Bragg açısı değerlerinde de pikler gözlemlenmiştir ve bu pikler demir okside aittir. Şekil 5.8, 0,5’lik bor demir oksit kütle oranıyla 1300 °C’de sentezlenmiş bir başka ürünün X-ışını kırınım deseni gösterilmektedir. Bu X-ışını kırınım deseninde 23,78°, 33,42°, 35,88°, 39,92°, 49,46°, 54,44° ve 64,3° Bragg açılarında demir okside ait pikleri, 26,5°, 41,42°, 50,1° Bragg açılarında ise hekzagonal bor nitrüre ait pikler gözlenmiştir. Bunlara ek olarak 44,72°, 65,94° ve 82,32° Bragg açılarında kübik demir mevcuttur.

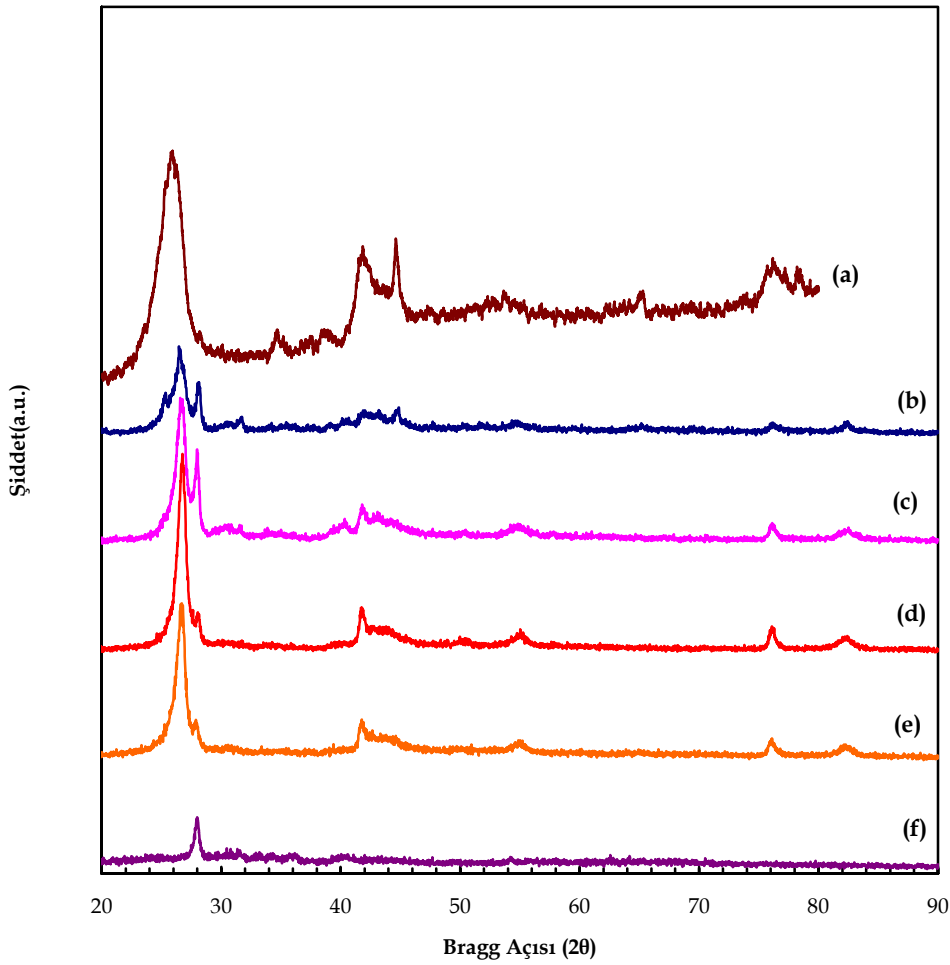


Şekil 5.7. B/Fe₂O₃ kütle oranı 1 olarak 1300°C’de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım deseni



Şekil 5.8. B/Fe₂O₃ kütle oranı 0,5 olarak 1300°C’de elde edilmiş malzemenin X-ışını kırınım deseni

Şekil 5.9'da farklı gaz giriş kompozisyonlarında, bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak üretilmiş bor nitrür nanotüp numunelerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Şekil 5.9'daki kırınım desenleri Şekil 5.5'de gösterilen desenlerle benzerlik göstermektedir. Farklı gaz giriş kompozisyonlarında elde edilen ürünler hekzagonal ve rombohedral bor nitrür ile kübik demirden meydana gelmektedir. Sadece 1200°C'de üretilen BNNT'de gözlenen B₂O₃ oluşumu da gözlenmiştir.



Şekil 5.9. Farklı gaz giriş kompozisyonlarında, B/Fe₂O₃ kütle oranı 15 alınarak elde edilmiş ürünün X-ışını kırınım desenleri : (a) %100 NH₃ , (b) %80 NH₃, (c) %60 NH₃, (d) %50 NH₃, (e) % 40 NH₃, ve (f) %20 NH₃.

BNNT oluşumu 900°C'den itibaren gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla ürünün kristalinitesinin arttığı(Şekil 5.5) ve oluşan ürünün, renginin ve görünümünün

değiştii gözlenmiştir. 900°C ve 1000°C'de ürün açık kahverengi ve topaklı bir yapıya sahipken, 1100°C'de üretilen ürün kahverengi ve toz halindedir. 1200°C'de ürünün rengi griye dönerken yapısında topaklar barındırırken, 1300°C'de beyaz ve gri renkteki topakların karışımı halindedir. 1400°C'de üretilen ürün ise tamamen beyaz ve topak yapıdadır.

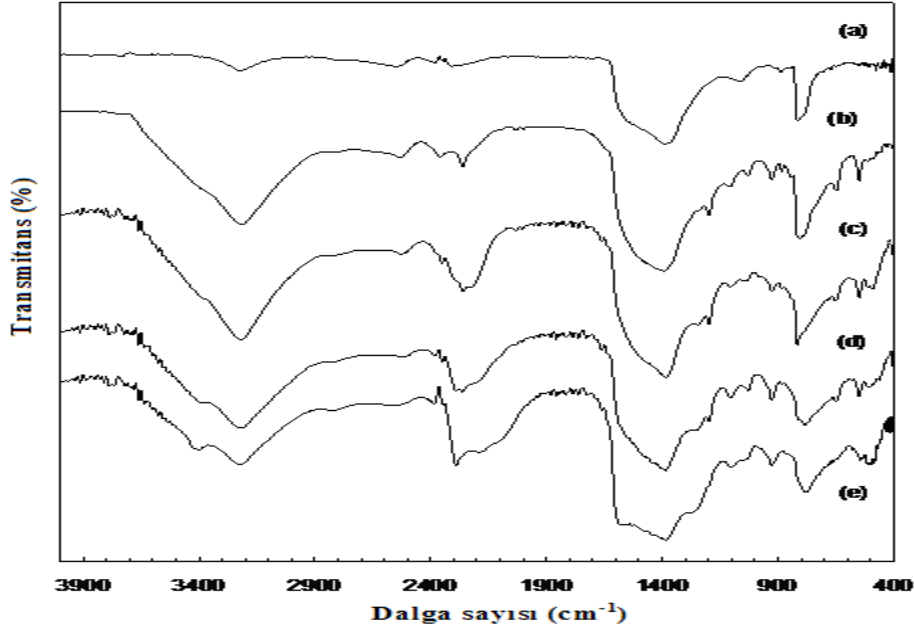
BNNT üretimi farklı kütle oranları ile denenmiş ve incelenmiştir. Artan demir oksit oranı ile ürünün kristalinitesinde düşüş olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.6-5.8). En iyi kristalinite B/Fe₂O₃ kütle oranı 20 iken elde edilmiştir. Bu şartta oluşan ürün açık gri renkte ve partiküler yapıdadır. Farklı sıcaklıklarda olduğu gibi, farklı bor demir oksit kütle oranlarının da ürünün rengine etki ettiği görülmüştür. Bor demir oksit kütle oranı düştükçe elde edilen ürünün renginin beyazdan kahverengiye doğru koyulaştığı gözlenmiştir.

Gaz giriş kompozisyonundaki amonyak miktarının artması, elde edilen ürünlerin rengine bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bütün ürünler beyaz ve gri karışımı bir renktedir. Gaz giriş kompozisyonu arttıkça kristalinitenin de arttığı gözlenmiştir.

5.2.2. Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi Analiz Sonuçları

Katı ürünün içinde bulunan kimyasallar hakkında bilgi edinmek için sentezlenen malzemelerin FTIR spektrumları çekilmiştir. Şekil 5.10'da, bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak farklı sıcaklıklarda sentezlenen ürünlerin FTIR spektrumları verilmiştir. 1370 cm⁻¹ ve 810 cm⁻¹ dalga sayılarındaki pikler bor nitrüre ait karakteristik piklerdir. Bor nitrür için gözlenen bu pikler, bor nitrürün literatürde açıklanan karakteristik pikleri ile uyum göstermektedir. 1370 cm⁻¹ ve 810 cm⁻¹'deki pikler sırasıyla B - N gerilim titreşimine ve B - N - B bükülme titreşimlerine aittir. 2200 cm⁻¹ ile 2300 cm⁻¹ dalga sayıları arasında oluşan geniş pikler bora aittir. Bor nitrür ve bora ait piklerin yanında 3210 cm⁻¹ dalga sayısında bir pik gözlenmiştir. Bu pik numunenin adsorbladığı suya

aıttır. 547 cm^{-1} ve 482 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenen pikler ise demir oksidin karakteristik pikleridir.

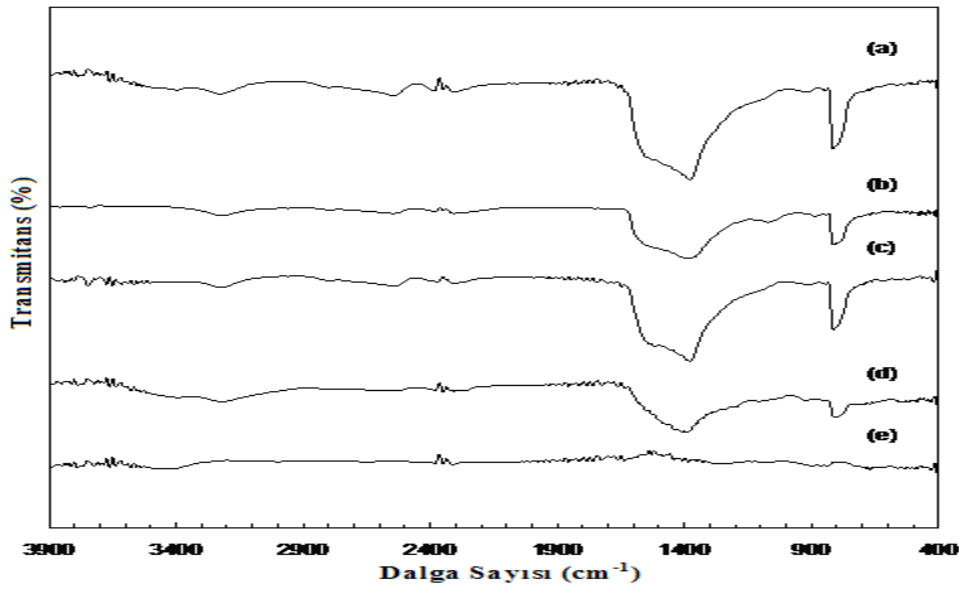


Şekil 5.10. Bor demir kütle oranı 15 alınarak farklı sıcaklıklarda sentezlenmiş malzemelerin FTIR spektrumları: a)1300 °C, b) 1200 °C, c)1100 °C, d)1000 °C, ve e)900 °C

FTIR analizleri sonuçlarından bor nitrürün 900 °C ile 1300 °C arasındaki sıcaklıklarda oluştuğu görülmüştür. 1300 °C dışındaki sıcaklıklarda üretilmiş ürünün içinde tepkimeye girmemiş bor ve demir oksit varlığı gözlenmiştir. FTIR sonuçları XRD sonuçlarıyla uyum göstermektedir. Borun karakteristik pikleri X-ışını kırınım deseninde gözlenmemiştir. Bunun sebebi BNNT sentezinde kullanılan bor kaynağının amorf yapıda olmasıdır. XRD sonuçlarında demir oksit piklerinin olmamasının sebebi numunenin farklı bölgelerinin analiz edilmesi veya katı ürünlerdeki demir oksit miktarının az olmasından dolayı pik şiddetinin BN'nin pik şiddetinden kat kat küçük olması olabilir.

Şekil 5.11, 1300 °C'de, farklı B/Fe₂O₃ kütle oranları kullanılarak sentezlenen BNNT'lerin FTIR spektrumunu göstermektedir. Spektrum, Şekil 5.10 ile benzerlik göstermektedir. 0,5 dışındaki B/Fe₂O₃ kütle oranlarında sentezlenen ürünlerde B - N

gerilme titreşimlerinin ve B - N - B bükülme titreşimlerinin karakteristik pikleri sırasıyla 1370 cm^{-1} ve 810 cm^{-1} dalga sayılarında gözlenmiştir. Ayrıca, 3210 cm^{-1} dalga sayısında suya ait pik de tespit edilmiştir. Şekil 5.11’de görüldüğü gibi, 0,5’lik B/Fe₂O₃ kütle oranında bor nitrür oluşumu olmamıştır. Bu sonuç XRD sonucuyla uyumlu değildir. Bunun nedeni numunenin farklı bölgelerinin analiz edilmesi olabilir. 0,5’lik B/Fe₂O₃ kütle oranı dışında, sentezlenen üründeki bor nitrür miktarının B/Fe₂O₃ kütle oranı arttıkça arttığı gözlenmiştir.

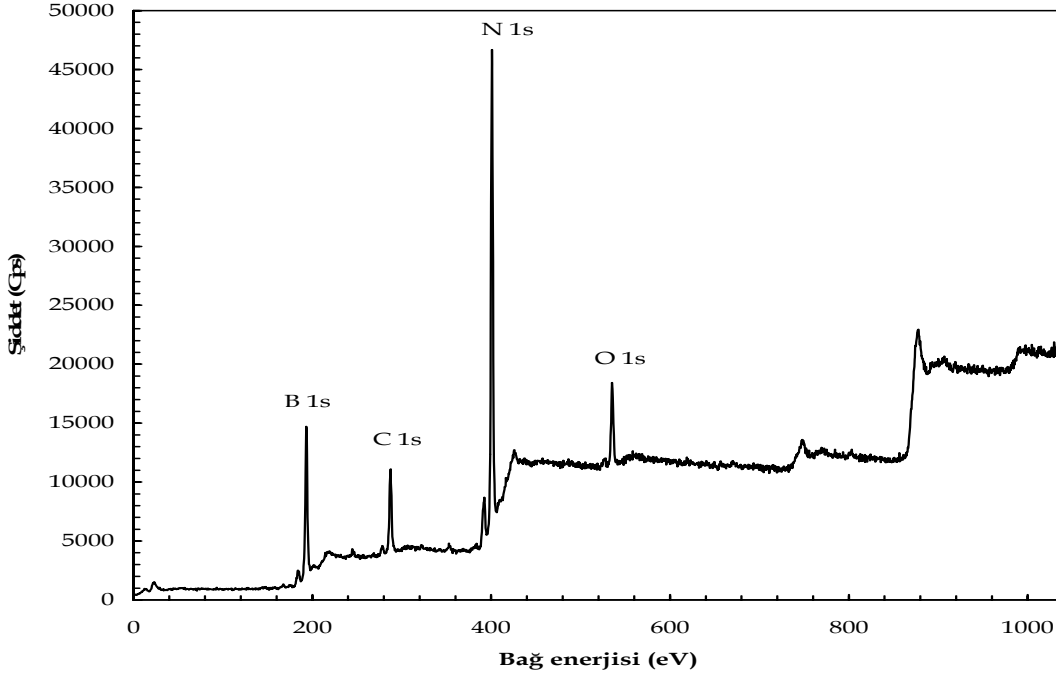


Şekil 5.11. 1300 °C’de, farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenmiş malzemelerin FTIR spektrumları: a)20, b) 15, c)5, d)1, ve e)0,5

5.2.3. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi Analiz Sonuçları

1300 °C’de, 15’lik B/Fe₂O₃ kütle oranından sentezlenmiş ürünün tipik bir XPS spektrumu Şekil 5.12’de verilmektedir. Spektruma bakıldığında, 190,2 eV ve 398,2 eV bağ enerjilerinde görülen piklerin B 1s ve N1s’ in karakteristik piklerine ait olduğu anlaşılmıştır. Bu pikler oluşan üründe bor nitrür varlığını işaret etmektedir. Ayrıca 285eV ve 532,6eV-533,8eV bağ enerjilerinde görülen pikler karbon ve oksijene aittir. Karbon ve oksijen malzemenin hazırlanması sırasında yüzeyine adsorblanması sonucunda oluşmuştur. Üründe demir elementi gözlenmemiştir. Pik şiddetlerinden,

numunedeki borun azota olan atomik oranı 0,87 olarak gözlenmiştir. Bu oran bor ile azotun arasındaki kimyasal stokiometrik oranı olan 1'e yakındır.



Şekil 5.12. 1300°C'de, B/Fe₂O₃ kütle oranı 15 alınarak üretilmiş malzemenin XPS spektrumu.

Farklı gaz giriş kompozisyonlarında ve B/Fe₂O₃ kütle oranlarında elde edilen ürünlerin XPS spektrumları Şekil 5.12 ile benzerdir.

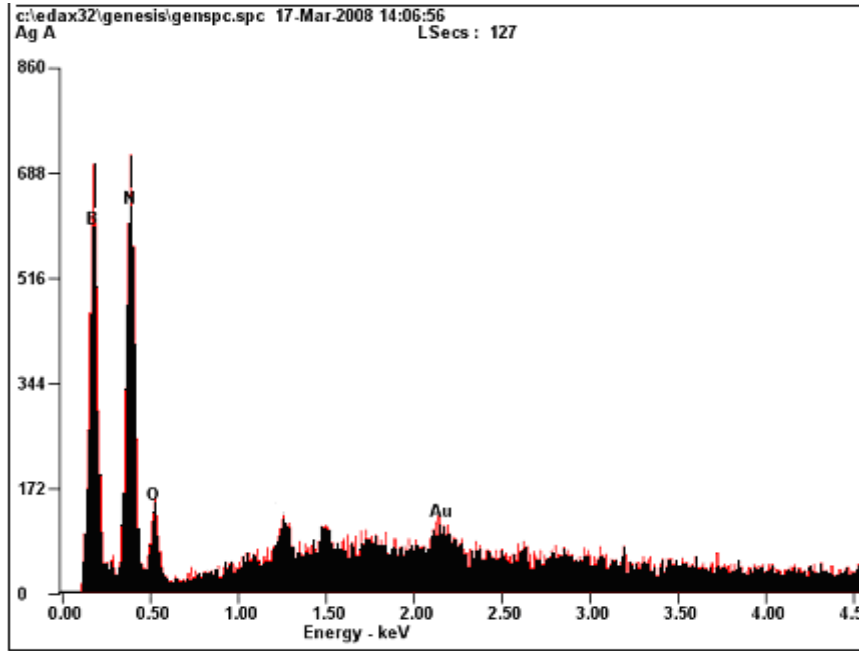
Farklı sıcaklıklarda ve bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenmiş ürünler için borun azota olan atomik oranların birbirine yakın olduğu görülmüştür. Ama 0,5'lik B/Fe₂O₃ kütle oranında sentezlenmiş malzemede borun azota olan atomik oranları 1'in çok çok üzerindedir. Bunun sebebi sentezlenen ürünün içinde çok fazla tepkimeye girmemiş bor bulunması olabilir.

5.2.4. Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi Analiz Sonuçları

1300 °C'de 20'lik bir B/Fe₂O₃ kütle oranı kullanılarak elde edilen ürünün EDX spektrumu Şekil 5.13'de verilmiştir. Spektruma bakıldığı zaman üründe, bor, azot,

oksijen ve altın atomlarının varlığı gözlenmektedir. Oksijen atomunun gözlenmesi malzeme yüzeyine oksijenin adsorblanmasından kaynaklanmaktadır. Altın ise iletkenliği sağlamak ve daha net bir görüntü elde edebilmek amacıyla malzemenin kaplanmasından ileri gelmektedir. Bu spektruma göre borun azota olan atomik oranı 1,05 olarak bulunmuştur.

Farklı sıcaklıklarda, gaz giriş kompozisyonlarında ve bor demir oksit kütle oranlarında elde edilen malzemelerde aynı atomlar gözlemlenmiştir.



Şekil 5.13. Ürünün tipik EDX spektrumu.

Çizelge 5.1’de sentezlenen ürünlerinin bazılarının borun azota olan atom oranları ve bu oranların XPS’ten elde edilen oranlarla karşılaştırılması verilmiştir. XPS ve EDX ile bulunan borun azota olan atom oranlarının birbirlerine yakın ve değerleri 1 civarında oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar borun azota olan stokiometrik oranı ile uyum sağlamaktadır. Çizelge 5.1’den de görüldüğü gibi 0,5’lik B/Fe₂O₃ kütle oranında sentezlenen malzemede borun azota olan atom oranı 6 veya 5’dir. Bunun nedeni ürünün

Çizelge 5.1. Sentezlenen malzemelerin bor azot atom oranları

Sıcaklık(°C)	B/N Kütle oranı	B/N Atom oranı(EDX)	B/N Atom Oranı(XPS)
1300	15	1,30	0,87
1200	15	1,22	1,13
900	15	1,09	0,91
1300	0,5	6	5
1300	5	1,06	1,12

içinde tepkimeye girmemiş bor olmasıdır.

5.2.5. Taramalı Elektron Mikroskop Analiz Sonuçları

Bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak farklı sıcaklıklarda üretilen ürünlerin SEM görüntüleri Resim 5.1’de verilmiştir. Resimlerde bazı bor nitrür nanotüpleri oklarla gösterilmiştir. SEM görüntülerinden 15’lik B/Fe₂O₃ kütle oranından sentezlenmiş BNNT’lerin üretim sıcaklığında yumak halinde oldukları görülmüştür. Sentezlenen nanotüplerin çap büyüklükleri birbirlerine oldukça yakındır. BNNT’lerin çapları 64 nm ile 136 nm arasında değişmektedir ve sıcaklıkla sentezlenen BNNT’lerin çapları değişmemektedir. Uzunlukları hakkında bir değer söylemek mümkün değildir.

1300 °C’de farklı B/Fe₂O₃ oranlarında üretilen malzemelerin SEM görüntüleri Resim 5.2’de verilmiştir. Görüntülerde 0,5 dışındaki bütün B/Fe₂O₃ kütle oranlarında üretilen BNNT’lerin yumak halinde, şişkin oldukları görülmüştür. BNNT’lerin çapları 66 nm ile 136 nm arasında değişmektedir. Bu çap değerleri literatürdeki çap değerleriyle uyum göstermektedir[Tang, 2002, Bae, 2003, Fengqui. 2006, Yu, 2007].

5.2.6. Geçirgenli Elektron Mikroskop Analiz Sonuçları

Farklı sıcaklık ve bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen BNNT’lerin bazılarının TEM görüntüleri Resim 5.3 ve 5.4’de verilmiştir. Farklı sıcaklıkta sentezlenen BNNT’lerin çoğunun bambu(Resim 5.3.a), farklı bor demir oksit kütle

oranlarında sentezlenenlerin çoğunun ise silindir(Resim 5.3.c) şeklinde olduğu gözlenmiştir. Sıcaklık artmasıyla oluşan naotüp sayısı artmaktadır. TEM görüntülerinde görünen küçük siyah noktalar safsızlıkları göstermektedir. Resim 5.3.f 'deki siyah nokta demirdir. Farklı sıcaklıkta ve bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen BNNT'lerinin çoğunun uçları kapalıdır(Resim 5.3.b ve 5.4.e). Nanotüplerin yüzey alanlarının küçük olması uçlarının kapalı olmasından kaynaklanabilir. Ucu açık nanotüpün görüntüsü Resim 5.4.a'da verilmiştir.

5.2.7. Tek Nokta BET Yüzey Alanı Ölçüm Sonuçları

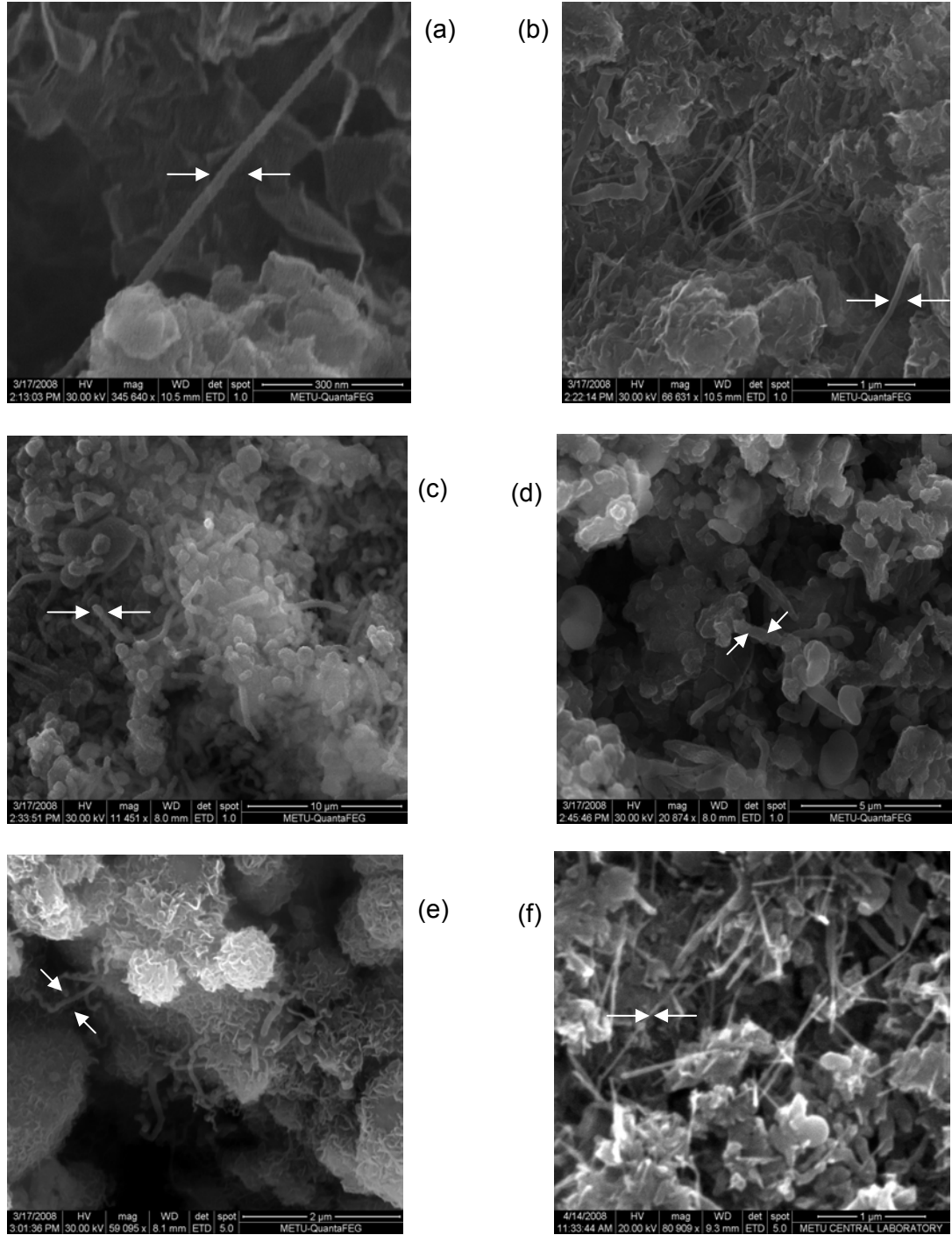
Yüzey alanı ölçümleri gözenekli maddelerin karakterizasyonunda genel olarak kullanılır. Çizelge 5.2'de B/Fe₂O₃ kütle oranı 15 alınarak farklı sıcaklıklarda sentezlenen ürünlerin tek nokta BET yüzey alanları verilmektedir. Tablodan da görüldüğü üzere, reaksiyon sıcaklığı arttıkça ürünlerin yüzey alanında artış gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı sıcaklıklarda üretilen bor nitrür nanotüplerin yüzey alanları

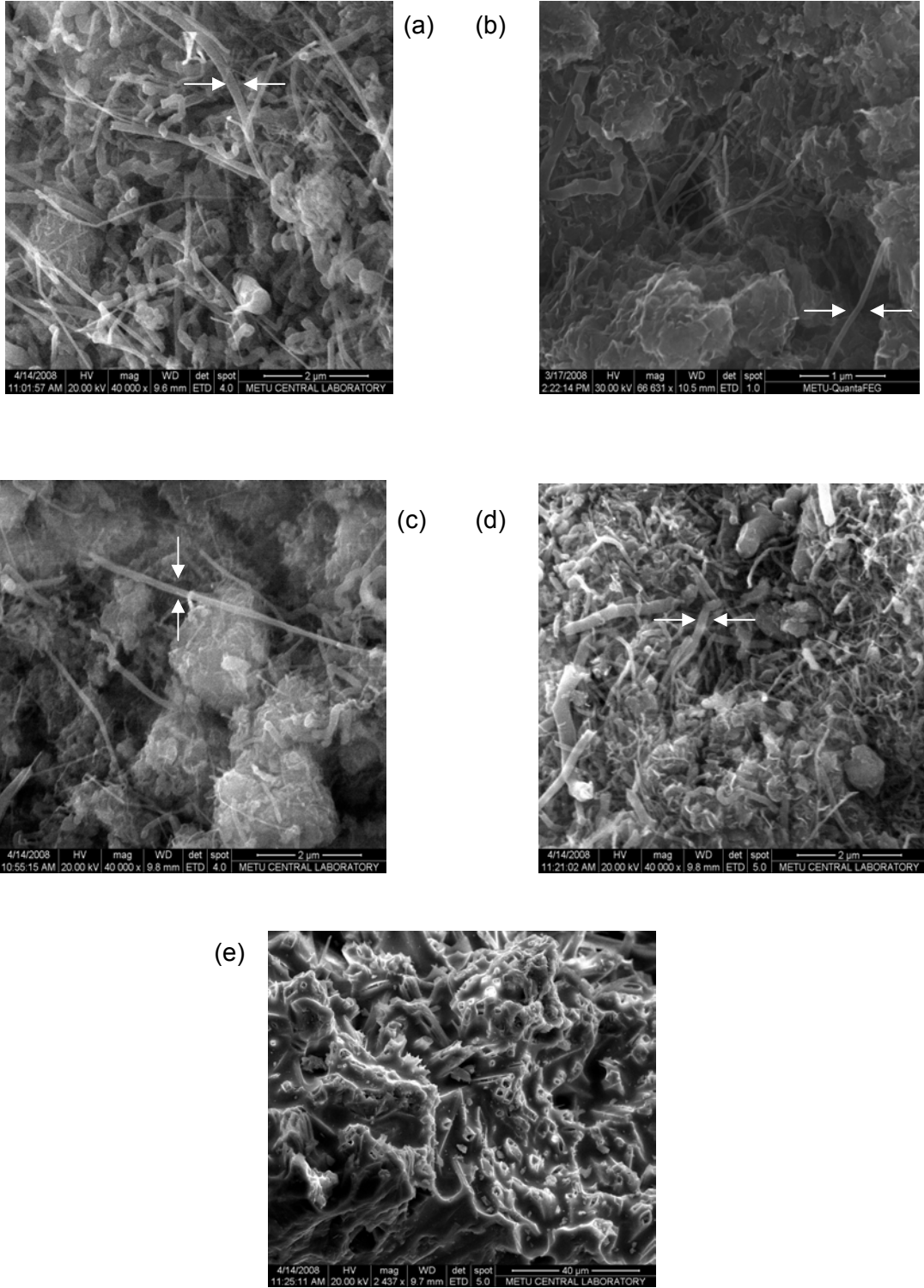
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Tek nokta BET Yüzey Alanı (m ² /g)
1000	8,80
1100	17,60
1200	18,80
1300	26,20

5.2.8. Nitrojen Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzoterm Analiz Sonuçları

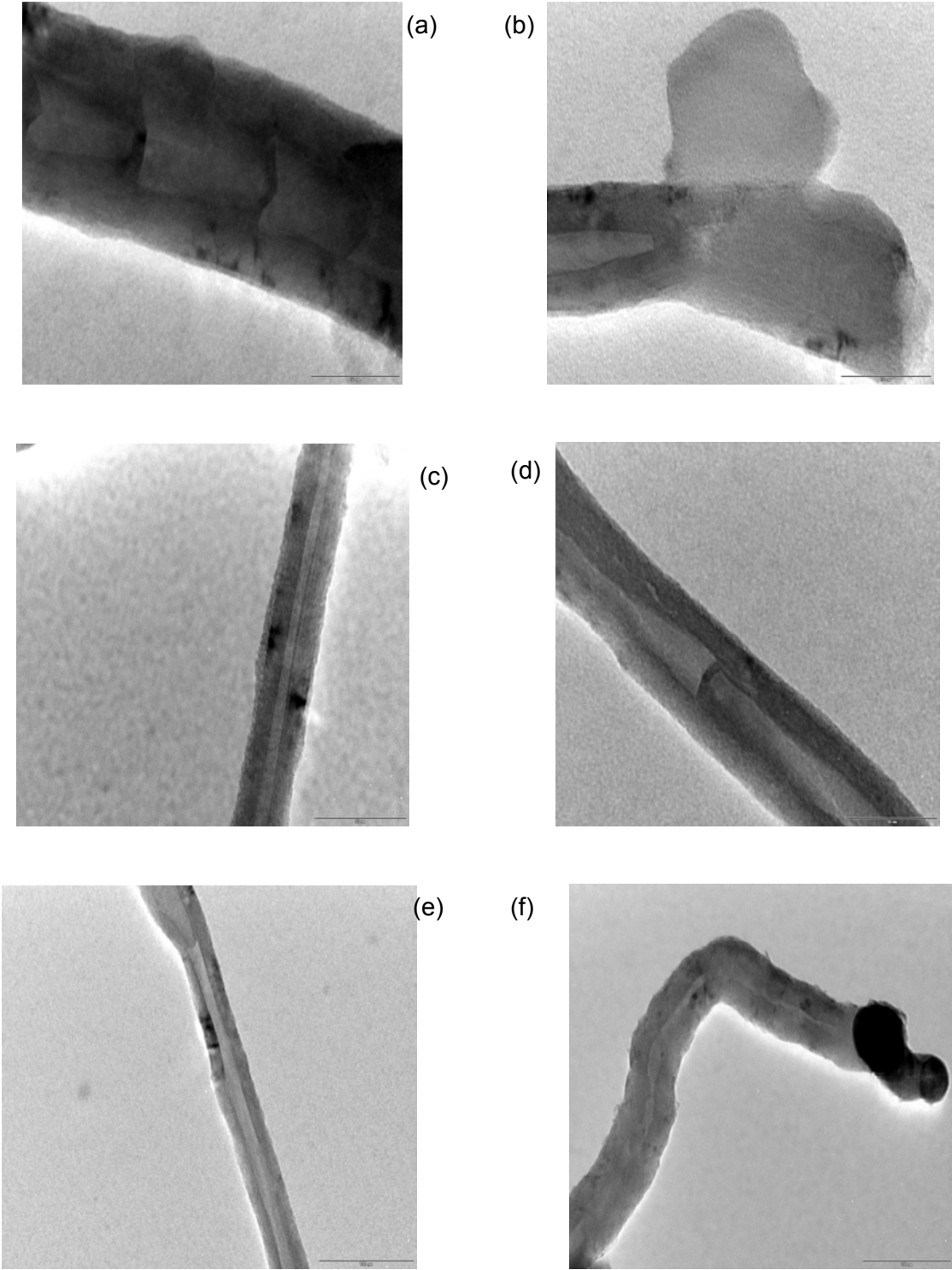
1200 °C ve 1300 °C'de, B/Fe₂O₃ kütle oranı 15 alınarak sentezlenmiş BNNT'lerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 5.14'de, 1300 °C'de B/Fe₂O₃ kütle oranı 5 alınarak sentezlenmiş BNNT'lerin adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise Şekil 5.15'de verilmiştir. Elde edilen numunelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi BDDT (Brauner-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde II inci tip izoterm



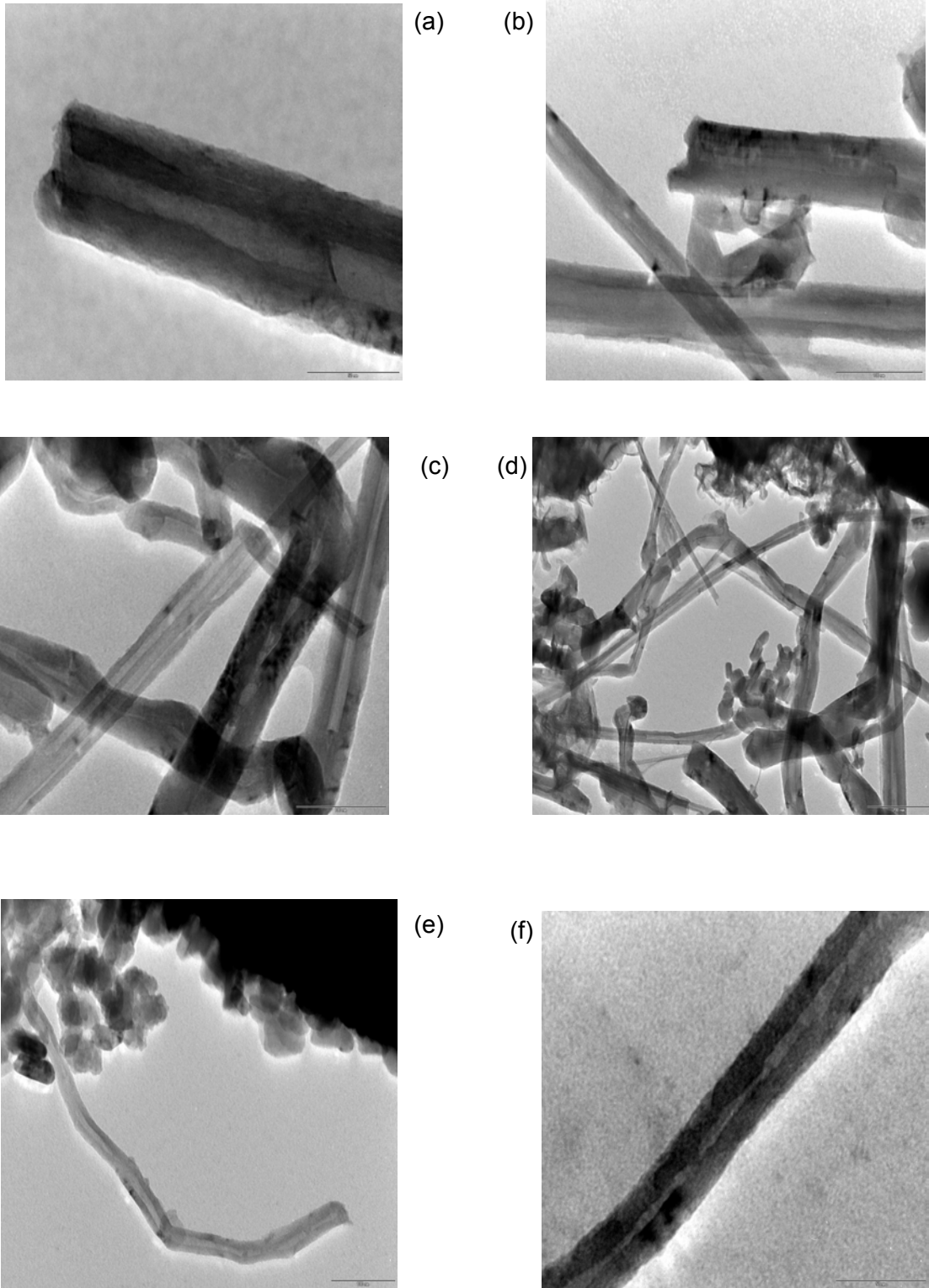
Resim 5.1. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen bor nitür nanotüplerinin SEM görüntüleri: (a) 1300°C , (b) 1300°C, (c) 1200°C, (d) 1100°C, (e) 1000°C ve (f) 900°C.



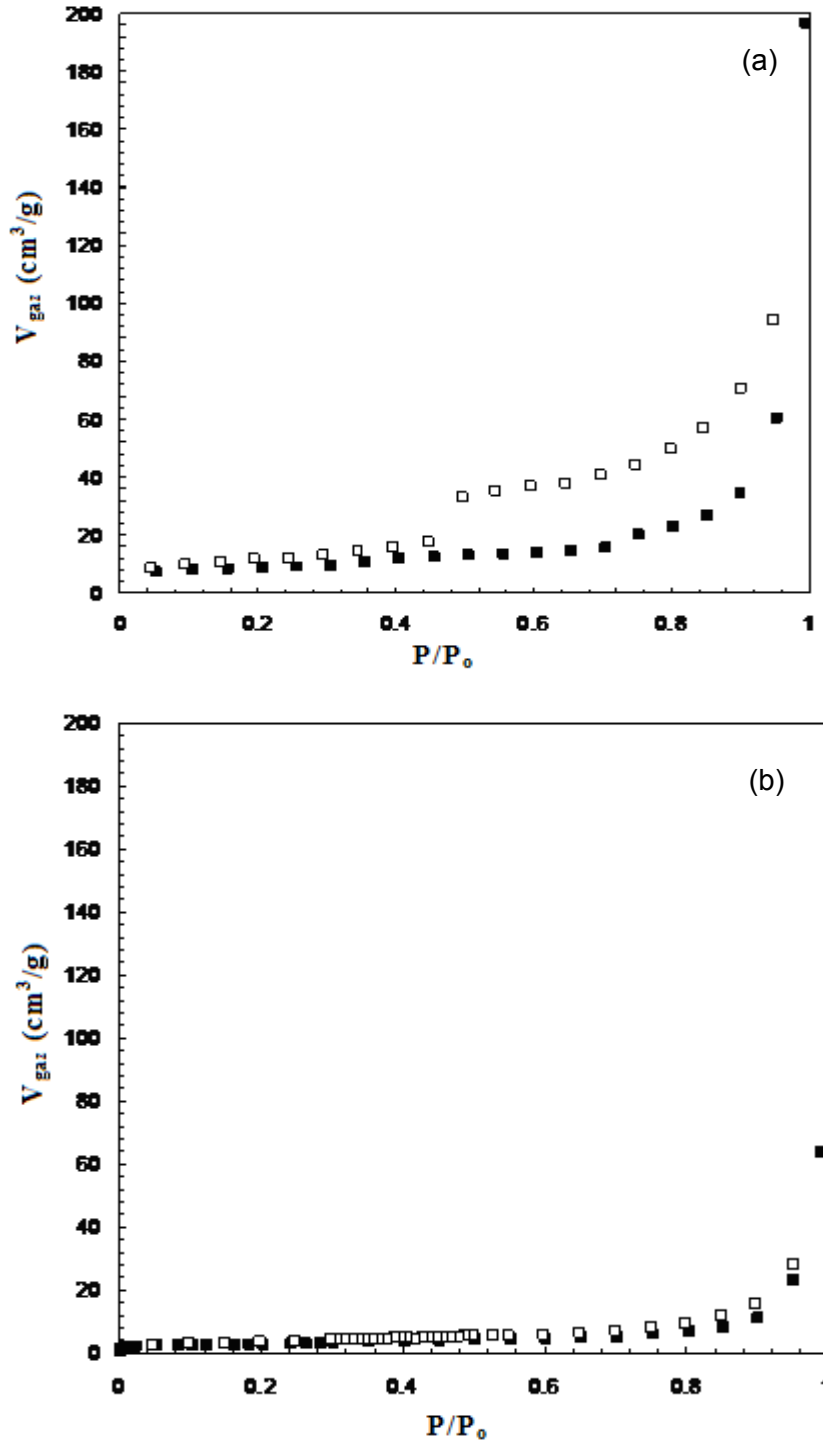
Resim 5.2. 1300°C 'de farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen bor nitür nanotüplerinin SEM görüntüleri: (a) 20 , (b) 15, (c) 5, (d) 1, ve (e) 0,5.



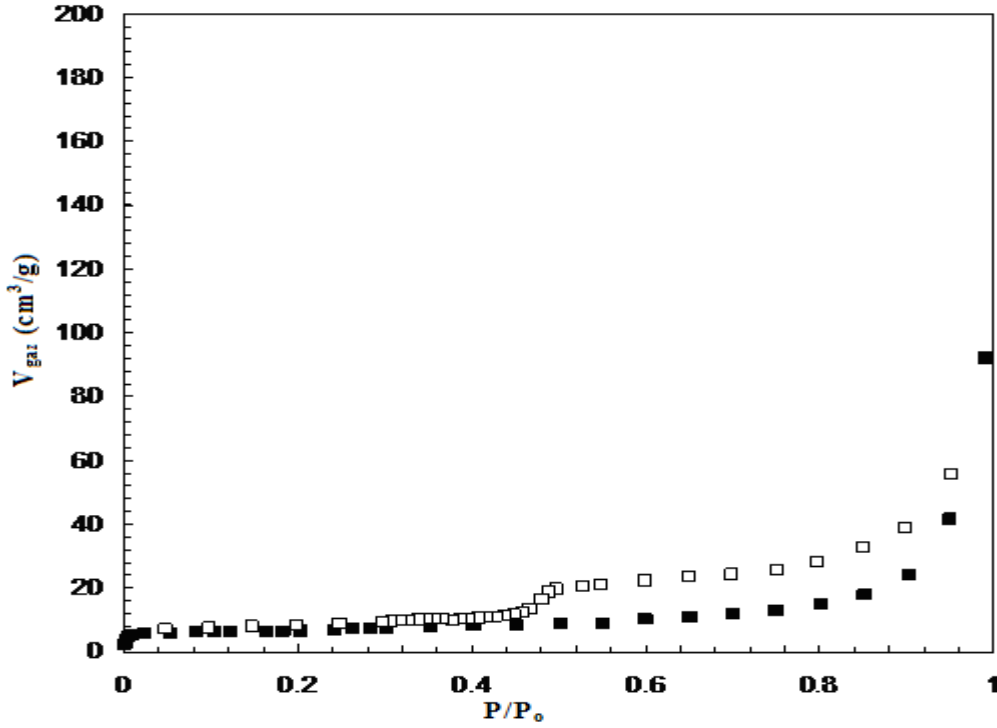
Resim 5.3. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen bor nitrid nanotüplerinin TEM görüntüleri: (a) 1400°C , (b) 1400°C, (c) 1400°C, (d) 1300°C, (e) 1300°C ve (f) 1100°C.



Resim 5.4. 1300°C 'de farklı bor demir oksit kütle oranlarında sentezlenen bor nitrür nanotüplerinin TEM görüntüleri: (a) 20 , (b) 20, (c) 20, (d) 5, (e) 1 ve (f) 1.



Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen malzemeye ait sıvı azot sıcaklığındaki adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi(■: adsorbsiyon; □:desorpsiyon) (a) 1300°C ve (b) 1200°C.



Şekil 5.15. 1300°C 'de, bor demir oksit kütle oranı 5 alınarak sentezlenen malzemeye ait sıvı azot sıcaklığındaki adsorbsiyon/desorpsiyon izotermi(■: adsorbsiyon; □:desorpsiyon).

benzemektedir. Tip II izotermi, adsorbsiyonun gözeneksiz veya mikrogözenekten daha geniş gözenek çapına sahip malzeme olduğunu göstermektedir[Lowell S., 2006]. Şekil 5.14'den de görüldüğü gibi, 0,96 P/P₀ değerinde, 1300°C ve 1200°C sıcaklıklarında üretilen numunelere ait adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminden(Şekil 5.14) görüldüğü gibi P/P₀ 'ın 0,96 olduğu değerde adsorblanan gaz hacmi sırasıyla 90,51 cm³/g ve 33 cm³/g, ve P/P₀'ın 0,01 olduğu bölge de adsorblanan gaz hacmi sırasıyla 8 cm³/g ve 2,2 cm³/g olarak belirlenmiştir. 1300°C ve 1200°C sıcaklıklarında, mikrogözenek bölgesinde P/P₀ 'ın 0,96 olduğu değerde, adsorblanan gaz hacim değerinin sırasıyla %8,8 ve %6,7'sidir. Şekil 5.15 'den, P/P₀ 'ın 0,96 olduğu değerde adsorblanan gaz hacmi 56,26 cm³/g, ve P/P₀'ın 0,01 olduğu bölge de ise adsorblanan gaz hacmi 7,8 cm³/g olarak bulunmuştur. Mikrogözenek bölgesinde (P/P₀<0,01) adsorblanan gaz hacmi, 0,96 P/P₀.

değerinde adsorblanan gaz hacminin %9'udur. Bu değerlerden katının sahip olduğu mikrogözeneklerin önemsiz miktarda olduğu anlaşılmıştır.

Numunelere ait izotermilerin yüksek kısmi basınç değerlerinde desorpsiyon sırasında histeresis oluşumuna rastlanmıştır. Gözeneklere gazın adsorblanması başlangıçta mikrogözeneklerde daha sonra mezogözeneklerde gerçekleşirken adsorblanan gazın desorplanması sırasında gaz ilk olarak mezogözeneklerden daha sonra mikrogözeneklerden uzaklaşmaktadır. Mikrogözeneklerde adsorbsiyon ve desorbsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken mezogözeneklerde bu iki fiziksel olay farklı yolların takip edilmesi ile yer almaktadır. Mikrogözeneklerde, adsorbsiyon gözenek duvarlarına yoğuşma ile meydana gelirken desorbsiyon gözenek duvarlarından buharlaşma ile olmaktadır. Mezogözeneklerin dolumu gözenek duvarları üzerine yoğuşma ile tabakaların oluşumu şeklinde olurken desorbsiyon ile gözeneklerin boşalması gözenek açıklığından buharlaşarak uzaklaşma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden de mezogözenek bölgesinde ($P/P_0 > 0,3$) adsorbsiyon ve desorpsiyon izotermi arasında bir histeresis oluşumu gözlenir. Bu histeresis de Boer sınıflandırmasına göre Tip A histeresistir. Bu tip bir histeresis malzemenin gözeneklerinde silindirik kanalların bulunmasına işaret olabilir [Lowell, 1991]. Histeresis açıklığının sıcaklıkla ve bor demir oksit kütle oranı ile arttığı gözlenmiştir. Ayrıca mezogözeneklerin geniş bir bölgede olduğunu da göstermektedir.

Numunelerin azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterminden (Şekil 5.14 ve şekil 5.15) yararlanarak gözenek hacim değerleri belirlenmiştir. $P/P_0 = 0,99$ ve $P/P_0 = 0,96$ desorpsiyon basınç değerlerinde gözenekten desorplanan gaz hacminin sıvı hacmine dönüştürülmesi ile sırasıyla toplam gözenek hacim değeri ve mezogözenek hacim değeri belirlenmiş ve elde edilen bu değerler Çizelge 5.3'te verilmiştir. 1300°C 'de üretilen BNNT'lerin mezogözenek hacmi $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak (129 cm^3 gaz azot/g), 1200°C 'de üretilen BNNT'lerin mezogözenek hacmi ise $0,059 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak bulunmuştur ($38,2 \text{ cm}^3$ gaz azot/g). Yani reaksiyon sıcaklığı azaldıkça mezogözeneklerin hacmi de

azalmaktadır. 1300°C ve 1200°C'de üretilen BNNT'lerin toplam gözenek hacimleri sırasıyla 0,3 cm³/g (197,9 cm³ gaz azot/g) ve 0,099cm³/g (64,7 cm³ gaz azot/g) olarak bulunmuştur. Aynı şekilde reaksiyon sıcaklığındaki düşüş BNNT'lerin toplam gözenek hacminde düşüşe yol açmıştır. Şekil 5.15'den, bor demir oksit kütle oranı 5 alınarak hazırlanan numunenin mezogözenek hacmi 0,102 cm³/g (66,37 cm³ gaz azot/g), toplam gözenek hacmi 0,142 cm³/g (92,11 cm³ gaz azot/g) olarak bulunmuştur. Bu bilgiler doğrultusunda, B/Fe₂O₃ kütle oranlarında azalma, ürünlerin toplam gözenek ve mezogözenek hacimlerinde azalmaya yol açtığı görülmüştür.

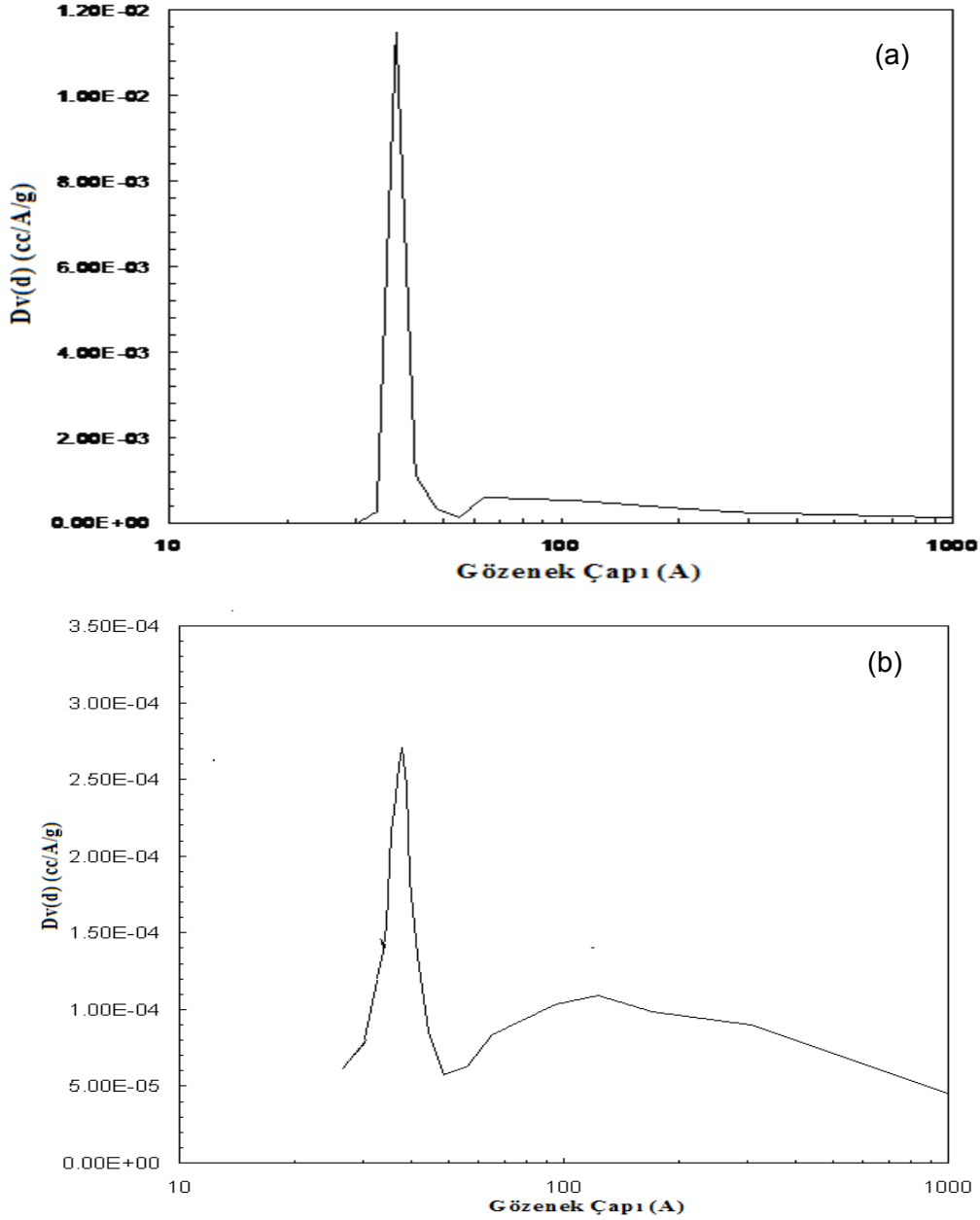
Çizelge 5.3. Sentezlenen malzemelerin fiziksel özellikleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	B:Fe ₂ O ₃ Kütle Oranı	Çok Nokta BET Yüzey Alanı(m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ sıvı azot/g)	Mezogözenek Hacmi (cm ³ sıvı azot/g)
1300	5	23,07	0,142	0,102
1300	15	30,70	0,300	0,200
1200	15	10,16	0,099	0,059

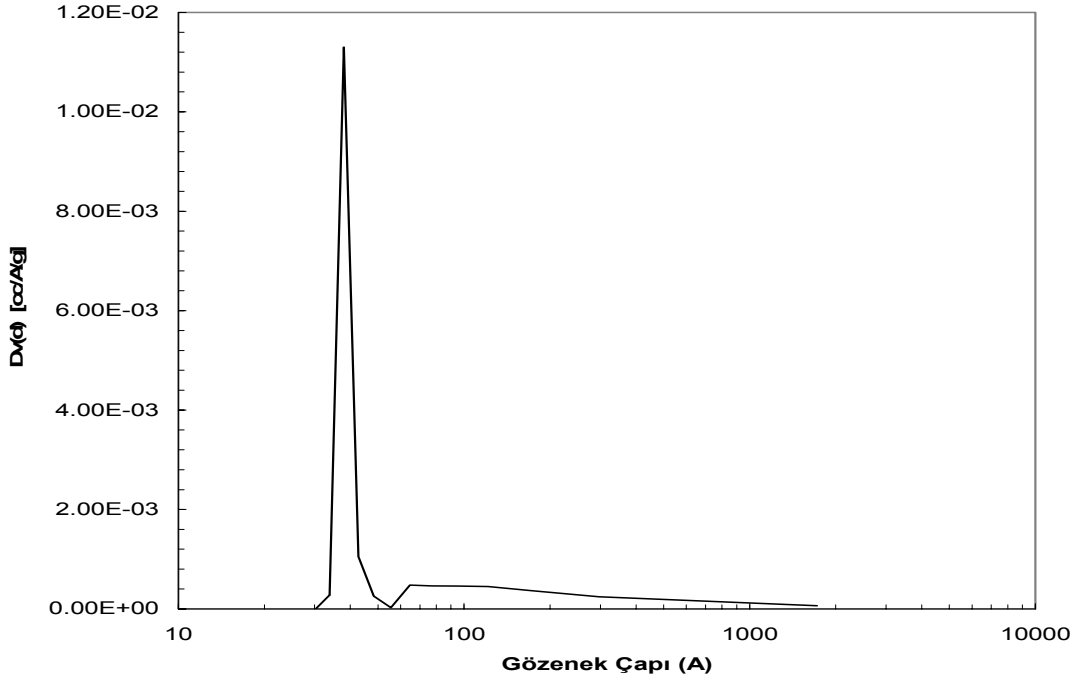
Sentezlenen numunelere ait yüzey alan değerleri çok nokta BET metodu kullanılarak azot adsorbsiyon/desorpsiyon izoterm verilerinden faydalanarak belirlenmiştir BET 0,05<P/P₀<0,30 arasındaki adsorpsiyon değerleri kullanılarak 15'lik B/Fe₂O₃ kütle oranında, 1300°C'de ve 1200°C'de sentezlenen ürünlerin çok noktalı BET yüzey alanları sırasıyla 23,07 m²/g, 30,70 m²/g ve 10,16 m²/g olarak bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığındaki ve B/Fe₂O₃ kütle oranındaki azalmanın BNNT'lerin yüzey alanlarında azalmaya yol açtığı görülmüştür. Bu değerler, tek noktalı BET yüzey alanı değerleri ile uyumludur.

Numunelerin gözenek boyut dağılım grafikleri, 0,35<P/P₀<0,99 kısmı basınç bölgesindeki desorbsiyon verisi kullanılarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metodu ile oluşturulmuştur. Üretilen BNNT'ler için gözenek boyut dağılımları Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir. 1300°C ve 1200°C'de üretilen BNNT'lerin ortalama mezogözenek çap

değerleri sırasıyla 37,93 Å ve 37,98 Å, 1300°C'de 5'lik B/Fe₂O₃ kütle oranından üretilen BNNT'in ise mezogözenek çapı 39,07 Å olarak bulunmuştur. Bütün numunelerde yaklaşık 100 Å gözenek çapında çok küçük pik gözlemlenmiştir. Bu pik ölçülen örneklerde az miktarda da olsa makrogözeneklerin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. Farklı sıcaklıklarda bor demir oksit kütle oranı 15 alınarak sentezlenen malzemelerin gözenek boyut dağılımı: a) 1300 °C ve b) 1200 °C .

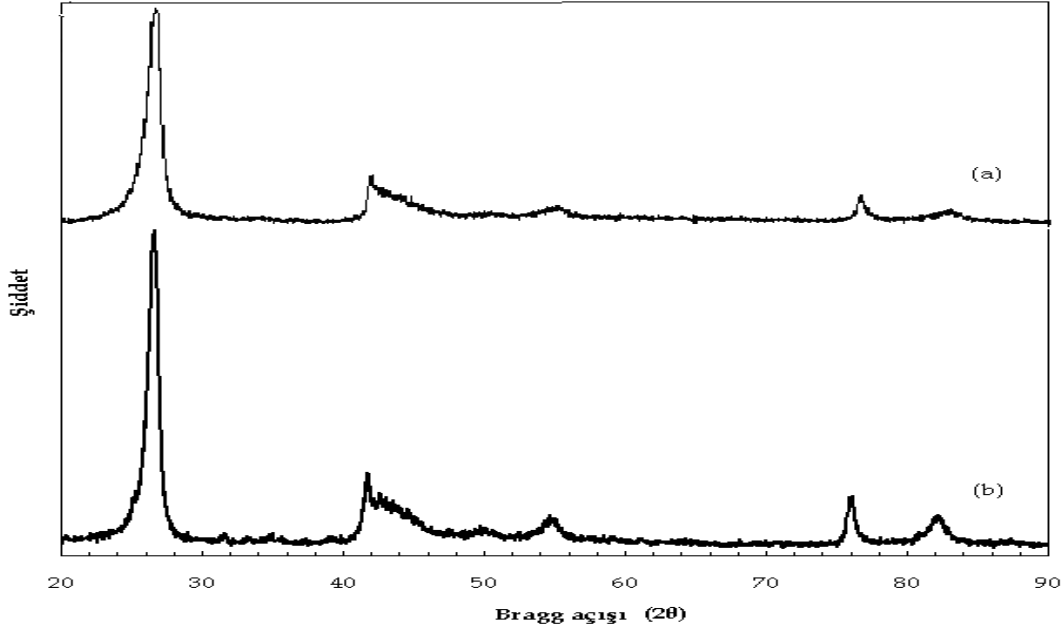


Şekil 5.17. 1300 °C 'de bor demir oksit kütle oranı 5 alınarak sentezlenen malzemenin gözenek boyut dağılımı.

5.3. Tekrarlanabilirlik Deney Sonuçları

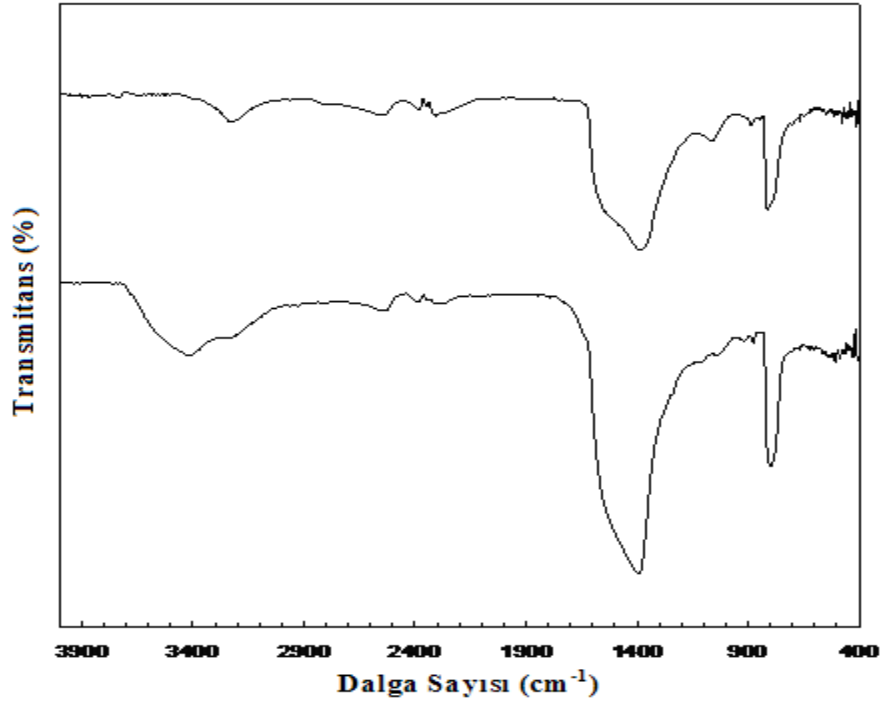
Tekrarlanabilirlik deneyi deneysel verilerinin güvenilirliğini test etmek açısından çok önemlidir. Bu yüzden verinin tekrarlanabilirliğini belirlemek adına aynı koşullar altında, iki deney gerçekleştirilmiş ve sonrasında sonuçları karşılaştırılmıştır. 1300°C 'de 15'lik B/Fe₂O₃ kütle oranında sentezlenen ürünün XRD örnekleri Şekil 5.18'de gösterilmiştir. Şekil 5.18.a'da, 25,9°, 41,9°, 43,7°, 50,0°, 55,1°, 76,2° Bragg açısı değerlerinde gözlenen pikler hekzagonal bor nitrüre, 25,9°, 42,5°, 45,8°, 55,36°, 75,74° Bragg açısı değerlerindeki pikler rombohedral bor nitrüre karşılık gelmektedir. Hekzagonal ve rombohedral bor nitrür fazlarına ek olarak, kübik demir de 44,65° ve 65,2° Bragg açısı değerlerinde gözlemlenmiştir. Şekil 5.18. b'de, 26,64°, 41,86°, 43,52°, 50,2°, 55,1°, 76,2° Bragg açısı değerlerinde gözlemlenen pikler, hekzagonal bor nitrüre karşılık gelmektedir ve 26,64°, 42,7°, 45,44°, 55,12°, 75,72° Bragg açısı değerlerindeki pikler rombohedral bor nitrüre aittir. Hekzagonal ve rombohedral bor nitrür fazlarına ek olarak, yaklaşık 44,6°,

64,88° ve 82,44° Bragg açılarında kübik demir gözlemlenmiştir. Bu iki malzeme hekzagonal ve rombohedral bor nitür ile kübik demir içermektedir.



Şekil 5. 18. 1300°C 'de farklı zamanlarda sentezlenen malzemelerin X-ışını kırınım desenleri.

Şekil 5.19, B/Fe₂O₃ kütle oranını 15 alarak 1300 °C'de sentezlenen ürünün farklı zamanlarda çekilen FTIR spektrumları gösterilmiştir. Bu iki malzeme aynı dalga sayılarında benzer transmittans davranışı göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 1370 cm⁻¹'e ve 810 cm⁻¹ dalga sayılarında pikler gözlenmiştir. Bunlar bor nitürün B - N gerilim titreşimine ve B -N -B bükülme titreşimine ait pikleridir. 2200 cm⁻¹ ile 2300 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki geniş pikler bora aittir. Bor nitürün ve borun karakteristik pikleri dışında ayrıca suya ait olmak üzere 3210 cm⁻¹ dalga sayısında pik gözlenmiştir. 547 cm⁻¹ ve 482 cm⁻¹ dalga sayılarındaki iki pik ise demir okside aittir.



Şekil 5. 19. 1300°C 'de farklı zamanlarda sentezlenen malzemelerin FTIR spektrumları.

6. KAYNAKLAR

Arkema, http://www.arkema.com/images/visuels/products/dossiers/nanotubes_en/types_nanotubes.gif, last accessed date: May 1, 2008.

Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Varies, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubs with single-atomic-layer walls", *Nature*, 363, (1993), 605.

Blasé, X., Rubio, A., Louie, S. G., Cohen, M. L., "Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes", *Europhys. Lett*, 28 (5), 335-340, 1994.

Bae, S. Y., Seo, H., W., Park, J., Choi, Y. S., Park, J. C., Lee, S. Y., "Boron nitride nanotubes synthesized in the temperature range 1000-1200 °C", *Chem. Phys. Lett.*, 374, 534-541, 2003.

Cheaptubes, Properties and applications of carbon nanotubes. http://www.cheaptubesinc.com/applications.htm#Strength_and_Elasticity, last accessed date: May 1, 2008.

Chen, Y., Fitz Gerald, J., Williams, J. S., Bulcock, S., "Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling", *Chem. Phys. Lett.*, 299, 260-264, 1999.

Chen, Y., Chadderton, L. T., Fitz Gerald, J., Williams, J. S., "A solid-state process for formation of boron nitride nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, 74, 2960-2962, 1999.

Cai, P., Chen, L., Shi, L., Yang, Z., Zhao, A., Gu, Y., Huang, T., Qian, Y., "One convenient synthesis route to boron nitride nanotube", *Solid State Commn.*, 133, 621-623, 2005.

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.

Fengqiu, J., Chuanbao, C., Hong, X., Ziguang, Y., "Mechanosynthesis of boron nitride nanotubes", *Chinese J. Chem. Eng.*, 14 (3), 389-393, 2006.

Fu, J. J., Lu, Y. N., Huo, K. F., Wang, X. Z., Li, L., Hu, Z., Chen, Y., "The synthesis of boron nitride nanotubes by an extended vapour-liquid-solid method", *Nanotechnology*, 15, 727-730, 2004.

Gogotsi, Y., *Nanotubes and Nanofibers*, Taylor&Francis Group, 2006.

Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, p56, 1991.

Iijima, S., Ichihashi, T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363, p603, 1993.

Laude, T., Matsui, Y., Marraud, A., Jouffrey, B., "Long ropes of boron nitride nanotubes grown by a continuous laser heating", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 22, 3239-3241, 2000.

Lee, R. S., Gavillet, J., de la Chapelle, M. L., Loiseau, A., Cochon, J. L., Pigache, D., Thibault, J., Willaime, F., "Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zigzag configuration", *Phys. Rev. B*, 64, 121405, 2001.

Laude, T., "Boron nitride nanotubes grown by non-ablative laser heating: synthesis, characterization and growth processes", Phd Thesis, 2001.

Lourie, O., R., Jones, C. R., Bartlett, B. M., Gibbons, P. C., Ruoff, R. S., Buhro, W. E., "CVD growth of boron nitride nanotubes", *Chem. Mater.*, 12, 1808, 2000.

Lowell S., Shields, J. E., Thomas M. A., Thommes M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, Netherlands, 2006.

Lowell S., Shields J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, Third Edition, Chapman & Hall, New York, 1991.

Loiseau, A., Willaime, F., Demoncy, N., Schramchenko, N., Hug, G., Colliex, C., Pascard, H., "Boron nitride nanotubes", *Carbon*, Volume 36, No. 5-6, 743-752, 1998.

Milev, A.S., Kannangara, G. S. K, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fifth Edition, Vol. 17, Wiley, NJ, (2005) pp: 1-29.

Mac, Nanotubes and fullerenes for quantum computing, http://homepage.mac.com/jhgowen/research/nanotube_page/nanotubes.html, last accessed date: May 1, 2008.

Mpourmpakis, G., Froudakis, G. E., "Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study", *Catalysis Today*, 120, 341-345, 2007.

Ma, R., Bando, Y., Sato, T., "CVD synthesis of boron nitride nanotubes without metal catalysts" *Chem. Phys. Lett.*, 337, 61-64, 2001.

Narita, I., Oku, T., "Synthesis of boron nitride nanotubes by using NbB₂, YB₆ and YB₆/Ni powders", *Diamond and Related Materials*, 12, 1912-1917, 2003.

Rosas, G., Sistos, J., Ascencio, J. A., Medina, A., Perez, R., "Multiple-walled BN nanotubules obtained with a mechanical alloying technique", *Appl. Phys. A*, 80, 377-380, 2005.

Tang, C. C., Lamy de la Chapelle, M., Li, P., Dang, H., Y., Fan, S. S., "Catalytic growth of nanotube and nanobamboo structures of boron nitride", *Chem. Phys. Lett.*, 342, 492-496, 2001.

Tang, C., Bando, Y., Sato, T., "Catalytic growth of boron nitride nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 362, 185-189, 2002.

Tang, C., Bando, Y., Sato, T., Kurashima, K., "A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes", *Chem. Commun.*, 12, 1290-1291, 2002.

Tang, C. C., Ding, X. X., Huang, X. T., Gan, Z. W., Qi, S. R., Liu, W., Fan, S. S., "Effective growth of boron nitride nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, 356, 254-258, 2002.

Uminokai, Nanostructures of carbon and boron nitride
<http://uminokai.net/nanotube/intro.php?lg=en>, last accessed date: May 1, 2008.

Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., Raguse, B., Nanotechnology, Basic Science and Emerging Technologies, Chapman & Hall / CRC, Australia, 2002.

Yu, D.,P., Sun, X. S., Lee, C. S., Bello, I., Lee, S. T., Gu, H. D., Leung, K. M., Zhou, G. W., Dong, Z. F., Zhang, Z., "Synthesis of boron nitride nanotubes by means of excimer laser ablation at high temperature", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 16, 1966-1968, 1998.

Yu, J., Bill, C., Li, P., Zhou, J., Chen, Y., "Influence of nitriding gases on the growth of boron nitride nanotubes", *J. Mater. Sci.*, 42, pp 4025-4030, 2007.

Zhou, G. W., Zhang, Z. Bai, Z. G., Yu, D. P., "Catalyst effects on formation of boron nitride nano-tubules synthesized by laser ablation", *Solid State Communications*, 109, 555-559, 1999.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 106M379
Proje Başlığı: Bor Nitrür Nanotüp Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç. Dr. Naime Aslı Sezgi Prof. Dr. Suna Balcı Didem Özmen
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: O.D.T.Ü Kimya Mühendisliği Bölümü
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -----
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.02.2007 ve 01.06.2009
Öz (en çok 70 kelime) <p>Farklı sıcaklıklarda, gaz giriş kompozisyonunda belirli kütleli orandaki B/Fe₂O₃ toz karışımı üzerinden amonyak gazı geçirilerek bor nitrür nanotüpleri(BNNT) üretilmiştir. Sıcaklık artışı ile oluşan ürünün, renginin ve görünümün değiştiği gözlenmiştir. Oluşan katının hekzagonal ve rhombohedral bor nitrür ile kübik demirden meydana geldiği elde edilen X-ışını kırınım desenlerinden anlaşılmıştır. Üretilen BNNT'lerinin çapları sıcaklık ile değişmemiştir. Sentezlenen nanotüplerin bambu ve silindirik uçlarının kapalı ve yumak halinde oldukları gözlenmiştir. Ürünlerin yüzey alanları, sıcaklık ile doğru orantılıdır. Ortalama mezogözenek çapı sıcaklık ile değişmemiştir.</p>
Anahtar Kelimeler: Bor Nitrür, Nanotüpler, Karakterizasyon, Sentez, Nanoteknoloji
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: <p>Özmen, D., Sezgi, N.A., Balcı, S., "Production of Boron Nitride Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Method", EMCC-5th, Editors: Saura F., Liberti M., Barbieri G., Drioli E., p 308, 2008.</p> <p>Özmen, D., Sezgi, N.A., Balcı, S., "Buhardan Kimyasal Katılaşma(CVD) yöntemi ile bor nitrür nanotüp üretimi", 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi CD'si, YMN 12, 2008.</p>