T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPOLAMADA KULLANILAN GÖZENEKLİ BOR YAPILARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Gülenay YELTİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Prof. Dr. Figen KAYA

Kasım, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEPOLAMADA KULLANILAN GÖZENEKLİ BOR YAPILARIN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Gülenay YELTİK tarafından hazırlanan tez çalışması 16.11.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Figen KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Figen KAYA, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Erol KAM, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Hakan YILMAZER, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Figen KAYA sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Depolamada Kullanılan Gözenekli Bor Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Gülenay YELTİK

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2020-4016 kodlu projesi ve Ulusal Bor Araştırm Enstitüsü (BOREN)'in 2018-BK1 burs programı ile desteklenmiştir.

Aileme

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, bilgisini ve tecrübelerini benden esirgemeyen ve kendimi geliştirmemde her zaman yardımcı olan değerli danışmanım Prof. Dr. Figen KAYA'ya en içten duygularımla teşekkürü borç bilirim. Çalışmalarım boyunca Nanoteknoloji laboratuvarı çatısı altında benden desteğini esirgemeyen, yapmış oldukları eleştiri ve yorumlarla bana farklı bakış açıları kazandırmış olan hocalarım Mücahid ÖZCAN ve Suna AVCIOĞLU'na ayrıca teşekkür ederim. Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Kuray DERİCİLER ve Zeynep Naz ATEŞ'e çok teşekkür ederim. Yüksek lisans ve lisans hayatım boyunca her anımı paylaştığım hep yanımda olan canım arkadaşım ŞULE PINAR CİNFER'e ayrıca çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarımda verdikleri proje desteği için Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü 'ne ve Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne (BOREN) teşekkür ederim.

Bütün başarılarımın temeli olan, çıktığım her yolda maddi ve manevi desteklerini bana daima hissettiren, karşılaştığım bütün zorlukları benimle birlikte göğüsleyen annem Nurten Yeltik, babam Birol Yeltik ve ablam Setenay Yeltik'e teşekkürü bir borç bilirim.

Gülenay YELTİK

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ viii
KISALTMA LİSTESİ ix
ŞEKİL LİSTESİ x
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 7
1.3 Hipotez ... 8
2 GÖZENEKLİ MALZEMELER 9
2.1 Gözenekli Malzemelerin Oluşum Mekanizması: Adsorpsiyon ... 9
2.2 Adsorban Malzemeler ... 10
2.3 Bor Nitrür ... 11
2.4 Gözenekli Bor Nitrür Sentez Yöntemleri ... 14
2.4.1 Yukarıdan Aşağıya Sentez Yöntemleri ... 14
2.4.2 Aşağıdan Yukarıya Yöntemler ... 19
2.5 Gözenekli BN Kullanım Alanları ... 25
2.5.1 Gaz Sorpsiyonu ... 25
2.5.2 Suyun Arıtımı ... 26
2.6 Literatür Sonuçları ... 29
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 31
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar ... 31
3.1.1 Kullanılan Malzemeler ... 31
3.1.2 Kullanılan Cihazlar ... 32
3.2 Deneysel Çalışmalar ... 33
3.3 Bor Nitrür Sentezi ... 36
3.3.1 Tek N-Öncüllü Bor Nitrür Sentezleri ... 37
3.3.2 Çoklu N-Öncüllü Bor Nitrür Sentezleri ... 41
3.4 Karakterizasyon Yöntemleri ... 47
3.4.1 SEM ... 47

3.4.2 XRD 48
3.4.3 BET 48
4 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI **50**
4.1 SEM Analizi 50
4.1.1 Tek N- Öncüllü Sentezlerin SEM Analizi Sonuçları 51
4.1.2 Çoklu N- Öncüllü Sentezlerin SEM Analizi Sonuçları 53
4.2 XRD Analizi 57
4.3 BET Analizi 64
5 SONUÇ VE ÖNERİLER **69**
5.1 Genel Sonuçlar 69
5.2 Öneriler 73
KAYNAKÇA **74**
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR **84**

SİMGE LİSTESİ

atm	Atmosfer
°	Derece
m	Metre
µ	Mikro
µm	Mikrometre
ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Santigrat Derece

KISALTMA LİSTESİ

1/2/3-D	Bir/İki/Üç Boyutlu
a-BN	Amorf Bor Nitrür
c-BN	Kübik Bor Nitrür
h-BN	Hekzagonal Bor Nitrür
r-BN	Rombohedral Bor Nitrür
t-BN	Turbostratik Bor Nitrür
w-BN	Würzit Bor Nitrür
AB	Amonyak Boran
BN	Bor Nitrür
BNNS	Bor Nitrür Nanotabaka
BCN	Bor Karbon Nitrür
BET	Brunauer-Emmett-Teller
COF	Kovalent Organik Çerçeve
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CTAB	Setil-trimetilamonyum Bromür
DMF	N,N-dimetilformamid
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MOF	Metal Organik Çerçeve
MOP	Mikro Gözenekli Organik Polimerler
MAB	Tri(metilamino)borazin
N	Azot
P123	Triblok Kopolimer
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Difraktometresi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 (a-b) Gözenekli bor nitrür SEM görüntüleri (c-d) TEM görüntüleri[22] 4
Şekil 1.2 BN-0h SEM görüntüleri; a)katmanlar, b)mikroporlar [32] 6
Şekil 2.1 Bor nitrür allotropları 12
Şekil 2.2 h-BN'nin gaz eksfoliasyonu [91] 18
Şekil 2.3 Nano kılcalların oluşumu [99] 22
Şekil 3.1 Öncüllerin hazırlanmasının şematik örnek görseli 33
Şekil 3.2 Havanda öğütme işlemi 34
Şekil 3.3 Isıl işlem şematik gösterimi 34
Şekil 3.4 Farklı başlangıç malzemelerinden sentezlenen nanoyapıların ısıl işlemleri süresince izlenen ısıtma profili 35
Şekil 3.5 Gözenekli BN genel üretim akış şeması 35
Şekil 3.6 Borik asit-üre öncülleri ile sentez 37
Şekil 3.7 BNM üretim akış şeması 38
Şekil 3.8 Borik asit- melamin öncülleri ile sentez 39
Şekil 3.9 Borik asit- melamin bileşiminin ısıl işlem öncesi-sonrası 39
Şekil 3.10 BN-UA üretim akış şeması 40
Şekil 3.11 Borik asit-ürik asit kullanılarak yapılan sentez 40
Şekil 3.12 Borik asit-ürik asit bileşiminin ısıl işlem öncesi ve sonrası 40
Şekil 3.13 Borik asit-üre-amonyum hidroksit karışımının öğütülmesi 41
Şekil 3.14 BNU-AH üretim akış şeması 42
Şekil 3.15 1)BNU-AH(0,55mL), 2)BNU-AH(1mL), 3)BNU-AH(2mL) jel formları (soldan sağa) 43
Şekil 3.16 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(0,55mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası 43
Şekil 3.17 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(1mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası 44
Şekil 3.18 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(2mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası 44
Şekil 3.19 BNM-AH üretim akış şeması 45
Şekil 3.20 Borik asit - melamin - amonyum hidroksit kullanılarak yapılan sentez

ve ısıl işlem öncesi-sonrası 46
Şekil 3.21 BNU-UA üretim akış şeması 46
Şekil 3.22 Borik asit-üre-ürik asit kullanılarak yapılan sentez 47
Şekil 3.23 Borik asit-üre-ürik asit bileşiminin ısıl işlem öncesi ve sonrası 47
Şekil 4.1 BNU-SEM görüntüleri 52
Şekil 4.2 BNM SEM görüntüleri 52
Şekil 4.3 BNUA SEM görüntüleri 53
Şekil 4.4 BNU-AH1 SEM görüntüleri 54
Şekil 4.5 BNU-AH2 SEM görüntüleri 54
Şekil 4.6 BNU-AH3 SEM görüntüleri 55
Şekil 4.7 BNU-AH4 SEM görüntüleri 55
Şekil 4.8 BNM-AH SEM görüntüleri 56
Şekil 4.9 BNU-UA SEM görüntüleri 57
Şekil 4.10 Gözenekli BN numunelerinin XRD paternleri 58
Şekil 4.11 (a) BNU (b) BNM (c) BNUA ait XRD eğrileri 60
Şekil 4.12 (a) BNU-AH1 (b) BNU-AH2 (c) BNU-AH3 (d) BNU-AH4 ait XRD grafikleri 62
Şekil 4.13 (a) BN-AH (b) BNU-UA ait XRD eğrileri 63
Şekil 4.14 BNU numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği 66
Şekil 4.15 BNM numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği 66
Şekil 4.16 BNU-AH numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği 67
Şekil 4.17 BNU-AH3 numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği 68

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Borik asit-üre çözeltisinin farklı çözücülerde çözünmesi [31] 6
Tablo 3.1 Sentezde kullanılan öncüller 31
Tablo 3.2 Deney çalışmalarında kullanılan cihazlar 32
Tablo 3.3 Sentez parametreleri 36
Tablo 4.1 Numune adları ve içerikleri 50
Tablo 4.2 Bor nitrür oranları 63
Tablo 4.3 Gözenekli bor nitrür BET yüzey alanları 70

ÖZET

Depolamada Kullanılan Gözenekli Bor Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu

Gülenay YELTİK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Figen KAYA

Bor madenin Türkiye'de %73'lük rezerve sahip olmasından dolayı yapılan çalışmalar ülke ekonomisine katkı sağlaması açısından önemli hale gelmektedir. Günümüzde cam, metalurji, kimya, gıda, tarım, sağlık, otomotiv ve enerji gibi çok çeşitli alanlarda kullanımı bulunduğundan bor ile yapılan çalışmalara ilgi giderek artmaktadır. Gözenekli bor nitrür (BN), yüksek termal ve oksidatif kararlılığı ve sahip olduğu bağ polaritesi ile yeni bir adsorban malzeme olarak dikkat çekmektedir. Sahip olduğu özellikler, BN'yi çok çeşitli adsorpsiyon uygulamalarında, zor koşullar altında çalışmaya elverişli kılmaktadır. Sunulan tez çalışmasında, üstün özellikler gösteren bor nitrürün düşük üretim maliyetlerinde kolay metotlar kullanılarak sentezlenmesi ve gözenekliliğin artırılması hedeflenmektedir. Gözenekliliğin artması ile depolama kapasitesinin artacağı da öngörülmektedir. Gözenekli malzemelerin potansiyelinden verimli şekilde yararlanmak için oluşum mekanizmalarının anlaşılması ve gözenek yapısının ayarlanabilir olması çok önemlidir. Çalışmada yüksek kaliteli mikro, mezo ve makro gözenekli bor nitrür nanoparçacık ve nanoçubukların sentezi öngörülmektedir. Sol jel yöntemler ile çözücü içinde çözünen/ solüsyona alınan başlangıç malzemelerinin; sıcaklık, konsantrasyon, başlangıç malzemesi bileşimi gibi

parametrelerin değiştirilmesiyle nanoyapılara dönüştürülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sentez için kullanılacak başlangıç hammaddelerinde bor kaynağı olarak; yerli üretim olan ETİ MADEN borik asit (H_3BO_3) ve azot kaynağı olarak suda kolay çözünebilme özelliklerinden dolayı melamin ($C_3H_6N_6$), üre (CH_4N_2O), ürik asit ($C_5H_4N_4O_3$) ve amonyum hidroksit (NH_4 OH) polimer malzemeleri tercih edilmiştir. Bor ve azot kaynakları farklı oranlarda sulu çözeltiler içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılıp ısıtılarak reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tozlar ısıl işleme tabi tutularak nano boyutlu bor nitrür yapılar elde edilmiştir. Sözü geçen ısıl işlem basamakları azot atmosferde gerçekleştirilmiştir. Basamaklı ısıl işlem prosesiyle yapıda bulunan karbon, hidrojen ve oksijen atomlarının uzaklaştırılması ile gözenek miktarının artırılması planlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bor Nitrür, Gözenekli malzeme, Sol-jel sentez, Depolama, Nano yapı

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Porous Boron Structures Used in Storage

Gülenay YELTİK

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Figen KAYA

Due to the fact that the boron mine has a 73% reserve in Turkey, the studies become important in terms of contributing to the country's economy. Today, interest in studies with boron is increasing, as it is used in a wide variety of fields such as glass, metallurgy, chemistry, food, agriculture, health, automotive and energy. Porous boron nitride (BN) attracts attention as a new adsorbent material with its high thermal and oxidative stability and bond polarity. Its properties make BN suitable for a wide variety of adsorption applications and to work under harsh conditions. In the presented thesis, it is aimed to synthesize boron nitride, which has superior properties, by using easy methods at low production costs and to increase the porosity. It is also predicted that the storage capacity will increase with the increase in porosity. In order to exploit the potential of porous materials efficiently, it is very important to understand the formation mechanisms and the pore structure to be adjustable. In this study, the synthesis of high-quality micro, meso and macroporous boron nitride nanoparticles and nanorods is envisaged. The starting materials that are dissolved / taken into solution in the solvent by sol gel methods; The studies were carried out to transform them into nanostructures by changing parameters such as temperature, concentration, starting material

composition. As a boron source in the starting raw materials to be used for synthesis; ETİ MADEN boric acid (H_3BO_3), which is domestic production, and melamine ($C_3H_6N_6$), urea (CH_4N_2O), uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) and ammonium hydroxide (NH_4 OH) polymer materials are preferred due to their easy solubility in water as nitrogen source. Reactions were carried out by mixing boron and nitrogen sources in aqueous solutions at different ratios with the help of a magnetic stirrer and heating them. The obtained powders were subjected to heat treatment and nano-sized boron nitride structures were obtained. Above-mentioned heat treatment steps were carried out in nitrogen atmosphere. It is planned to increase the pore amount by removing the carbon, hydrogen and oxygen atoms in the structure with the step heat treatment process.

Keywords: Boron Nitride, Porous Material, Sol-gel synthesis, Storage, Nanostructure

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Bor madeninin tarihi yüzyıllar öncesine dayandığı ve tarih boyunca kullanıldığı bilinmektedir. Bor, doğada saf halde bulunmaz, element olarak B^{10} ve B^{11} olarak adlandırılan iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır. B^{10} izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3 olup B^{11}'in bulunma oranı ise %79,7-80,9'dur. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. 230 çeşit bor mineralinin olduğu bilinmektedir. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle çok sayıda farklı bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir element olan bor, çok çeşitli bileşik yapma kapasitesine ve nötronları absorbe etme özelliğine sahip olmasından dolayı sanayinin vazgeçilmez hammaddelerinden bir tanesi olarak görülmektedir. Bor madeni, özellikle cam sanayi olmak üzere, porselen-seramik sanayi, emaye-firit sanayi, tarımda gübre sanayi, metalurji sanayi, ilaç, kimya, tıp (sağlık), otomotiv sanayi, enerji sanayi, nükleer enerji, uzay ve havacılık sanayi, iletişim, haberleşme, elektronik, bilgisayar sanayi, deterjan, sabun sanayi, inşaat sektörü, yalıtım, izolasyon sanayi, tekstil sanayi, dericilik sanayi, fotoğrafçılık gibi birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Türkiye, dünyadaki toplam bor rezervlerinin %73'lük payına sahiptir. Bu pay ülkemizde borlu malzemelere duyulan ilgiyi arttırmasına rağmen, çalışmalar sınırlı kalmaktadır [1], [2].

Üstün özellikleri sayesinde, depolama dahil çeşitli alanlarda kullanımında gelecek vaadeden gözenekli bor nitrür, adsorban malzeme olarak çalışmalara yeni bir alan sunmaktadır. Adsorban malzemeler, su ve hava temizlemeden katalize, kimyasal ayrıştırmadan enerji depolamaya ve daha pek çok farklı alanlarda üstün başarı göstermiştir [3], [4], [5], [6]. Adsorban malzemeler, yüzeylerinde sıvı katı veya gaz moleküllerini verimli bir şekilde adsorbe edebilen ve barındırabilen geniş yüzey alanlı malzemelerdir. Bu malzemelerin başarısı sayesinde, karbondioksitin emisyon kaynaklarından uzaklaştırılması, sera gazı emisyonlarının önemli ölçüde azaltılması, hidrokarbonlar vb. karmaşık kimyasal karışımların ayrılması gibi bazı mevcut problemleri çözüme kavuşturma potansiyeline sahip olduklarına inanılmaktadır. Bu problemlerin çözüme ulaşması bir çok açıdan yaşama fayda sağlayacaktır. Örneğin ham

petrol eldesinde kullanılan damıtma işlemine alternatif üretim sunduğundan endüstriyel enerji tüketimini önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayırma işlemleri, çoğunlukla damıtma gibi enerji gerektiren yöntemlerle gerçekleştirildiği için sanayide tüketilen enerjinin yarısından fazlasını oluşturmaktadır. Adsorban malzemeler, fiziksel emilim yoluyla boyutsal olarak ayrıştırmayı veya kimyasal afinite ile ayrıştırmanın kapısını açar [7].

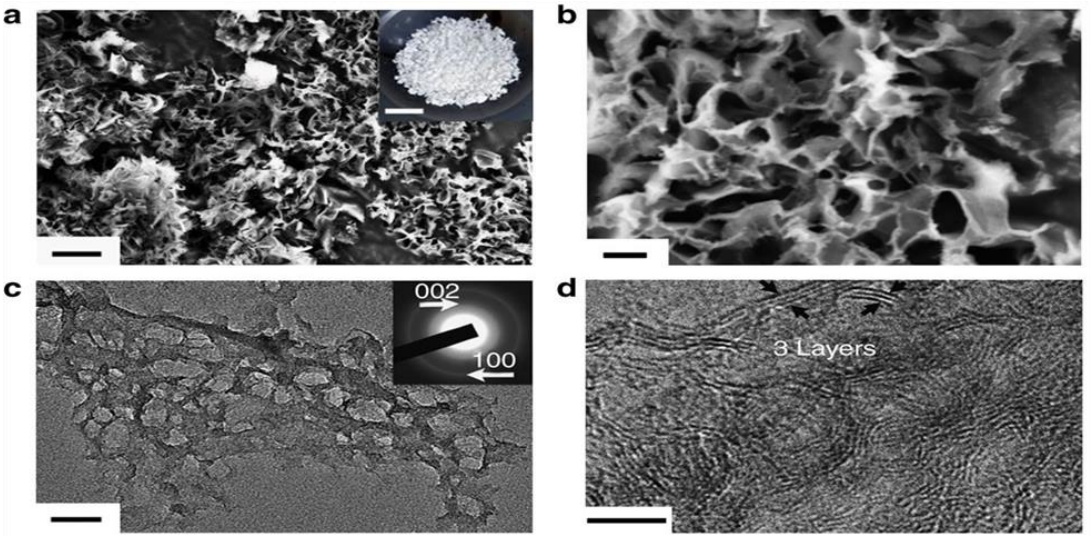
Adsorban malzemelerin sürekli gelişimi, performansı iyileştirilmiş malzemelere ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir. Gözenekli bor nitrür (BN), bir bağ polaritesinin varlığı ve son derece yüksek termal ve oksidatif kararlılığı sayesinde umut veren yeni bir adsorban malzemedir [8]. Ancak, bu malzeme nispeten az kullanılmaktadır ve henüz geniş çapta araştırılmamıştır. Gözenekli BN'nin kullanımının yaygınlaşmasını sağlamak için yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi ve oluşum mekanizmalarının anlaşılması gerekmektedir. Bu sebeple yapılan araştırmaların ve çalışmaların artması beklenmektedir.

Sıralı mezo-gözenekli malzemelerin başarılı bir şekilde keşfinden bu yana [9], yeni gözenekli adsorban malzemelerin araştırılmasına olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bir grafit analoğu olan hegzagonal bor nitrür (h-BN), 5-6 eV geniş bant boşluğuna sahip bir dielektrik malzemedir [10] ve gözenekli yapıda kristalize edildiğinde, yüksek özgül yüzey alanı, düşük yoğunluk, mükemmel korozyon direnci, yüksek termal iletkenlik, kimyasal dayanıklılık ve oksidasyon direnci gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir [11], [12]. Bu özellikler, gözenekli BN'yi hidrojen depolama [13]–[16], CO2 yakalama [17]–[19], havadaki kirleticilerin uzaklaştırılması [20], [21], sudaki kirleticileri arıtma [13], [21]–[23], yağ adsorpsiyonu [22], [24], [25] ve çok zorlu ortamlarda kataliz gibi çeşitli alanlardaki uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Belirli adsorpsiyon uygulamaları için veya katalizör desteği olarak gözenekli BN kullanmak istenirse, malzemelerin özelliklerinin, adsorpsiyon performansını ve katalizör taneciklerinin birikmesini doğrudan etkileyebileceğinden dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gereklidir. Bazı ön çalışmalar sentez koşullarının gözenekli BN'nin yapısal ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin; Nag ve ark., yaptıkları çalışmada bor nitrür nanotabakaların (BNNSs) yüzey alanının üre-borik asit mol oranının arttırılmasıyla arttırılabileceğini göstermektedir. Isıl işlem öncesinde öncüllerin başlangıç oranını değiştirmenin, ortaya çıkan BN'nin yüzey alanlarında üç kat artışa yol açtığını ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, rapor edilen gözeneklilik sınırlı kalmıştır (SBET < 1000 m^2/g). Farklı molar oranlara (1:6, 1:12, 1:24, 1:48 ve 1:72) sahip olan borik asit ve üre

karışımları su içerisinde çözündürülür suyun buharlaşmasıyla beyaz çökelti elde edilir. Elde edilen karışım N_2 gaz atmosferi altında ısıl işlem uygulanır, beyaz toz ürün elde edilir. BN katmanlarının yüzey alanı, beklendiği gibi katman kalınlığındaki azalma ile artar, en düşük katman kalınlığına sahip numune, 927 m^2/g yüzey alanı ve yüksek CO_2 alımı sergiler [17]. Ayrıca, Zhao ve ark. yaptıkları çalışmada bor nitrür 3D köpüğün, organik kirleticiler ve yağlar içinde ağırlığının 70 ila 190 katı kadar adsorbe miktarının olduğunu belirlemişlerdir [25].

Gözenekli BN, bottom-up sentez yaklaşımları ile oldukça basit bir şekilde elde edilebilmektedir. Geliştirilen bu yaklaşımların genel olarak sınıfa ayrıldığını söyleyebiliriz. Bunlar, şablon tabanlı yöntemler ve şablonsuz yöntemlerdir. Şablonsuz bir yöntem olan "Chemical blowing" tekniği amonyak boranın inert atmosfer altında 1400°C'ye kadar ısıtılmasından oluşur. Uygulanması nispeten kolay olsa da, bu teknik pahalı bir öncülün (amonyak boran) kullanımına dayanır ve düşük yüzey alanlı bir malzeme ile sonuçlanır (<150 m^2/g) [26], [27]. İkinci sentez yöntemi olan şablonlama yönteminde, elde edilen BN'nin gözenekliliğini kontrol etmek amacıyla şablon bir malzeme kullanılır. Kullanılan bazı şablon örnekleri mezoporoz silika, karbonlu malzemeler ve zeolitleri içerir [28]–[30]. Bir şablonun kullanımından kaçınmak ve dolayısıyla sentez adımlarının sayısını ve ilişkili maliyeti azaltmak için şablonsuz yöntemler geliştirilmiştir. Genel olarak, katı azot ve bor öncülleri (melamin / üre ve bor oksit / borik asit vb.) karıştırılarak, inert atmosfer altında 500-2000°C dereceler arasında ısıl işleme tabi tutulur [13]–[15], [17]. Bazı durumlarda, azot öncüsü olarak amonyak gazı kullanılır. Bu yaklaşımı takiben, yaklaşık 1700 m^2/g'ye kadar yüzey alanına sahip malzemeler elde edilmiştir. Li vd., yaptıkları çalışmada iki aşamalı bir yaklaşımla yüksek kaliteli mikro/mezoporoz gözenekli bor nitrür malzemesinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentez için bor kaynağı olarak borik asit, N kaynağı için melamin kullanmışlardır. Yüksek yüzey alanına (1687 m^2/g) ve geniş gözenek hacmine (0,99 cm^3/g) sahip BN elde etmişlerdir. Yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve yapısal kusurları içeren özellikler, BN malzemesinin hidrojen depolama ve atık su arıtma uygulamaları için son derece uygun olduğunu ortaya koymuşlardır. Oda sıcaklığında ve 3 MPa'lık nispeten düşük basınçta % 5,6'ya kadar yüksek ağırlıkta adsorpsiyonlu BN filamentlerinin mükemmel hidrojen alım kapasitesini göstermişlerdir [13].

Ayrıca, su kaynaklarının ve çevrenin korunması açısından yağların, organik çözücülerin ve boyaların sudan uzaklaştırılması büyük bir öneme sahiptir. Bu kirleticilerin uzaklaştırılması için emme kapasitesi yüksek gözenekli malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde emici olarak kullanılan aktif karbon, zeolitler, doğal lifler gibi malzemeler emme kapasitesi açısından yetersiz kalmaktadır. Gözenekli bor nitrür sahip olduğu geniş enerji bant aralığı, elektrik yalıtımı, yüksek termal iletkenlik ve kararlılık, yüksek oksidasyon direnci ve kimyasal inertlik gibi özellikler bakımından grafene kıyasla benzersiz özelliklere sahiptir. BN bağlarının poliretesi ve h-BN nanoyapıların yüksek yüzey alanı sayesinde organik kirleticilerden hidrojene kadar çeşitli maddelerin adsorpsiyonunu sağlamaktadır. BN hafif elementlerden oluştuğu için, yüksek alımlı gravimetrik kapasiteye sahip emiciler vaat eder. Yüksek kimyasal ve termal stabilitesi de geri dönüşüme kolayca ulaşılabileceğini düşündürmektedir. Nanoyapılı BN bu nedenle adsorban bir malzeme olarak ideal bir adaydır. Lei ve çalışma arkadaşları yaptıkları bir çalışmada su kirleticileri arındırmak için bor nitrür kullanmışlardır. Borik asit (H_3BO_3) ve guanidin hidroklorür kullanarak elde ettikleri nano yapılı bor nitrürün suyu iterken, yağ ve organik çözücüleri kendi ağırlığının 33 katı kadar emme kapasitesi bulundurduğunu ortaya koymuşlardır. Elde ettikleri doymuş bor nitrür nano katmanların, oksidasyona karşı güçlü dirençleri nedeniyle havada yanarak veya ısıtılarak yeniden kullanım için kolayca temizlenebildiğini gözlemlemişlerdir. Gözenekli BN'nin spesifik yüzey alanını 1427 m^2/g elde etmişlerdir [22].



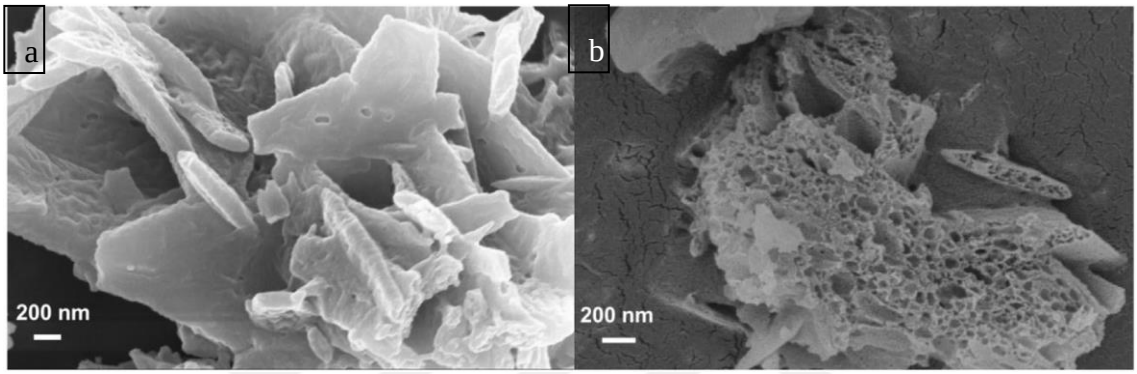
Şekil 1.1 (a-b) Gözenekli bor nitrür SEM görüntüleri (c-d) TEM görüntüleri [22]

Çoğu çalışmada, nitrojen ve bor öncülerinin BN oluşumuna yol açan ısıl işlemden önce bir çözücü, genellikle metanol veya su, içinde karıştırıldığı belirtilmektedir. Bu adım çoğu çalışmada uygulanmış olsa da, Wu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaya kadar bu adımın BN oluşumu üzerindeki etkisi hakkında detaylı bir çalışma sunulmamıştır. Wu vd., BN sentezinden önce öncüllerin çözünme aşaması sırasında kullanılan çözücülere bağlı olarak değişen yüzey alanlarına sahip BNNS'ler elde etmişlerdir. Daha fazla oranda N içeren öncü malzeme kullanımı ile daha geniş yüzey alanı elde etmişler. Reaksiyon ara maddelerinin hazırlanmasının önemi gösterilmiştir ancak yaklaşım uzun kuruma süreleri gerektirmiştir. Nano gözenekli h-BNNS sentezi için borik asit ve üre, farklı çözücüler içinde çözdürülmüş. 0,01 mol H_3BO_3 ve 0,30 mol üre kullanılmıştır. En iyi sonucu veren metanol/su karışımı 0,15 mol üre ile denenmiştir. Buharlaşan çözücülerle elde edilen beyaz kristalli toz h-BNNS üretmek için N_2 gaz akışı altında piroliz edilmiş. Nanoporoz h-BNNS aşağıdaki tabloda verilmiştir [31].

Tablo 1.1 Borik asit-üre çözeltisinin farklı çözücülerde çözünmesi [31]

Samples	**Solvents(volume ratio 1:1)**	**Molar ratio(boric acid:urea)**	**BET surface area ($m^2.g^{-1}$)**
BN-M15	Methanol/water	1 : 15	1290
BN-M30	Methanol/water	1 : 30	1900
BN-E30	Ethanol/water	1 : 30	641
BN-P30	Propanol/water	1 : 30	539
BN-B30	Butanol/water	1 : 30	239
BN-W30	Water	1 : 30	483

Gözenekli bor nitrür sentezi için birçok çalışma yürüten Marchesini ve ekip arkadaşları yaptıkları bir çalışmada sentez koşullarının araştırılmasını ele almışlardır. Yeni bir adsorban potansiyelini ortaya çıkarmayı amaçlamışlardır. Çalışmada öncül malzeme olarak üre ve borik asit kullanarak şablonsuz bir sentez gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem basamağından önce, kimyasallar su içerinde karıştırılıp farklı süreler (0h, 50h, 100h, 200h) boyunca kurutulmuştur. Kurutma işleminde katı bir ara bağ oluşmaktadır. Ön ısıtma işlemi aşamasının etkisini araştırmak amacıyla yapılan bu çalışmada kurutma süresinin artması ile gözenekliliğin arttığı ortaya konulmuştur [32].



Şekil 1.2 BN-0h SEM görüntüleri; a)katmanlar, b)mikroporlar [32]

Marchesini vd., yaptıkları başka bir çalışmada gaz sorbsiyonuna etkisini gözlemlemek için yüksek gözenekli bor nitrürün, şablonsuz olarak sentezlenmesini amaçlamışlardır. Sentez bir şablon içermediği için herhangi bir yıkama aşaması gerektirmemiştir. Yüksek ve ayarlanabilir yüzey alanı ve mikro/mezo poroziteye sahip bor nitrürün, farklı termal ayrışma kalıplarına sahip, kolaylıkla temin edilebilen, N içeren birden çok öncül kullanarak, basit bir şablon içermeyen yöntemle üretimini yapmışlardır [33].

Li vd. yaptıkları çalışmada su ve havadaki kirleticiler için etkili bir adsorban olarak yeni aktifleştirilmiş bor nitrür (BN) bildirmiştir. Aktive edilmiş BN, yüzey alanını, gözenek hacmini, kristal kusurlarını ve yüzey gruplarını kontrol etmemizi sağlayan basit bir yapıya yönelik yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen BN, sırasıyla 2078 m^2/g'lık bir süper yüksek yüzey alanına, 1.66 cm^3/g'lık büyük bir gözenek hacmine ve sırasıyla 1.3, 2.7 ve 3.9 nm'de yer alan özel bir çok modlu mikro gözenekli / mezo-gözenekli yapıya sahiptir. Daha da önemlisi, yeni aktifleştirilmiş BN, sudaki çeşitli metal iyonları ve organik kirleticilerin yanı sıra havadaki uçucu organik bileşikler için mükemmel bir adsorpsiyon performansı sergiler. Aktive edilmiş BN'nin mükemmel tekrar

kullanılabilirliği de doğrulanmıştır. Tüm özellikler aktive edilmiş BN'yi çevresel iyileştirme için uygun gelecek vaat eden bir malzeme haline getirmiştir [21].

Sonuç olarak literatürden elde edilen bilgilere bakılarak gözenekli bor nitrür malzemelerin depolama sistemleri için umut vaat eden bir malzeme olduğu söylenebilir. Bahsedildiği gibi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları ile malzemenin depolayabileceği gaz miktarını, malzemenin toplam yüzey alanı, nano yapının şekli ve nano yapı şeklinin yanı sıra elektriksel özelliklerini etkileyen adsorbe yeteneğini değiştiren katkı malzemeleri belirlemektedir.

1.2 Tezin Amacı

Sunulan tez çalışmasının amacı, çeşitli uygulamalarda kullanımı için gözenekli BN malzemeleri sentezlemektir. Sentez sırasında kullanılan parametreler ile üretilen gözenekli BN malzemelerin özellikleri arasındaki ilişkilerin daha iyi anlaşılmasını sağlamak amaçlanmıştır. Ortaya koyulan yaklaşım, potansiyel olarak gelişmiş yüzey alanı ve ayarlanabilir gözenekliliğe sahip gözenekli BN malzemelerine yol açacaktır. Son yıllarda bor nitrür esaslı yapılarının enerji depolamada alternatif malzeme olarak kullanımının çalışıldığı ve yüksek verimde sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Bor nitrür yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek elastiklik modülü, kimyasal kararlılık, yüksek ergime noktası, yüksek nötron adsorblayabilme yeteneği gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle birçok yüksek performans mühendislik uygulaması için kullanımı tercih edilen ileri teknoloji seramik malzemedir. Bor nitrür en temel haliyle bor kaynağı ve azot kaynağı olarak farklı başlangıç malzemelerin kullanılması ile elde edilen bir bileşiktir. Sahip oldukları yüksek ısıl kararlılık ve elektriksel yalıtkanlığı, bor nitrür nanoyapıların enerji depolama, hava ve su filtrasyonu gibi uygulamalarda kullanılabilir olmasını sağlar. Ayrıca bor nitrür malzemeler diğer depolama malzemelerine kıyasla daha düşük basınç ve sıcaklıklarda depolama imkanı sağlayarak depolamanın enerji sarfiyatını da düşürmektedir. Bor nitrür; yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi, yapısal kusurlara sahip olması özelliklerinden dolayı depolamada kullanılabilecek diğer bor esaslı bileşimlere göre avantajlıdır. Sunulan çalışmanın birincil amacı bor nitrürün, mevcut gözenekliliğinin, mezo boyutlarda arttırılması ve ekonomik yarar sağlayabilecek şekilde sentezini gerçekleştirmektir. Gözenekli bor nitrürün organik ve inorganik kirleticileri adsorblama yeteneğine sahip olması dikkat çeken bir diğer özelliğidir. Yapılan bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen yüksek oranda mezo boyutlu gözenek

içeren bor nitrür nano yapılarının kirleticileri adsorblamada da kullanıma uygun olması öngörülmektedir. Bor nitrürün sentezinde kullanılan birçok farklı yöntem vardır. Ancak, özellikle gözenekliliğin artırılmasına yönelik düşük maliyetli ve kolay uygulanabilir yöntemler geliştirilmelidir. Bu tez çalışmasının bir amacı da kolay temin edilebilen ucuz hammaddeler ile düşük maliyette nispeten düşük sıcaklık ve sürelerde yüksek miktarda mezoporoz bor nitrür esaslı nanoparçacık, nanoçubukların üretilmesidir.

1.3 Hipotez

Sunulan proje bor nitrür nano partiküllerin (nanoparçacık ve nanoçubuk) mevcut gözenekliliğinin, mezo boyutlarda artırılarak sentezlenmesi üzerine odaklanmıştır. Bunun yanı sıra, günümüzün en büyük problemlerinden olan enerji depolama ve kirleticilerin sudan ayrıştırılması sorunlarına da çözüm üretebilmek adına, üretilecek bor easaslı nano partiküllerin uygulamalarda kullanılabilirliği araştırılacaktır. Partiküllerin yüzey alanlarının ve gözenek hacminin arttırılmasında sentez parametrelerinin etkisi incelenecektir. Projenin kapsamı maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

• Bor nitrür nano partiküllerin (nanoparçacık ve nanoçubuk) sol-jel teknikleri ile başarılı bir şekilde üretilmesi.

• Başlangıç kompozisyonu ve besleme miktarının optimizasyonu ile üretim sıcaklığının düşürülmesi.

• Üretim parametrelerinin optimizasyonu.

• Katalizör olarak kullanılacak elementlerin üretim sıcaklığı, parçacık boyut ve morfolojisi üzerine etkilerinin araştırılması.

2
GÖZENEKLİ MALZEMELER

2.1 Gözenekli Malzemelerin Oluşum Mekanizması: Adsorpsiyon

Gözenekli malzemelerin kullanımında ana prensip adsorpsiyon mekanizmasıdır. Adsorpsiyon sayesinde gözenekli malzemeler depolama, ayrıştırma gibi uyguulamalarda kullanılabilmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasını en temel haliyle moleküllerin diğer bir malzemenin yüzeyine yapışması olarak tanımlayabiliriz. Adsorplanan malzemeler "adsorbatlar" olarak adlandırılırken, substrat malzemesi olanlar "adsorbanlar" olarak adlandırılır. Adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin türüne göre sınıflandırılır. Bunlar; fizisorpsiyon ve kemisorpsiyondur. Fizisorpsiyon yani fiziksel adsorpsiyon, zayıf etkileşimleri (London bağları veya van der Waals bağları) içerirken, kemisorpsiyon yani kimyasal adsorpsiyon kimyasal bağların oluşumu ile ilgilidir. Fiziksel adsorpsiyonun kemisorpsiyondan daha yaygın olduğu ve genellikle düşük özgüllük sergilediği, buna karşın kemisorpsiyon ile spesifik moleküllerin seçici olarak adsorbe edilebileceği belirtilmelidir. Adsorbat moleküllerinin yalnızca tek bir katmanı kimyasal olarak adsorbe edilebilir ve kimyasal bağlar nedeniyle adsorbanın rejenerasyonu daha fazla miktarda ısı gerektirir. Öte yandan, fizisorpsiyon, adsorbanın yüzeyine adsorbe edilen çok sayıda molekül katmanının (çok katmanlı) oluşumunu içerebilir. Ek olarak, fizisorpsiyon enerjisel olarak aktive edilmez, bu nedenle termodinamik dengeye hızlı bir şekilde ulaşılır ve artan sıcaklıklar uygun değildir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle bir aktivasyon enerjisi gerektirir, bu nedenle termodinamik dengeye ulaşmak yavaş olabilir ve artan sıcaklıklar gelişmiş adsorpsiyona neden olabilir [34].

Adsorpsiyon birçok endüstriyel uygulamada, örneğin gaz moleküllerini daha verimli depolamada veya kimyasal karışımları ayırmada kullanılır. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan, spesifik hedef molekülleri seçici olarak adsorbe edebilmek için verimli adsorban malzemelerin yüksek yüzey alanlarına ve gözenek yapılarına sahip olması gerekir. Bu nedenle, adsorbanın dokusal özelliklerinin derinlemesine karakterizasyonu gereklidir ve genellikle izotermler üretmek için nitrojen sorpsiyon analizi kullanılarak yapılır. Bu analiz, mikro ve mezo gözenekli içeriklerin nicelleştirilmesine ve Brunauer-

Emmett-Teller (BET) analizi kullanılarak adsorban malzemelerin yüzey alanlarının tahmin edilmesine olanak tanır. Gözenekler boyutlarına göre mikro- mezo- ve makro-gözenekler olmak üzere üç ana gruba ayrılabilir. Mikro gözenekler 2 nm'den daha az bir genişlik gösterirken, mezo gözenekler 2 ile 50 nm arasındadır. 50 nm'den daha geniş gözenekler makro gözenekler olarak adlandırılır. Elde edilen nitrojen izotermleri, belirli basınçlarda malzemenin yüzeyine adsorbe edilen gazın (azot) miktarını temsil eder. Nitrojen sorpsiyon izotermleri şekillerine göre farklı tiplerde (IUPAC sınıflandırması) sınıflandırılabilir. Azot izotermlerinde, genellikle basınç düşürülerek bir desorpsiyon adımı da gerçekleştirilir. Mezo gözenekli adsorbanlarda, desorpsiyon adımı sırasında, kapiler yoğunlaşma nedeniyle histerezis döngüleri mevcuttur. Desorpsiyon histerezileri, gözenek yapıları ile ilişkilendirilebilen şekillerine göre sınıflandırılabilir [35].

2.2 Adsorban Malzemeler

Adsorban malzemeler, olabildiğince yüksek miktarda malzeme adsorbe edebilmek için yüksek yüzey alanına (>100m^2/g) sahip olmalıdır. Adsorpsiyonu arttırmak için gözenek yapısı ve termal, fiziksel, kimyasal özellikleri iyi belirlenmelidir. Yüksek kararlılıktaki adsorban malzemeler mevcut yapılarında bir değişiklik ve verimlilik kaybı olmadan tekrar kullanılabilirler.

Yüksek yüzey alanları malzemelerde iki şekilde elde edilmektedir. Bunların ilki "gözenekli karbon" gibi geniş gözeneğe sahip malzemeler elde etmektir. Diğeri ise "grafen" gibi nano ölçekte malzemeler elde etmektir. Nanomalzemelerin yüzey-hacim oranı yüksek olduğundan yüzey alanları da yüksektir. Bu da adsorpsiyon yeteneklerini arttırır. Grafen, adsorpsiyon da dahil birçok uygulaması bulunan 2 boyutlu (2D) nispeten yeni bir malzemedir [36], [37].

Gözenekli malzemeler genel olarak kristalin (metal organik çerçeveler (MOFs)), kovalent organik çerçeveler (COFs), zeolitler veya amorf yapılar (aktif karbon, mikro gözenekli organik polimerler (MOPs)) olarak ayrılabilir. Kristalin malzemeler, sahip oldukları kristalografik düzen sayesinde belirli bir gözenek yapısı sergiler. Amorf malzemeler ise düzensiz yapıda olmaları sebebiyle daha geniş gözenek boyutu dağılımlarına sahiptir. Amorf malzemeler kristalografik olarak kısıtlanmadıkları için elde edilebilecek teorik yüzey alanları, genellikle kristalin malzemelerden daha yüksektir [38], [39], [40], [41]. Zeolitler, kristalin yapıda, mikro gözenekli adsorban malzemelerdir. Doğal olarak oluşabilen ve düzenli bir gözenek yapısı sergileyen

alüminosilikat minerallerdir. Bu nedenle genellikle moleküler elekler olarak tanımlanırlar. Yüksek mekanik ve termal kararlılık sergilerler. Bununla birlikte, zeolitler genellikle su buharına duyarlıdır ve adsorbatlara karşı düşük seçicilik sergileyebilir. [42]. Gözenekli kristalin malzemelerin başka bir sınıfı metal organik çerçeveler (MOF)'dir. MOF'lar, inanılmaz derecede yüksek yüzey alanlarının üretilmesine izin veren metal kümeler ve organik bağlayıcılardan oluşur. [43] Ancak, MOF'ler genellikle suda veya yüksek sıcaklıklarda sınırlı stabilite gösterirler ve kullanımları yüksek maliyetleri nedeniyle sınırlıdır [44].

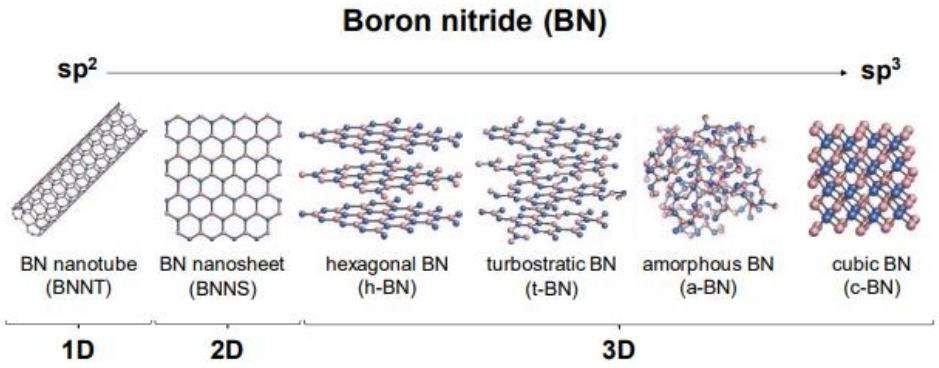
Nispeten yeni bir kristalin adsorban sınıfı da kovalent organik çerçeveler (COF')'dir. COF'ler, güçlü kovalent bağlarla birleştirilen hafif elementlerden oluşan organik kristalin yapılardır. Yapı taşlarını değiştirerek elde edilen yüksek çok yönlülük sergilerler. Bu sayede gözenek yapılarının ve kimyasının ayarlanmasına olanak sağlar. Ancak bu malzemelerle ilgili araştırmalar yeterince ilerlememiştir. [40] Amorf adsorbanların geniş çapta incelenen bir sınıfı aktif karbonlardır. Bu malzemelerin üretimi genellikle ucuzdur, çünkü kolaylıkla elde edilebilen öncüllerden sentezlenebilirler. Yüksek yüzey alanına (3000 m^2/g'nin üzerinde) sahiplerdir. Su buharına ve asidik veya alkali koşullara dayanıklı olduklarından kimyasal kararlılıkları yüksektir. Bununla birlikte, karbon bazlı malzemeler, 500˚C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon sorunları gösterir. [45], [46] Mikro gözenekli organik polimerler (MOP), kristalin veya amorf olabilen (örneğin hiper çapraz bağlı polimerler) metal içermeyen hafif elementlerden oluşan mikro gözenekli malzemelerdir. Amorf MOP'lar teorik olarak kristalin eşdeğerlerinden daha yüksek yüzey alanları sergileyebilir, ancak gözenek yapısının kontrol edilmesi çok daha zordur [47].

Adsorban malzeme sınıfına nispeten yeni giren bir malzeme de bor nitrürdür (BN). BN, karbona benzerliğiyle dikkat çeker, ancak daha yüksek termal kararlılığa ve daha yüksek bağ polaritesine sahip umut verici bir malzemedir. Farklı kristalin formları mevcuttur. Yüksek en-boy oranına sahip kristal formda (nanotabakalar, grafen benzeri) veya 3D gözenekli malzeme (turbostratik BN, aktif karbona benzeyen) olarak yüksek yüzey alanlarıyla üretilebilir.

2.3 Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), eşit sayıda bor ve azot atomundan oluşan oksit olmayan ileri teknoji seramik bir malzemedir. BN, komşu atomlar arasında aynı sayıda elektrona sahip

olduğu ve farklı kristalin formlarda (hegzagonal (h-BN), rombohedral (r-BN), kübik (c-BN), wurtzite (w -BN), turbostratik (t-BN) ve amorf (a-BN)) bulunması yönüyle elemental karbona benzerdir. [48] Altıgen (hegzagonal) kafes formu, 2D nanotabakalar (boron nitride nanosheets, BNNS), 1D nanotüpler (boron nitride nanotubes, BNNT) veya 0D fullurene [49] (Şekil 2.1) gibi nano ölçekte farklı fazlarda elde edilebilir. Kübik (c-BN) ve wurzite (w-BN) diğer fazlara göre daha sert ve yoğun fazlardır. Karbon formlarına benzerdir. Çünkü bu fazlarda bor ve nitrojen atomları sp^3 hibritleşmesi ile bağlanır. Bu fazlar yüksek sertliğin yanı sıra iyi ısıl iletkenlik, kimyasal kararlılık ve mükemmel yüksek sıcaklık dayanımı da sergiler. Dolayısıyla kesici uç, aşındırıcı ve öğütücü malzeme uygulamalarında kullanımı yaygın olan önemli fonksiyonel mühendislik malzemeleridir. Hegzagonal (h-BN), rombohedral (r-BN), kübik (c-BN) ve wurzite (w-BN) yapılarda kararlı olabilmektedir. c-BN ve w-BN fazlarına kıyasla daha yumuşak olan h-BN ve r-BN fazları sp^2 hibritleşmesi ile oluşur [50]. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ortorombik (o-BN), turbostratik (t-BN) ve amorf (a-BN) olmak üzere bor nitrürün çeşitli polimorflarının varlığı rapor edilmiştir. o-BN yapısı bor ve nitrojen atomlarının hem sp^3 hem de sp^2 (1:1 oranında) hibritleşmesi ile oluşurken [51], t-BN ve a-BN sadece sp^2 hibridizasyonu içeren, kısmen ya da tamamen düzensiz yapılardır [52].



Şekil 2.1 Bor nitrür allotropları

İki boyutlu (2D) bal peteği yapısındaki bor ve nitrojen katmanlardan oluşan hegzagonal bor nitrür h-BN, katmanlar arası zayıf Van der Waals kuvvetleriyle birbirine bağlıdır. Katmanlar arasındaki boşluk yaklaşık ~0.33 nm'dir, Bu değer grafitte gözlenene çok benzerdir [53]. Grafit metalik iletkenliğe sahipken, bor nitrür, serbest elektronları lokalize eden bor ve azotun kovalent ara katman bağlanmasından dolayı bir yalıtkandır. Tüm bu özellikler h-BN'yi yağlayıcılar, elektrik izolatörleri, refrakterler, katalizör

destekleri ve lazer cihazları gibi birçok uygulama için ilginç bir malzeme haline getirmektedir. [54] h-BN'deki atomik katmanlar ağırlıklı olarak bir AA' istifleme modeli sergiler; bu, bir katmandaki her B atomunun, elektrostatik etkileşimler nedeniyle üst (veya alt) katmanın bir N atomu ile karşılıklı olduğu anlamına gelir. [55] Birkaç makale, AA' en yaygın istifleme şekli olsa bile, h-BN'nin AB istiflemesi sergileyebileceğini göstermiştir [56].

Hegzagonal bor nitrür, yüksek bir erime noktası (3000˚C), yüksek termal kararlılığı (havada 1100˚C'ye kadar kararlı)[57], yüksek termal iletkenlik (300-2000 W/mK), düşük bir termal genleşme katsayısı (a/b ekseni: $-2{,}9\text{x}10^{-6}$/K, c ekseni: $4\text{x}10^{-6}$/K), düşük yoğunluk (2,3 g/cm^3), yüksek mekanik mukavemet ve iyi oksidasyon direnci sergiler [48]. h-BN aynı zamanda geniş bant aralığına sahip bir yarı iletken-yalıtkandır (5.6 eV).[55] Herhangi bir kristalin malzeme gibi, h-BN (ve BNNS) bazı yapısal kusurlar sergileyebilir. Bu kusurların türü ve kapsamı malzemenin kendisiyle ve aynı zamanda onu sentezlemek için kullanılan yöntemlerle de ilgilidir. Grafitin aksine, BNNS'ler üzerinde beşgen veya heptagon kaynaşmış halkalardan oluşan Stone-Wales kusurları, B-B veya N-N bağlarının oluşumu gerekliliği nedeniyle termodinamik olarak elverişsizdir. Öte yandan, BNNS'lerdeki en yaygın kusurlar, boşluklar veya nokta kusurlarıdır. Bu kusurlar, h-BN'nin atomik yapısı nedeniyle genellikle iyi düzenlenmiş bir üçgen şekli sergiler. [55] Bununla birlikte BN, tamamen düzensiz ve sp^2 hibritleşmiş atomlardan oluşan amorf (a-BN) ve 2D h-BN katmanlarından rastgele oluşan turbostratik (t-BN) gibi kristal olmayan formlarda da elde edilebilir.

Yüksek yüzey enerjisi nedeniyle nanokristallerin bulk malzemelerden termodinamik olarak farklı davrandığı, partikül boyutunun düşürülmesiyle faz dönüşümlerinin daha kolay oluştuğu bilinmektedir. Nanokristal faz dönüşümlerinin çözelti ortamına, kristalin yüzey özelliklerine ve partiküllerin topaklanma derecesine bağlı olduğu çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [58]–[61]. Yüksek derecede sp^3 bağlanmasına sahip bor nitrür HPHT (high pressure, high temperature) yöntemine kıyasla daha ılımlı koşullar altında (300°C ve 580-860MPa) nano boyutta başlangıç hammaddelerin kullanımıyla üretilmiştir [62]. Ancak BN katı hal faz dönüşüm süreci için gereken basınç hala çok yüksektir.

2.4 Gözenekli Bor Nitrür Sentez Yöntemleri

Yüksek yüzey alanlı gözenekli bor nitrür (BN) elde etmenin iki ana yolu bulunmaktadır. Bunlar (i) en boy oranı yüksek olan bir malzeme üretmek (örn: nano tabakalar veya nanotüpler), (ii) fazla miktarda gözenek içeren bir malzeme üretmek (örn: gözenekli BN). Grafene benzeyen bor nitrür nano tabakalar (BNNS'ler), birinci sınıfa girer ve 2630 m^2/g teorik yüzey alanına sahip olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. [63]. Gözenekli BN ise ikinci sınıfa girer ve genellikle düzensiz bir yapıya sahiptir. İki boyutlu h-BN katmanların (BNNSler), birbirleri arasında rastgele yerleşmiş olan turbostratik yapıda veya düzensiz amorf yapıdadır. Bu kristal düzenlerinde dislokasyon ve boşluk kusurları, bulunmaktadır ve bu kusurlar safsızlığa sebep olur. Dislokasyon kusurları, BN yapısı içinde mikro ve mezo gözenekler oluşturur. Gözenekli BN için yüzey alanı, malzemenin kristalografik düzeni ile sınırlı olmadığı için, bir nano-tabaka konfigürasyonundan teorik olarak daha yüksektir.

Yüksek yüzey alanlı BN malzemelerin ana sentez yöntemleri genel olarak "top-down" (yukarıdan aşağıya) ve "bottom-up" (aşağıdan yukarıya) yaklaşımlar olarak sınıflandırılabilir. Top-down yöntemler, malzemelerin yüzey alanlarını arttırmak için h-BN kristalin malzemelerin eksfoliasyon yani tabakaların ayrılması (pul pul dökülmesini) şeklinde meydana gelir. Bu yöntem ile genellikle BNNS'ler elde edilir. Bottom-up yöntemler, bor ve nitrojen içeren öncüller kullanılarak gözenekli BN veya BNNS'lerin sentezlenmesi şeklindedir. Bottom-up yöntemlerin sentez koşullarına bağlı olarak farklı yapılarda BN yol açabileceğine dikkat edilmelidir. Bu tez çalışmasında yalnızca nispeten gözenekli BN malzemelerine yol açan yöntemler gözden geçirilmiştir.

2.4.1 Yukarıdan Aşağıya Sentez Yöntemleri

2.4.1.1 Mekanik Eksfoliasyon

Mekanik eksfoliasyon (pul pul dökülme) yani tabakaların ayrılması olarak tanımlanabilir. Mekanik eksfoliasyonda ayırma kuvvetleri, h-BN katmanlarını soyarak BNNS'lerin elde edilmesini sağlar. Bununla birlikte, eksfoliasyonda solventler kullanıldığında, h-BN katmanlarının pul pul dökülmesine diğer kuvvetlerin yardımcı olabileceği de belirtilmelidir.

Mekanik eksfoliasyon yöntemlerinden biri olan "Scotch-bant" yöntemi, h-BN malzemeden katmanları ayırmak için yapışkan bir bandın kullanılmasıyla küçük

miktarlarda BNNS'ler elde edilmesi yöntemidir. [64] Bu yöntem, en fazla 10 katmandan oluşan iyi sıralı ve temiz numunelerin elde edilmesini sağlar. Diğer eksfoliasyon yöntemleri ile birlikte kullanılabilmektedir [65].

Bir diğer mekanik eksfoliasyon yöntemlerinden biri de bilyeli öğütmedir. [66], [67], [68], [69] Bilyeli öğütme yönteminde çarpma kuvvetlerinin etkisiyle h-BN'nin tabakaların ayrılmasıyla nano tabakaların elde edilmesidir. Fakat bilyelerin h-BN üzerindeki çarpma kuvvetleri etkisiyle BNNS'nin yüzeyinde kusurlar oluşabilmektedir. Meydana gelen kusur miktarını en aza indirmek için, yağlama solventleri kullanılmaktadır.[70], [71]. Bilyeli öğütme ayrıca kimyasal eksfoliasyon yöntemleriyle birleştirilebilir. Genel olarak, bilyeli öğütme oldukça basit bir yöntemdir, ancak malzemelerin yüzey alanı nispeten düşük kalır ve gözeneklerin az olması düşük seçiciliğe neden olabilir [72].

Chen ve ark.[73], çözücü olarak N-metil-pirolidon içeren "vortex fluidic device" (girdap akışkan cihazı) kullanarak h-BN'nin tabakalara ayrılmasını bildirmiştir. Girdap akışkan cihazı, 45˚lik eğimle dönen bir tüptür ve kesme kuvveti hem merkezkaç kuvveti hem yerçekimi kuvveti arasındaki etkileşimden meydana gelir. Bu yöntemde darbe kuvvetleri bilyeli öğütme yöntemlerine göre daha az yoğundur, aynı zamanda oluşan kusurların sayısı daha azdır. Ancak çalışma sonucunda elde edilen tek tabakaların miktarları küçük kalmıştır. Yurdakul ve ark. [74], N,N-dimetilformamid (DMF) ve kloroformdan oluşan solvent karışım kullanarak h-BN'yi tabakalara ayırmak için yüksek basınçlı mikro-akışkanlaştırıcı prosesi ortaya koymuşlardır. Bu işlem sırasında üretilen yüksek kesme kuvvetleri, yüksek verimlerde (%45 verim) tabakalara ayrılmaya olanak sağlamıştır. Çalışma sonucunda BNNS'lerin kalınlığını yaklaşık 8-12 nm, tabakaların genişliğini ise birkaç mikrometre olarak ortaya koymuşlardır. Yüksek basınçlı mikro-akışkanlaştırmanın büyük ölçekli üretim için umut verici olduğu kanıtlanmıştır, ancak eksfoliasyon birkaç katmanlı nano tabakaların üretilmesinde yetersiz kalmaktadır.

2.4.1.2 Sonikasyon Yöntemi ile Eksfoliasyon

Sıvı eksfoliasyon, h-BN'nin bir çözücü içinde dağıtılması ve karışımın sonikasyona tabi tutulması işlemidir. Sonikasyonun iki etki nedeniyle eksfoliasyonu tetikleyebileceği ileri sürülmektedir: (i) sonikasyon ayırma kuvvetleri oluşturur, (ii) polar çözücü ile h-BN arasındaki etkileşimler katmanlar arasındaki Van der Waals kuvvetlerini zayıflatır. Sonikasyon h-BN'nin zayıf bölgelerinde, yani kusurlu bölgeler ve katman kenarlarında,

katmanlarının kırılmasına neden olabilir ve böylece katmanların yanal boyutunda bir azalmaya yol açabilir. Literatürde farklı çözücülerde sonikasyon yoluyla h-BN'nin tabakalara ayrılması farklı çalışmalarla ortaya koyulmuştur. [56],[75], [76], [77], [78] Coleman ve ark. [76], en umut verici solventlerin (yaklaşık 40mJ/m^2 yüzey gerilimi olan) eksfoliasyon enerjisini en aza indiren solventler olduğunu keşfetmişlerdir. Solvent karışımı olarak etanol/su ve tert-butanol/su karışımlarını kullanarak eksfoliasyon yöntemi denemişlerdir. [79], [80] Çalışmalar sonucunda genel olarak organik solventler içinde sonikasyon yoluyla elde edilen BNNS'lerin konsantrasyonunun düşük kaldığı gözlenmiştir.

Lin ve ark. [81], sonikasyonda su kullanarak h-BN'nin eksfoliye edilmesinde suyun etkili olduğunu göstermişlerdir. h-BN hidrolizinin tabakalara ayrılmaya katkıda bulunduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, BNNS'ler nispeten düşük verimlerde (0.05-0.1 mg/mL konsantrasyon) elde edilmiştir ve hidroksil gruplarının varlığı hidrofilikliklerini etkileyecektir.

Eksfoliasyon verimini arttırma girişiminde asitler de kullanılmıştır. Örneğin Wang ve ark. [82] metansülfonik asit kullanarak 0.2-0.3 mg/mL konsantrasyonlarda BNNS'ler elde etmişlerdir. Morishita ve ark. [83], iyonik sıvılarda sonikasyonla eksfoliasyonda önemli bir verim elde etmişlerdir (~1.9 mg/mL). Ancak iyonik sıvıların kullanılması toksik olan aseton gibi çözücülerin kullanımını zorunlu kılmaktadır.

Genel olarak, sonikasyon kullanılan eksfoliasyon yöntemi, herhangi bir özel ekipman gerektirmediğinden uygulanması nispeten kolay bir yöntemdir. Ancak çalışmalarda da görülmüştür ki, düşük konsantrasyona sahip tek tip olmayan BNNS'ler elde edilmektedir. Ek olarak, eğer BNNS'ler çözeltiden çıkarılacak olsaydı, muhtemelen kafes yapıları yeniden oluşacaktı. Bu nedenle düşük yüzey alanına sahip malzeme üretilmiş olacaktı. Ayrıca kullanılan solventlerden bazılarının toksik olması veya yüksek kaynama noktalarına sahip olması nedeniyle de yüksek enerji tüketimine yol açabilmektedir.

2.4.1.3 Kimyasal Çözücüler ile Eksfoliasyon

Kimyasal çözücüler yardımıyla eksfoliasyon genel olarak iki adımda meydana gelir;

(i) h-BN, sonikasyon uygulanırken organik molekül (genellikle bir polimer) içeren bir çözücü içinde dağıtılır.

(ii) Çözücü buharlaştırılır ve daha sonra BNNS'ler farklı çözücüler içinde yeniden dağıtılır/eksfoliye edilir.

Eksfoliasyon kimyasal kullanıldığında, sonikasyona alındığında h-BN yüzeyi ve organik çözücünün moleküler düzeyde etkileşimi ile meydana gelir. Han ve ark., kimyasal içeren bir yöntemle h-BN'nin eksfoliasyonuna ilişkin bir çalışma sunmuştur. Çalışmada dikloroetan çözeltisini kullanmışlardır. [84] Başka bir çalışmada Lin vd., hidrofilik amin molekülleri kullanarak tek ve birkaç katmanlı BNNS'leri h-BN tozundan ayırmak için kolay bir kimyasal yöntem sunmuştur. Çalışmada eksfoliasyon, amino grubu ile h-BN'nin elektron eksikliği olan bor atomu arasındaki Lewis asit-baz etkileşimlerinin varlığı ile açıklanmıştır. Yapıdaki kusurların varlığı çalışmayı daha verimli kılmaktadır [85].

2.4.1.4 Asitler veya Hidroksitler Yardımıyla Eksfoliasyon

Eksfoliasyon, sonikasyon olmaksızın asitler kullanılarak da gerçekleştirilebilir. Du ve ark., büyük yanal boyutlara sahip BNNS'ler elde etmek için asit kullanarak bir eksfoliasyon bildirdiler. [86] Grafit oksit üretmek için grafitin oksidasyonuna benzer şekilde, h-BN tozlarından nano tabakaları H_2SO_4, $KMnO_4$ ve H_2O_2 kullanarak elde etmişlerdir. Nano tabakalar, safsızlık barındırmayan kristalin veya hegzagonal faz halinde elde edilmiştir. Eksfoliasyon mekanizmaları, bir interkalasyon adımını, ardından ara katman aralığında nanopartiküllerin oluşumunu ve son olarak h-BN katmanlarının ayrılmasına neden olan gazların yerinde salınımını içeriyordu. Stengl ve diğerleri, benzer bir eksfoliasyon yöntemini bildirmiştir. [87] Etkili olmasına rağmen kullanılan asidin kalıntılarını ortadan kaldırmak için nano tabakaların yıkanması gerekmiştir. Ayrıca bu yöntem kullanılan kimyasallar nedeniyle çevre dostu değildir. Li ve ark., sıvı hidroksitlerin kullanıldığı bir pul pul dökülme yöntemini bildirdi. Yaptıkları bu çalışmada sonikasyon uygulamamışlardır. Bir otoklavda ısıtılan h-BN tozu ile NaOH ve KOH'nin homojen bir karışımını hazırlamışlardır. Yüksek kristallik katmanlarına sahip tek ve birkaç katmanlı BNNS'ler ve nanoscroll'ler (kıvrılmış BNNS'ler) elde etmişlerdir [88].

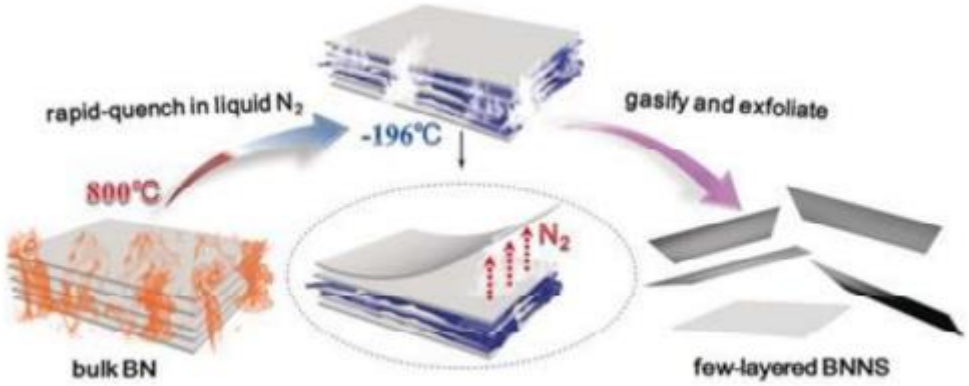
2.4.1.5 Termal Yöntem

Solvent bazlı sonikasyon teknikleri ile düşük konsantrasyonlarda nano tabakalar ve h-BN elde edilmiştir fakat sonikasyon yöntemlerin büyük ölçekli uygulamalar için uygun olmadığı görülmüştür. Bu bağlamda Cui ve ark. yüksek konsantrasyonda

hidroksillenmiş BNNS'ler elde etmek için yeni bir top-down yöntemi geliştirmişlerdir. [89] h-BN'nin oksidasyon direnci grafitten daha yüksek olmasına rağmen, havada yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında kafes yapısı içine oksijen yerleştiği gözlenmiştir. Bu nedenle h-BN havada yaklaşık 1000˚C'de ısıtıldıktan sonra su içinde dağıtılmıştır. Sonuç olarak BNO olarak adlandırdıkları oksijen içeren, büyük yanal boyutlara sahip tek katmanlı tabakalar elde etmeyi başarmışlardır. BNO oluşturulduktan sonra, mevcut OH grupları nedeniyle reaktivitesini göstermek için izosiyanat kullanılarak işlevselliğini arttırmayı hedeflemişlerdir. Benzer bir yöntem de Yu ve ark. tarafından yapılmıştır [90]. Bu yöntem ile yüksek verimlerde BNNS üretilse bile tabakalar kimyasal olarak değişmektedir. Yapıya oksijenin dahil edilmesi, bazı uygulamalarda zararlı olan malzemelerin hidrofilikliğini arttırmaktadır.

2.4.1.6 Gaz Eksfoliasyon

Zhu ve çalışma arkadaşları yüksek verimli BNNS'ler üretmek için yeni bir eksfoliasyon tekniği ortaya koymuşlardır. Bu teknik, h-BN ticari tozunun havada 800°C'ye ısıtılması ve ardından materyalin tamamen buharlaşana kadar sıvı nitrojene daldırılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu strateji, h-BN katmanlarının ısıtıldığında genişlediğini ve h-BN katmanları arasındaki etkileşimlerin azaldığını varsayar. Söndürme ve gazlaştırma, 2D tabakaların kıvrılmasına ve ayrılmasına neden olur. Bu gaz eksfoliasyon prosedürü 10 kez tekrarlanmış ve 1-5 katmanlı ve ağırlıkça %20'ye kadar verimle BNNS'ler elde edilmiştir. İlginç bir şekilde, bu yöntem, BN'nin yüzey alanının eksfoliasyondan sonra 10'dan 278 m^2/g'ye yükseldiği yukarıdan aşağıya eksfoliasyon yöntemlerinden biridir. Bu teknik gelişmiş verimler sağlamasına rağmen, BNNS yüzey alanları nispeten düşük kalmaktadır [91].



Şekil 2.2 h-BN'nin gaz eksfoliasyonu [91]

2.4.1.7 Bor Nitrür Nanotüplerin Ayrılması

Nanoşeritler, katlanmış nano tabakalardır. Zeng ve ark., bor nitrür nanotüp (BNNT) açma yoluyla tek ve birkaç katmanlı bor nitrür nanoşeritlerin hazırlanmasını bildirmişlerdir. [92] Erickson ve ark. bor nitrür nanoşeritleri, alkali metal araya ekleyerek, bor nitrür nanotüpün açılması yoluyla hazırlamışlardır [93]. Bu yöntemle, nanolevhalara benzeyen ancak yarı iletken olan yüksek kristalli bor nitrür nanoşeritler elde edilmiştir. Bununla birlikte, yukarıdan aşağıya bir yöntem olarak kullanılabilinmesi için önce hammadde olarak bor nitrür nanotüplere sahip olmak gerekmektedir.

2.4.2 Aşağıdan Yukarıya Yöntemler

Bottom-up yani aşağıdan yukarıya yöntemler, bor ve azot içeren öncüllerin bir araya gelmesi ile BN elde edilmesi yöntemleridir. Bu yöntemlerle üretilen BN, sentez tipine ve kullanılan koşullara bağlı olarak nano tabakalar (BNNS'ler), a-BN/t-BN yapıda veya tamamen kristalin h-BN formunda olabilir.

2.4.2.1 Chemical Blowing Tekniği

Wang ve ekibinin geliştirip "chemical blowing" yani kimyasal üfleme adını verdikleri yöntemdir. [26] Yöntem H_2 gazının salınımının üfleme etkisi yaratmasından adını almıştır. Bu yöntem çok aşamalı ısıtma prosedürüdür. Bor ve azot öncüsü olarak amonyak boran (BH_3NH_3, AB) kullanılarak argon gazı akışı altında boru şeklindeki tüp fırında sentez gerçekleştirilmiştir. H_2 salınımı, düşük sıcaklıklarda başlayıp yüksek sıcaklıkta "katı hale gelen" büyük kabarcıklar oluşturur ve ultrasonik işlemle çökerek BNNS'ler oluşturur. Çalışmanın sonucunda yüksek verimde (başlangıç öncüsünün ağırlıkça %25'i) ve geniş yüzeyli BNNS'ler elde edildi. Aynı araştırmacılar tarafından başka bir makalede, aynı yöntem kullanılarak çeşitli adımların optimize edilmesiyle daha yüksek bir verim (ağırlıkça %40) rapor edilmiştir. [27]. Bu sentez yöntemi, geniş yanal boyutlara ve sadece birkaç katmana sahip yüksek verimde BNNS elde etmek için umut vaat etmektedir. Ancak, kimyasal üfleme ile elde edilen nanolevhaların yüzey alanı çok yüksek değildir (~130 m^2 /g) ve amonyak boranın (AB) oksijen veya su ile reaksiyonundan dolayı bazı safsızlıklar içerirler. Ayrıca, AB öncülünün fiyatının çok yüksek olması endüstriyel uygulamalar için büyük miktarlarda nanolevha üretilmesine engel olmaktadır.

2.4.2.2 Şablonların Kullanımıyla Yüksek Sıcaklık Sentezleri

Gözenekli BN, kontrollü atmosfer altında yüksek sıcaklıkta ısıl işlem yoluyla bor ve azot içeren öncüllerden üretilebilmektedir. Yüksek sıcaklıkta BN sentezinde gözeneklilik, kullanılan şablonun sentez sonrası veya sentez sırasında elimine edilmesi ile ayarlanabilir.

a. Sabit Şablonlar

Sabit şablon yöntemi, BN gibi mezogözenekli malzemelerin sentezinde şablon olarak mezogözenekli silika vb. katı bir mezogözenekli malzemenin kullanılması yöntemidir. BN üretiminden sonra şablonun çıkarılmasıyla gözeneklilik ile elde edilmiş olur. Mezogözenekli BN, çeşitli mezogözenekli şablonlar kullanılarak sentezlenebilmektedir. Örneğin Dibandjo ve ark.larının yaptıkları bir çalışmada tri(metilamino)borazin (MAB) öncüsünün silika ve karbon şablonları ile birlikte kullanılmasıyla sentezlenmiştir. [30] Karbon şablonu kullanılarak BN sentezi, silika şablona göre daha umut verici olmuştur. Elde edilen yüzey alanları karbon şablonu kullanıldığında 540 m^2/g iken silika şablonu için 140 m^2/g olarak belirlenmiştir. Rushton ve Mokaya [29], mezogözenekli BN elde etmek için amonyak boran (BH_3-NH_3) öncüsünü silika şablon kullanarak, nitrojen/amonyak gazı akışı altında işleme tabi tutmuşlardır. Spesifik yüzey alanı 327 m^2/g olan mezogözenekli BN elde etmişlerdir. Zeolit şablonlar, mikro ve mezogözenekli amorf BN'nin sentezi için kullanılmıştır. Schlienger ve ekibi [28], çalışmalara ilk olarak, zeolit asit içinde çözdürülmeden önce karbonlu bir şablon hazırlayarak başlamışlardır. Daha sonra karbon kalıp poliborazilen ile emdirilerek gözenekli BN elde edilmesiyle çift aşamalı olarak çalışmalarını tamamlamışlardır. Karbon şablonu, amonyak veya havada ısıl işlemle elimine etmişledir. Elde edilen numuneler nispeten yüksek spesifik yüzey alanlarına (570 m^2/g) ve gözenek hacimlerine (0.78 cm^2/g; mikro gözenek hacmi: 0.20 cm^3/g) sahip amorf yapılar olarak ortaya konmuştur. Numunelerin analiz sonuçları, karbonun neredeyse tamamen uzaklaştırıldığını ve eser miktarda borik asit ile oksijen safsızlıklarının varlığını göstermiştir. Kristalliliğin olmaması, kristalitlerin büyümesi sırasında şablonun dayattığı hapsetme etkisine bağlanmıştır.

b. Yapı Yönlendirme Şablonları

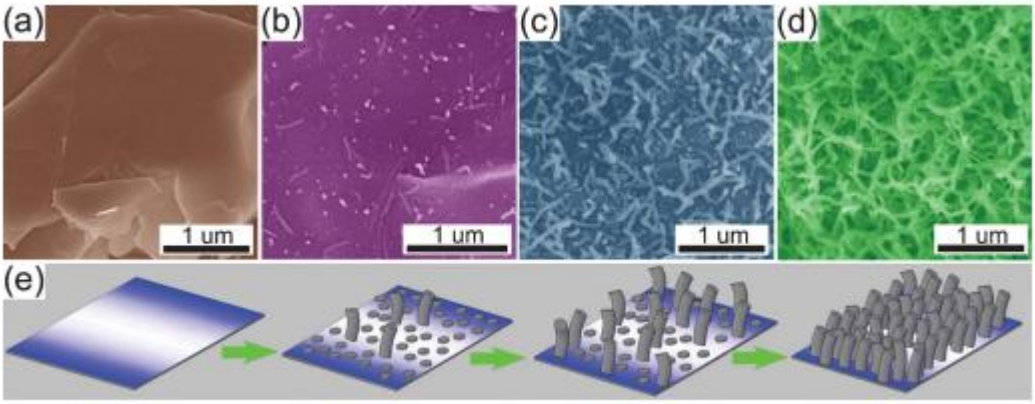
Yapıyı yönlendiren ajanlar, BN öncülleri ile karıştırılan organik bileşiklerdir, ısıtma aşaması sırasında elimine edilmeleriyle yüksek gözenekli BN eldesine olanak sağlarlar.

Dibandjio ve ark.larının yaptıkları başka bir çalışmada öncül olarak tri(monometilamino) borazin (MAB) ve yapı düzenleyici ajan olarak setil-trimetilamonyum bromür (CTAB) kullanarak mezogözenekli BN elde edilmiştir. [94] Sonuç olarak 800 m^2/g özgül yüzey alanı ile mezogözenekli t-BN elde edilmiştir. Li ve ark. borik asit ve melamin öncülleri ile yapı düzenleyici ajan olarak triblok kopolimer (P123) kullanarak oldukça gözenekli (2078 m^2/g) BN nanoşeritlerinin sentezini bildirmiştir. [21] Isıl işlem 1300˚C sıcaklığa kadar azot akışı altında iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Elde edilen BN numuneler "Aktif" olarak tanımlanarak, oksijen ve karbon safsızlıkları içeren düşük kristalliğe sahip turbostratik bir yapıda gözlenmiştir. Farklı yapı yönlendirme ajanları kullanılarak da benzer şablonlama yöntemleri rapor edilmiştir.[16], [95], [96] Han ve ark. [97], şablon olarak aktif karbon kullanarak düşük kristalliğe sahip gözenekli BN sentezini bildirdiler. Ancak, karbon şablonu B- ve N-öncülleri ile elimine etmediler. Bunun yerine, azot gazı akışı altında tüp fırında bor trioksit tozunun üzerine aktif karbon yerleştirdiler. Sonuçta yüzey alanı 67 m^2/g olarak belirtilmiştir. Benzer şekilde Vinu ve ark. bir karbon şablon kullanarak mezogözenekli BN ve bor karbon nitrürün (BCN) sentezini bildirdiler.[98]

Genel olarak, yukarıda örneklendirilen şablon yöntemleri, BN'nin gözenek yapısı üzerinde iyi bir kontrol sağlar. Ancak elde edilen BN'ler genellikle büyük miktarlarda safsızlıklar içerebilmektedir. Şablon kullanılan yöntemler, şablon kullanılmadan sentezlenen malzemelere göre daha düşük yüzey alanları sergilemektedir. Şablonlama yöntemlerinin bir dezavantajı da şablon ya da yapılandırma ajanını ortadan kaldırmak için ek adımlar gerektirmesidir. Ayrıca sabit şablonların ortadan kaldırılması çoğunlukla mikro değil mezo gözenekler oluşturmaktadır.

2.4.2.3 Solvo-termal Reaksiyonlar

Zhang ve ekibinin yaptığı çalışmada, bir otoklav (260˚C, 150 MPa) içinde benzen ile doldurulmuş bir teflon tüpün içine öncüller (NH_4BF_4 ve NaN_3) yerleştirilerek gözenekli BN nano kılcallar elde edilmiştir. [99] BN nano kılcallar düşük kristallik, çok sayıda kusur ve 117 m^2/g yüzey alanı sergilemişlerdir. BN nanokılcalların oluşum mekanizması üç adımda gerçekleşmekte: i) substrat olarak oluşturulan ve hareket eden BNNS'ler, ii) BNNS'ler üzerinde büyüyen BN nano çubuklar, iii) nanod çubukların büyümesinden oluşan nanokılcallar.



Şekil 2.3 Nano kılcalların oluşumu [99]

Başka bir solvotermal çalışmada Fu ve ark.ları [100] aynı öncülleri kullanarak otoklavda ısıtılıp ve yıkanıp kükürtün pelet haline getirmişlerdir. Sonuçta BN'nin içi boş küreleri elde edilmiş ve 210 m^2/g yüzey alanı sergilenmiştir.

Solvo-termal reaksiyonların düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinden dolayı üretim maliyetlerinin düşük olması avantaj sağlamaktadır. Bununla birlikte, üretilen malzemeler nispeten düşük yüzey alanları sergilemektedir.

2.4.2.4 Şablonsuz Yüksek Sıcaklık Reaksiyonları

Şablonsuz sentezler temel olarak bir bor öncülü (ör. borik asit veya bor oksit) ile bir azot öncülü (ör. melamin veya üre) arasındaki katı hal reaksiyonlarıdır. Yapılan bazı çalışmalarda azot kaynağı olarak amonyak gazı kullanıldığı görülmüştür.[53] Bor ve azot öncülleri oksijensiz bir gaz atmosferi altında genellikle 800°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutularak h-BN, BNNS'ler veya t-BN üretilebilir. Nispeten düşük sentez sıcaklıkları (<900˚C) genellikle zayıf kristal düzeni ve büyük miktarda oksijen tortusu (ağırlıkça %10/20) olan bir a-BN/t-BN malzemesine yol açar. Sentez sıcaklığı arttırıldığında (~1700˚C), oksijen safsızlıkları genellikle azalır ve daha yüksek kristal sıralı h-BN üretilir, ancak malzemenin yüzey alanı da azalır. [101], [102] Zhao ve diğerleri, iki aşamalı gerçekleştirdikleri sentezde şablonsuz bir yöntem kullanarak BN nanoplakalar sunmuşlardır.[102]. Çalışmada 1400˚C'ye kadar artan sentez sıcaklıkları kullanmışlar. Artan sentez sıcaklığı ile malzemenin kristalliliğinin arttığını ve turbostratik yapıdan hegzagonal kristalografik bir yapıya geçtiğini gözlemlemişlerdir.

Sentez sıcaklığı, elde edilen BN'nin kristal yapısı, safsızlık içeriği ve yüzey alanı üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bununla birlikte, diğer sentez parametreleri de elde

edilen BN malzemesinin kimyasını ve yapısını etkileyebilir. Örneğin, melamin ve borik asit öncüleri ile NaCl kullanımının, bir eriyik oluşumundan dolayı kristalleşme kinetiğini hızlandırarak 1050˚C sentez sıcaklığında h-BN'nin kristalleşmesini destekleyebildiği gösterilmiştir. [103] Benzer şekilde, yüksek sıcaklıklarda eriyen bor oksidin varlığının, BN kristalitleri arasında sıvı bir oksinitrür oluşturarak, yüksek sıcaklıklarda daha kolay yeniden kristalleşmesine izin vererek h-BN'nin kristalizasyonunda faydalı olduğu gösterilmiştir. 220˚C kadar düşük sıcaklıklarda BN oluşumu gözlenmiş ve üre/borik asit molar oranlarının azalmasıyla oksit kalıntısı miktarı arttığı gösterilmiştir. [104] Amonyak veya hidrojen gibi bir reaktif gaz atmosferinin kullanılmasının, nihai BN ürünündeki oksijen ve karbon safsızlıklarının azaltılmasında faydalı bir etkiye sahip olduğu gösterilirken, nispeten düşük sıcaklıklarda (< 900˚C) havada yapılan bir sentezin karbon safsızlıklarını azalttığı gösterilmiştir. [13][105][106]

Spesifik sentez parametrelerinin seçiminin de BN gözenek yapısı üzerinde etkisi olabileceğini Nag ve ark.ları yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Borik asidin üre ile farklı oranlarda reaksiyonunu içeren bir yöntemle yüksek sıcaklıklarda gözenekli BN sentezini bildirmişlerdir. Sonuç olarak fazla miktarda azot öncülü kullanımının BN yüzey alanını arttırdığını gösterilmiştirlerdir. [17] Çalışmada, BN malzemelerinin yüzey alanı, borik asit ve üre molar oranlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Borik asit: üre molar oranları 1: x (x= 6, 12, 24, 48 ve 72) olarak denenmiştir. Karışım daha sonra bir nitrojen atmosferinde 900°C'de ısıl işlem görmüştür. Genel reaksiyon: $B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O$. Araştırmacılar, artan üre konsantrasyonu ile tabaka kalınlığının (katman sayısının) azaldığını ve yüzey alanının üç kat arttığını belirlemişlerdir. BN yüzey alanlarını ayarlama yeteneğine rağmen,yüzey alanı nispeten düşük (< 1000 m2/g) kalmıştır. Benzer şekilde, disianamidin borik asit öncüllerine molar oranının arttırılmasıyla, BN'nin yüzey alanının 1900 m2/g'ye kadar artırılabileceği gösterilmiştir, ancak bu sentezde ek olarak amonyak gazı gerekmektedir [107].

Literatürde, çeşitli kristal düzenleri, gözenek yapıları ve kimyasal yapılarına sahip olan gözenekli BN malzemeleri üretmek için benzer sentez yöntemleri yaygın olarak rapor edilmiştir. Lei ve arkadaşları, bor trioksit ve üreyi oda sıcaklığında metanol içinde çözerek oksijen katkılı beyaz bir toz halde gözenekli BN sentezlemişlerdir.[15] Toz daha sonra nitrojen/hidrojen gazı akışı altında 1100°C'de ışıl işlem görmüştür. Bu yöntemle hazırlanan BN, 2-6 katmandan oluşmakta ve iyi bir yüzey alanına (536 m^2/g)

sahiptir. Ancak oksijen safsızlıkları içermektedir. Azot kaynağı olarak üre yerine melamin kullanıldığında, BN malzemelerinin mikro yapısı 2D levhalar yerine kılcal(çubuksu) formda oluşmaktadır. [13], [14] Li ve ekibi hidrojen depolama ve su temizleme için yüksek yüzey alanlı gözenekli BN kılcallarının sentezini bildirmişlerdir [13]. Bu kılcallar borik asit ve melamin öncülleri kullanılarak suda çözdürülerek beyaz bir çökelti elde edilmiştir. Reaksiyon, azot gazı akışı altında boru şeklinde sinter fırında 1460 °C sıcaklığa kadar üç farklı aşamada sentezlenmiştir. Numunedeki karbon kalıntılarını gidermek amacıyla gece boyunca 550 °C'de hava ortamında ısıtarak, çok yüksek özgül yüzey alana 1687 m2/g sahip h-BN kılcalları elde edilmiştir. Çalışma hem yüksek kristallik hem de yüksek yüzey alanı ile gözenekli BN bildiren çalışmalardan birini temsil etmektedir. Aynı zamanda BN'nin gözenek yapısını kontrol etmek için BN oluşumu sırasında kullanılan reaksiyon parametrelerinin etkili olduğu gösterilmiştir.

Çoğu çalışmada BN sentezi için öncelikli olarak bor ve azot içeren öncüller, önce su veya diğer çözücüler içinde çözülmüştür. [13], [15], [17] Melamin ve borik asit öncülleri kullanıldığında, melamin ve borik asit arasındaki hidrojen bağları çözünerek bir melamin diborat bileşiği oluşumu gözlenmiştir. [108], [109] Öte yandan, Wu ve diğerleri BN yüzey alanının farklı kaynama noktalarına sahip çözücülerde üre ve borik asit öncüllerini kullanarak yeniden kristalize edilebileceğini göstermişlerdir. [110] Bu çalışma, elde edilen gözenekli BN'nin yapısını ve kimyasını ayarlamada ara hazırlamanın temel önemini özetledi.

Yüksek sıcaklık sentezleri, nispeten büyük miktarlarda BN eldesi sağlar. Bu da endüstriyel uygulamalar için kullanımlarının yaygınlaşabileceğini göstermektedir. Sonuç olarak, şablonsuz sentezler, sıvı ve gaz filtrasyonu uygulamaları için yüksek saflık ve yüksek kristalliliğin gerekli olmadığını, ancak yüksek bir gözenekliliğin gerektiğini göstermiştir. Bununla birlikte, BN yüzey alanı ve gözenek yapısı üzerinde kontrolün sağlanması, ara hazırlama rolünün açıklığa kavuşturulması ve hidrolitik stabilitenin iyileştirilmesi gibi bazı konuların ele alınması gerekmektedir.

Literatürde, bor nitrür tozlarından elde edilen üç boyutlu (3D) malzemelerin adsorban olarak kullanıma uygun hale gelmesi için çalışmalar devam etmektedir. Bu malzemelerin tozlara göre avantajı daha kolay depolamaya olanak sağlayan gözenek yapısı ve daha kolay işlenebilirliğidir. 3D BN malzemeler olarak tanımlanan yapılar peletler, aerojeller, monolitlerdir. t-BN ve h-BN mikro ölçekte 3 boyutlu olmalarına ragmen makro yapıları genellikle toz halindedir. [111], [112], [113]

2.5 Gözenekli BN Kullanım Alanları

Gözenekli BN, sahip olduğu yüksek termal stabilitesi, kimyasal kararlılığı ve bağ polaritesi sayesinde endüstriyel filtreleme ve katalizde karbon bazlı malzemelerle rekabet etmek veya onları geçmek için umut verici bir adaydır. Adsorpsiyon uygulamaları için BN malzemelerinin kullanımının literatürde giderek artan bir ilgi kazandığına dikkat edilmelidir.

2.5.1 Gaz Sorpsiyonu

Gözenekli BN malzemeler, yüksek yüzey alanları, yüksek mikro gözenek hacimleri, bağ polariteleri ve yüksek termal kararlılıkları sayesinde CO_2 tutma [19], [32], [105], [114], [115], H_2 depolama [16], [64], [65], [67], [68], havadan formaldehit giderme [103], [116], parafin/olefin ayırma [117] vb. bir çok alanda kullanıma aday bir malzeme olarak görülmektedir. CO_2 tutma potansiyeli, sera gazı emisyonlarının azaltılmasında; H_2 depolama potansiyeli de yenilenebilir bir yakıt olarak dikkat çekmektedir. Ayrıca hidrokarbon ayrışmasında kullanımı kimya endüstrisi için umut verici görülmektedir.

Gaz sorpsiyonu için literatürdeki ilk çalışmalar, karbon dioksit ve metan gazı adsorplaması amacıyla 712 m^2/g yüzey alanlı gözenekli t-BN eldesi ile yapılmıştır. [19] Gaz emme kapasitesinin sadece BN yüzey alanlarına değil, aynı zamanda gözenek yapılarına da bağlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, BN malzemeleri için rapor edilen en yüksek CO_2 sorpsiyon kapasitelerinden birini sergileyen karbon katkılı bir BN malzemesi üretilmiştir. Saf BN'de 3.9 mmol/g olan CO_2 afinitesi, CBN'de 1.7 mmol/g olarak belirtilmiştir. (25°C ve 1 bar'da). Elde edilen bu sonuçla adsorpsiyonda yüzey kimyasının önemi vurgulanmıştır. [105] Ayrıca, OH ve NH_2 fonksiyonel grupları, diğer çalışmalarda CO_2 sorpsiyon kapasitesini arttırmaktan sorumlu olarak tanımlanmıştır. [115], [107] Bununla birlikte, genel olarak, gözenekli BN materyallerdeki CO_2 adsorpsiyon kapasitesi, diğer adsorban materyal sınıflarıyla karşılaştırıldığında nispeten düşük kalır. MOF'ler, muhtemelen CO_2 moleküllerinin BN malzemeleriyle arasındaki zayıf etkileşimlerinden dolayı daha iyi filtrasyon sağlarlar.[118]

Gözenekli BN malzemeleri, hidrojen depolama uygulamalarında kullanımıştır. Li ve arkadaşları, 3 MPa'lık bir basınçta oda sıcaklığında ağırlıkça %5,6'lık bir hidrojen adsorpsiyonunu bildirmişlerdir. Alım kapasitesi şunlara bağlanmıştır: i) yüksek mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı; ii) B-N bağının polaritesi; iii) yapısal kusurların varlığı.

[13] Weng ve arkadaşları, benzer bir yöntemle gözenekli BN sentezlemişlerdir. H_2 adsorpsiyonunun, ağırlıkça %2.3'e kadar artan sentez sıcaklıklarıyla arttığını göstermişlerdir. Ancak BN'nin yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin doğrudan etki etmediğini görmüşlerdir. [14] Araştırmacılar bu adsorpsiyon davranışını, H_2 için az ya da çok "aktif bölgelere" sahip BN numunelerinde homojen olmayanların varlığına bağladılar. Ancak, bu aktif bölgeler uygun şekilde tanımlanmamıştır. Lei ve ark. 536 m^2/g BET yüzey alanına sahip oksijen katkılı BN sentezlemişlerdir. Bu BN, 5 MPa ve oda sıcaklığında ağırlıkça %5,7'ye kadar H_2 adsorbe etmiştir. Basıncın ortam koşullarına düşürülmesiyle hidrojenin %89'u geri kazanılmıştır.[15]

Gözenekli BN malzemeleri ayrıca parafin/olefin ayrımı için test edilmiştir. [117] Gözenekli BN, olefinlere kıyasla parafine daha yüksek afinite göstermiştir. Araştırmacılar, adsorbe edilen gaz miktarı

i) adsorbatların moleküler ağırlığı

ii) adsorbatların kaynama noktası (kaynama noktası daha yüksek bileşiklerin yoğunlaşması veya adsorbe etmesi daha olasıdır)

ile arttığından, adsorpsiyon mekanizmasının yalnızca dispersiyon kuvvetleriyle ilişkili olduğunu öne sürmüşlerdir.

Genel olarak, şablonsuz aşağıdan yukarıya yöntemlerle sentezlenen gözenekli BN malzemeler, gaz sorpsiyon uygulamaları için umut vericidir. Aynı zamanda adsorpsiyon mekanizmaları literatürde henüz tam olarak net değildir. Gözenekli BN özelliklerinin ayarlanması ile birlikte bunların anlaşılması, BN gazı alım kapasitesinde önemli gelişmelere öncülük edebilir.

2.5.2 Suyun Arıtımı

Literatürdeki araştırmalar, kirleticilerin sudan uzaklaştırılması için daha iyi adsorban malzemeler geliştirmeye odaklanmaktadır. Gözenekli BN malzemeleri, inorganiklerin (örn: metal iyonları) ve organiklerin (örn: boyalar, yağlar ve antibiyotikler) sudan adsorbe edilme kapasitelerinin yüksek olması ve yeniden kullanılabilme durumlarının olması nedeniyle son zamanlarda umut verici bir çözüm olarak ortaya çıkmışlardır. [119]

2.5.2.1 İnorganik Kirleticilerin Uzaklaştırılması

Li ve arkadaşları karbonlu malzemeler gibi diğer adsorbanların kapasitelerini aşan, sudan 373 mg/g'a kadar Cu^{2+} iyonu çıkarabilen yüksek yüzey alanına (1687 m^2/g) sahip gözenekli bir BN malzemesi sentezlemişlerdir. [119] Elde edilen yüksek sorpsiyon kapasitesinin, yüksek yüzey alanı ve dislokasyon hatalarının varlığı ile bağlantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Aynı yazarlar, metal iyonlarının sudan uzaklaştırılması için bir şablon kullanarak yüzey alanı 2000 m^2/g'nin üzerinde olan bir malzeme üreterek, BN sorpsiyon kapasitesini daha da geliştirmişlerdir. [21] Yine, Li ve arkadaşları, önceki çalışmalarına kıyasla daha düşük yüzey alanı (~1250 m^2/g) elde etmelerine rağmen, fonksiyonel grupların (NH_2, OH) varlığına bağlı olarak metal iyonları için daha yüksek absorpsiyon kapasiteleri sergileyen florlu gözenekli BN sentezlemişlerdir. [120] 3D BN köpükleri ayrıca yüksek sorpsiyon kapasiteleri (Cd^{2+}: 482 mg/g-561 mg/g) gösteren metal iyonlarının uzaklaştırılması için test edilmiştir, sonuçta da yine fonksiyonel grupların (NH_2, OH) varlığına bağlanmıştır. [109], [24] Genel olarak, metal iyonları için BN malzemelerinin adsorpsiyon mekanizmaları şunlardır: i) fizisorpsiyon ii) kemisorpsiyon iii) elektrostatik etkileşimler iv) hidrojen bağı v) iyon değişimi. [119]

2.5.2.2 Organik Kirleticilerin Uzaklaştırılması

Gözenekli BN malzemeleri yağların sudan uzaklaştırılması için test edilmiştir. [22], [25], [121] Lei ve ark.ları, gözenekli BN'nin, organik yağ kirleticilerini kendi ağırlığının 190 katına kadar adsorbe edebildiğini, havada yakılarak, solventlerle yıkanarak veya havada 600˚C'de ısıtılarak geri dönüştürülebileceğini ortaya koymuşlardır. İlginç bir şekilde, yağ adsorpsiyonundan sonra nano tabakaların d-aralığında bir artış gözlemlendiğini görmüşlerdir. Bu çalışmayla hidrofobik sıvıları adsorbe ettiğinde, BN'nin şişme yeteneğini gözler önüne sermişlerdir. [22] Yağ emilimi iki farklı faktörle açıklanabilir. Bunlar fizisorpsiyon ve nano tabakaların ara katmanındaki kılcal etkidir. Yağ emilimi sadece fizisorpsiyondan kaynaklanmaz, aynı zamanda diğer soğurma mekanizmalarını da içerir. Bu, düşük spesifik yüzey alanına (32 m2/g) sahip ancak yağ için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bir BN 3D köpüğün senteziyle daha da doğrulanmıştır. [25]

Çok sayıda çalışmada, boyaların sudan uzaklaştırılması için gözenekli BN'nin kullanımı incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda elde edilen malzemelerde şişme gözlemlenmemiştir. Bu nedenle boya sorpsiyon mekanizmaları şu şekilde açıklanmıştır;

i) BN malzemeleri ve aromatik boya molekülleri arasındaki π-π etkileşimleri; [99], [122], [123]

ii) Polar BN bağı ve yüksek polar boyalar arasındaki elektrostatik dipol-dipol etkileşimleri; [122], [124]

iii) BN'nin yüksek mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı nedeniyle fizisorpsiyon [122], [124] iv) hidrofobik etkileşimler.

Bunlarla birlikte, adsorpsiyon kapasitesinin, protonların veya hidroksitlerin adsorpsiyonuyla zayıflatılabilen polar boyalarla elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak çözeltinin pH'ına büyük ölçüde bağlı olduğu bulunmuştur. [106], [23] Gözenekli BN malzemeleri, bazı aktif karbonlara kıyasla sudan organiklerin daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahip olduğunu göstermiştir. [119] Genel olarak, BN'nin herhangi bir hidrolitik kararsızlığı rapor edilmemiştir. Çalışmalarda gözlenen bir başka durum ise gözenekli BN havada ısıtılarak başarılı bir şekilde yeniden kullanılabildiğidir. 10-15 döngüden sonra yaklaşık %5-15'lik verim kaybıyla çoklu adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri için yeniden kullanılmıştır. [69], [21], [25], [125], [126] Bununla birlikte, boya sorpsiyon uygulamalarında kullanıldığında, bu ifadeyi hidrolize bağlamadan, daha yüksek kristallik BN malzemesine daha yüksek bir stabilite sağladığından bahsedilmiştir. [125]

Gözenekli BN için bir başka olası uygulama, antibiyotiklerin sudan uzaklaştırılmasıdır, ancak alım kapasitesi yüksek olmasına rağmen (diğer nanomalzeme adsorbanlarının 10 katından fazla [127]), rejenerasyondan sonra BN yüzey alanı ölçüldüğünde, önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. [126] Yüzey alanındaki azalma, hidrolizden ziyade rejenerasyondan sonra kalan karbona bağlanmıştır. Araştırmacılar, antibiyotiklerin yüksek sorpsiyon kapasitesini şunlara bağlamışlardır:

1) Yüksek yüzey alanları ve gözenek hacimleri

2) BN'nin boşluklu yapısı

3) π-π etkileşimleri

4) Amin grupları ve BN arasındaki Lewis asit-baz etkileşimleri.

İlginç bir şekilde, BN'nin adsorpsiyon uygulamaları için test edildiği çoğu çalışmada, malzemeler aşağıdan yukarıya yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir. Lei ve ark.ları yaptıkları bir çalışmada, yukarıdan aşağı yöntem olan ball-milling (bilyeli öğütme) yöntemiyle hazırlanan nano tabakaların kullanıldığı bir adsorpsiyon çalışması sunmuşlardır. [69] BN ve NH_4Cl tozları azot atmosferi altında çelik bilyelerle öğütülmüştür. Elde edilen BNNS'ler yüksek bir spesifik yüzey alanı (751 m^2/g) sergilemişlerdir. Çalışmacılar, nano tabakaları Lizozim'in (bir model protein) sudan adsorpsiyonu için test etmiş ve protein adsorpsiyonundan sonra BN'nin başarılı bir şekilde geri dönüşümünü göstermişlerdir.

Sonuç olarak, gözenekli BN malzemeleri, hem organik hem de inorganik kirleticilerden su temizleme uygulamalarında umut vaat etmiştir. Bununla birlikte, gözenekli BN malzemelerinin sudaki kararsızlığı, malzemeler sık sık rejenere edilmiş ve performansta nispeten düşük bir düşüş göstererek çoklu sorpsiyon döngüleri için test edilmiş olmasına rağmen değerlendirilmemiştir.

2.5.3 Katalizör veya Katalizör Desteği

Katalizör desteği, yüksek bir yüzey alanı, yüksek oksidasyon direnci, kimyasal kararlılık ve yüksek termal iletkenlik özelliklerine sahip olmalıdır. Katalizör destekleri su ile reaksiyona girmemelidir. [128] BN, belirtilen bu gerekli özelliklerin çoğuna sahiptir. Ayrıca düşük kristalliğe sahip t-BN tozunun katalizörler için bir destek olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. [128]–[131] t-BN, destek ile metal partiküller arasında çok yüksek bir termal kararlılık ve zayıf etkileşimler göstermiştir. [131]

2.6 Literatür Sonuçları

Literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkılarak gözenekli BN elde etme yöntemleri sınıflandırılmıştır. Gözenekli BN veya BNNS'lerin yüksek yüzey alanı ile üretildiği ve adsorpsiyon uygulamaları için test edildiği çalışmaların sayısı nispeten düşüktür. Yapılan çalışmalar göreceli olarak başarı ile sonuçlanmıştır. Ortaya koyulan sentez yöntemleri araştırılıp bu tez çalışmasında derlenmiştir. Ortaya konulan teknikler, farklı açılardan güçlü ve zayıf yönler barındırmaktadır.

Adsorpsiyon uygulamalarında BN'nin tercih edildiği çoğu çalışmada aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri kullanılmıştır. Yukarıdan aşağıya yöntemlerin tercih edilmesinin sebebi, her zaman h-BN etkileşimleri için gereken enerjiyi sağlayamamasıdır. Buna bağlı olarak da düşük verimde sonuçlar elde edilmektedir. Yukarıdan aşağıya

yöntemlerle üretilen nano tabakalar genellikle 2D düzlemde kristalim haldedir. Bununla birlikte gözenek yapıları ayarlanabilir değildir ve yüksek yüzey alanları sağlanamamaktadır.

Aşağıdan yukarıya yöntemler kullanıldığında ise büyük miktarlarda t-BN, BNNS veya h-BN elde edilmektedir. Aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri arasında, şablonsuz yöntem, daha az kimyasal malzeme ve daha az sentez adımı içerdiğinden tercih edilmektedir. Ancak şablonsuz yöntemlerde üretilen BN malzemelerinin gözenek yapısını ve yüzey alanını kontrol etmek zordur. Ek olarak, kısmen çeşitli sentetik parametrelerin etkisinin anlaşılmaması nedeniyle bu yolla gözenekli BN oluşumu iyi anlaşılmamıştır. Aşağıdan yukarıya yöntemlerle üretilen gözenekli BN, sınırlı kristallik ve çok sayıda kusurlu turbostratik bir yapı sergiler, bunlar adsorpsiyon uygulamaları için faydalı özelliklerdir. Ancak bu özelliklerinden dolayı t-BN'nin hidrolitik kararsızlık sergilediği gösterilmiş ve bu konu literatürde sıklıkla gözden kaçırılmıştır. Bir dizi çalışmada BN'nin adsorpsiyon için büyük potansiyeli gösterilmiş, ancak adsorpsiyon özellikleri ile gözenekli BN yapısı arasındaki bağlantının çok az anlaşıldığı görülmüştür. Bu anlayış, BN'nin kimyasal ve fiziksel özelliklerini optimize etmek ve adsorpsiyon potansiyelini geliştirmek için anahtardır.

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

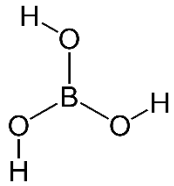
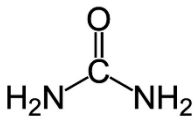
Bu bölümde literatür çalışmalarından yola çıkılarak, projenin konusu olan gözenekli bor nitrür sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı öncüller kullanılarak bor nitrür nano partiküller (nanoparçacık ve nanoçubuk) sentezlenmiştir. Elde edilen toz numuneler sinter fırınında ısıl işleme tabi tutulmuş ve analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

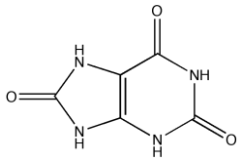
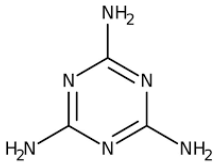
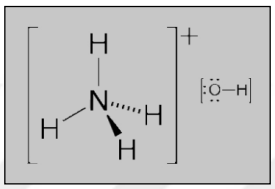
3.1.1 Kullanılan Malzemeler

Deneylerde bor kaynağı olarak, ETİ MADEN tarafından üretilen Borik Asit (H_3BO_3 Orthoboric Acid, CAS #: 10043-35-3 / EC #: 233-139-2) kullanılmıştır. Azot kaynağı olarak üre, ürik asit, melamin ve %35'lik amonyum hidroksit kullanılmıştır. Kullanılan malzemeler Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1 Sentezde kullanılan öncüller

Bor Kaynağı	**Kimyasal Kompozisyon**	**Molekül Yapısı**	**Kullanım Yeri**
Borik asit	H_3BO_3		Bor öncülü olarak kullanılmıştır.
Azot Kaynağı	**Kimyasal Kompozisyon**	**Molekül Yapısı**	**Kullanım Yeri**
Üre	$CH_4\ N_2\ O$		Azot öncülü olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.1 Sentezde kullanılan öncüller (devamı)

Ürik Asit	$C_5H_4N_4O_3$		Azot öncülü olarak kullanılmıştır.
Melamin	$C_3H_6N_6$		Azot öncülü olarak kullanılmıştır.
Amonyum Hidroksit	NH_4 OH		Azot öncülü olarak kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

Yapılan çalışmalar kapsamında senteze yardımcı cihazlar ve numune karakterizasyonunda kullanılan analiz cihazları Tablo 3.2'de sunulmuştur.

Tablo 3.2 Deney çalışmalarında kullanılan cihazlar

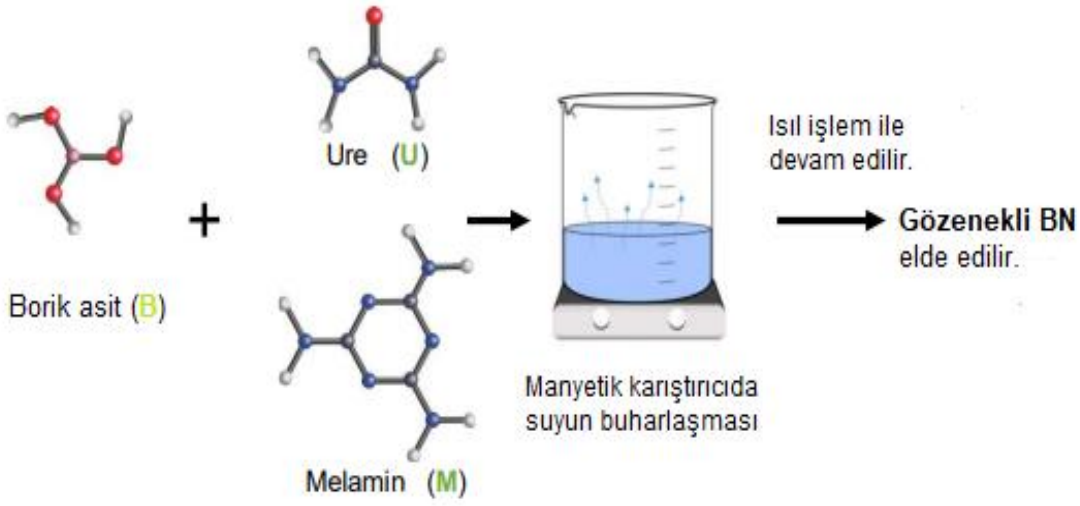
Cihaz Adı	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	Öncüllerin hazırlanmasında kullanılmıştır.
Seramik Havan	Öncüllerin öğütülmesinde kullanılmıştır.
Hassas Terazi	Numunelerin hassas tartımında kullanılmıştır.
Sinter Fırın	Numunelerin ısıl işleminde kullanılmıştır.
SEM	Numunelerin morfoloji analizinde kullanılmıştır.

Tablo 3.2 Deney çalışmalarında kullanılan cihazlar (devamı)

XRD	Numunelerin kristalin yapısı tayininde kullanılmıştır.
BET	Numunelerin gözenek hacmi tayininde kullanılmıştır.

3.2 Deneysel Çalışmalar

Sunulan tez çalışmasında, bor kaynağı olarak borik asit, azot kaynağı olarak üre, melamin, ürik asit ve amonyum hidroksit polimerik malzemeleri kullanılmıştır. Azot kaynağı olarak seçilen malzemeler suda çözünebilme özellikleri sebebiyle tercih edilmiştir. Deneysel çalışmalarda sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Başlangıç öncülleri farklı kombinasyonlarla kullanılarak gözenekli bor nitrür sentezleri gerçekleştirilmiştir. Gözenekli bor nitrür sentezinin ilk aşamasında, Şekil 3-1'de şematik gösterimi verilen, başlangıç öncülleri çözücü içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözdürülüp bir çözelti hazırlanır. Çözücü sıcaklık etkisi ile buharlaştıktan sonra beyaz bir çökelti veya jel elde edilir. Şekil 3-2'de görsellerdeki şekilde, elde edilen jeller veya beyaz çökeltiler seramik havanda öğütülüp toz formuna getirilir.



Şekil 3.1 Öncüllerin hazırlanmasının şematik örnek görseli

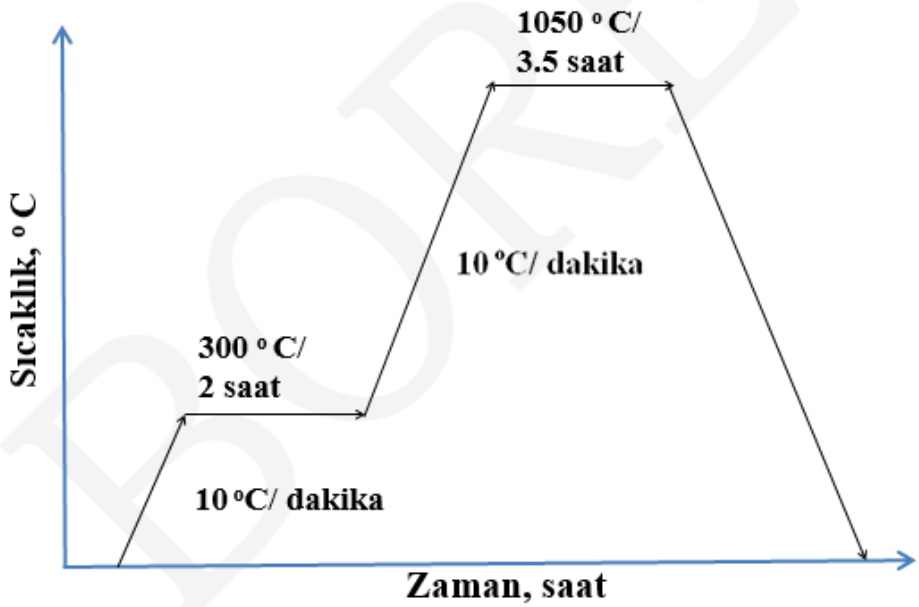


Şekil 3.2 Havanda öğütme işlemi

Daha sonra elde edilen toz formundaki numuneler alümina kroze içine alınarak sinter tüp fırınında ısıl işleme tabi tutulur. Isıl işlem, yatay sinter fırında alümina boru içerisine yerleştirilen numunelerin sürekli bir N_2 gaz akışı altında birden fazla işlem basamağı ile gerçekleştirilir. Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen sinter fırındaki alümina tüp, iki ucunda seramik tıpalarla yalıtılıp, gaz sızdırmaz flanşlarla kapatılmaktadır. Azot gazı akışı flowmetre ile ayarlanmaktadır. Isıl işlem, 10°C/dakika artış hızı ile artırılarak 300°C'de 2 saat süresince ön ısıtmanın ardından 10°C/dakika artış hızı ile 1050°C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta 3,5 saat süresince gerçekleştirilir. Isıl işlem tamamlandıktan sonra fırın oda sıcaklığına yine azot gazı akışı altında soğutulmaya bırakılmaktadır. Elde edilen BN malzemeler desikatörde saklanmaktadır.

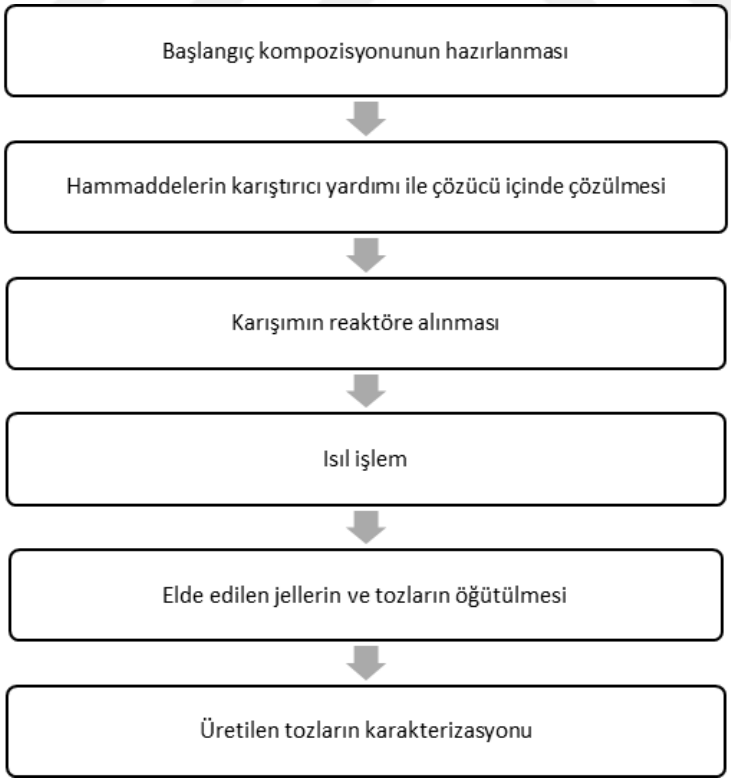


Şekil 3.3 Isıl işlem şematik gösterimi



Şekil 3.4 Farklı başlangıç malzemelerinden sentezlenen nanoyapıların ısıl işlemleri süresince izlenen ısıtma profili

Gözenekli bor nitrür sentezinin genel akış şeması aşağıda basamaklar şeklinde verilmiştir.



Şekil 3.5 Gözenekli BN genel üretim akış şeması

Sunulan projede gerçekleştirilen sentez parametreleri Tablo 3.3'te sunulmuştur.

Tablo 3.3 Sentez parametreleri

Bor kaynağı	N kaynağı	Çözücü	Molar oranlar
Borik asit	Üre	Deiyonize Su	1:5
Borik asit	Melamin	Deiyonize Su	1:1
Borik asit	Ürik asit	Deiyonize Su	1:1
Borik asit	Üre + Amonyum Hidroksit	Deiyonize Su	1:5:0,27
Borik asit	Üre + Amonyum Hidroksit	Deiyonize Su	1:5:0,54
Borik asit	Üre + Amonyum Hidroksit	Deiyonize Su	1:5:1
Borik asit	Üre + Amonyum Hidroksit	Deiyonize Su	1:5:2
Borik asit	Melamin+ Amonyum Hidroksit	Deiyonize Su	1:1:0,25
Borik asit	Üre + Ürik Asit	Deiyonize Su	1:1:5

3.3 Bor Nitrür Sentezi

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak sunulmaktadır. Gerçekleştirilen bor nitrür sentezleri 2 kısma ayrılarak incelenmiştir:

- ✓ Tek N-öncüllü bor nitrür sentezi

- ✓ Çoklu N-öncüllü bor nitrür sentezi

3.3.1 Tek N-Öncüllü Bor Nitrür Sentezleri

Sunulan tezin bu kısmında azot öncülü olarak tek malzemenin kullanımı ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar verilmiştir. İlk olarak borik asit suda çözdürülmektedir. Suda çözdürülen borik asit çözeltisine katkı olarak üre, melamin veya ürik asit polimerik malzemelerinden yalnızca bir tanesi eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

3.3.1.1 Borik Asit ve Üre Öncülleri ile Sentez

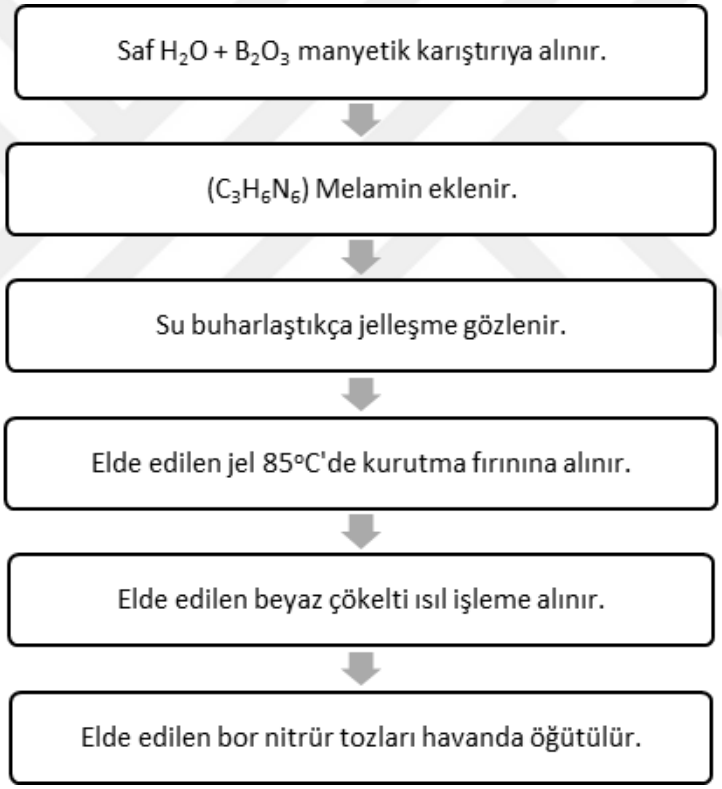
Çalışmalara ilk olarak üre ($CH_4\ N_2\ O$) bileşiği ile başlanmıştır. Literatürden elde edilen bilgilerle birlikte borik asit (H_3BO_3) ve üre (1:5 oranında) suda çözdürülmüştür. 0,20g borik asit ile 1 g üre, 50 mL deiyonize su içinde 65˚C'de manyetik karıştırıcıda kontrol altında çözdürülür. Çözdürme işlemi yaklaşık 4 saat sürmektedir. Karıştırma işlemi sonunda yapının kristalleştiği görülmektedir (Şekil 3.6). Elde edilen şeffaf-beyaz renkli karışım havanda öğütülerek toz formuna getirilmiştir. Toz numune alümina kroze içinde sinter tüp fırınına konularak, 1050° C'de N_2 gazı altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk önce 10°C/dk artış hızı ile 300°C'ye ısıtılıp 2 saat ön ısıtma uygulanmıştır. Daha sonra 10°C/dk artış hızı ile 1050° C'ye ısıtılıp 3,5 saat nihai ısıl işleme tabi tutulmuştur. Oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. Tüm ısıl işlem basamakları N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen numune BNU olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.6 Borik asit-üre öncülleri ile sentez

3.3.1.2 Borik Asit ve Melamin Öncülleri ile Sentez

Başlangıç malzemesi olarak belirlediğimiz bir diğer malzeme olan melamin ($C_3H_6N_6$) kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle melamin ve borik asit başlangıç malzemeleri kullanılarak çalışmalara başlanmıştır. (1:1) oranında melamin- borik asit karışımı için 3'er gramlık malzeme kullanılmıştır. 3g melamin ve 3 g borik asit 50 mL deiyonize su içinde manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. Su buharlaştıkça jel oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen jel kurutma fırınında 85°C'de kurulmuştur. Kurutma sonucunda beyaz çökelti oluşmuştur. Beyaz çökelti havanda öğütülerek toz formuna küçültülmüştür. Elde edilen beyaz çökeltiye, N_2 gaz akışı altında, 2 saat 300°C'de ön ısıtma ardından 1050°C'de 3,5 saat nihai ısıl işlem uygulanmıştır. Elde edilen numune BNM olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.7 BNM üretim akış şeması



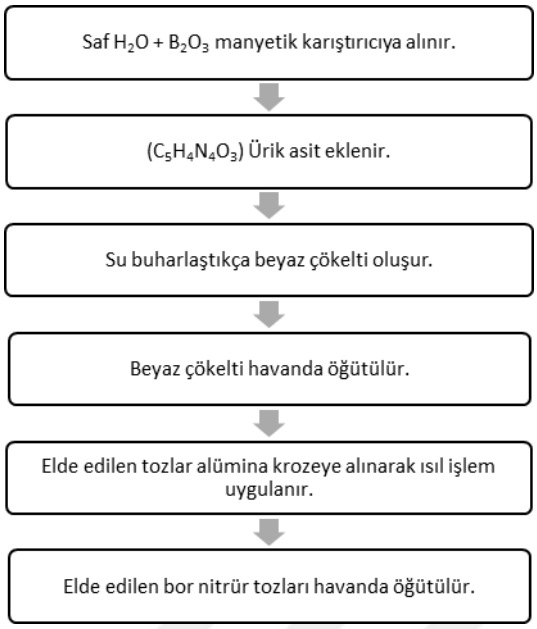
Şekil 3.8 Borik asit- melamin öncülleri ile sentez



Şekil 3.9 Borik asit- melamin bileşiminin ısıl işlem öncesi-sonrası

3.3.1.3 Borik Asit ve Ürik Asit Öncülleri ile Sentez

Bir diğer başlangıç malzemesi olarak belirlediğimiz ürik asit ile de çalışmalar yürütülmüştür. Borik asit ve ürik asit kullanılarak çalışmalara başlanmıştır. (1:1) oranında 3,5g borik asit ve 3,5g ürik asit 50mL deiyonize su içinde 85°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözdürülmüştür. Su buharlaştıkça jelleşme meydana gelmiş, tamamen buharlaşma sonucunda beyaz çökelti oluşmuştur. Elde edilen beyaz çökelti porselen havanda öğütülüp, sinter işlemine geçilmiştir. Sinter tüp fırınında 2 saat 300°C'de ön ısıtma işleminden sonra 3,5 saat 1050°C'de nihai ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10 BN-UA üretim akış şeması



Şekil 3.11 Borik asit-ürik asit kullanılarak yapılan sentez



Şekil 3.12 Borik asit-ürik asit bileşiminin ısıl işlem öncesi ve sonrası

Borik asit ve ürik asit karışımının ısıl işlemi sonucunda, malzemenin başlangıçtaki beyaz toz formunun siyah renkte olması büyük olasılıkla C kalıntı miktarının fazla olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.

3.3.2 Çoklu N-Öncüllü Bor Nitrür Sentezleri

Sunulan tezin bu kısmında azot kaynağı olarak iki farklı malzemenin kombinasyonu şeklinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar verilmiştir. Suda çözdürülen borik asite katkı olarak üre ve amonyum hidroksit, melamin ve amonyum hidroksit, üre ve ürik asit ikili kombinasyonlar şeklinde eklenerek 3 farklı deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Amonyum hidroksit etkisini daha iyi ortaya koyabilmek amacıyla borik asit ve üre çözeltisine farklı molar oranlarda amonyum hidroksit eklenerek deney çalışmaları yapılmıştır.

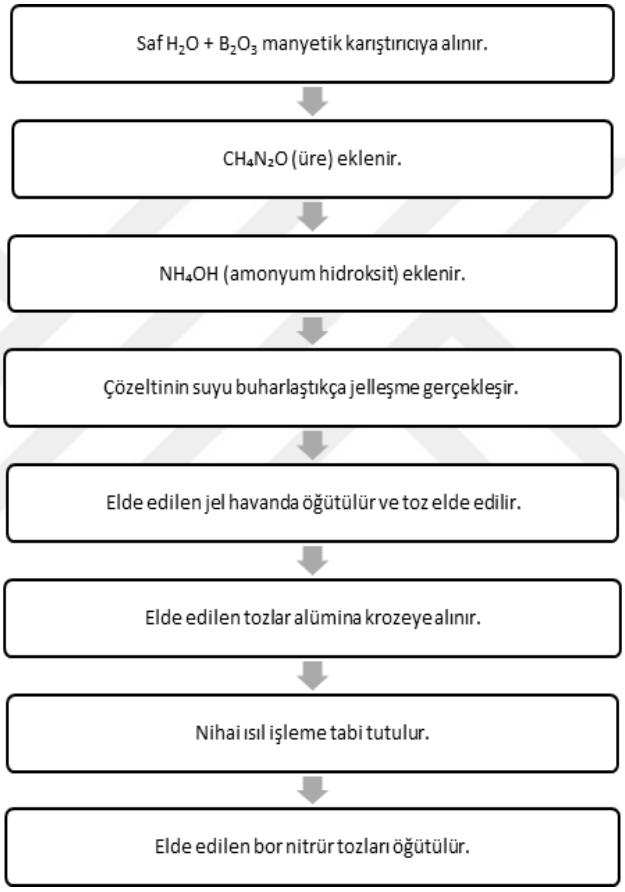
3.3.2.1 Borik Asit- Üre- Amonyum Hidroksit Öncülleri ile Sentez

Deneysel çalışmalara borik asit-üre karışımına amonyum hidroksit (NH_4 OH) çözeltisi katılarak devam edilmiştir. Öncelikle saf su içine 1 g borik asit eklenerek manyetik karıştırıcıya alınır ve 5dk boyunca borik asit çözdürülür. Karışıma 5 g üre eklenerek 10 dk daha karıştırılarak çözdürülür. Daha sonra %35lik NH_4 OH (amonyum hidroksit) çözeltisi 0,27 mL oranında çözeltiye eklenir. Karıştırıcıda 85° C'de çözelti içindeki su buharlaşıncaya kadar işleme devam edilir. Buharlaşma tamamlandığında beyaz çökelti elde edilir.



Şekil 3.13 Borik asit-üre-amonyum hidroksit karışımının öğütülmesi

Sentez parametrelerindeki konsantrasyon farklılığının etkisini gözlemlemek için çalışmalara borik asit-üre konsantrasyonuna eklenen amonyum hidroksit miktarı arttırılarak devam edilmiştir. Amonyum hidroksit miktarının arttırılması ile çalışmalardaki ikinci N öncülü etkisi de ortaya koyulacaktır. Yapılan çalışmalar sonucunda N öncülü arttığında gözenek miktarı ve hacminin de artması beklenmektedir. Deneysel çalışmalar aynı koşullar altında borik asit ve üre karışımına 0,55 mL NH_4OH eklenerek ikinci deneye devam edilmiştir. Daha sonrasında bu miktar 1 mL oranına ve 2 mL oranına çıkartılıp üçüncü ve dördüncü deneyler de tamamlanmıştır.



Şekil 3.14 BNU-AH üretim akış şeması



Şekil 3.15 1)BNU-AH(0,55mL), 2)BNU-AH(1mL), 3)BNU-AH(2mL) jel formları(soldan sağa)

Farklı miktarlarda amonyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilen deneyler tamamlandıktan sonra ısıl işlem aşamasına geçilmiştir. Her bir karışım ayrı ayrı ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem basamaklı olarak ön ısıtma ve nihai ısıl işlem olarak uygulanmıştır. 2 saat ön ısıtma ve 3,5 saat nihai ısıl işlemleri 300°C ve 1050°C'de gerçekleştirilmiştir. Isıl işlemler N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.16 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(0,55mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası



Şekil 3.17 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(1mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası



Şekil 3.18 Borik asit-üre-amonyum hidroksit(2mL) kullanılarak elde edilen tozun ısıl işlem öncesi ve sonrası

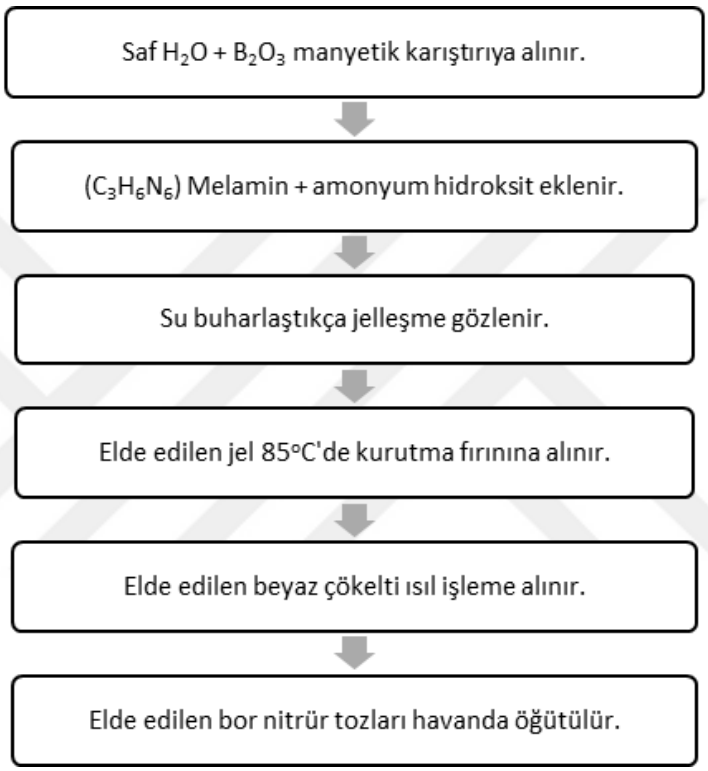
Numunelerin ısıl işlem sonrası görüntülerinde beyaz formlarını hala koruduklarını fakat miktarlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Miktarlardaki azalmanın reaksiyonlar sonucu oluşan gaz miktarının salımının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3.2.2 Borik Asit- Melamin- Amonyum Hidroksit Öncülleri ile Sentez

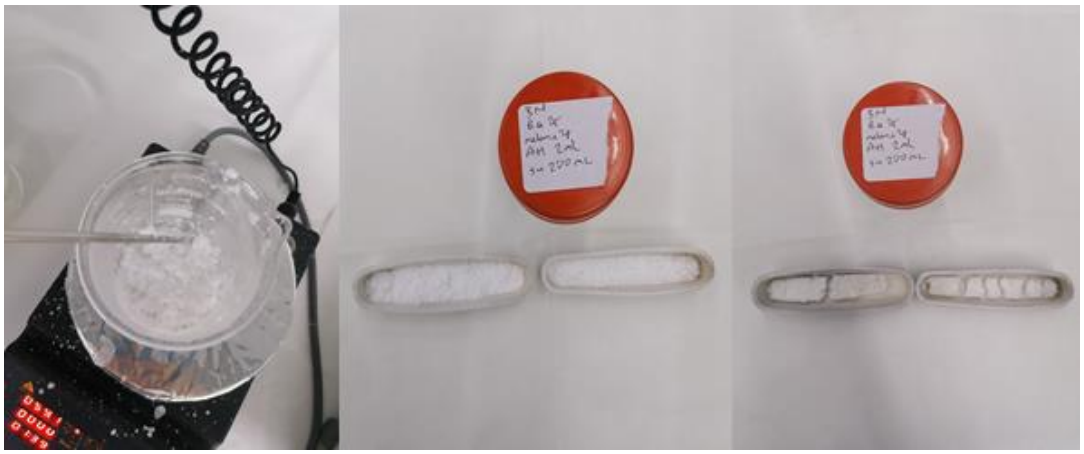
Başlangıç malzemesi olarak belirlediğimiz bir diğer malzeme olan melamin ($C_3H_6N_6$)'e ek ikinci N kaynağı olarak amonyum hidroksit katılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır. Öncelikle melamin ve borik asit başlangıç malzemeleri manyetik karıştırıcıda çözdürülüp üzerine amonyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Aynı oranlarda borik asit-melamin çözeltisine (1:1) 2mL amonyum hidroksit katılmıştır. 2g melamin ve 2g borik

asit deiyonize su içinde manyetik karıştırıcıda çözdürülmüştür. Su buharlaştıkça jelleşme meydana gelir. Elde edilen jel karışım 85°C'de kurutma işlemine tabi tutulur. Kurutma sonucunda beyaz çökelti oluşur. Beyaz çökelti seramik havanda öğütülerek toz formuna küçültülmüştür.

Elde edilen beyaz çökeltiye, N_2 gaz akışı altında, 2 saat 300°C'de ön ısıtma ardından 1050°C'de 3,5 saat nihai ısıl işlem uygulanmıştır. N_2 gaz akışı altında oda sıcaklığına soğutularak deney tamamlanmıştır.



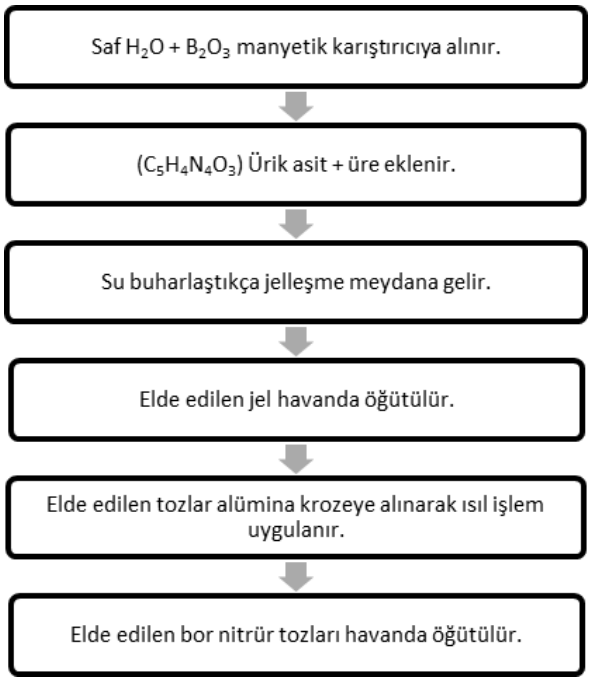
Şekil 3.19 BNM-AH üretim akış şeması



Şekil 3.20 Borik asit - melamin - amonyum hidroksit kullanılarak yapılan sentez ve ısıl işlem öncesi-sonrası

3.3.2.3 Borik Asit- Üre- Ürik Asit Öncülleri ile Sentez

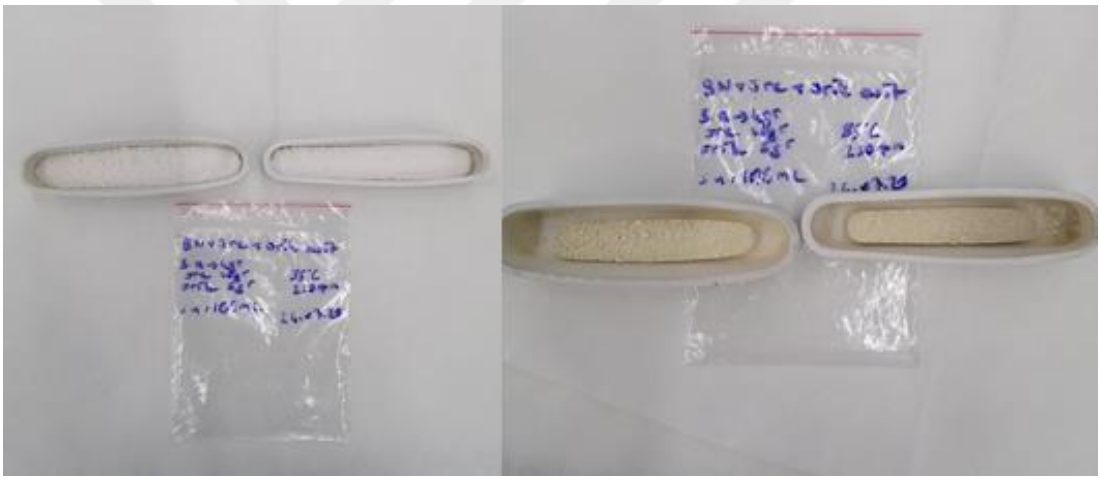
Çalışmalara borik asit, üre ve ürik asit kullanılarak devam edilmiştir. Borik asit ve ürik asit kullanılarak çalışmalara başlanmıştır. (1:1) oranında 3g borik asit ve 3g ürik asit deiyonize su içinde 85°C'de manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çözdürülmüştür. Su buharlaştıkça jelleşme meydana gelmiştir. Elde edilen jel seramik havanda öğütülüp, ısıl işlemine geçilmiştir. Sinter tüp fırınında 2 saat 300°C'de ön ısıtma işleminden sonra 3,5 saat 1050°C'de nihai ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem N_2 gaz akışı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.21 BNU-UA üretim akış şeması



Şekil 3.22 Borik asit-üre-ürik asit kullanılarak yapılan sentez



Şekil 3.23 Borik asit-üre-ürik asit bileşiminin ısıl işlem öncesi ve sonrası

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1 SEM

Bor nitrür toz numunelerin mikroyapılarını tespit etme amacıyla taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile görüntüler elde edilmiştir. Elde edilen görüntülere sonuçlar bölümünde ayrıntılı yer verilmiştir. SEM analizleri Marmara Üniversitesi Nanoteknoloji ve Biyomalzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezinde Biyomedikal Görüntüleme ve Tanı Sistemleri Laboratuvarında ZEISS EVO MA10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazında 10 kV hızlandırma voltajında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarından önce numuneler fazlaca öğütülmüş olmasına rağmen malzeme

sertliğinden kaynaklı SEM analizinde ölçeklendirme yapılırken zorluklar yaşanmış, temiz, net görüntülerin alınması güçleşmiştir.

3.4.2 XRD

X-ışını difraktometre (XRD) tekniği, kristalin yapılı malzemelerin içerdikleri fazların x-ışınları ile tanımlanmasında kullanılır. Sunulan tez çalışmasında ısıl işleme tabi tutulan numuneler, İstanbul Teknik Üniversitesinde Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Rigaku MiniFlex X-Işını Difraktometresi (XRD) cihazında 0-90 2 theta açıları arasında analiz edilmiştir. XRD analiz dataları, X'pert HighScore Plus programında işlenerek, çalışılan kompozisyonlarda elde edilen bor nitrür numunelerin difraksiyon paternleri belirlenmiştir.

3.4.3 BET

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlar ve malzemelerin spesifik yüzey alanlarının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temelini oluşturur. Genellikle spesifik yüzey alanını ölçmek için adsorbat olarak malzeme yüzeyleriyle kimyasal olarak reaksiyona girmeyen sondalama gazları kullanılır. Azot, BET yöntemleriyle yüzey araştırması için en yaygın olarak kullanılan gaz halindeki adsorbattır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla N_2'nin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilir. Daha düşük frekanslarda da olsa başka problama adsorbatları da kullanılır, bu da farklı sıcaklıklarda ve farklı ölçüm ölçeklerinde yüzey alanının ölçülmesine olanak tanımaktadır. Kullanılan diğer problama adsorbatlarına argon, karbondioksit ve su örnek olarak verilebilir. Spesifik yüzey alanı, tek bir gerçek değeri tanımlanamayan, ölçeğe bağlı bir özelliktir. Bu nedenle BET teorisi ile belirlenen spesifik yüzey alanı miktarları, kullanılan adsorbat molekülüne ve onun adsorpsiyon kesitine bağlı olabilir. [132] BET yüzey alanı analizi katı veya toz parçacıklarda fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu tespitine ve yüzey alanı bilgisine ulaşmamıza olanak sağlayan yardımcı bir tekniktir. BET analizinde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoremleri kullanılarak sonuçlar elde edilmektedir. Numunelerin mikro/mezo ölçekli özelliklerini karakterize etmek için, -196°C'de nitrojen sorpsiyonu kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. BET analizi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi Yüzey Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan Quantachrome Quadrosorb SI cihazında gerçekleştirilmiştir.

4
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Tez çalışmasının bu bölümünde ısıl işleme tabi tutularak elde edilen bor nitrür nano malzemelere ait karakterizasyon çalışmaları sunulmuştur. Numunelerin morfolojik yapısını incelemek için SEM analizi, kristalin yapılarının tayini için XRD analizi ve gözenekliliği belirlemek için BET analizi yapılmıştır.

4.1 SEM Analizi

Analizi gerçekleştirilen deneyler Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1 Numune adları ve içerikleri

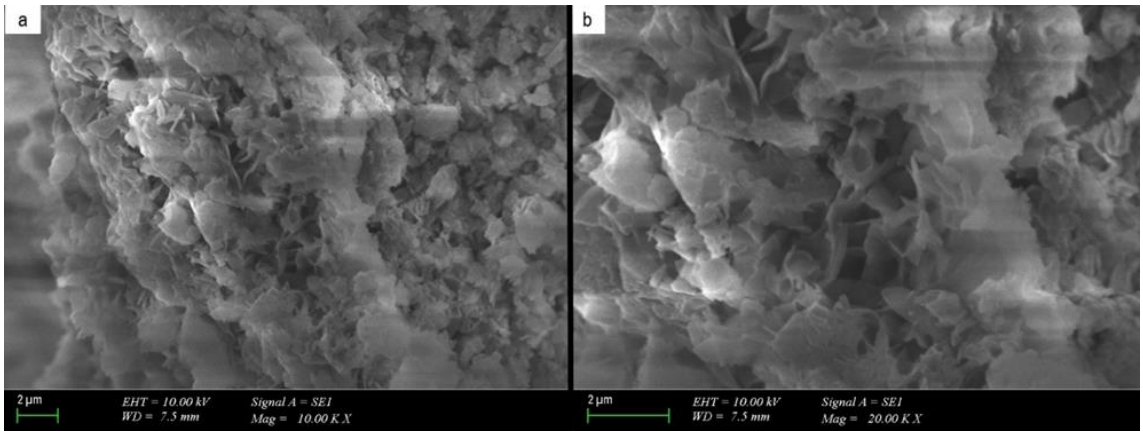
Numune Sayısı	Numune Adlandırılması	Numune İçeriği
1	BN-U	Borik asit + üre
2	BN-M	Borik asit + melamin
3	BN-UA	Borik asit + ürik asit
4	BN-U-AH	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(0,27mL)
5	BN-U-AH2	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(0,55mL)
6	BN-U-AH3	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(1mL)
7	BN-U-AH4	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(2mL)
8	BN-M-AH	Borik asit + melamin + amonyum hidroksit
9	BN-U-UA	Borik asit + üre + ürik asit

4.1.1 Tek N- Öncüllü Sentezlerin SEM Analizi Sonuçları

Gözenekli BN, kullanılan N içeren öncülün yapısına ve molar oranlarına bağlı olarak farklı morfolojiler göstermiştir. Bor nitrür partiküllerindeki bu farklılık kullanılan öncüllerin kristal yapıları ve partiküllerin büyüme mekanizmalarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda gözenekli BN yapıların büyük çoğunlukta oluştuğu görülmektedir. Bu anlamda çalışmanın başarı ile sonuçlandığı söylenebilmektedir. Mikro gözeneklerin (<2 nm) bu ölçekte görüntülenemeyecek kadar küçük olduğuna dikkat edilmelidir.

4.1.1.1 Borik Asit- Üre ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

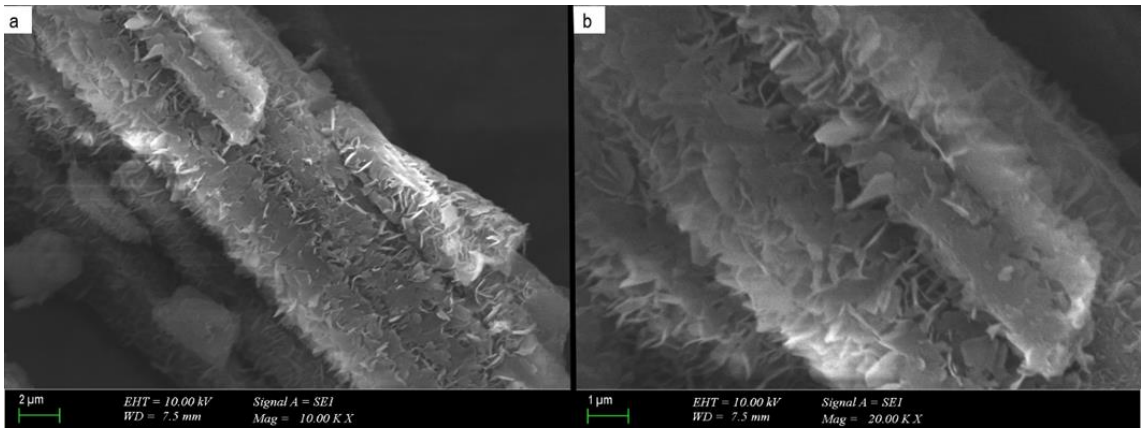
Borik asit ve ürenin 1:5 molar oranında hazırlanarak 1050°C'de ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilen bor nitrür nano parçacıkların SEM görüntüleri Şekil 4-1'de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde gözenekli bir yapının oluştuğu net bir şekilde görülmektedir. Bu gözenekler kimyasal reaksiyonlar esnasında meydana gelen gaz salınımı sebebiyle oluşmaktadır. Mikrometre ölçeğinde elde edilen görüntülerde aglomeraların düzensiz bir şekilde meydana geldiği görülmektedir. Oluşan morfolojinin literatürde üre ve borik asit kullanılarak yapılan çalışmalarla benzer formda olduğu bulunmuştur [32]. Azot öncülü olarak üre kullanılarak gerçekleştirilen sentez sonucunda elde edilen SEM görüntülerinde bazı bölgelerde plaka benzeri yapılar oluştuğu gözlenmektedir. Plaka benzeri yapıların hegzagonal bor nitrür olduğu literatürden de bilinmektedir. Şekil 4-1'de gözlemlenen plaka benzeri yapılar hegzagonal bor nitrür yapısı ile örtüşmektedir. Buna rağmen tam bir kristalin dönüşüm gerçekleşmediği öncülün parçacık bütünlüğünün kısmen korumasından anlaşılmaktadır. Dönüşümün tam sağlanamaması azot öncülünün yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1 BNU-SEM görüntüleri

4.1.1.2 Borik Asit- Melamin ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

Azot öncülü olarak melamin kullanılmasıyla elde edilen bor nitrür nano yapının SEM görüntüleri Şekil 4-2'de verilmiştir. Elde edilen görüntülerde çubuksu bir yapının oluştuğu gözlenmektedir. Elde edilen çubuksu, kılcal yapı kullanılan melamin öncülünün bir sonucudur. Literatürde melamin ile gerçekleştirilen sentezlerde elde edilen morfolojinin benzer olduğu söylenmelidir [13], [33]. Çubuksu yapının üzerinde plaka şeklinde yapıların oluşmaya başlamıştır. Fakat çubuksu öncül yapısının korunmasından da hegzagonal bor nitrür dönüşümünün tamamlanmadığı görülmektedir. Plaka benzeri yapıların h-BN olduğu literatürden de bilinmektedir.

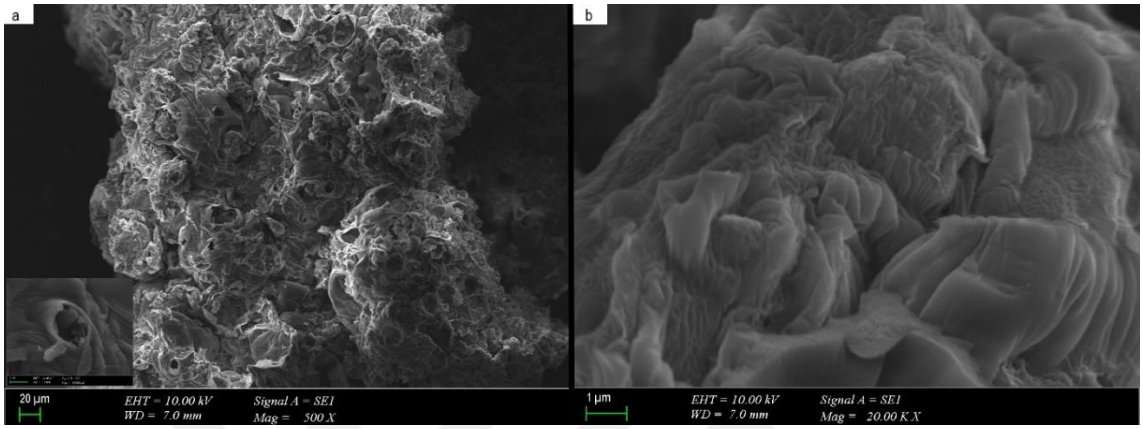


Şekil 4.2 BNM SEM görüntüleri

4.1.1.3 Borik Asit- Ürik Asit ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

Şekil 4-3'te borik asit ve ürik asit öncülleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen gözenekli BN nano parçaçıklara ait SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 4-3-a'da verilen görüntüde süngerimsi yapıda nano parçacıklar oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu

nano parçacıklar üzerinde, ürik asit öncülünün uçuculuğundan kaynaklı olduğu düşünülen mezo/makro gözenekler oluştuğu açıkça görülmektedir. Görünür gözeneklerin aynı zamanda öğütme sırasında malzemenin aşınmasıyla da oluştuğu varsayılmıştır. Şekil 4.3-b'de verilen SEM görüntülerinde katmanlı bir yapının varlığı söz konusudur. Bu katmanlı yapının h-BN plakalar olduğu, altıgen benzeri şekilde meydana gelmesinden de anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 BNUA SEM görüntüleri

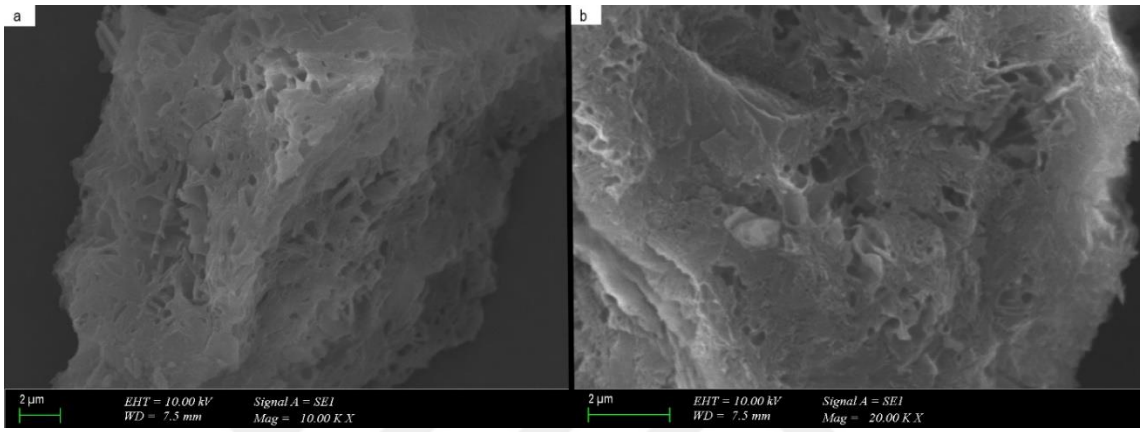
Tek öncüllü çalışmaların SEM sonuçlarına göre üre ve ürik asit katkısının yapıyı sünger benzeri bir morfolojide, melamin katkısının ise kılcal, çubuksu bir morfolojide etki ettiği söylenmektedir. Üre katkısının, melamin ve ürik asit katkısına göre gözeneklilik açısından daha verimli olduğu, daha gözenekli bir yapı elde edildiği görülmüştür. Melamin katkısı ile elde edilen yapıda h-BN dönüşümlerinin daha fazla olduğu, plaka benzeri yapıların daha net görüldüğü sonucuna varılmıştır. Bor nitrür yapılarının tam verimli şekilde elde edilebilmesi için yeterli azot öncülü kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

4.1.2 Çoklu N- Öncüllü Sentezlerin SEM Analizi Sonuçları

4.1.2.1 Borik Asit- Üre- Amonyum Hidroksit ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

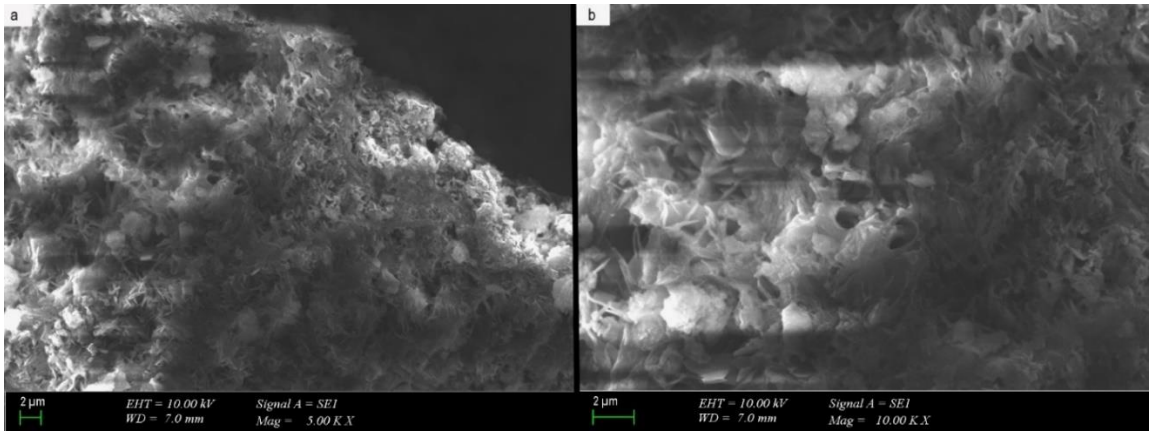
Üre-borik asit konsantrasyonunda azot miktarını arttırıp BN oluşum oranını yükseltmek amacıyla farklı molar oranlarda amonyum hidroksit ilavesi ile gerçekleştirilen sentezlerin nano yapılarının SEM görüntüleri elde edilmiştir. Eklenen amonyum hidroksit mikarının 0,27 ml olduğu çalışmaların SEM görüntülerine Şekil 4-4'te, 0,55 ml olan çalışmaların SEM görüntülerine Şekil 4-5'te, 1 ml olan çalışmaların SEM

görüntülerine Şekil 4-6'd, 2 ml olan çalışmaların görüntülerine Şekil 4-8'de yer verilmiştir. Şekil 4-4'te verilen görüntüler incelendiğinde öncülün küresel formunu koruduğu aynı zamanda plaka benzeri h-BN yapıların oluşmaya başladığı görülmektedir. Elde edilen görüntülerde yapının tam dönüşümünü gerçekleştiremediği fark edilmektedir. Bunun sebebi amonyum hidroksit miktarının yetersiz kalmasına bağlanmıştır. Yapının süngerimsi bir morfolojide olması üre katkısının bir sonucudur. Mezo gözenekli bir yapının oluştuğu da net bir şekilde görülmektedir.



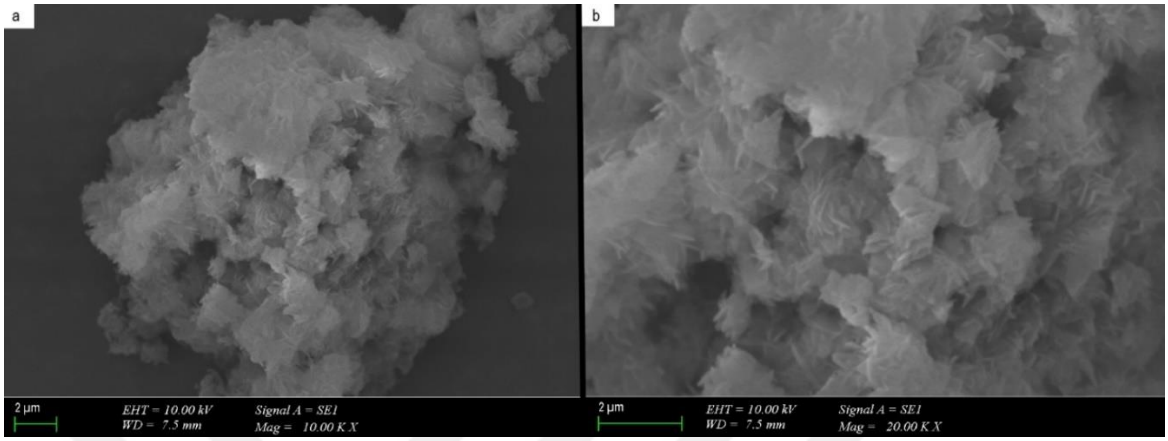
Şekil 4.4 BNU-AH1 SEM görüntüleri

0,55 ml amonyum hidroksit katkılı yapının SEM görüntüleri Şekil 4-5'te verilmiştir. Borik asit ve üre konsantrasyonuna katılan amonyum hidroksit miktarı 0,27 ml'den 0,55 ml'ye çıkartıldığında yapının süngerimsi morfolojisi korunmuştur. Aynı zamanda plaka benzeri yapılar daha belirgin şekilde gözlenmiştir. Plaka benzeri yapılar h-BN'ün oluştuğunun bir göstergesidir. Ayrıca mezo gözenekler de daha küresel formda oluşmuştur.



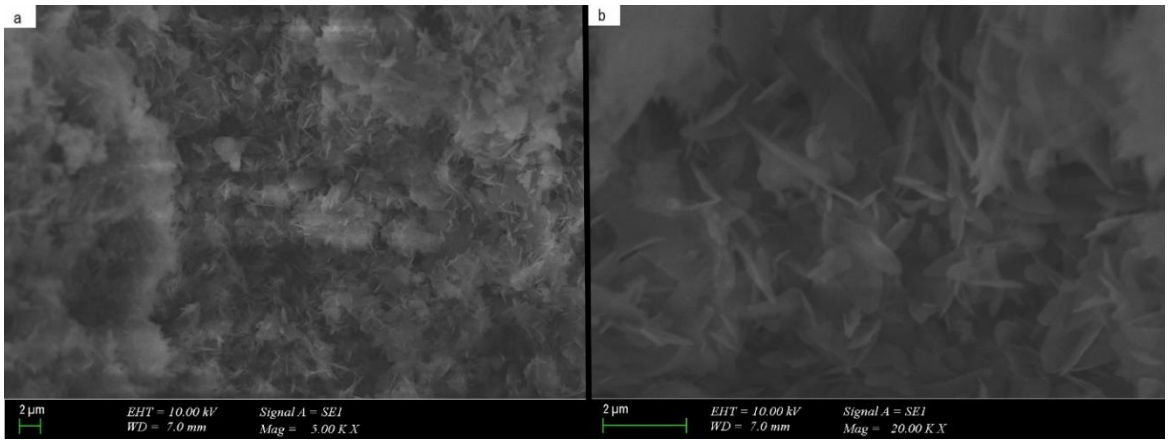
Şekil 4.5 BNU-AH2 SEM görüntüleri

Borik asit ve üre konsantrasyonuna eklenen amonyum hidroksit miktarı 1ml'ye çıkartıldığında elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Burada mikrometre ölçeğinde gözenekler görülmemektedir. Süngerimsi yapı yerine daha fazla plakanın oluştuğu bir yapı elde edilmiştir. Bu da h-BN dönüşümünün arttığını göstermektedir.



Şekil 4.6 BNU-AH3 SEM görüntüleri

Şekil 4.7'deki SEM görüntüleri incelendiğinde diğer amonyum hidroksit katkılı numunelere göre daha fazla plaka benzeri yapı oluştuğu görülmektedir. Borik asit ve üre konsantrasyonuna eklenen amonyum hidroksit miktarı 1ml'den 2ml'ye çıkartıldığında elde edilen yapıda artan plaka benzeri yapılara dayanılarak BN miktarının da arttığını söyleyebiliriz.

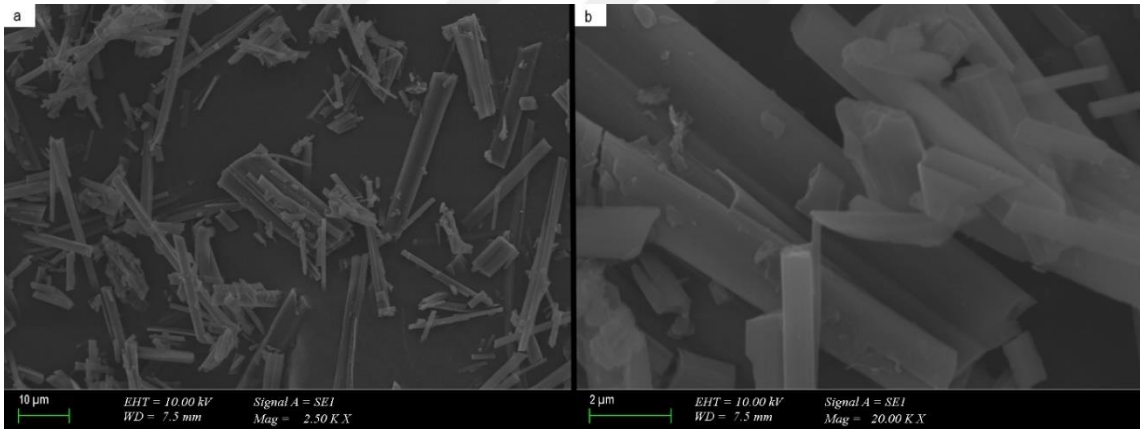


Şekil 4.7 BNU-AH4 SEM görüntüleri

Tüm amonyum hidroksit katkılı bor nitrür tozları değerlendirildiğinde, amonyum hidroksit katkısının malzemenin BN oluşum miktarını arttırdığı sonucuna varılmaktadır. Düşük amonyum hidroksit miktarlarında mezo gözenekler elde edilmesine rağmen, miktar arttıkça gözenekli yapı yerine plaka benzeri yapılar elde edilmiştir.

4.1.2.2 Borik Asit- Melamin- Amonyum Hidroksit ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

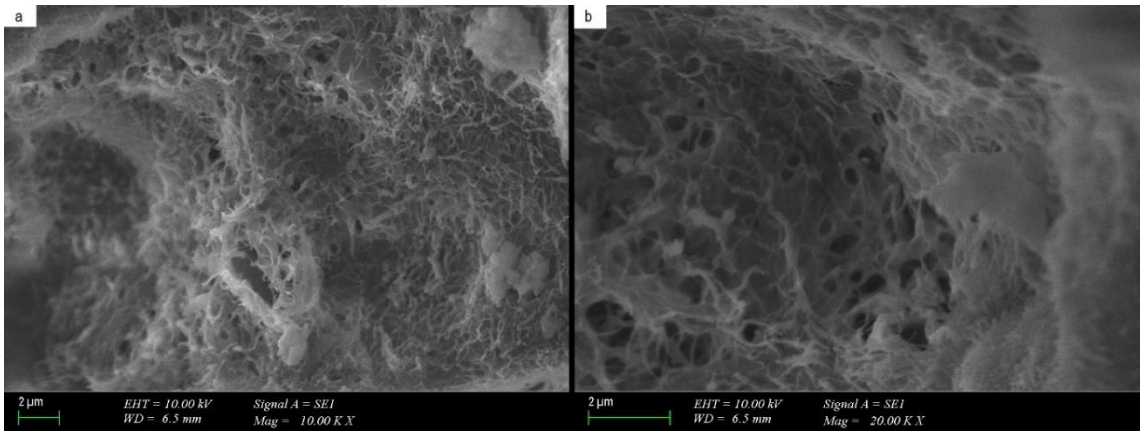
Şekil 4.8'de borik asit ve melamin öncüllerine amonyum hidroksit bileşiği katılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen gözenekli BN nano çubuklara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Amonyum hidroksitin katkısının bu konsantrasyon için çok fazla etkili olmadığı elde edilen görüntülerde görülmektedir. Amonyum hidroksit kullanılmadan gerçekleştirilen, borik asit ve melamin öncülleri ile yapılan çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde kılcal çubuk benzeri bir morfoloji oluştuğu görülmektedir. Fakat plaka benzeri h-BN oluşumları gözlenememiştir.



Şekil 4.8 BNM-AH SEM görüntüleri

4.1.2.3 Borik asit- Üre- Ürik Asit ile Yapılan Sentezin SEM Görüntüleri

Şekil 4.9'da borik asit, üre, ürik asit öncülleri kullanılarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen gözenekli BN nano parçaçıklara ait SEM görüntüleri verilmektedir. Hem üre hem ürik asitin N öncülü olarak birlikte kullanılıp borik asitle birleştirilmesi sonucunda gözenekliliğe olumlu yönde etki ettiği, gözenekliliğin arttığı görülmüştür. Üre katkısının etkisi olduğu düşünülen süngerimsi bir yapı elde edilmiştir. Görüntüler değerlendirildiğinde h-BN plaka oluşumları az da olsa gözlenmektedir.



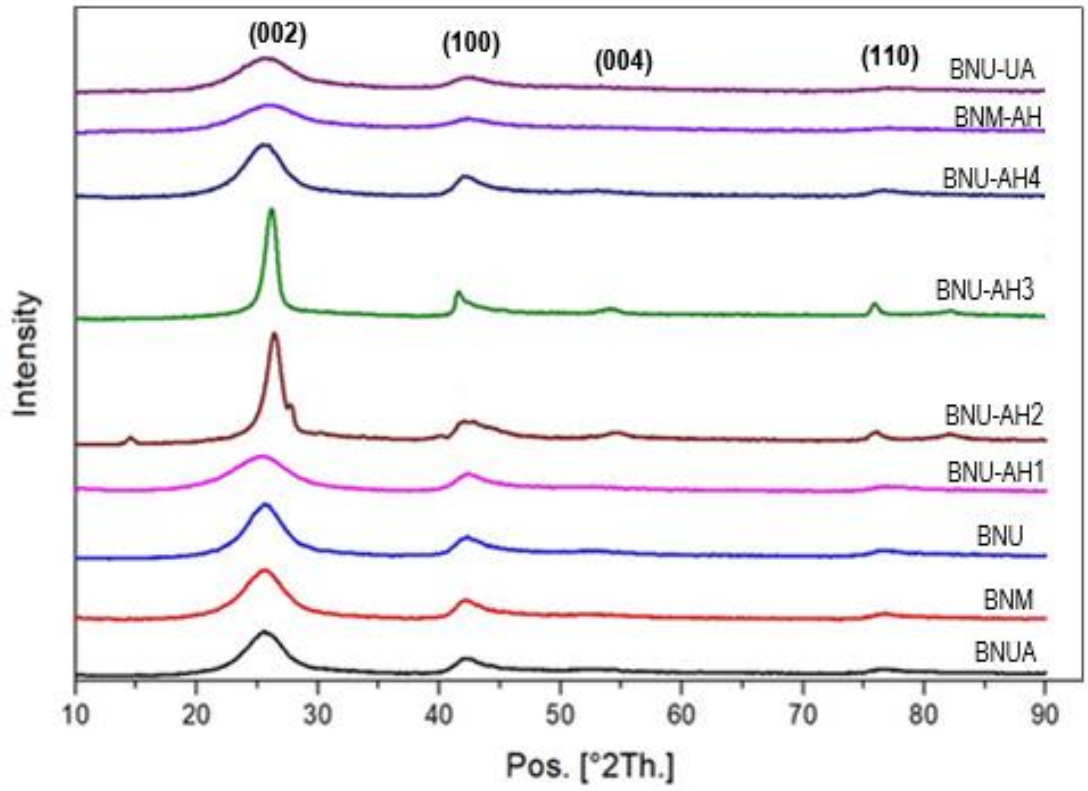
Şekil 4.9 BNU-UA SEM görüntüleri

Sonuçlar değerlendirildiğinde çoklu N öncüllü sentezlerde, üre ve ürik asit bazlı numuneler, pul ya da küresel parçacık şeklinde bir morfoloji sergilemiştir. Melamin bazlı BN numune, görünür makro gözenekler olmadan kılcal benzeri bir morfoloji sergilemiştir. İki nitrojen öncülü kullanıldığında ortaya çıkan gözenekli BN'nin morfolojisi daha düzensiz hale gelmiştir. B-öncülüne kıyasla daha yüksek miktarda N-öncülü kullanıldığında, daha yüksek miktarda gaz salınımı nedeniyle BN oluşumunda safsızlıklar meydana gelebilmektedir. Bir nitrojen öncüsünün fazlalığı, reaksiyon sırasında daha büyük miktarlarda amonyak ve diğer gazların salınmasıyla sonuçlanır, bu da hem bor oksidin boron nitrüre tam dönüşümünü hem de daha fazla miktarda gözeneklerin oluşmasını sağlar. Bu da daha düzensiz bir BN yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Melamin bazlı sentezlerde ise daha lifli bir yapı elde edilmiştir. İki farklı N-öncülü içeren BN'de gözlemlenen farklı morfolojilerin, öncüllerin kimyasal yapısına ve farklı morfolojilere sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [101].

4.2 XRD Analizi

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano parçacıkların kristalin yapılarını belirlemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4-10'da elde edilen nano yapılara ait XRD analizi grafikleri verilmiştir. Grafikte verilen eğrilerin (002), (100), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen pik tepeleri literatür ile uyumlu olduğunu göstermektedir [32]. XRD analizi sonucunda elde edilen (002), (100), (004), (110) düzlemleri hegzagonal yapılı bor nitrür malzemenin elde edildiğini göstermektedir. Ek olarak, elde edilen piklerden a-BN/t-BN yapılarını da içerebileceği düşünülmektedir. h-BN keskin ve yüksek yoğunluklu tepe noktaları ile tipik grafitik hegzagonal patern sergilerken, a-

BN/t-BN malzemeler düşük yoğunluklu tepe noktası sergiler [133]. Bunun nedeni farklı iki boyutlu katmanlarının kristalin düzen olmaksızın rastgele yönlendirilmiş olmasıdır.



Şekil 4.10 Gözenekli BN numunelerinin XRD paternleri

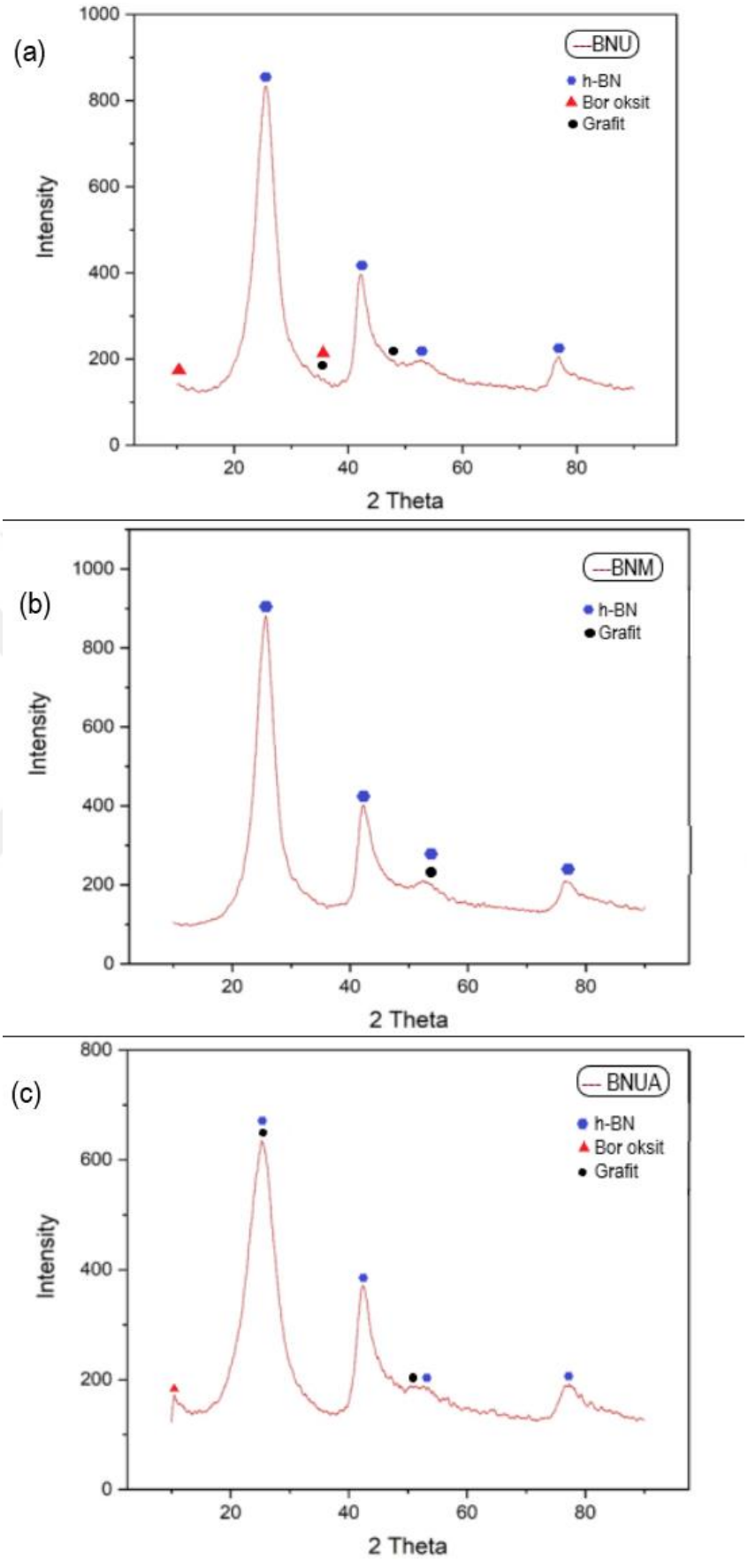
Grafikte görünen pikler kristal yapının indislerini göstermektedir. Tüm numuneler, hegzagonal BN için (002) ve (100) düzlemlerinde pik göstermişlerdir. Ancak bazı numunelerde ek pikler mevcuttur. Bu piklerin kalıntı B_2O_3, grafit ve/veya amorf karbon kalıntılarının varlığını göstermektedir. Numunelerin ayrı incelendiği grafiklerde ayrıntılı olarak verilmiştir. Isıl işlemden sonra malzeme içinde kalıntıların bulunması olasıdır.

4.2.1.1 Tek N- Öncüllü Sentezlerin XRD Analizi Sonuçları

Şekil 4.11'da tek azot öncülü kullanılarak sentezlenen nano parçacıkların XRD eğrileri sunulmuştur. Şekil 4.11 (a)'da borik asit ve üre kullanılarak elde edilen BNU nano malzemesinin eğrisi incelenmiştir. 2θ~ 25,61°, 42,39°, 55,41° ve 76,87°'de (002), (100), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen pik tepeleri görülmektedir. Bu pikler grafik üzerinde mavi renkli gösterilmiştir. Elde edilen pik tepeleri oluşan yapının hegzagonal bor nitrür yapısı ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Grafikte kırmızı ve siyah renkli olarak gösterilen, 2θ~ 14,36°, 34,46°'de ek pikler mevcuttur. Bu pikler bor oksit ve grafit fazlarına ait olup, kalıntı fazların mevcut olduğunu göstermektedir. Bor oksit fazı

başlangıç öncülü olarak kullanılan borik asitin dehidrasyonu sonucunda oluşmaktadır. Borik asidin (H_3BO_3) bor okside (B_2O_3) tam dehidrasyonu 250°'ye kadar devam eder [134], [135],[136]. Şekil 4-11 (b-c)'de verilen BNM ve BNUA numunelerinin eğrilerine bakıldığında BNU'daki eğri ile aynı, (002), (100), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen pik tepeleri görülmektedir. İki numune için de hegzagonal bor nitrür oluşumu gerçekleştiği söylenebilmektedir. Şekil 4-11 (b)'de BNM eğrisi azot öncülü olarak melamin kullanılan sentezin sonucudur. Eğri incelendiğinde bor oksit kalıntısına rastanlamıştır. Ancak melaminin ($C_3H_6N_6$) yapısından gelen karbon (C) nedeniyle grafit kalıntısı görülmektedir. Şekil 4-10 (c)' de ise azot öncülü olarak ürik asit kullanılan BNUA numunesinin eğrisi verilmiştir. Ürik asit kullanılan numunede (002) düzlemindeki pik yapısının diğer numunelere göre daha düşük yoğunlukta olduğu görülmektedir. Aynı zamanda üre ve ürik asitin kullanıldığı sentezlerde (002) düzlemindeki pik tepesinin BNM'ye göre daha geniş olduğu görülmektedir. Bu bağlamda sentezlenen h-BN tozlarının kristal alan boyutlarının nispeten daha küçük olması beklenmelidir. BNUA numunesinde 2θ~ 13,32°de (001) düzlemine karşılık gelen keskin bir pik görülmektedir. Bu pik bor oksit fazına aittir. BNU'daki bor oksit pikine göre daha keskin şekilde görülmesi numunenin kalıntı faz mikarının fazla olduğunu aynı zamanda h-BN kristalin dönüşümün BNU'ya göre daha az gerçekleştiğini de göstermektedir.

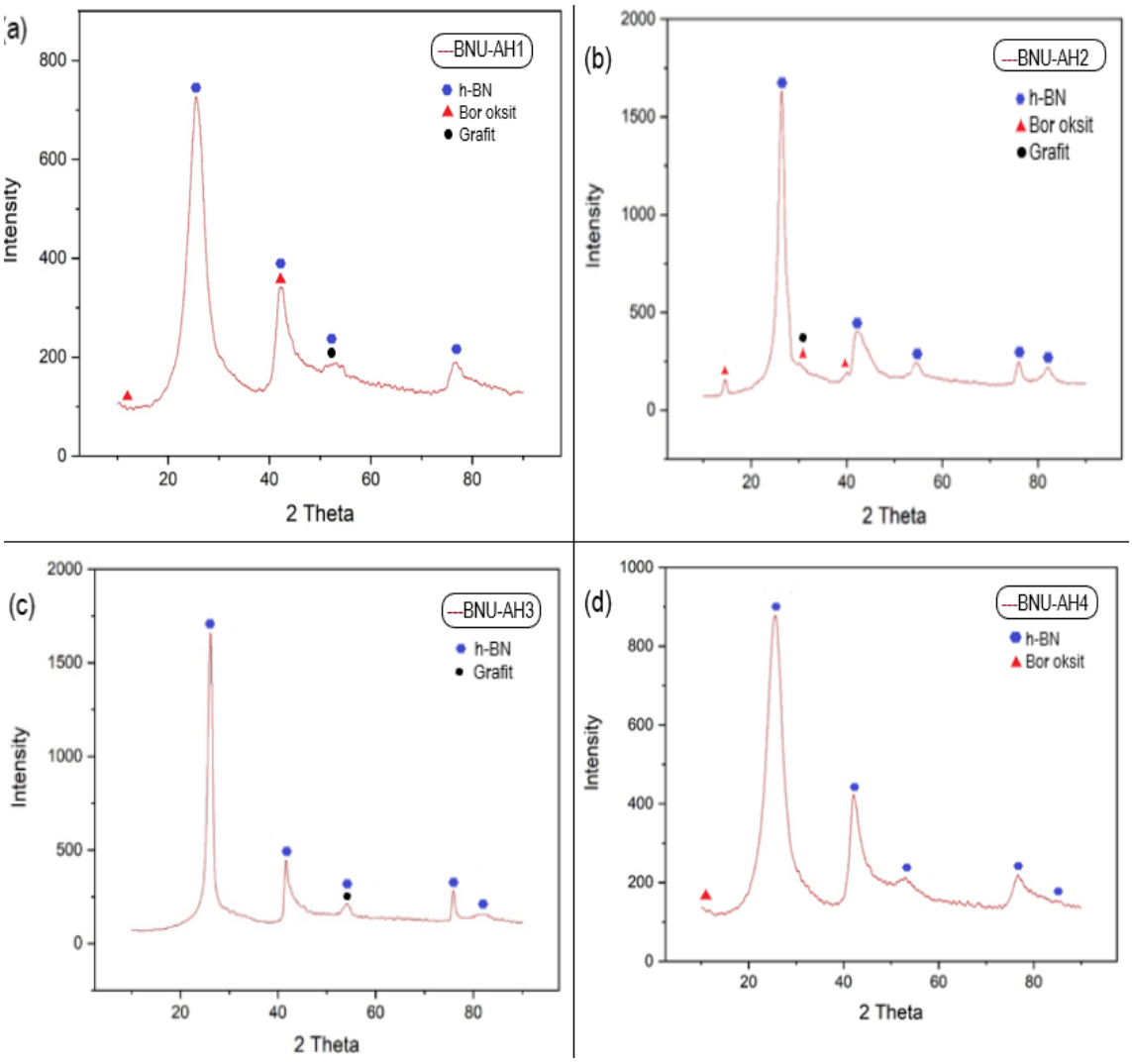
Tek N öncüllü numunelerin XRD sonuçları incelendiğinde, ısıl işlem sırasında öncül malzemenin tam dönüşüm sağlamadığı, bor oksit ve grafit gibi artık fazlar mevcut olduğu belirlenmiştir. Tam dönüşümün gerçekleşememesi azot öncülü eksikliğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. İkinci bir azot öncülü varlığında dönüşümlerin daha fazla gerçekleşmesi olasıdır. Elde edilen tüm bu gözlemler dikkate alındığında öncül malzemenin bileşimi ve molar oranının h-BN dönüşümüne doğrudan etki ettiği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.11 (a) BNU (b) BNM (c) BNUA ait XRD eğrileri

4.2.1.2 Çoklu N- Öncüllü Sentezlerin XRD Analizi Sonuçları

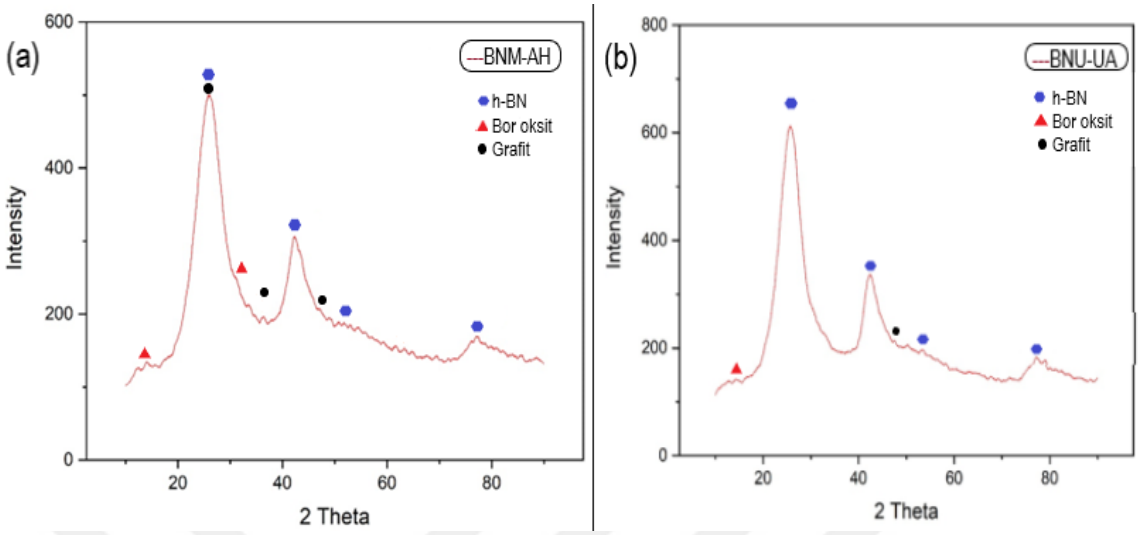
Şekil 4.12'de borik asit ve üre karışımına amonyum hidroksit katkısı ile elde edilen nano parçacıkların XRD eğrileri sunulmuştur. Şekil 4-11 (a) 0,27 ml NH_4OH, (b) 0,55 ml NH_4OH, (c) 1 ml NH_4OH, (d) 2 ml NH_4OH farklı molar oranlardaki sentezlerin grafikleri görülmektedir. 2θ~ 25,19°, 42,63°, 56,21° ve 76,71°'de (002), (100), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen pik tepeleri hegzagonal bor nitrür yapıların elde edildiğini göstermektedir. BNU-AH1, BNU-AH2 ve BNU-AH4 numunelerinde kalıntı bor oksit fazları görülmektedir. Buna karşın BNU-AH3 numunesinde bor oksit kalıntısına rastlanmamıştır. BNU-AH3 numunesinin (002) düzlemine karşılık gelen pik tepesi dar ve keskin bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Bu durum malzemenin h-BN dönüşümünün yüksek miktarda gerçekleştiği sonucuna varmamızı sağlar. Şekil 4-12 (b)'de verilen BNU-AH2 numunesinde de (002) düzlemine karşılık gelen pik BNU-AH3 numunesinde olduğu gibi dar ve keskin şekilde oluşmuştur. BNU-AH1, BNU-AH2 ve BNU-AH3 numulerinde siyah renkli gösterilmiş olan grafit kalıntılarına rastlanmıştır. Bu kalıntılar ısıl işlem sonrası temizleme işlemi yapılması gerektiği sonucuna varmamızı sağlamıştır. Ayrıca BNU-AH2 numunesinde 2θ~ 13°'de (001) düzlemine karşılık gelen belirgin bir pik görülmektedir. Bu pikin bor oksit fazına ait olduğu literatürden tespit edilmiştir[137]. BNU-AH2 numunesinde daha belirgin olan aynı zamanda BNU-AH3 ve BNU-AH4 numunesinde de gözlemlenen 2θ~ 82°' de (112) düzlemine karşılık gelen bir pik bulunmaktadır. Bu pik hegzagonal bor nitrür yapısına ait olan literatürle de uyumlu olan bir piktir[138]. BNU-AH1 ve BNU-AH4 numuneleri (002) düzleminde nispeten daha geniş ve düşük yoğunluklu pikler görülmektedir. Bu durum numunelerin daha az dönüşüm gerçekleştirdiğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Amonyum hidroksit katkısı ile sentezlenen numunelerin tümü değerlendirildiğinde artık fazlardan kaynaklı farklılık olsa da genel olarak benzer grafik eğrileri göstermişlerdir. XRD sonuçları h-BN oluşumunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Elde edilen XRD sonuçlarından amonyum hidroksit katkısının yapıda h-BN oluşumunu arttıcı bir etki yaptığı görülmektedir. Toz numunelerin SEM analizi sonuçlarında da plaka benzeri h-BN yapıları görülmektedir. Bu bağlamda SEM ve XRD analizi sonuçları birbirini destekleyen niteliktedir.



Şekil 4.12 (a) BNU-AH1 (b) BNU-AH2 (c) BNU-AH3 (d) BNU-AH4 ait XRD grafikleri

İkinci azot öncülü olarak borik asit-melamin konsantrasyonuna amonyum hidroksit katkısı ile gerçekleştirilen sentezin XRD sonucu Şekil 4.13 (a)'da sunulmuştur. Amonyum hidroksitin borik asit ve üre konsantrasyonundaki etkisine karşılık, borik asit ve melamin konsantrasyonuna etkisi yok sayılacak şekildedir. Grafikte (002), (100), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen piklerin, h-BN pikleri ile uyumlu olduğu ve h-BN elde edildiği gözlemlenmiştir. Ancak pik yoğunluğunun nispeten düşük kaldığı görülmektedir. Şekil 4.13 (a) üzerinde de gösterilen bor oksit ve grafit kalıntıları mevcuttur. SEM görüntülerinden de yola çıkarak bu konsantrasyon için amonyum hidroksitin h-BN arttırıcı bir etki yaptığını söyleyemeyiz. Şekil 4.13 (b)'de ise borik asit ve üre konsantrasyonuna ikinci azot öncülü olarak ürik asit katkılı sentezin XRD sonucu verilmiştir. Bu sentez için de h-BN piklerine karşılık gelen (002), (100), (004) ve (110)

düzlemlerinde pikler görülmektedir. h-BN oluşmasına rağmen pik yoğunlukları düşük kalmış ve kalıntı bor oksit ile grafit yapılarına rastlanmıştır.



Şekil 4.13 (a) BN-AH (b) BNU-UA ait XRD eğrileri

Amonyum hidroksit ile ürenin bir arada kullanımı diğer ikili öncüllere göre çok daha iyi sonuç vermiştir. Amonyum hidroksit-melamin ve üre-ürik asit kombinasyonlarının nispeten düşük verimde kalması yapıların morfolojilerindeki farklılıktan kaynaklandığı düşündürmektedir. XRD analizinden elde edilen sonuçlara bakılarak, çalışılan malzemelerde başarılı bir şekilde bor nitrür tozlarının elde edildiği saptanmıştır. Elde edilen bor nitrür oranları Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2 Bor nitrür oranları

Numune adı	**Numune bileşimi**	**Bor Nitrür oranları**
BN-U	Borik asit + üre	%86 h-BN
BN-M	Borik asit + melamin	%85 h-BN

Tablo 4.2 Bor nitrür oranları (devamı)

BN-UA	Borik asit + ürik asit	%69 h-BN
BN-U-AH	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(0,27mL)	%81 h-BN

BN-U-AH2	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(0,55mL)	%82 h-BN
BN-U-AH3	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(1mL)	%96 h-BN
BN-U-AH4	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(2mL)	%94 h-BN
BN-M-AH	Borik asit + melamin + amonyum hidroksit	%55 h-BN
BN-U-UA	Borik asit + üre + ürik asit	%54 h-BN

Sonuçlar, en yüksek bor nitrür dönüşümünün %96 ve %94'lük h-BN oluşumuyla BNU-AH3 ve BNU-AH4 kodlu (1 ml ve 2ml amonyum hidroksit içeren) numunelerde gerçekleştiğini göstermektedir. 0,27 ml ve 0,55 ml amonyum hidroksit katkılı numulerde de h-BN dönüşüm oranı yüksek olarak belirlenmiştir (%81 ve %82). Amonyum hidroksit katkısının arttırılması dönüşüm oranını arttırmaktadır. Fakat bir noktadan sonra çok etkili olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Tek öncüllü numunelerde BNU kodlu, üre içeren numunede de %86 ve BNM kodlu numune %85 oranında yüksek h-BN oluşumu verimi gözlenmiştir. BNUA kodlu, ürik asit içeren numune %69'luk oranla nispeten daha düşük oluşmuştur. Borik asit ve üre birlikte karıştırıldığında, ürenin ayrışmasından salınan amonyağın, borik asitten oluşturulan bor oksit ile reaksiyona girerek bir bor nitrür bileşiği ürettiği varsayılır. Sonuçta gözenek oluşturucu madde olarak hareket eden gazlar (örn. amonyak) sayesinde daha yüksek gözenekli BN sentezlendiği ortaya konulmaktadır.

4.3 BET Analizi

Sentezlenen bor nitrür tozlarının yüzey alanlarını ve gözenek hacimlerini belirlemek amacıyla BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen gözenekli h-BN yapıların BET yüzey analizleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

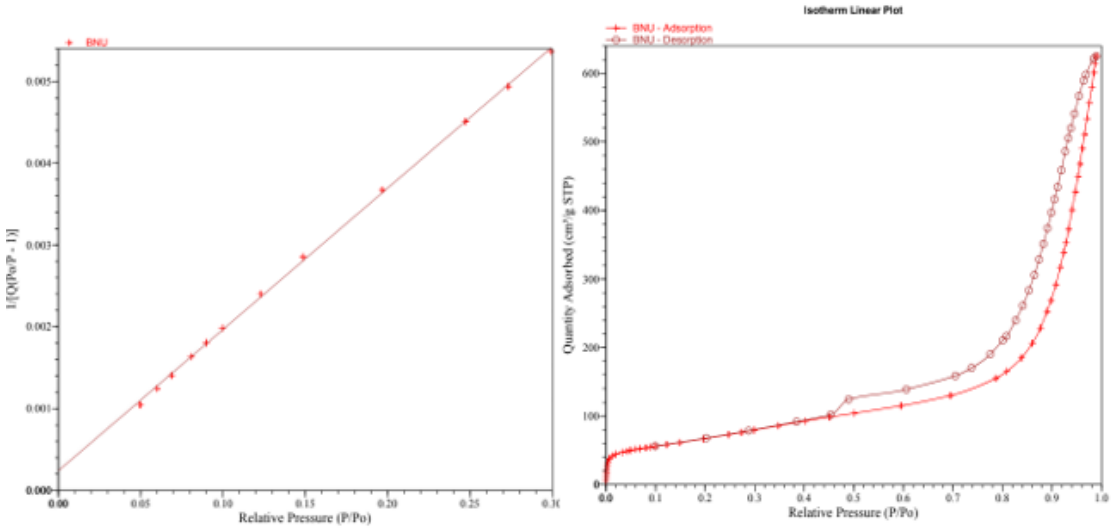
Tablo 4.3 Gözenekli bor nitrür BET yüzey alanları

Numune Adı	Numune Bileşimi	BET Yüzey Alanı	Gözenek Hacmi	Gözenek Boyutu

BNU-AH	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(0,27mL)	163.9308 m^2/g	0.835 cm^3/g	20.37 nm
BNU-AH3	Borik asit + üre + amonyum hidroksit(1mL)	147.9143 m^2/g	0.693 cm^3/g	18.74 nm
BNM	Borik asit + melamin	70.4456 m^2/g	0.498 cm^3/g	28.30 nm
BNU	Borik asit + üre	248.6054 m^2/g	0.966 cm^3/g	15.55 nm

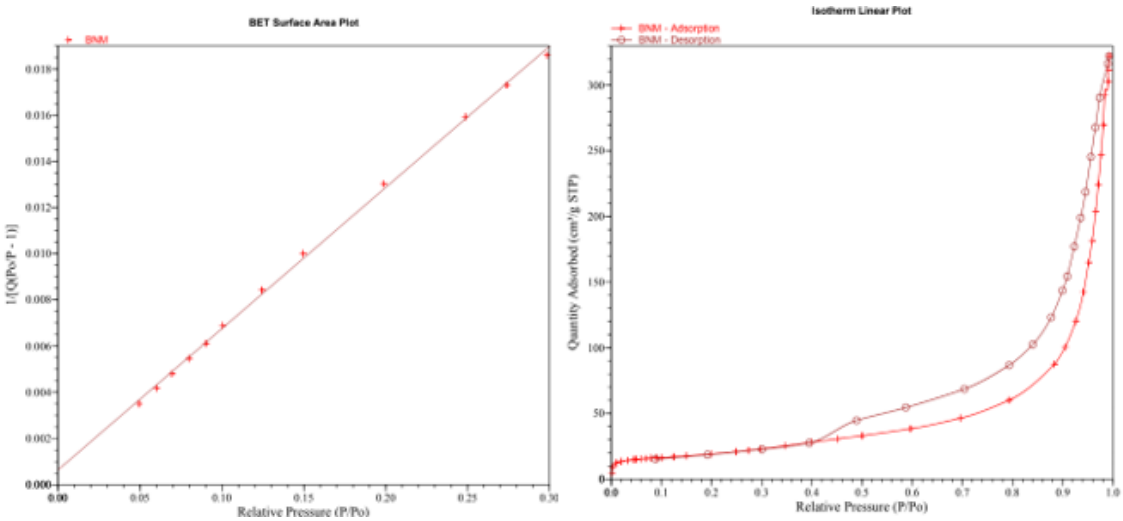
Analiz sonucunda elde edilen tip I/IV izotermleri, hem mikro gözeneklerin hem de mezo gözeneklerin varlığını göstermektedir. BET analizi tekli ve çoklu N öncülü kullanılarak sentezlenen tozlardan dört tanesi seçilerek yapılmıştır. Üre ve melamin kullanılan tek N öncüllü sentezler XRD sonuçlarından ve literatüdeki nispeten iyi sonuçları vermesinden yola çıkılarak seçilmiştir. Çoklu N öncüllü sentezlerden de karşılaştırılmaya uygun olan, farklı molar orandaki amonyum hidroksit katkılı olan iki toz numune seçilmiştir. Elde edilen BET analizi sonuçlarına göre borik asit ve üre kullanılarak elde edilen bor nitrür tozları 248.60m^2/g ile en yüksek yüzey alanına sahip malzeme olarak belirlenmiştir. XRD sonuçlarında pik yoğunluğu düşük olan malzemenin gözenek boyutu daha küçük olduğu belirtilmiştir. Elde edilen sonuçla uyumlu olarak küçük kristalin alana sahip olan BNU tozlarının yüzey alanı en yüksek sonuçları vermiştir. Gözenek boyutunun küçük olması ile yüzey alanının fazla olması doğru orantıya sahiptir. Gözenek boyutu küçüldüğünde yüzey alanı artmaktadır. Bu durumu borik asit ve melamin bileşimi de doğrulamaktadır. En büyük gözenek boyutuna sahip olan BNM aynı zamanda en düşük yüzey alanına sahiptir. Melamin kullanılarak elde edilen h-BN tozların yüzey alanının nispeten düşük kalması oluşan nano yapının çubuk benzeri morfolojide olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Şekil 4-14 (a)'da Borik asit-üre kullanılarak elde edilen gözenekli bor nitrür tozlarına ait BET yüzey analiz grafiği, (b)'de -196°'de nitrojen adsorpsiyon ve

desorpsiyon izoterm grafiği verilmiştir. Borik asit, üre ile elde edilen gözenekli bor nitrürün yüzey alanı 248.6054 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi 0.966 cm^3/g ve gözenek boyutu 15.55 nm olarak ölçülmüştür.



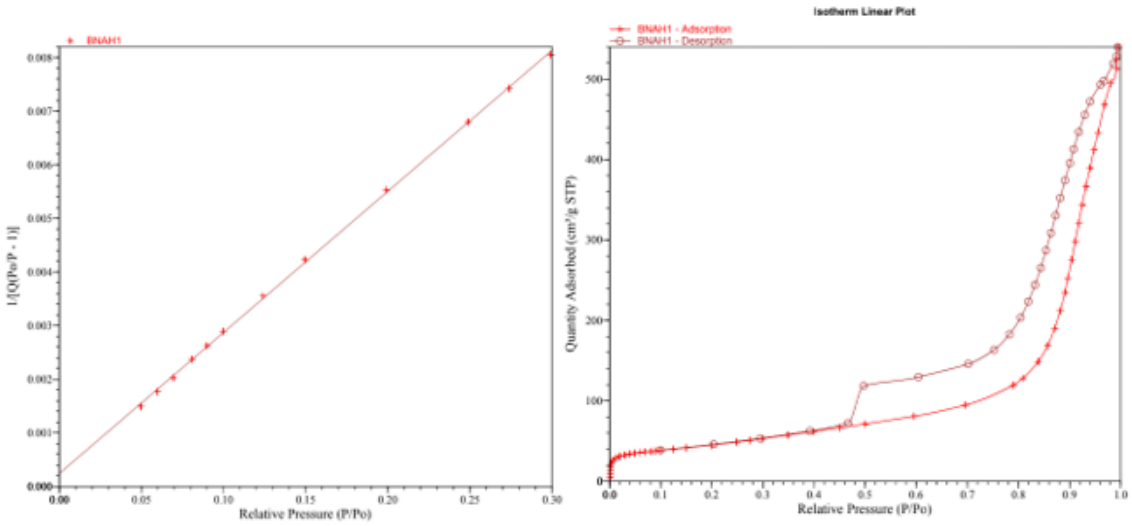
Şekil 4.14 BNU numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.15 (a)'da Borik asit-melamin karışımına ait BET yüzey analiz grafiği, (b)'de -196°'de nitrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği verilmiştir. Borik asit ve melamin kullanılarak elde edilen gözenekli bor nitrürün yüzey alanı 70.4456 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi 0.498 cm^3/g ve gözenek boyutu 28.30 nm olarak ölçülmüştür.



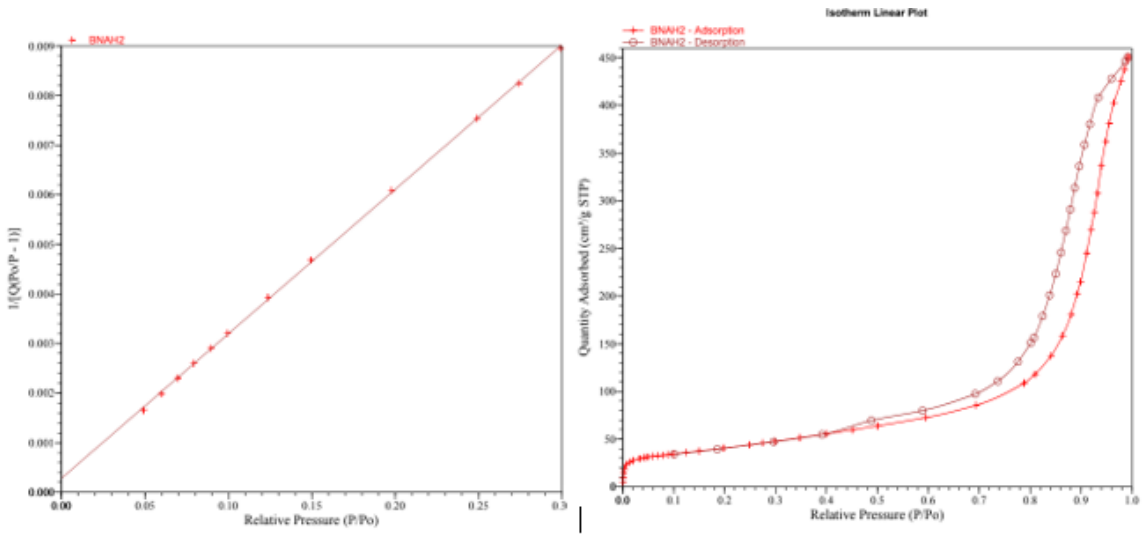
Şekil 4.15 BNM numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.16 (a)'da Borik asit-üre- amonyum hidroksit karışımına ait BET yüzey analiz grafiği, (b)'de -196°'de nitrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği verilmiştir. Borik asit, üre, amonyum hidroksit (0,27mL)'den elde edilen gözenekli bor nitrürün yüzey alanı 163.9308 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi 0.835 cm^3/g ve gözenek boyutu 20.37 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16 BNU-AH numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği

Şekil 4.17 (a)'da Borik asit-üre- amonyum hidroksit karışımına ait BET yüzey analiz grafiği, (b)'de -196°'de nitrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafiği verilmiştir. Borik asit, üre, amonyum hidroksit (0,55mL)'den elde edilen gözenekli bor nitrürün yüzey alanı 147.9143 m²/g olarak ölçülmüştür. Gözenek hacmi 0.693 cm^3/g ve gözenek boyutu 18.74 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17 BNU-AH3 numunesinin BET yüzey alanı grafiği ve adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği

Elde edilen yüzey alanı değerleri literatür sonuçlarına kıyasla daha düşük kalmıştır. Bu farklılık C veya O kalıntılarından ve çalışma koşullarından kaynaklanmaktadır.

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Genel Sonuçlar

Bor ve azot öncüller kullanılarak şablonlu ya da şablonsuz yöntemlerle gözenekli bor nitrür elde edilebilmektedir. Şablon kullanılarak gerçekleştirilen yöntemlerde, malzemelerin gözenek yapısı üzerinde kontrol sağlanırken, BN'nin gözenek hacmini arttırmak için şablonun çıkarılması işlemi gerekmektedir. Şablonlama malzemelerine tipik olarak mezo gözenekli silika, karbonlu malzemeler ve zeolitler gibi sert şablonlar örnek verilebilir. Sentez sonrası bu şablonların çıkarılmasının fazladan işlem basamağı oluşturması ve elde edilen malzemede safsızlık içermesine sebep olmasından dolayı dezavantaj yaratmaktadır. Bu dezavantajlardan kaçınmak için şablon kullanılmadan gerçekleştirilen alternatif bir yol gereksinimi bulunmaktadır.

Gözenekli BN'nin şablonsuz sentezi genellikle bor ve azot öncüllerinin inert atmosfer altında ışıl işleme tabi tutulmasıyla gerçekleşmektedir. Oldukça basit olan bu yöntem, şablonlama tekniklerine göre avantajlar sunsa bile malzemenin özelliklerini belirli uygulamalar için nasıl kontrol edebileceğimiz konusunda eksiklikler barındırmaktadır. Gözenekli BN yapısının ve kimyasının kontrol edilebilirliği hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Bu nedenle üretilen malzemelerin yapısı ve kimyasını etkileyen sentez parametrelerini araştırmak ve olumlu sonuçlar ortaya koymak, malzemenin kullanımını yaygın hale getirecektir. Ayrıca, BN adsorbsiyon uygulamalarında mikro ve makro gözenek oranlarının yanısıra yüzey alanı üzerinde iyi bir kontrol elde etmek gerekmektedir. Literatürde bazı çalışmalar sentez parametrelerinin önemini ve sonuçlarını göstermiştir [17][110].

Sunulan yüksek lisans tez çalışmasında, şablon kullanılmadan gerçekleştirilen sol-jel yöntemle BN oluşumunu etkileyen bazı parametreler nitelendirilmiştir. Kullanılan öncüllerin türü ve molar oranlarının etkisi, öncüllerin tek ya da çoklu şekilde hazırlanmasının etkileri araştırılmıştır. Şablonsuz sentez süreçlerinin kavranmasıyla daha fazla gözenek kontrolüne ve gelişmiş gözenekli BN yapılarına giden bir yolun geliştirilebileceği ortaya konmuştur.

BN sentezinde ısıl işlem sıcaklığının arttırılması, gözenekliliği hangi yönde etkilediği konusu literatürdeki çalışmalardan yola çıkılarak bu proje çalışmasına katılmamıştır. Kullanılan sıcaklık literatürdeki optimum sıcaklık seçilmiştir. Literatürdeki sonuçlara göre artan sıcaklıkla birlikte gözenekli BN malzemelerin yüzey alanları ve mikro gözenek hacimleri azalmış, mezo gözenek hacmi artmıştır. BN toplam gözenek hacmi ise nispeten sabit kalmıştır. Mezo gözeneklerin artmasının nedeni, sentez sıcaklığının artması ile BN'den oksijenin serbest kalarak gözenek yaratmasına dayandırılmaktadır. Mikro gözenek hacmindeki azalmanın ise sentez süresince yeniden kristalleşmenin meydana gelmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artmasının numunelerin kimyası üzerinde bir etki yaratmadığı ya da çok az etki ettiği gözlemlenmiştir.

Sunulan bu tezdeki sentez çalışmalarında, bor kaynağı olarak borik asit, azot kaynağı olarak üre, ürik asit, melamin, amonyum hidroksit suda çözünebilme özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir. İlk olarak manyetik karıştırıcıda destile su içinde borik asit çözdürülüp, azot kaynağı olarak belirlenen bileşimler tek ya da iki bileşim birlikte katılarak çözeltiye alınmıştır. Sıcaklık etkisi ile su buharlaştıkça ya jelleşme meydana gelmiştir ya da beyaz çökelti elde edilmiştir. Isıl işleme alınmadan önce havanda toz formuna getirilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmıştır. Toz numuneler alumina kroze içine konularak sinter tüp fırınında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem azot gazı akışı altında iki basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda gözenekli BN başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen BN tozları karakterizasyon çalışmalarından önce olabildiğince ince öğütülmüştür. SEM, XRD ve BET yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları tamamlanmıştır.

Karakterizasyon sonuçları da göstermiştir ki, hem üre/borik asit hem de melamin/borik asit karışımları için öncüllerin suda çözünmesi ve yeniden kristalleştirilmesi yoluyla reaksiyon ara ürünlerinin hazırlanması aşaması, BN yapısını ve kimyasını kontrol etmek için temel öneme sahiptir. Borik asit ve üre suda çözülüp yeniden kristalleştirilebilen, değişken kristal yapılara sahip olan basit fiziksel karışımlardır. Melamin ve borik asit suda çözündürülüp yeniden kristalleştirildiğinde hidrojen bağlı bir bileşik oluşturur [139][140].

Yapılan çalışmalarda elde edilen analiz sonuçlarına göre kristalin dönüşüm değerlendirildiğinde %96'lık oranla borik asit- üre karışımına, 1 mL amonyum hidroksit çözeltisi eklenerek hazırlanan BNU-AH3 numunesinin optimum değeri verdiği

belirlenmiştir. BNU-AH3 numunesinin sonuçlarında kalıntı borik asit öncülüne rastlanmadığından, saflığı diğer molar oranlara göre daha yüksektir. Nispeten aynı sayılabilecek sonucu 2 mL amonyum hidroksit eklenerek hazırlanan borik asit- üre bileşimi(%94) vermiştir fakat borik asit kalıntılarına rastlanmıştır. Çoklu azot öncüllü malzemelerin bor nitrür oluşumuna olumlu etkisi olduğu ortaya konulmuştur. Amonyum hidroksit katkısının kristalliği arttırdığı sonucuna varılmaktadır. Fakat daha yüksek molar oranlarda eklenirse kristalliği düşürücü etkisi olabileceği görülmektedir. Tek azot öncüllü bileşimlerde üre katkısının %86'lık oranla kristalin dönüşüm açısından en verimli sonuçları verdiği görülmüştür. Elde edilen SEM analizi görüntülerinde de tek azot öncüllü bileşimler incelendiğinde gözenekliliğin en yüksek olduğu kompozisyon üre katkılı kompozisyondur. Üre katkısı ile malzemenin morfolojisi sünger benzeri bir yapıda oluşmaktadır. Çoklu azot öncüllü kompozisyonların SEM görüntüleri incelendiğinde ise amonyum hidroksit katkılı kompozisyonların molar oranı arttıkça plaka benzeri yapıların arttığı görülmüştür. Plaka benzeri yapılar bor nitür yapısını göstermektedir, ve bu bağlamda XRD analizinde elde edilen sonuçları destekleyici niteliktedir. Çalışmaların BET analizi incelendiğinde üre öncülü kullanılan kompozisyonun yüzey alanının 248.60m^2/g ile en yüksek sonucu verdiği görülmektedir. Elde edilen bor nitrürün gözenek boyutu 15.55nm olarak elde edilmiştir ve diğer kompozisyonlara göre en düşük gözenek boyutudur. Bu durum gözenek boyutu azaldıkça yüzey alanının arttığını göstermektedir.

Çalışmalar sonucunda çoklu azot içeren öncüllerin kullanımı ile BN'nin gözenekliliğinin ayarlanabilir olduğu ortaya koyulmuştur. Azot öncüllerinin farklı termal bozunma sıcaklıklarına sahip olmasından kaynaklı hem porojen ajan hem de azot kaynağı olarak hareket ederek gözenekli BN yapısının kontrolünü ve yüzey alanının kontrolünü sağlamaktadır. Numunelerin gözenekliliğinin, kimyasalların ayrışması sırasında gazların salınması yoluyla oluştuğu varsayılmaktadır Azot öncüsü eksikliği durumunda, nihai üründe reaksiyona girmemiş bor oksit/borik asit kalıntılarının bulunduğuna inanılmaktadır. Tüm numuneler nispeten büyük miktarda mikro ve mezo gözenekler sergilemiştir. Çalışmada mikro/mezoporozite ayarı yapılmamıştır. Sunulan tez çalışmasının önemli bir sonucu gözenekli BN'deki mikro ve mezo gözeneklilik oranlarının ayarlanabilir olduğunun gösterilmesidir.

Tek öncüllü çalışmaların karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi:

- Üre ve ürik asit katkısının h-BN'in süngerimsi (gözenekli) yapılarını,

Melamin katkısının ise h-BN'in çubuksu yapılarını oluşturduğu gözlenmiştir.

- Üre ve ürik asit katkısı kullanımında bor oksit ve grafit kalıntıları gözlenmiştir.

  Melamin katkısında ise sadece grafit kalıntısı gözlenmiştir.

- Üre ve melamin katkısıyla sentezlenen tozlar sırasıyla %86 ve %85 kristalin h-BN içermektedir.
- Ürik asit katkısı ise %69 h-BN içeriğiyle en düşük miktarda kristalin içeriğe sahip tozdur.
- Çubuksu kristaller içeren melamin katkılı h-BN yapının yüzey alanı 70 m2/g'dır.
- Üre katkısının, melamin ve ürik asit katkısına göre gözeneklilik oluşturmada daha verimli olduğu, sentezleme sonunda daha gözenekli bir yapının elde edildiği görülmüştür.

Çoklu öncüllü çalışmaların karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi:

- En yüksek h-BN kristal dönüşümü ile süngerimsi yapıya sahip olduğu gözlenen borik asit-üre kompozisyonuna ayrıca amonyum hidroksit katkısının eklenmesinin kristalin h-BN oluşumunu %86'dan %96'ya arttırdığı gözlenmiştir.
- Kompozisyona eklenen düşük amonyum hidroksit miktarlarında mezo gözenekler elde edilirken, artan amonyum hidroksit miktarıyla birlikte gözenekli yapının plakamsı yapılara dönüştüğü bulunmuştur.
- Kompozisyona yapılan amonyum hidroksit katkısıyla birlikte gözenekli süngerimsi yapının plakamsı kristalin yapıya dönüşmesine paralel olarak h-BN yapının yüzey alanı 249 m2/g'dan 148 m2/g'a düşmüştür.
- Kompozisyona yapılan amonyum hidroksit katkısına bağlı olarak gözenek hacminde de düşme görülmüştür.
- Farklı N öncülleri ve şablonsuz sentez süreçleri kullanılarak kontrollü gözenek yapısına ve yüzey alanına sahip h-BN yapıların sol jel prosesi ve ısıl işlemler kullanılarak sentezlenebileceği ortaya konmuştur.
- Çalışmalar sonucunda çoklu N içeren öncüllerin kullanımı ile h-BN'nin gözenekliliğinin ayarlanabilir olduğu gösterilmiştir.

- N öncüllerinin farklı termal bozunma sıcaklıklarına sahip olmasından kaynaklı hem porojen ajan hem de azot kaynağı olarak hareket ederek h-BN yapının gözenek ve yüzey alanının kontrolü sağlanabilmektedir.
- Sonuçlar depolamada kullanılabilir özellikte; 249 m2/g yüzey alanına, 16 nm gözenek çapına sahip %86 kristallikte h-BN yapının borik asit ve üre öncülleri kullanılarak sentezlendiğini ortaya koymuştur.

Bor nitrürü uygulamalarda efektif bir adsorban olarak kullanmak için malzemenin yüksek yüzey alanına sahip olması ve büyük miktarda gözenek sergilemesi gerekir. Gözenekli malzemelerin, enerji depolamaları, kimyasal ayrımlar ve kataliz gibi önemli kullanım alanlarında sağlamlık, uzun süreli kullanılabilirlik ve geri dönüştürülebilirlik açısından geliştirilmesi gerekmektedir. Gözenekli BN, mükemmel termal kararlılığı, oksidatif direnci, yüksek yüzey alanları ve sahip olduğu bir çok özelliği sayesinde, bu uygulamaların çoğu için umut verici bir aday olarak ortaya konulmaktadır [13][22].

5.2 Öneriler

Sunulan tez çalışmasının genel sonuçları değerlendirildiğinde sonraki dönemlerde iyileştirme sağlayacak çalışmaların çok geniş alana yayılabileceği gözlemlenmiştir. Bor nitrürün farklı alanlardaki uygulamalarının bulunması, çalışmaların en verimli sonuçlar elde edilene kadar devam edeceği literatürdeki çalışmalardan da anlaşılmaktadır. Gelecek çalışmalarda nitrojen kaynağı olarak farklı başlangıç öncülleri denenerek gözenekliliğe etkisi ortaya koyulabilir. Kullanılan nitrojen kaynağının fazlalaştırılması bileşim içindeki bor oksit/borik asit ile etkileşerek kalıntıların en aza indirilebileceği düşünülmektedir. Sentezlenen nano yapılara kurutma basamağı eklenerek gözenekliliğe olan etkisini incelemek amacıyla ek bir çalışma yapılabilir. Gözenekli bor nitrürün depolama kapasitesini ya da yağ ve organik/inorganik kirleticileri adsorplama/ayrıştırma kapasitesini belirlemek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmesi ve literatür ile karşılaştırarak ortaya konulması konu ile ilgili daha kapsamlı bilgi edinilmesini sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

[1] ETİMADEN, "Bor sektör raporu," p. 37, 2021, [Online]. Available: https://www.etimaden.gov.tr/storage/2021/Bor_Sektor_Raporu_2020.pdf

[2] B. M. Buluttekin, "Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri," *2.Ulusal İktisat Kongresi*, pp. 1–36, 2008.

[3] J. QU, "Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review," *J. Environ. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–13, 2008, doi: 10.1016/S1001-0742(08)60001-7.

[4] S. Choi, J. H. Drese, and C. W. Jones, "Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 9, pp. 796–854, 2009, doi: 10.1002/cssc.200900036.

[5] Y. Zhang and S. N. Riduan, "Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 6, pp. 2083–2094, 2012, doi: 10.1039/c1cs15227k.

[6] M. Zhao, S. Ou, and C. De Wu, "Porous metal-organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis," *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 4, pp. 1199–1207, 2014, doi: 10.1021/ar400265x.

[7] R. P. Sholl, D. S.; Lively, "Seven chemical separations to change the world," *Nature*, vol. 532, pp. 435–437, 2016.

[8] X. F. Jiang *et al.*, "Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 589–598, 2015, doi: 10.1016/j.jmst.2014.12.008.

[9] S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda, "Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 8, pp. 680–682, 1993, doi: 10.1039/C39930000680.

[10] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, and J. Osterwalder, "Boron Nitride Nanomesh," *Science (80-.).*, vol. 303, no. 5655, pp. 217–220, 2004, doi: 10.1126/science.1091979.

[11] R. T. Paine and C. K. Narula, "Synthetic Routes to Boron Nitride," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 73–91, 1990, doi: 10.1021/cr00099a004.

[12] J. Pattanayak, T. Kar, and S. Scheiner, "Boron-nitrogen (BN) substitution of fullerenes: C60 to C12B24N24 CBN ball," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 12, pp. 2970–2978, 2002, doi: 10.1021/jp013904v.

[13] J. Li *et al.*, "Porous boron nitride with a high surface area: Hydrogen storage and water treatment," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 15, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/15/155603.

[14] Q. Weng, X. Wang, C. Zhi, Y. Bando, and D. Golberg, "Boron nitride porous microbelts for hydrogen storage," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1558–1565, 2013, doi: 10.1021/nn305320v.

[15] W. Lei *et al.*, "Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage," *Nano Energy*, vol. 6, pp. 219–224, 2014, doi:

10.1016/j.nanoen.2014.04.004.

[16] M. Maleki, A. Beitollahi, and M. Shokouhimehr, “Simple synthesis of two-dimensional micro/mesoporous boron nitride,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 14, pp. 2478–2485, 2015, doi: 10.1002/ejic.201500194.

[17] A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, “Graphene analogues of BN: Novel synthesis and properties,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1539–1544, 2010, doi: 10.1021/nn9018762.

[18] F. Xiao, Z. Chen, G. Casillas, C. Richardson, H. Li, and Z. Huang, “Controllable synthesis of few-layered and hierarchically porous boron nitride nanosheets,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 20, pp. 3911–3914, 2016, doi: 10.1039/c5cc09348a.

[19] J. F. Janik, W. C. Ackerman, R. T. Paine, D. W. Hua, A. Maskara, and D. M. Smith, “Boron Nitride as a Selective Gas Adsorbent,” *Langmuir*, vol. 10, no. 2, pp. 514–518, 1994, doi: 10.1021/la00014a029.

[20] J. Li *et al.*, “NaOH-embedded three-dimensional porous boron nitride for efficient formaldehyde removal,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 47, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/47/475704.

[21] J. Li *et al.*, “Activated boron nitride as an effective adsorbent for metal ions and organic pollutants,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/srep03208.

[22] W. Lei, D. Portehault, D. Liu, S. Qin, and Y. Chen, “Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning,” *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/ncomms2818.

[23] P. Singla, N. Goel, V. kumar, and S. Singhal, “Boron nitride nanomaterials with different morphologies: Synthesis, characterization and efficient application in dye adsorption,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10565–10577, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.04.151.

[24] Y. Xue *et al.*, “Template-free synthesis of boron nitride foam-like porous monoliths and their high-end applications in water purification,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 4, pp. 1469–1478, 2015, doi: 10.1039/c5ta08134c.

[25] H. Zhao, X. Song, and H. Zeng, “3D white graphene foam scavengers: Vesicant-assisted foaming boosts the gram-level yield and forms hierarchical pores for superstrong pollutant removal applications,” *NPG Asia Mater.*, vol. 7, no. 3, 2015, doi: 10.1038/am.2015.8.

[26] X. Wang *et al.*, “‘Chemical blowing’ of thin-walled bubbles: High-throughput fabrication of large-area, few-layered BN and C x-BN nanosheets,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 35, pp. 4072–4076, 2011, doi: 10.1002/adma.201101788.

[27] X. Wang *et al.*, “High-yield boron nitride nanosheets from ‘chemical blowing’: Towards practical applications in polymer composites,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 31, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/31/314205.

[28] S. Schlienger *et al.*, “Micro-, mesoporous boron nitride-based materials templated from zeolites,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 88–96, 2012, doi: 10.1021/cm201938h.

[29] B. Rushton and R. Mokaya, “Mesoporous boron nitride and boron-nitride-carbon materials from mesoporous silica templates,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 2, pp.

235–241, 2008, doi: 10.1039/b713740k.

[30] P. Dibandjo, F. Chassagneux, L. Bois, C. Sigala, and P. Miele, “Comparison between SBA-15 silica and CMK-3 carbon nanocasting for mesoporous boron nitride synthesis,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 19, pp. 1917–1923, 2005, doi: 10.1039/b417891b.

[31] P. Wu *et al.*, “A template-free solvent-mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 1, pp. 144–147, 2016, doi: 10.1039/c5cc07830j.

[32] S. Marchesini, A. Regoutz, D. Payne, and C. Petit, “Tunable porous boron nitride: Investigating its formation and its application for gas adsorption,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 243, pp. 154–163, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.02.010.

[33] S. Marchesini, C. M. McGilvery, J. Bailey, and C. Petit, “Template-Free Synthesis of Highly Porous Boron Nitride: Insights into Pore Network Design and Impact on Gas Sorption,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 10, pp. 10003–10011, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04219.

[34] K. S. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. 2013.

[35] K. S. Sing, “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).,” in *Pure and applied chemistry*, 1985, pp. 603–619.

[36] D. M. Cox, “High Surface Area Materials,” in *Nanostructure Science and Technology*, *Springer*, 1999, pp. 49–66.

[37] G. K. Ramesha, A. Vijaya Kumara, H. B. Muralidhara, and S. Sampath, “Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 361, no. 1, pp. 270–277, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.05.050.

[38] S. Wang and Y. Peng, “Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 11–24, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.10.029.

[39] S. L. James, “Metal-organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 5, pp. 276–288, 2003, doi: 10.1039/b200393g.

[40] X. Feng, X. Ding, and D. Jiang, “Covalent organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 18, pp. 6010–6022, 2012, doi: 10.1039/c2cs35157a.

[41] R. Dawson, E. Stöckel, J. R. Holst, D. J. Adams, and A. I. Cooper, “Microporous organic polymers for carbon dioxide capture,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 4239–4245, 2011, doi: 10.1039/c1ee01971f.

[42] B. M. Weckhuysen and J. Yu, “Recent advances in zeolite chemistry and catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7022–7024, 2015, doi: 10.1039/c5cs90100f.

[43] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré, “Metal-organic frameworks - Prospective industrial applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 7, pp. 626–636, 2006, doi: 10.1039/b511962f.

[44] M. E. Davis, “Ordered porous materials for emerging applications,” *Nature*, vol.

417, no. 6891, pp. 813–821, 2002, doi: 10.1038/nature00785.

[45] Y. Ma, Z. Wang, X. Xu, and J. Wang, “Review on porous nanomaterials for adsorption and photocatalytic conversion of CO2,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 12, pp. 1956–1969, 2017, doi: 10.1016/S1872-2067(17)62955-3.

[46] T. Otowa, Y. Nojima, and T. Miyazaki, “Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification,” *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1315–1319, 1997, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00076-6.

[47] J. X. Jiang and A. I. Cooper, “Microporous Organic Polymers: Design,Synthesis, and Function,” *Funct. Met. Fram. Gas Storage, Sep. Catal. Springer*, vol. 310, no. June 2009, pp. 1–33, 2009, doi: 10.1007/128.

[48] Y. Shi *et al.*, “Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4134–4139, 2010, doi: 10.1021/nl1023707.

[49] A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, “Nano boron nitride flatland,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 3, pp. 934–959, 2014, doi: 10.1039/c3cs60260e.

[50] S. S. Batsanov, “Features of phase transformations in boron nitride,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 660–664, 2011, doi: 10.1016/j.diamond.2011.03.020.

[51] V. V. Pokropivny and V. L. Bekenev, “Electronic properties and bulk moduli of new boron nitride polymorphs, i.e., hyperdiamond B12N12 and simple cubic B 24N24, B12N12 fulborenites,” *Semiconductors*, vol. 40, no. 6, pp. 636–641, 2006, doi: 10.1134/S1063782606060042.

[52] Z. P. Xia and Z. Q. Li, “Structural evolution of hexagonal BN and cubic BN during ball milling,” *J. Alloys Compd.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 170–173, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.06.100.

[53] J. W. Lin, Y.; Connell, “Advances in 2D boron nitride nanostructures: nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene,” in *Nanoscale*, 2012, pp. 6908–6939.

[54] B. Matovic *et al.*, “New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 2, pp. 307–309, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2010.10.005.

[55] K. H. Lee *et al.*, “Large-Scale Synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics,” 2012.

[56] J. H. Warner, M. H. Rümmeli, A. Bachmatiuk, and B. Büchner, “Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1299–1304, 2010, doi: 10.1021/nn901648q.

[57] Z. Liu *et al.*, “Ultrathin higherature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. May, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1038/ncomms3541.

[58] H. Zhang, B. Gilbert, F. Huang, and J. F. Banfield, “Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature,” *Nature*, vol. 424, no. 6952, pp. 1025–1029, 2003, doi: 10.1038/nature01845.

[59] M. P. Finnegan, H. Zhang, and J. F. Banfield, “Phase stability and transformation in titania nanoparticles in aqueous solutions dominated by surface energy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 1962–1968, 2007, doi: 10.1021/jp063822c.

[60] J. Y. Liang *et al.*, “A novel synthesis route and phase transformation of Zno nanoparticles modified by DDAB,” *J. Cryst. Growth*, vol. 252, no. 1–3, pp. 226–229, 2003, doi: 10.1016/S0022-0248(02)02522-8.

[61] B. Gilbert, F. Huang, Z. Lin, C. Goodell, H. Zhang, and J. F. Banfield, “Surface chemistry controls crystallinity of ZnS nanoparticles,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 605–610, 2006, doi: 10.1021/nl052201c.

[62] Z. Lai *et al.*, “Structural transformation of boron nitride nanoparticles in benzene under moderate conditions,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, vol. 61, no. 12, pp. 1555–1560, 2006, doi: 10.1515/znb-2006-1212.

[63] S. . G. A. Novoselov, K.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.; Khotkevich, V.; Morozov, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.

[64] S. G. Benka, “Two-dimensional atomic crystals,” *Phys. Today*, vol. 58, no. 9, pp. 9–9, 2005, doi: 10.1063/1.4797258.

[65] D. PaciĺE, J. C. Meyer, Ç. Girit, and A. Zettl, “The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 13, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1063/1.2903702.

[66] L. Hua Li, Y. Chen, B. M. Cheng, M. Y. Lin, S. L. Chou, and Y. C. Peng, “Photoluminescence of boron nitride nanosheets exfoliated by ball milling,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 26, pp. 26–30, 2012, doi: 10.1063/1.4731203.

[67] A. Deepika, L. H. Li, A. M. Glushenkov, S. K. Hait, P. Hodgson, and Y. Chen, “High-efficient production of boron nitride nanosheets via an optimized ball milling process for lubrication in oil,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 2–7, 2014, doi: 10.1038/srep07288.

[68] L. Liu, Z. Xiong, D. Hu, G. Wu, B. Liu, and P. Chen, “Solid exfoliation of hexagonal boron nitride crystals for the synthesis of few-layer boron nitride nanosheets,” *Chem. Lett.*, vol. 42, no. 11, pp. 1415–1416, 2013, doi: 10.1246/cl.130562.

[69] W. Lei, D. Liu, and Y. Chen, “Highly Crumpled Boron Nitride Nanosheets as Adsorbents: Scalable Solvent-Less Production,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 3, pp. 2–7, 2015, doi: 10.1002/admi.201400529.

[70] Y. Lin, T. V. Williams, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, and J. W. Connell, “Defect functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 41, pp. 17434–17439, 2010, doi: 10.1021/jp105454w.

[71] L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petravic, and A. M. Glushenkov, “Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 32, pp. 11862–11866, 2011, doi: 10.1039/c1jm11192b.

[72] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, and S. H. Hong, “Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 1238–1244, 2015, doi:

10.1021/nl504397h.

[73] X. Chen, J. F. Dobson, and C. L. Raston, “Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 31, pp. 3703–3705, 2012, doi: 10.1039/c2cc17611d.

[74] H. Yurdakul *et al.*, “Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 2187–2193, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.10.064.

[75] C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, “Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 28, pp. 2889–2893, 2009, doi: 10.1002/adma.200900323.

[76] J. N. Coleman *et al.*, “Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials,” *Science (80-.).*, vol. 331, no. February, pp. 568–571, 2011.

[77] G. Lian, X. Zhang, M. Tan, S. Zhang, D. Cui, and Q. Wang, “Facile synthesis of 3D boron nitride nanoflowers composed of vertically aligned nanoflakes and fabrication of graphene-like BN by exfoliation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 25, pp. 9201–9207, 2011, doi: 10.1039/c0jm04503a.

[78] C. Huang *et al.*, “Stable colloidal boron nitride nanosheet dispersion and its potential application in catalysis,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 39, pp. 12192–12197, 2013, doi: 10.1039/c3ta12231j.

[79] K. G. Zhou, N. N. Mao, H. X. Wang, Y. Peng, and H. L. Zhang, “A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 46, pp. 10839–10842, 2011, doi: 10.1002/anie.201105364.

[80] K. L. Marsh, M. Souliman, and R. B. Kaner, “Co-solvent exfoliation and suspension of hexagonal boron nitride,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 1, pp. 187–190, 2015, doi: 10.1039/c4cc07324j.

[81] Y. Lin, T. V. Williams, T. B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, and J. W. Connell, “Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 6, pp. 2679–2685, 2011, doi: 10.1021/jp110985w.

[82] Y. Wang, Z. Shi, and J. Yin, “Boron nitride nanosheets: Large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 30, pp. 11371–11377, 2011, doi: 10.1039/c1jm10342c.

[83] T. Morishita, H. Okamoto, Y. Katagiri, M. Matsushita, and K. Fukumori, “A high-yield ionic liquid-promoted synthesis of boron nitride nanosheets by direct exfoliation,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 60, pp. 12068–12071, 2015, doi: 10.1039/c5cc04077a.

[84] W. Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, “Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 22, pp. 91–94, 2008, doi: 10.1063/1.3041639.

[85] Y. Lin, T. V. Williams, and J. W. Connell, “Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 277–283, 2010, doi: 10.1021/jz9002108.

[86] M. Du, Y. Wu, and X. Hao, "A facile chemical exfoliation method to obtain large size boron nitride nanosheets," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 9, pp. 1782–1786, 2013, doi: 10.1039/c2ce26446c.

[87] V. Štengl, J. Henych, M. Slušná, and P. Ecorchard, "Ultrasound exfoliation of inorganic analogues of graphene," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-167.

[88] X. Li *et al.*, "Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 15, pp. 2200–2204, 2013, doi: 10.1002/adma.201204031.

[89] Z. Cui, A. J. Oyer, A. J. Glover, H. C. Schniepp, and D. H. Adamson, "Large scale thermal exfoliation and functionalization of boron nitride," *Small*, vol. 10, no. 12, pp. 2352–2355, 2014, doi: 10.1002/smll.201303236.

[90] B. Yu *et al.*, "Thermal exfoliation of hexagonal boron nitride for effective enhancements on thermal stability, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin nanocomposites: Via sol-gel process," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 19, pp. 7330–7340, 2016, doi: 10.1039/c6ta01565d.

[91] W. Zhu *et al.*, "Controlled Gas Exfoliation of Boron Nitride into Few-Layered Nanosheets," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 36, pp. 10766–10770, 2016, doi: 10.1002/anie.201605515.

[92] H. Zeng *et al.*, "'White graphenes': Boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 5049–5055, 2010, doi: 10.1021/nl103251m.

[93] K. J. Erickson *et al.*, "Longitudinal splitting of boron nitride nanotubes for the facile synthesis of high quality boron nitride nanoribbons," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3221–3226, 2011, doi: 10.1021/nl2014857.

[94] P. Dibandjo, L. Bois, F. Chassagneux, and P. Miele, "Thermal stability of mesoporous boron nitride templated with a cationic surfactant," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, no. 1, pp. 313–317, 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.178.

[95] N. Zhang, H. Liu, H. Kan, X. Wang, H. Long, and Y. Zhou, "The preparation of high-adsorption, spherical, hexagonal boron nitride by template method," *J. Alloys Compd.*, vol. 613, pp. 74–79, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.161.

[96] J. Xiong *et al.*, "Carbon-doped porous boron nitride: Metal-free adsorbents for sulfur removal from fuels," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 24, pp. 12738–12747, 2015, doi: 10.1039/c5ta01346a.

[97] W. Q. Han, R. Brutchey, T. D. Tilley, and A. Zettl, "Activated Boron Nitride Derived from Activated Carbon," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 173–176, 2004, doi: 10.1021/nl034843a.

[98] A. Vinu, M. Terrones, D. Golberg, S. Hishita, K. Ariga, and T. Mori, "Synthesis of mesoporous BN and BCN exhibiting large surface areas via templating methods," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 5887–5890, 2005, doi: 10.1021/cm051780j.

[99] X. Zhang, G. Lian, S. Zhang, D. Cui, and Q. Wang, "Boron nitride nanocarpets: Controllable synthesis and their adsorption performance to organic pollutants," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 14, pp. 4670–4676, 2012, doi: 10.1039/c2ce06748j.

[100] M. Fu *et al.*, "Ultrathin-shell boron nitride hollow spheres as sorbent for

dispersive solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1369, pp. 181–185, 2014, doi: 10.1016/j.chroma.2014.10.001.

[101] T. Hagio, K. Nonaka, and T. Sato, "Microstructural development with crystallization of hexagonal boron nitride," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 795–798, 1997, doi: 10.1023/A:1018518222594.

[102] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Wen, and Y. Wang, "Facile synthesis and characterization of hexagonal boron nitride nanoplates by two-step route," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 12, pp. 4496–4501, 2011, doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04752.x.

[103] J. Li *et al.*, "NaOH-embedded three-dimensional porous boron nitride for efficient formaldehyde removal," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 47, p. 475704, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/47/475704.

[104] T. Hubacek, M.; Sato, T.; Ishii, "A Coexistence of Boron Nitride and Boric Oxide," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 52, no. 20. pp. 384–390, 1994.

[105] S. Chen, P. Li, S. Xu, X. Pan, Q. Fu, and X. Bao, "Carbon doping of hexagonal boron nitride porous materials toward CO2 capture," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 4, pp. 1832–1839, 2018, doi: 10.1039/c7ta08515j.

[106] Q. Li, T. Yang, Q. Yang, F. Wang, K. C. Chou, and X. Hou, "Porous hexagonal boron nitride whiskers fabricated at low temperature for effective removal of organic pollutants from water," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 7, pp. 8754–8762, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.114.

[107] Q. Weng, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, "One-step template-free synthesis of highly porous boron nitride microsponges for hydrogen storage," *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, pp. 1–8, 2014, doi: 10.1002/aenm.201301525.

[108] J. Li *et al.*, "Porous boron nitride with a high surface area: Hydrogen storage and water treatment," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 15, 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/15/155603.

[109] Z. Liu *et al.*, "Novel multifunctional cheese-like 3D carbon-BN as a highly efficient adsorbent for water purification," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-19541-5.

[110] P. Wu *et al.*, "A template-free solvent-mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization," *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 1, pp. 144–147, 2016, doi: 10.1039/c5cc07830j.

[111] X. Zeng, L. Ye, S. Yu, R. Sun, J. Xu, and C. P. Wong, "Facile Preparation of Superelastic and Ultralow Dielectric Boron Nitride Nanosheet Aerogels via Freeze-Casting Process," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 17, pp. 5849–5855, 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00505.

[112] X. Zeng *et al.*, "Ice-Templated Assembly Strategy to Construct 3D Boron Nitride Nanosheet Networks in Polymer Composites for Thermal Conductivity Improvement," *Small*, vol. 11, no. 46, pp. 6205–6213, 2015, doi: 10.1002/smll.201502173.

[113] X. Zeng, L. Ye, R. Sun, J. Xu, and C. P. Wong, "Observation of viscoelasticity in boron nitride nanosheet aerogel," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 26, pp. 16709–16714, 2015, doi: 10.1039/c5cp02192h.

[114] F. Xiao, Z. Chen, G. Casillas, C. Richardson, H. Li, and Z. Huang, “Controllable synthesis of few-layered and hierarchically porous boron nitride nanosheets,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 20, pp. 3911–3914, 2016, doi: 10.1039/c5cc09348a.

[115] P. S. Owuor *et al.*, “Lightweight Hexagonal Boron Nitride Foam for CO2 Absorption,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 9, pp. 8944–8952, 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b03291.

[116] J. Ye, X. Zhu, B. Cheng, J. Yu, and C. Jiang, “Few-layered graphene-like boron nitride: A highly efficient adsorbent for indoor formaldehyde removal,” *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 20–25, 2017, doi: 10.1021/acs.estlett.6b00426.

[117] D. Saha *et al.*, “Nanoporous Boron Nitride as Exceptionally Thermally Stable Adsorbent: Role in Efficient Separation of Light Hydrocarbons,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 16, pp. 14506–14517, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b01889.

[118] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, and A. Borgna, “CO2 capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 42–55, 2011, doi: 10.1039/c0ee00064g.

[119] S. Yu *et al.*, “Boron nitride-based materials for the removal of pollutants from aqueous solutions: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 333, pp. 343–360, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.09.163.

[120] J. Li, P. Jin, and C. Tang, “Cr(iii) adsorption by fluorinated activated boron nitride: A combined experimental and theoretical investigation,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 29, pp. 14815–14821, 2014, doi: 10.1039/c4ra01684j.

[121] M. Maleki, M. Shokouhimehr, H. Karimian, and A. Beitollahi, “Three-dimensionally interconnected porous boron nitride foam derived from polymeric foams,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 56, pp. 51426–51434, 2016, doi: 10.1039/c6ra07751j.

[122] D. Liu, W. Lei, S. Qin, and Y. Chen, “Template-free synthesis of functional 3D BN architecture for removal of dyes from water,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1038/srep04453.

[123] D. Liu, L. He, W. Lei, K. D. Klika, L. Kong, and Y. Chen, “Multifunctional Polymer/Porous Boron Nitride Nanosheet Membranes for Superior Trapping Emulsified Oils and Organic Molecules,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1002/admi.201500228.

[124] J. Lin *et al.*, “Ultrafine porous boron nitride nanofibers synthesized via a freeze-drying and pyrolysis process and their adsorption properties,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 2, pp. 1253–1259, 2016, doi: 10.1039/c5ra23426c.

[125] J. Li *et al.*, “Chemical activation of boron nitride fibers for improved cationic dye removal performance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 15, pp. 8185–8193, 2015, doi: 10.1039/c5ta00601e.

[126] D. Liu, W. Lei, S. Qin, K. D. Klika, and Y. Chen, “Superior adsorption of pharmaceutical molecules by highly porous BN nanosheets,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 1, pp. 84–88, 2016, doi: 10.1039/c5cp06399j.

[127] Y. Lin, S. Xu, and J. Li, “Fast and highly efficient tetracyclines removal from

environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles," *Chem. Eng. J.*, vol. 225, pp. 679–685, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.03.104.

[128] J. C. S. Wu, Z. A. Lin, J. W. Pan, and M. H. Rei, "A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 219, no. 1–2, pp. 117–124, 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(01)00673-1.

[129] C. A. Lin, J. C. S. Wu, J. W. Pan, and C. T. Yeh, "Characterization of boron-nitride-supported Pt catalysts for the deep oxidation of benzene," *J. Catal.*, vol. 210, no. 1, pp. 39–45, 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3638.

[130] C. J. H. Jacobsen, "Boron nitride: A novel support for ruthenium-based ammonia synthesis catalysts," *J. Catal.*, vol. 200, no. 1, pp. 1–3, 2001, doi: 10.1006/jcat.2001.3200.

[131] G. Postole, M. Caldararu, N. I. Ionescu, B. Bonnetot, A. Auroux, and C. Guimon, "Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts," *Thermochim. Acta*, vol. 434, no. 1–2, pp. 150–157, 2005, doi: 10.1016/j.tca.2005.01.007.

[132] D. A. H. Hanaor, M. Ghadiri, W. Chrzanowski, and Y. Gan, "Scalable surface area characterization by electrokinetic analysis of complex anion adsorption," *Langmuir*, vol. 30, no. 50, pp. 15143–15152, 2014, doi: 10.1021/la503581e.

[133] S. Alkoy, C. Toy, T. Gönül, and A. Tekin, "Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 12, pp. 1415–1422, 1997, doi: 10.1016/s0955-2219(97)00040-x.

[134] S. Gao, X. Li, S. Wang, P. Xing, J. kong, and G. Yang, "A low cost, low energy, environmentally friendly process for producing high-purity boron carbide," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 3, pp. 3101–3110, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.202.

[135] R. O. A. S. Mith, "Boric Oxide, Boric Acid, and Borates," 2012, doi: 10.1002/14356007.a04.

[136] S. Avcıoğlu, Z. N. Ateş, E. Kam, C. Kaya, and F. Kaya, "The influence of polyelectrolyte on the synthesis of B4C/BN nanocomposite powders via sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 11, pp. 15355–15363, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.02.069.

[137] B. H. Tran, K. Tieu, S. Wan, H. Zhu, S. Cui, and L. Wang, "Understanding the tribological impacts of alkali element on lubrication of binary borate melt," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 51, pp. 28847–28860, 2018, doi: 10.1039/c8ra04658a.

[138] S. Yuan *et al.*, "How to increase the h-bn crystallinity of microfilms and self-standing nanosheets: A review of the different strategies using the PDCs route," *Crystals*, vol. 6, no. 5, 2016, doi: 10.3390/cryst6050055.

[139] M. Fauzi, F.; Suzue, M.; Tani, "Process for producing boron nitride," *Google Patents*, 2001.

[140] A. Roy, A. Choudhury, and C. N. R. Rao, "Supramolecular hydrogen-bonded structure of a 1:2 adduct of melamine with boric acid," *J. Mol. Struct.*, vol. 613, no. 1–3, pp. 61–66, 2002, doi: 10.1016/S0022-2860(02)00128-X.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Proje

1. “Depolamada Kullanılan Gözenekli Bor Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu” - Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’nün FYL-2020-4016 kodlu projesi – Yürütücü: Prof.Dr.Figen Kaya – 27.10.2020-27.10.2022 – Araştırmacı
2. “Depolamada Kullanılan Gözenekli Bor Yapıların Üretilmesi ve Karakterizasyonu” – Ulusal Bor Araştırm Enstitüsü (BOREN)’in 2018-BK1 burs programı – Yürütücü: Prof.Dr.Figen Kaya – 02/08/2019-02/07/2020 – Araştırmacı