

Bor ve karbon nanomalzemelerin üretimi ve karakterizasyonu

Prof .Dr. Yuda Yürüm

Burcu Saner Okan, Züleyha Özlem Kocabaş, Firuze Okyay,
Dr. Aslı Nalbant Ergün, Dr. Ahu Gümrah Dumanlı, Dr. Alp Yürüm

KOCAELİ NANOTEKNOLOJİ GÜNLERİ 2011

İçindekiler

- Bor ve önemi
- Bor nitrür nanotüpler ve kullanım alanları
- Projenin amaçları
- Metal yüklü MCM-41 sentezi
- Bor nitrür nanotüplerin katalitik yöntemlerle sentezi ve karakterizasyonu
- Karbon nanotüp sentezi
- Grafen sentezi
- Yeni yakıt pili elektrotları

Bor Madeni

- Bor kendi başına tabiatta bulunan bir element değildir. Oksijen ve diğer elementlerle birlikte tuz halinde bulunur.
- Borun temel cevherleri; kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi boratlardır.
- Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit ; özellikle nükleer alanda, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, tekstil boyları, cam elyafı ve kâğıt sanayinde kullanılmaktadır.

Saf bor tozu



Boraks



Kolemanit



Üleksit



Bor Rezervlerinin Ülkelere Göre Dağılımı

| Ülke | Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃) | Toplam Rezerv (% B ₂ O ₃) |
|---------------|---|---|
| Türkiye | 885.000 | 71.3 |
| A.B.D. | 80.000 | 6.5 |
| Rusya | 35.000 | 2.8 |
| Çin | 47.000 | 3.8 |
| Arjantin | 9.000 | 0.7 |
| Bolivya | 19.000 | 1.5 |
| Şili | 41.000 | 3.3 |
| Peru | 22.000 | 1.8 |
| Kazakistan | 102.000 | 8.2 |
| Sırbistan | - | - |
| İran | 1.000 | 0.1 |
| Toplam | 1.241.000 | 100 |

*ROSKILL 2010 verilerine göre hazırlanmıştır.

Türkiye Bor Rezervlerinin Maden Sahalarına Göre Dağılımı

| Maden Sahası | Tabii Borat | Toplam Rezerv (Bin Ton) | % B ₂ O ₃ |
|--------------------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Bigadiç, Balıkesir | Kolemanit, Üleksit | 623.459 | 29-31 |
| Emet, Kütahya | Kolemanit | 1.682.562 | 28-30 |
| Kestelek, Bursa | Kolemanit | 6.995 | 29 |
| Kırka, Eskişehir | Tinkal | 750.620 | 26 |

Bor nitrür nanotüpler

- BN nanotüplerinin varlığı kuramsal olarak öngörülmüş ve deneysel olarak da gözlenmiştir.¹
- BN nanotüpler tekdüze elektronik bant açıklığına sahiptirler (-5.5 eV) ve bu değer tüplerin çapına, kiralitesine ve tüp duvarlarının sayısına bağlı değildir.²
- BN nanotüpler yalıtkan malzemelerdir.
- BN nanotüpler karbon nanotüplere oranla oksidasyona daha dayanıklıdır.

¹ C.Y. Zhi, Y. Bando, C.C. Tan, D. Golberg, *Solid State Commun.* 135 (2005) 67.

² X. Blase', A. Rubil, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Europhys. Lett.* 28 (1994) 335.

Kullanım alanları

- Bor nitrür (BN) nanotüpler, eşsiz fiziksel, kimyasal, ısı ve elektronik özellikleri nedeniyle teknolojik alanda birçok potansiyel kullanım imkanı sunmaktadır.
- Yalıtkan özelliği olması bakımından BN nanotüpler yalıtkan nanotüp olarak kullanılabilirler gibi hidrojen depolama ortamı ve menekşe rengi fotoluminesans cihazları olarak da kullanılabilirler.
- BN nanotüpler tekdüze bant açıklıkları sayesinde nanoelektronik cihazlarda kullanılacak eşsiz bir malzemedir.

Hidrojen depolanması

- Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak otomotiv endüstrisinde kullanılabilmesi için, yüksek kapasiteli, özgül ağırlığı düşük malzemeler içinde depolanması gerekmektedir.
- BN nanotüplerde % 3 (ağırlıkça) civarında hidrojen depolanabilmektedir.



BN Nanotüp Sentez Yöntemleri

BN nanotüpler;

- Ark deşarj (2000°C),
- Lazerle kazıma (laser ablation) (1200°C),
- Karbon nanotüp kalıplaması (1500°C) ve
- Uygun katalizörlerin varlığında CVD (Kimyasal Buhar Depolaması) (1200°C)

teknikleri ile üretilebilir.*

*Y. Bando, and D. Goldberg, et al. *Materials Today*, 10 (2007) 31-38.

BN Nanotüp Sentezindeki Zorluklar

BN nanotüplerin sentezinde standart deney koşulları henüz belirlenememiştir. Bu nedenle aşağıdaki sorunların çözümlenmesi gerekmektedir:

- Verimin düşük olması
- Yüksek sıcaklıkların gerekmesi
- Uygun katalizör bulunamaması
- Ürünlerin safsızlığı

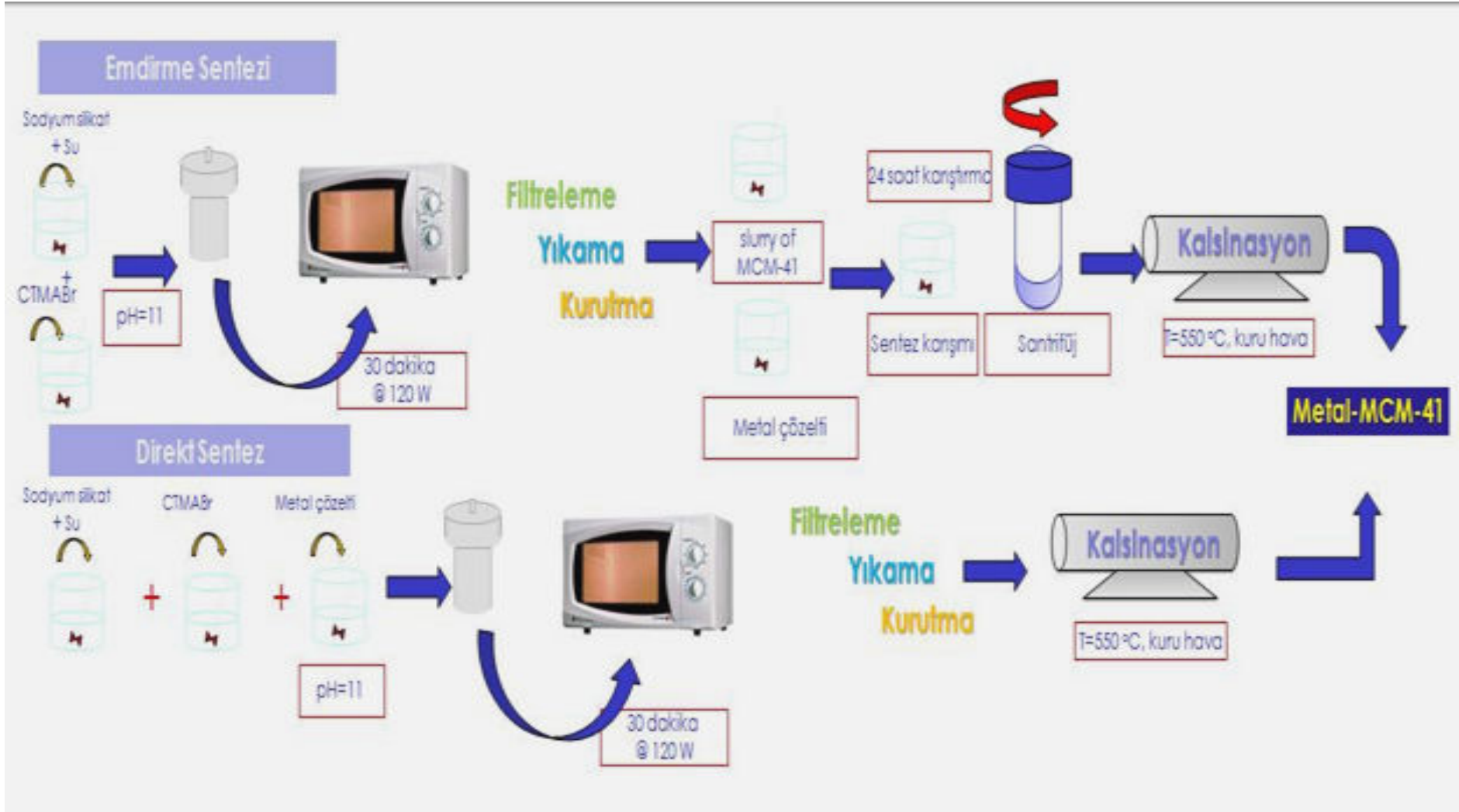
Projenin amaçları

Önerilen bu projenin amacı ülkemizde bol miktarda bulunan bor minerallerini kullanarak:

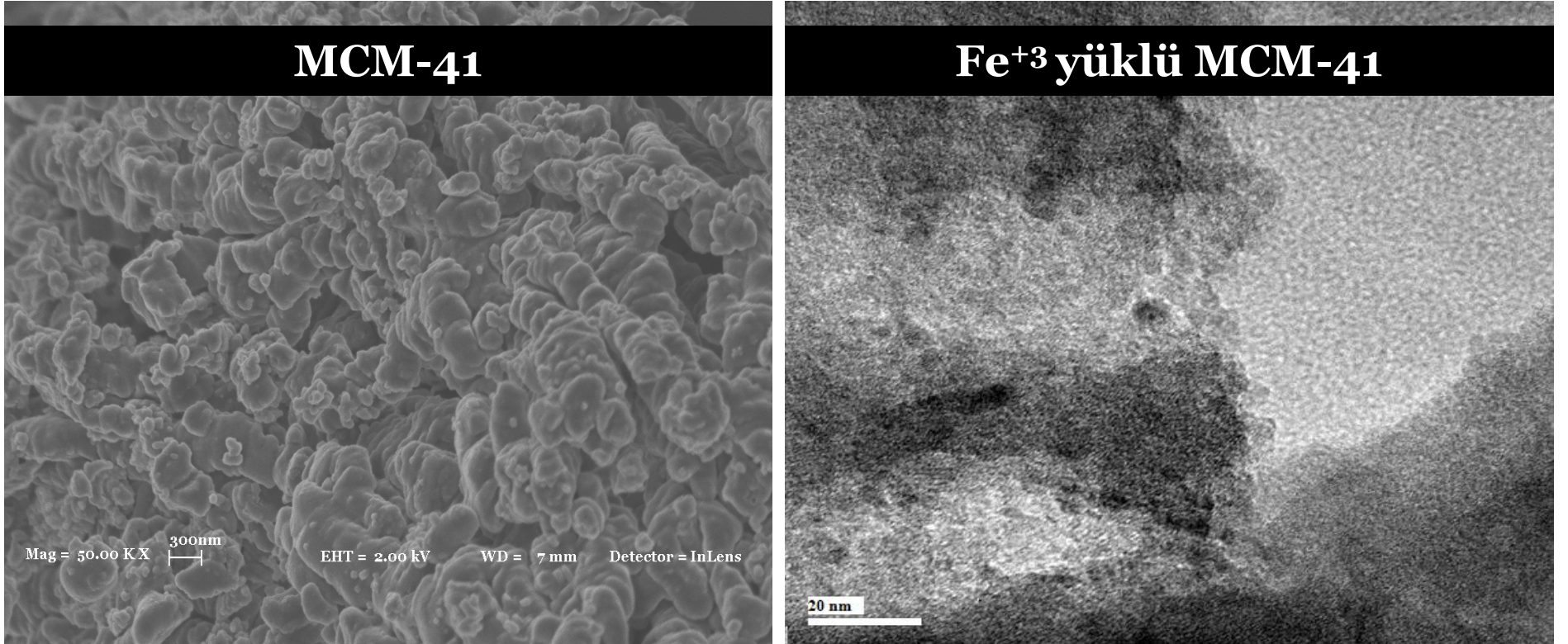
- ✓ düşük sıcaklıkta
- ✓ yüksek verimde
- ✓ saf
- ✓ ucuz bir şekilde

BN nanotüp üretimi sağlamaktır.

Fe³⁺ + Yüklenmiş Mezogözenekli Silika MCM-41 sentezi



SEM ve TEM karakterizasyonu



MCM-41 üzerindeki metal parçacıkların büyüklükleri 5 nm'nin altındadır.

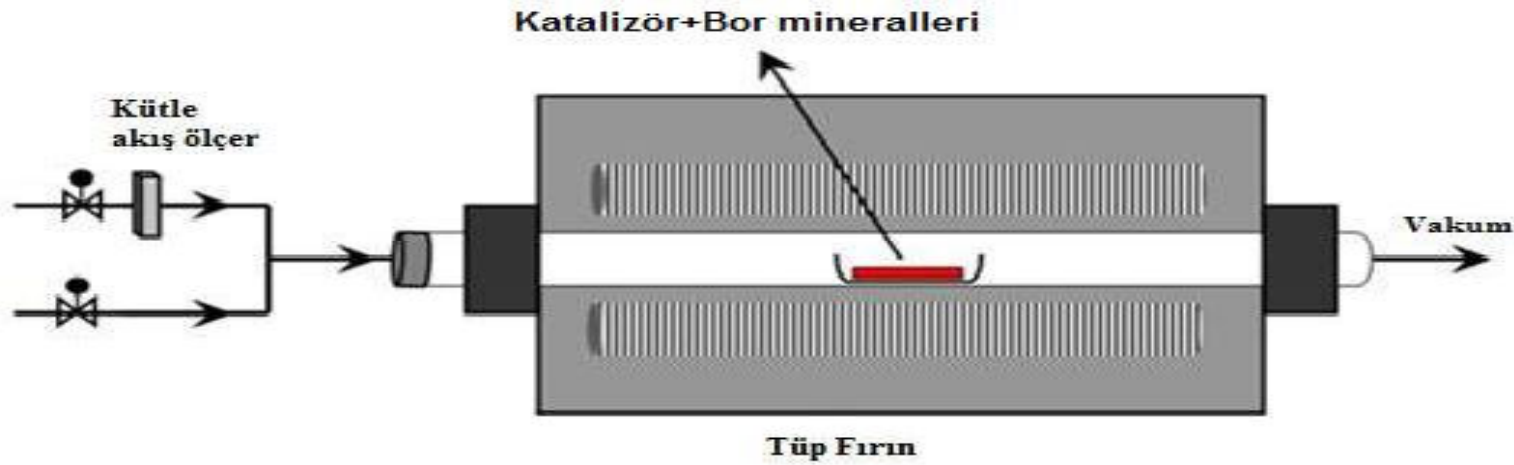
Yüzey alanı sonuçları

| Malzeme | Si/Metal (mol oranı) EDX | BET Yüzey alanı (m ² /g) | BJH Des. Gözenek hacmi (cm ³ /g) | BJH Des. Gözenek çapı (nm) | d ₁₀₀ (nm) | Lattice Parametresi “a” (nm) | Gözenek duvar kalınlığı “δ” (nm) |
|--------------------------|--------------------------------|--|--|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|---|
| Fe ³⁺ -MCM-41 | 21 | 1229 | 0.66 | 4.01 | 3.78 | 4.36 | 0.56 |

Katalizörün aktif yüzey alanı arttıkça metal parçacıkların dağılımı da artmaktadır.*

*S. Chaliha and K.G. Bhattacharyya, *Catal. Today* 141 (2009) 225-233.

BN nanotüplerin CVD yöntemi ile sentezi



- Reaktant ve katalizör bir grafit kayık içinde tüp fırına yerleştirildikten sonra değişik NH_3 akış hızlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı deney sürelerinde BN nanotüplerin üretimleri incelenmiştir.

BN nanotüp için optimum deney koşulları

Bor tozu
+
 Fe_2O_3
+
 Fe^{+3} yüklü MCM-41

0.8 L/dak NH_3 gazı

Reaksiyon süresi: 1 saat
Reaksiyon sıcaklığı: 750°C

BN nanotüp ve
yan ürünler

Saflaştırma işlemi-1

4 saat 4M HCl bekletme

Saflaştırma işlemi-2

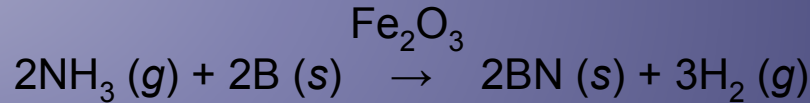
1M HNO_3 eklenip
24 saat 40°C 'de karıştırma

Saflaştırma işlemi-3

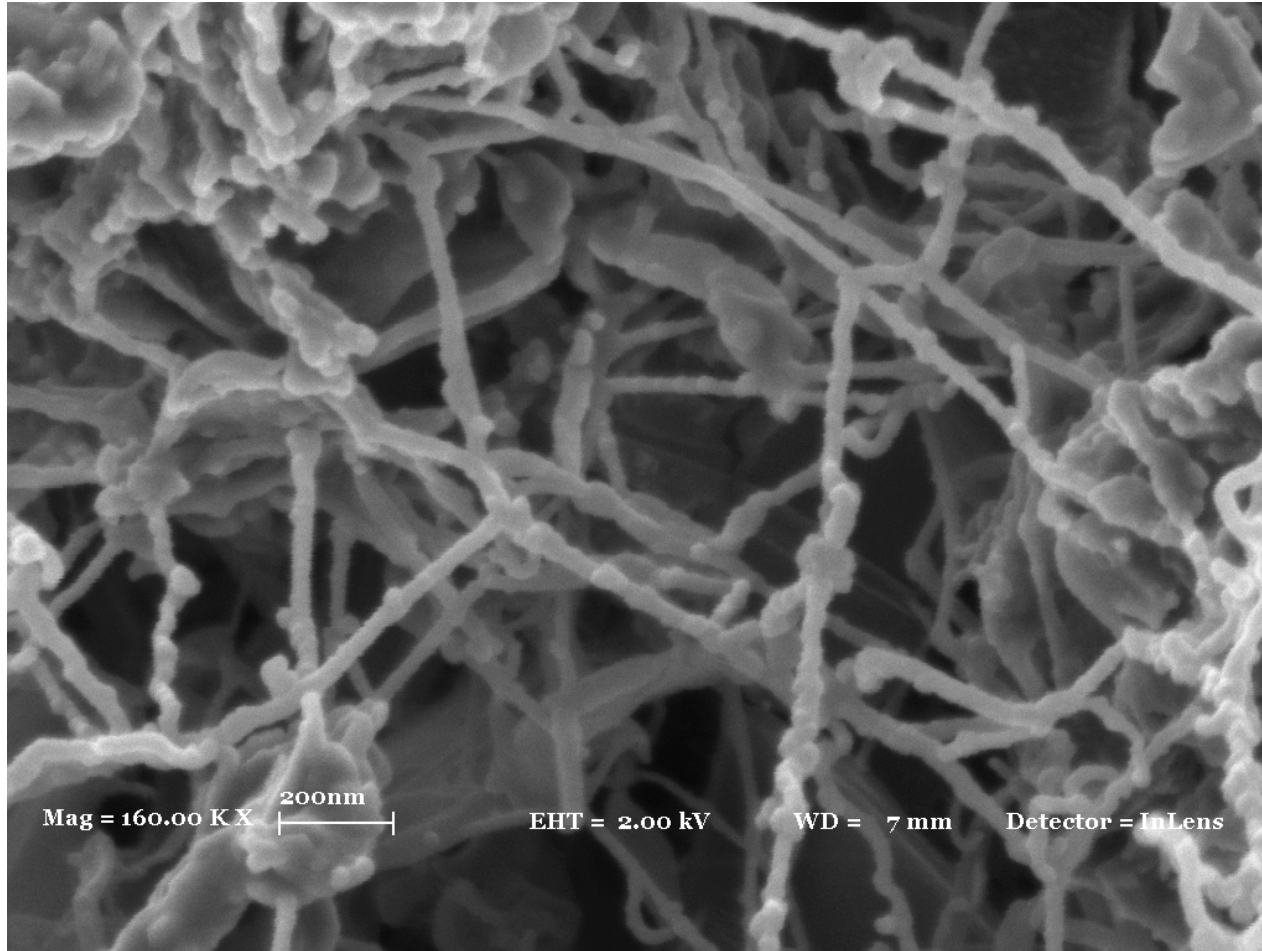
Saf su ile yıkama
 80°C 'de 1 gece kurutma

Beyaz renkte BN nanotüp

Gerçekleşen reaksiyon:



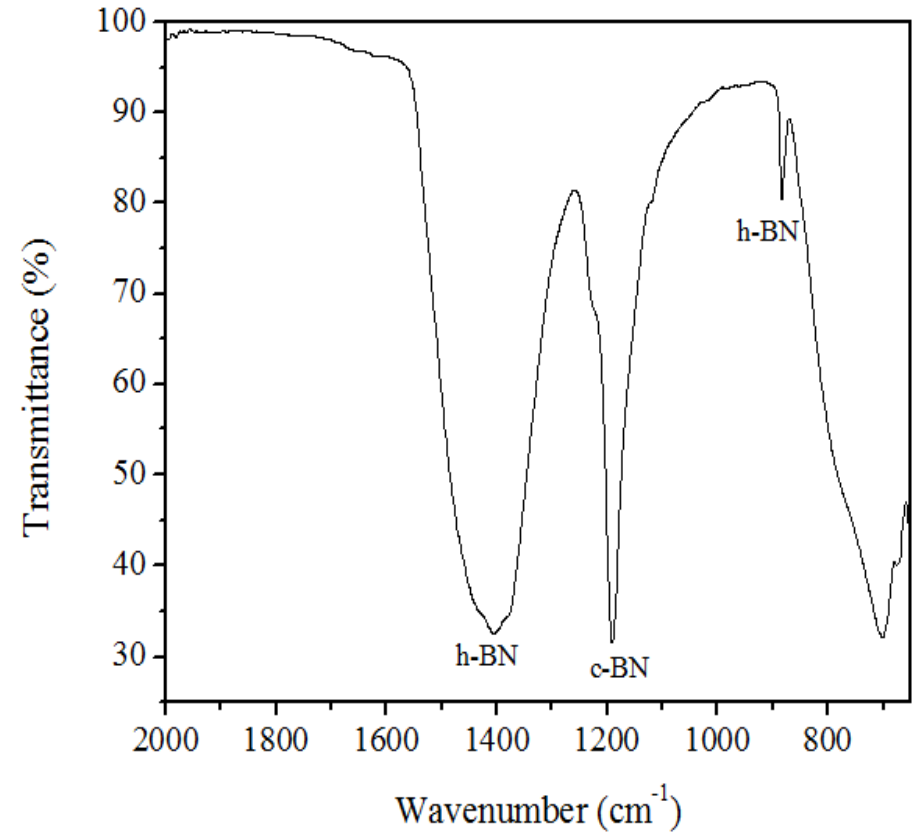
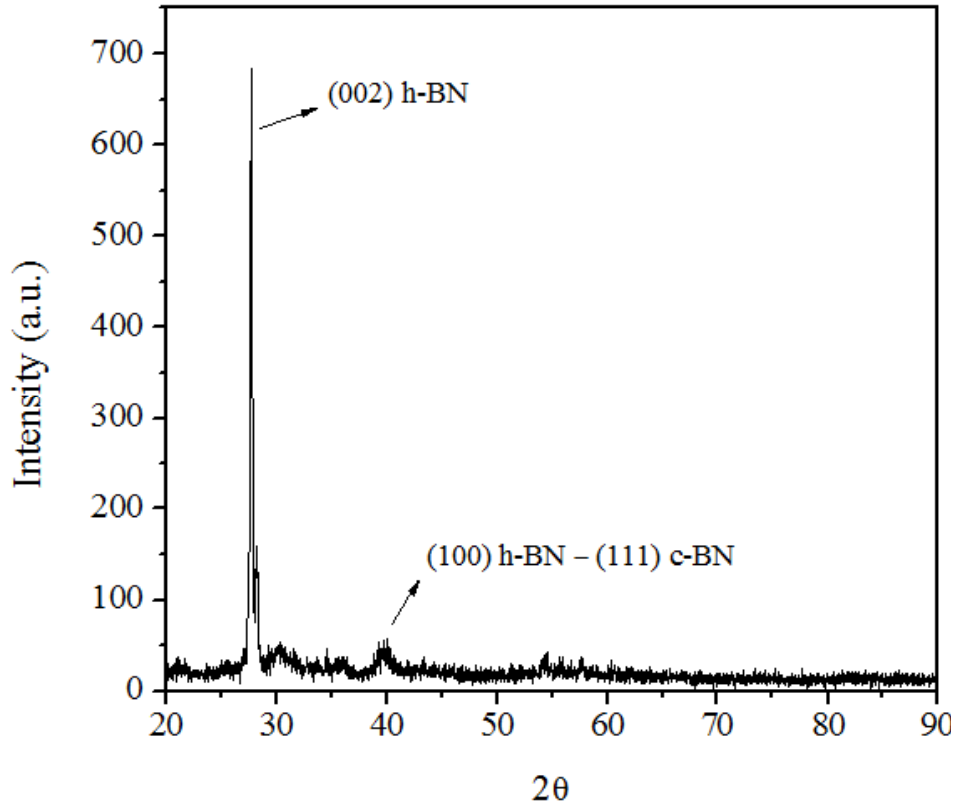
SEM karakterizasyonu



BN nanotüplerin çapları 20 nm ile 40 nm arasında değişmektedir*.

*B. Saner, Z. O. Kocabas, A. Nalbant Ergün, Y. Yürüm, *Materials Science and Engineering A*, 2011, submitted.

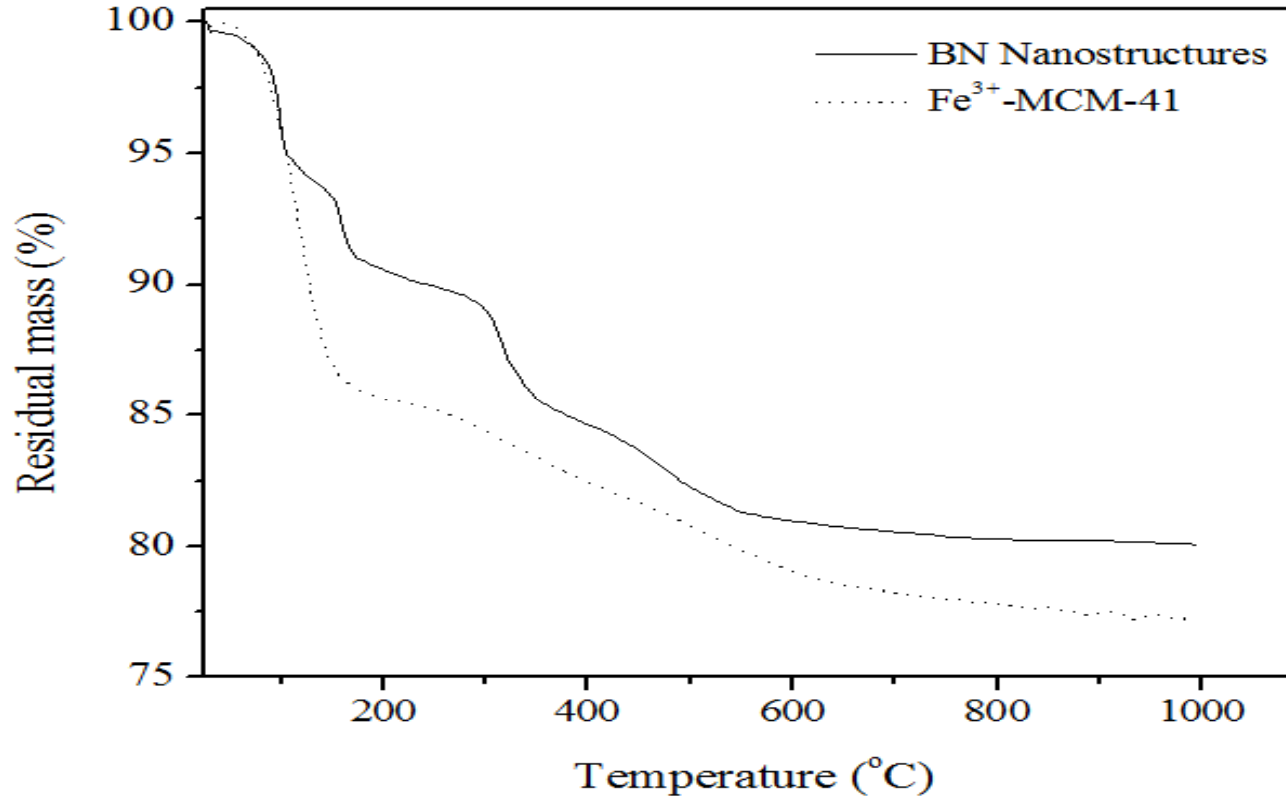
XRD ve FTIR karakterizasyonu



¹ N. Koi, T. Oku, M. Inoue and K. Suganuma, J. Mater. Sci. 43(2008) 2955-2961

² M. Li, L. Xu, L. Yang, Z. Bai, Y. Qian, Diamond & Related Materials 18 (2009) 1421–1425.

Termal gravimetrik analiz sonuçları



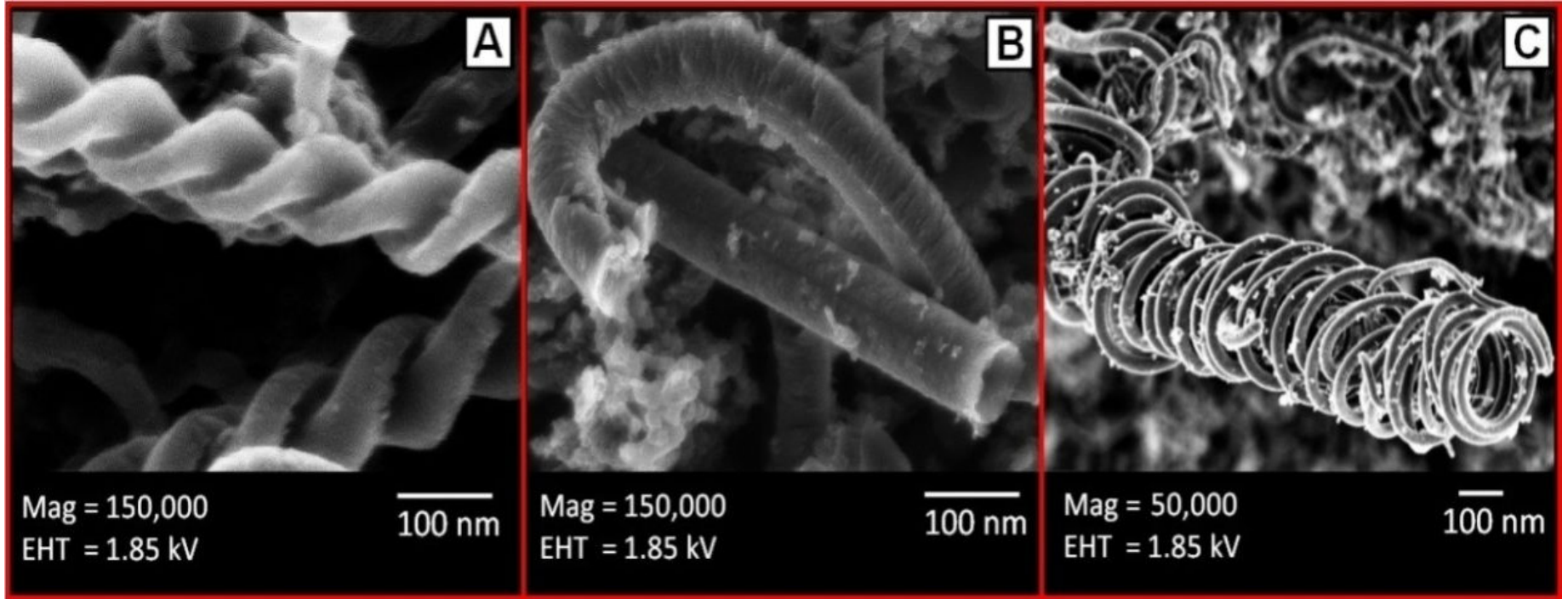
- Analizler hava ortamında 5 K/dak ısıtma hızı ile yapılmıştır.
- ~150°C malzemedeki nem tamamiyle uzaklaşmıştır.
- ~ 350°C ve ~500°C'de BN nanotüplerde iki tip oksidasyon reaksiyonu gerçekleşmiştir.
- ~550°C'den sonra BN nanotüplerde kararlı termal davranış gözlenmiştir.

Proje ıktıları

- Kısa sürede ve oldukça düşük sıcaklıkta BN nanotüp elde edilmiştir.
- Uygulanan saflaştırma işlemi ile yüksek saflıkta ürün elde edilmiştir.
- Elde edilen ürünlerde hem hegzagonal hem de kubik BN nanotüp oluřumu gözlenmiştir.
- BN nano yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri incelenmektedir.

CVD yöntemi ile karbon nanotüp üretimi

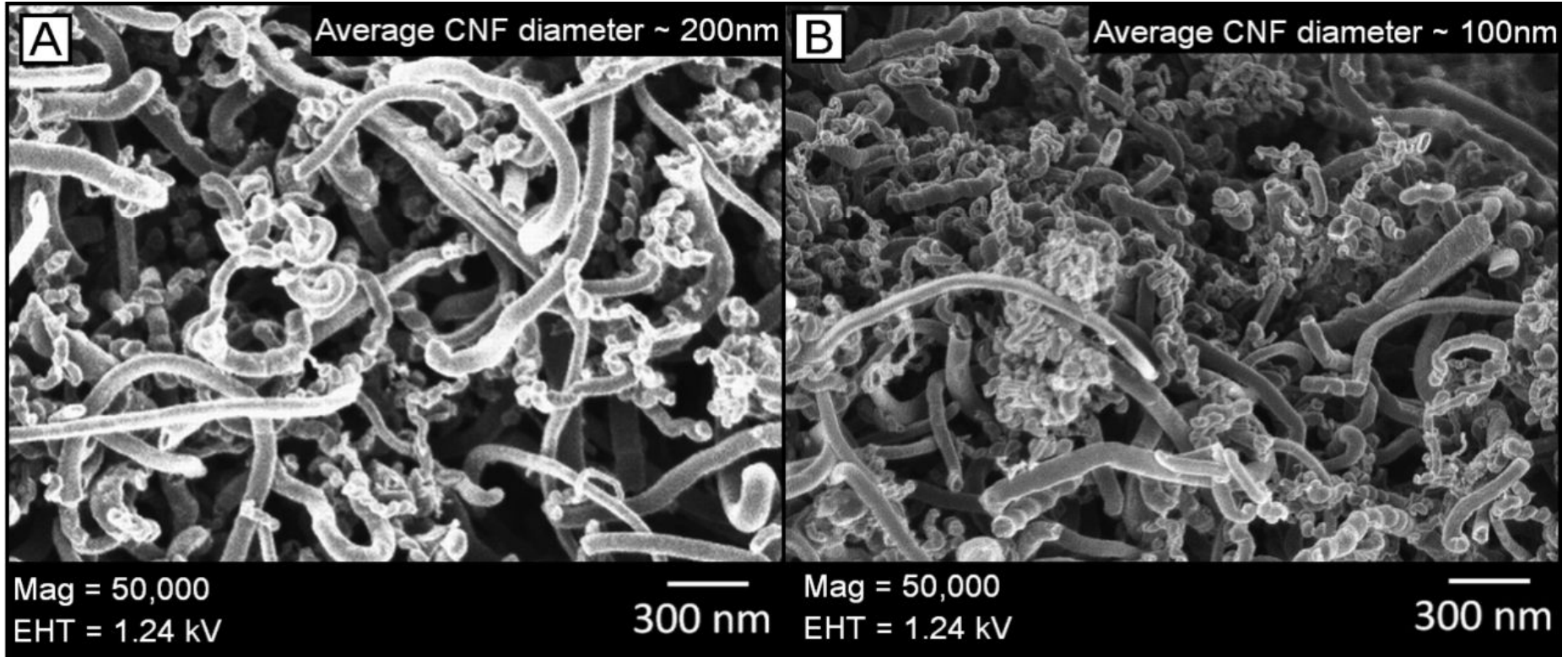
Asetilen akış hızına göre karbon nanotüplerin morfolojilerinde değişiklik gözlenmiştir.



A) Akış hızı= 1 L/dak **B)** Akış hızı= 2 L/dak **C)** Akış hızı=4 L/dak

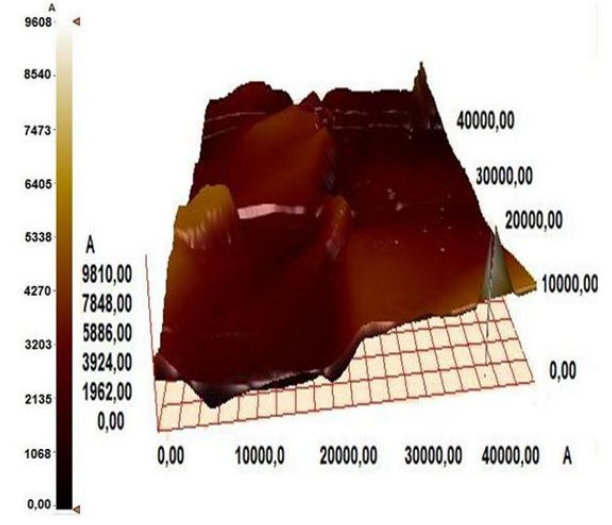
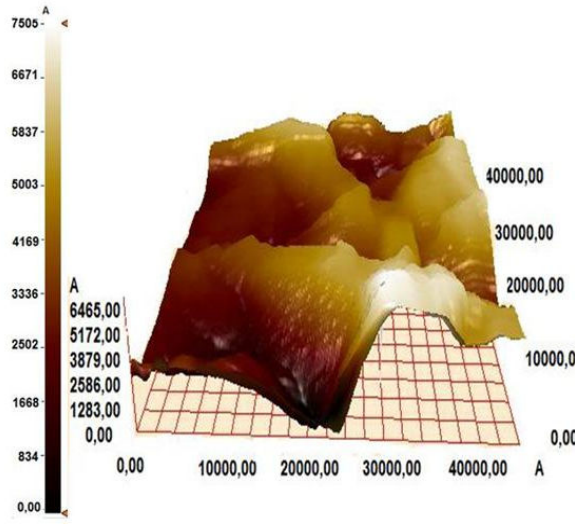
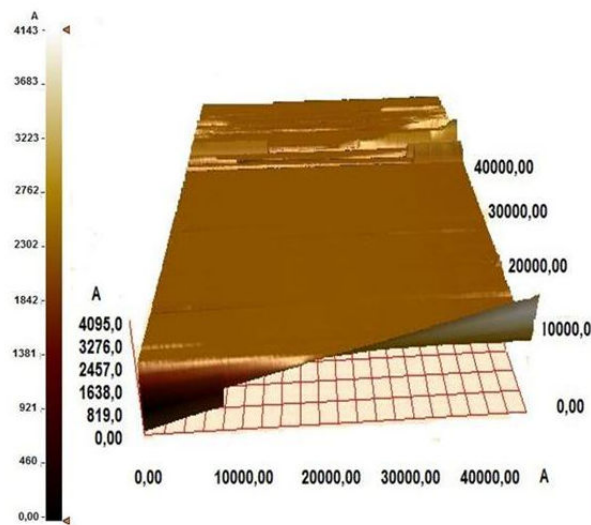
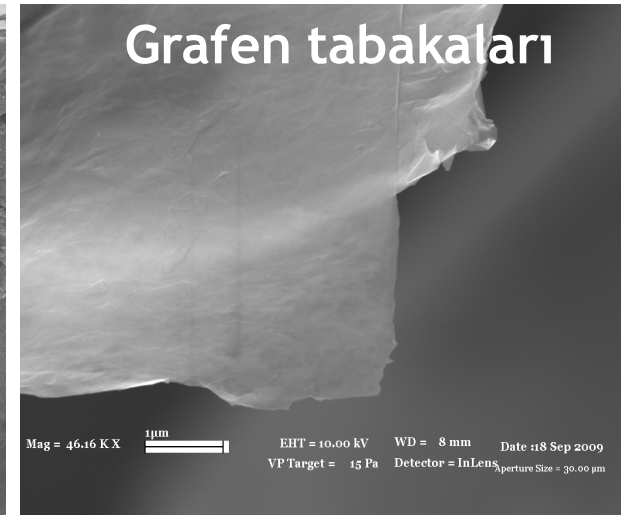
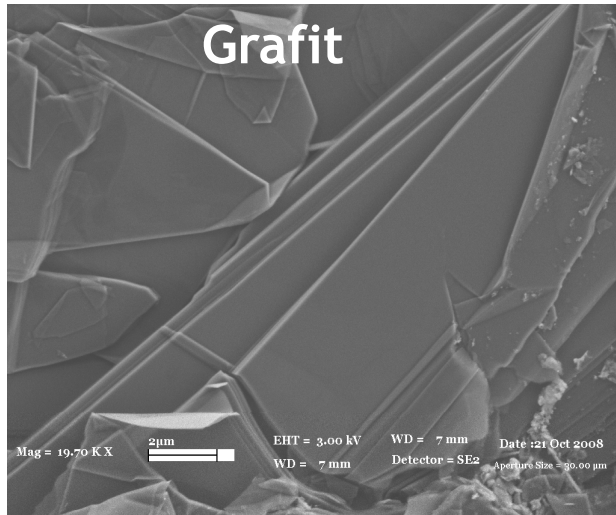
CVD yöntemi ile karbon nanofiber üretimi

Metal oranı arttıkça karbon nanofiberin çapı büyümektedir.



A) Ni okzalat-NaCl katalizörü (30%) **B)** Ni okzalat-NaCl katalizörü (5%)

Kimyasal yöntemlerle grafen üretimi

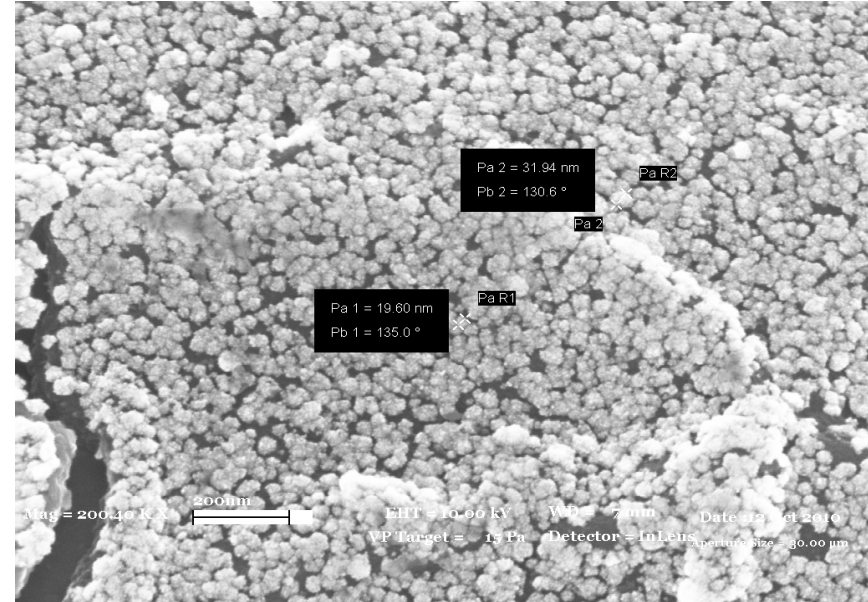
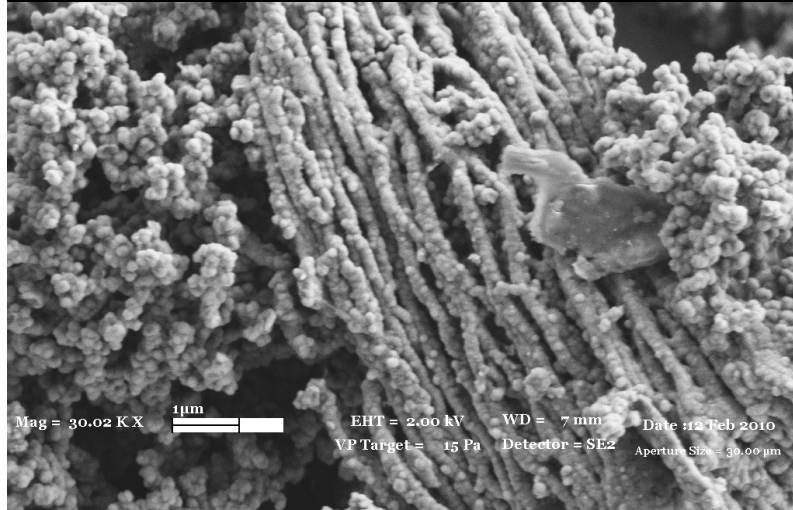


¹B. Saner, F. Okyay, Y. Yürüm, Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite Fuel 89 (2010) 1903-1910.

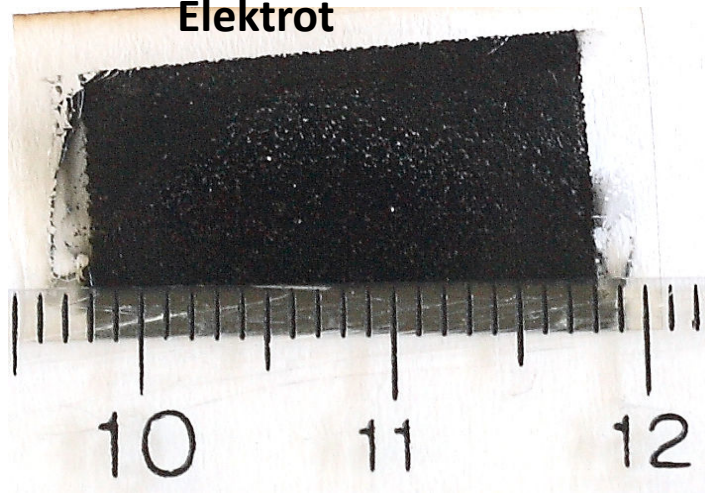
²B. Saner, F. Dinc, Y. Yürüm, Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets, Fuel (2011), in press.

Grafen bazlı yakıt pili elektrotları

Grafen oksit/polipirol nanokomposit



Elektrot



Membran Elektrot Birleşimi (MEA)



Devam eden projeler

- ❑ Isıl ve Mikrodalga Enerji Ortamlarında Bor Nitrür Nanotüplerinin Katalitik Olarak Üretimi ve Bunların Hidrojen Depolanmasında Kullanılması (Proje No: 2009.Ç0230), BOREN, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2009-2011.
- ❑ Soma Tersiyer Havzası'nda Entegre Sismik Yöntemlerle Kömür Yayılımının Tespiti ve Kömür Gaz Potansiyelinin Araştırılması ve Modellenmesi (Proje No: 108G035), Tubitak, 2010-2012.
- ❑ Karbon Nanotüplerin Katalitik Üretimlerinin Deneysel ve Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Teorik Olarak İncelenmesi (Proje No: 109M214), Tubitak, 2010-2013.
- ❑ Genenetik mühendisliği ile desteklenen mikrobiyal desülfirizasyon metodu ile Türk ve Bulgar kömürlerinden organik sülfürün ayrıştırılması (Proje No:110M001), Tubitak-Bulgarian Academy of Sciences, 2010-2013.

Yürüm Araştırma Grubu

