



**DÜŞÜK SICAKLIKLARDA BOR NİTRÜR
ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ersin DEMİRAY

Yüksek Lisans Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Nanomalzeme Bilim Dalı

Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

2016

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DÜŞÜK SICAKLIKLARDA BOR NİTRÜR ELDESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ersin DEMİRAY

**NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı**

**ERZURUM
2016**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

DÜŞÜK SICAKLIKLARDA BOR NİTRÜR ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ danışmanlığında, Ersin DEMİRAY tarafından hazırlanan bu çalışma, 13/07/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanomalzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Hasan TÜRKEZ

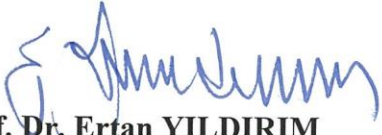
İmza :

Üye : Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 14.07/2016 tarih ve 28.../...18 nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Ertan YILDIRIM
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DÜŞÜK SICAKLIKLARDA BOR NİTRÜR ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ersin DEMİRAY

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

Çok iyi kimyasal, elektriksel ve termal özelliklere sahip olmasının yanısıra düşük reaktifliği ve ısı, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok alanda uygulaması bulunan inorganik bir malzeme olan bor nitrürün düşük sıcaklıklarda eldesi önemlidir.

Düşük sıcaklıklarda bor nitrür toz malzemesi eldesi için yaptığımız çalışmamızda başlangıç kimyasalları olarak H_3BO_3 (borik asit), NaN_3 (sodyum azid) ve $N_2H_4.H_2O$ (hidrazin hidrat) kullanılmıştır. Bu malzemeler, yüksek basınçlara dayanıklı ve bu büyütme için özel olarak yapılmış otoklav içerisinde ısı işlemlere tabi tutulmuş sonrasında ortaya çıkan ürünler son işlem olarak bol su ile yıkanarak vakumda kurutulmuştur.

Elde edilen BN toz malzemesinin yapısal analizleri sonucunda hekzagonal bor nitrür yapısı elde edildiği belirlenmiştir. BN toz malzememizin EDX analizleri sonucuna göre elementel kompozisyonu B elementinin ağırlıkça oranı %29,49 olarak, N elementinin ağırlıkça oranı ise %70,51 olarak bulunmuştur.

hBN toz malzemesinin morfolojik analizleri için SEM, TEM ve Zetasizer tekniklerinden faydalanılarak yapılmıştır. Granül büyüklükleri 50 nm ile 600 nm arasında değişiklik gösterdiği bulunmuştur.

Yapısal ve morfolojik analizler sonucunda bor nitrür toz malzemesinin kristalize olmuş nano yapıli partikül boyutlarına sahip olduğu belirlenmiştir.

2016, 38 sayfa

Anahtar Kelimeler: Bor nitrür, nanoyapı, düşük sıcaklık

ABSTRACT

Master Thesis

BORON NITRIDE OBTAINED AND CHARACTERIZATION AT THE LOW TEMPERATURES

Ersin DEMİRAY

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering
Nano Materials

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erdal SÖNMEZ

Very good chemical, as well as having electrical and thermal properties of low reaktifililig and thermal, electrical, because with a series represents a wide range of materials, such as mechanical and physical properties, obtained at low temperature, nitrides of boron with an inorganic material found application in many fields is important.

The boron nitride powder at low temperatures as we work to achieve our initial chemicals H_3BO_3 (boric acid), NaN_3 (sodium azide) and $N_2H_4.H_2O$ (hydrazine hydrate) was used. These materials are resistant to high pressure and the products formed after subjected to heat treatment in an autoclave made specifically for this enlargement process by washing with water, finally dried in vacuum.

BN powder obtained as a result of structural analysis it was determined that hexagonal boron nitride structure is obtained. The weight ratio of the elemental composition of the element B by the EDX analysis results of our BN powder can be 29.49% and the weight ratio of the N element was found to be 70.51%.

SEM morphological analysis of HBN powder is made by utilizing the TEM and Zetasizer techniques. Granule size has been found to vary between 50 nm and 600 nm.

As a result of structural and morphological analysis of boron nitride it was determined to be crystallized with nanostructured particle size of the powder materials.

2016, 38 page

Keywords: Boron nitride, nano-structure, low temperature

TEŞEKKÜR

Her zaman yanımda olan ve bana güvenen, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve mutlu olduğum ayrıca tecrübeleri ve bilgilerinden yararlandığım kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım esnasında karakterizasyon çalışmalarında yardımını esirgemeyen Sayın Hasan Feyzi BUDAK (Atatürk Üniversitesi DAYTAM) ve üretim safhasında yardımını esirgemeyen grup arkadaşlarım Adem AKGAĞ ve Arife EFE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi manevi her türlü desteğini hiçbir zaman üzerimden esirgemeyen annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Ersin DEMİRAY

Haziran, 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Bor	2
1.1.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri	3
1.1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri	5
1.2. Bor Nitrür	5
1.3. Bor Nitrürün Kristal Yapısı.....	7
1.3.1. Kübik bor nitrür (c-BN)	8
1.3.2. Vürtzit bor nitrür (w-BN)	10
1.3.3. Hegzagonal bor nitrür (h-BN)	11
1.4. Hegzagonal Bor Nitrür Üretimi	12
1.5. Kullanım Alanları.....	14
2. KAYNAK ÖZETLERİ	16
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Yapısal Olarak Bor Nitrür Çeşitleri ve Üretim Yöntemleri	20
3.2. Bor Nitrürün Eldesi	23
3.3. Bor Nitrür Tozlarının Yapısal ve Morfolojik Analizleri	23
3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri	23
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopi (EDX) analizleri	24
3.3.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)	25
3.3.4. Partikül büyüklüğü tespit analizi (zetasizer ölçümü)	26
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	28
4.1. Giriş	28

4.2. Bor Nitrür Toz malzemesinin Karakterizasyonu.....	28
4.2.1. Bor nitrür toz malzemesinin yapısal analizi	28
4.2.2. Bor nitrür toz malzemesinin morfolojik analizleri	30
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	34
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	39



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A	Alan
c-BN	Kübik Bor Nitrür
Ep	Potansiyel Enerji
h-BN	Hegzogonal Bor Nitrür
m	Metre
°	Derece
P	Basınç
t	t Dağılım Değeri
w-BN	Würstik Bor Nitrür

Kisaltmalar

EDX	Enerji dağılım spektrometreleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işınları Kırınımı Cihazı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bor elementinin periyodik cetveldeki yeri	3
Şekil 1.2. Bor nitrürün tabakalı yapısı	6
Şekil 1.3. Bor nitrür malzemesine ait XRD paternleri.....	8
Şekil 1.4. a) sentetik elmas b) c-BN kubik bor nitrür yapısı.....	9
Şekil 1.5. Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi	10
Şekil 1.6. Vürtzit bor nitrürün kristal yapısı	10
Şekil 1.7. Bor nitrür ve grafitte ait tabakalı yapılar	11
Şekil 3.1. BN tozlarının kırınım desenlerinin elde edildiği PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometresi	24
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan JEOL JSM6610 marka elektron taramalı mikroskop.....	25
Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR marka geçirimli elektron mikroskobu.....	26
Şekil 3.4. BN tozlarının tane boyutlarını tesbit için kullanılan Malvern marka Zetasizer cihazı.....	27
Şekil 4.1. Bor nitrür toz malzemesine ait X ışını kırınım desenleri.....	29
Şekil 4.2. Bor nitrür nanopartiküllerine ait EDX grafiği	30
Şekil 4.3. Bor nitrür toz malzemesinin değişik ölçeklerdeki SEM resimleri.....	31
Şekil 4.4. Bor nitrür toz malzemesinin 160 kV altında alınmış TEM resimleri	32
Şekil 4.5. Bor nitrür nanopartiküllerinin Zetasizer analiz grafiği.....	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bor'un fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 1.2. Bor'un kimyasal özellikleri.....	5
Çizelge 1.3. Bor nitrür ve grafitte ait kristolografik bilgiler	12



1. GİRİŞ

Bor, yaygın olarak dünyanın hidrosfer ve litosfer tabakasında dağılan eser bir elementtir. Litosferde, bor toprak ve kayalarda bulunabilir ve yer kabuğunda ortalama konsantrasyonu sadece Dünya'nın %0.001 elemental bileşimininde bile 10 mg / kg'dır (Hilal *et al.* 2011; Bodzek *et al.* 2016). Hidrosferde, deniz suyunda ortalama konsantrasyonu yaklaşık 4.5 mg/L iken yeraltı suyunda konsantrasyonu 0.3 -100 mg/L arasında değişmektedir (Hilal *et al.* 2011; Wang *et al.* 2014). Doğada, bor her zaman diğer elementlerle bileşik halinde bulunmaktadır. Ancak, elemental bor henüz bulunamamıştır (Guan *et al.* 2016).

Bor insanoğlu tarafından binlerce yıldır kullanılmakta olan bir malzemedir. Uzay araçları ve uçaklarda, askeri araçlarda, elektronikte ve haberleşme sanayisinde, cam, kimya ve deterjan sanayisinde, seramik ve polimer uygulamalarda, enerji ve otomotiv sektöründe, nanoteknolojik uygulamalarda çokca kullanımı görülmektedir (Kahraman 2010). Ek olarak porselen, kozmetik, yarı iletken, deri, ilaç, böcek ilacı, katalizör ve temizlik ürünleri gibi birçok endüstride de kullanımı bulunmaktadır. Bunların arasında en büyük tüketici olan cam endüstrisi, toplam bor bileşiklerinin üretiminin yarısından daha fazlasını kullanmaktadır (Theiss *et al.* 2013; Wang *et al.* 2014). Ayrıca, bor-10 izotopu nükleer patlamayı önlemek için nükleer reaksiyon hızını kontrol edebilen nükleer endüstrisinde de önemli bir rol oynamaktadır.(Guan *et al.* 2016). Bu kadar geniş kullanım alanına ve stratejik öneme sahip olması nedeniyle bor hakkında birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemizde de birçok araştırmacı tarafından bor üzerine çalışmalar yapılmış ve yapılmaya da devam edilmektedir.

Yapılan çalışmalar neticesinde farklı bor içeren bileşiklerin çeşitli özellikleri tespit edilmiştir. Bunlardan birisi de bor nitrürdür. Kübik Bor Nitrür (cBN), elmaştan sonra en sert ikinci malzeme olarak kabul görülürken, seramik malzemelerin en hafifi olan hegzagonal bor nitrür, fiziksel ve kimyasal yapısının grafit benzerliğinden ötürü

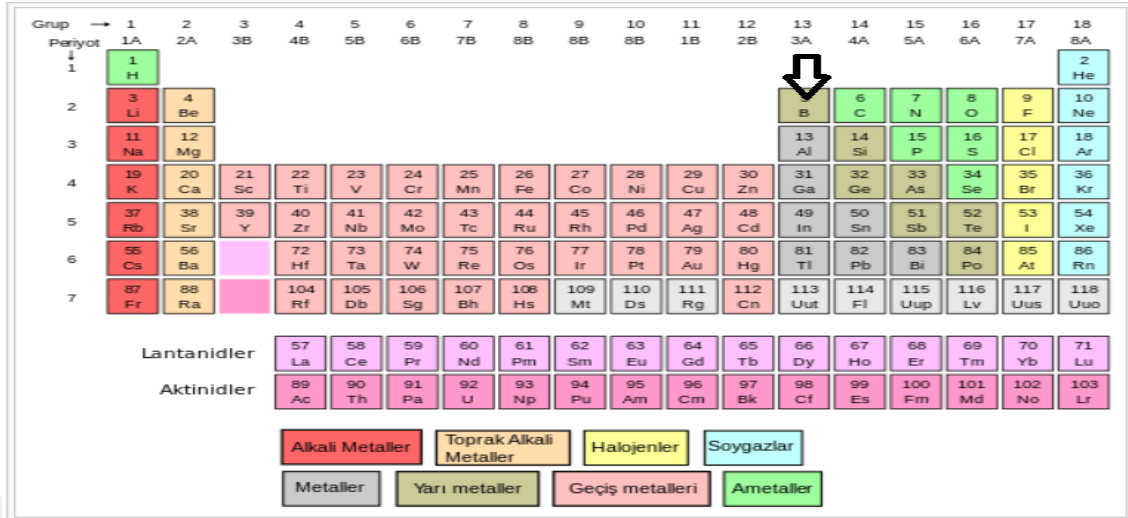
sıklıkla beyaz grafit olarak anılmaktadır. Yüksek ısı iletkenlik, yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği, mükemmel ısı  ok direnci, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, işlenebilirlik ve yağlayıcılık gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir. Mükemmel mekanik, termal ve elektriksel özelliklere sahip olması hegzagonal bor nitrürün kullanım alanını arttırmıştır (Çelik 2010).

Bu çalışma kapsamında geleneksel yöntemle Sodyum azid, Borik asit ve Hidrazin kullanılarak elde edilen hegzagonal BN partiküllerinin yapısal ve morfolojik özelliklerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Üretilen BN partiküllerin morfolojik özelliklerini incelemek için taramalı elektron mikroskop (SEM) ve geçirimli elektron mikroskop (TEM) kullanılmıştır. Partiküllerin yapısal karakterizasyonu ise XRD ile incelenmiştir. Bu çalışmada, basınç oluşturularak düşük sıcaklıklarda h-Bn üretiminin mümkün olabileceği görülmüştür.

1.1. Bor

Bor, kökeni Buraq/Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden gelen bir elementtir. İlk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından Bor Oksit'in Potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilen bor, periyodik çizelgede B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan ağırlıklı olarak metalimsi davranış gösteren bir elementtir. Elektron konfigürasyonu ise $1s^2 2s^2 2p^1$ olup, periyodik sistemin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir (TMMOD 2003; Öztaş 2012). Periyodik cetveldeki yeri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Yaygın olarak yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda bulunan kristal ya da amorf yapıdaki bor miktarı ortalama 10 ppm mertebesinde dir. Tabiatta, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun bileşimi şeklinde bulunmaktadır (TMMOD 2003).



Grup	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanidler			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Aktinidler			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Alkali Metaller Toprak Alkali Metaller Halojenler Soygazlar

Metaller Yarı metaller Geçiş metalleri Ametaller

Şekil 1.1. Bor elementinin periyodik cetveldeki yeri

Türkiye'nin sahip olduğu madenler arasında, rezerv ve üretim kapasitesi, yüksek tenörü, rezerv büyüklüğü, iletme kolaylıkları ile gerek kalite ve çeşitlilik, gerekse de üretim maliyetlerindeki rekabet üstünlükleri açısından dünyada söz sahibi olabileceği en önemli maden şüpesiz bor cevherleri olup dünya rezervinin %72'sine sahiptir.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan ülkemizde bilinen borat yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'deki bor rezervini yoğunluklu olarak sırasıyla kolemanit cevheri, tinkal cevheri ve üleksit cevheri oluşturmaktadır (Buluttekin 2008).

1.1.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri

Rombohedral kristal yapısına sahip olan bor, molekül ağırlığı 10, 811 g/mol olup, 2075 ile 2175°C arasında ergimektedir. Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla, oksijene karşı aflnitesi çok yüksek, ametaller arasında elmadan sonra elektropozitifliği en yüksek olan elementir. Aynı zamanda oda sıcaklığında düşük elektriksel iletkenlik özellik gösterirken yüksek sıcaklıklarda ise yüksek iletkenlik özellik göstermektedir (TMMOD 2003). Bor elementine ait fiziksel özellikler ayrıntılı bir şekilde Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bor'un fiziksel özellikleri (Öztaş 2012; Bilgiç ve Dayık 2013)

Atomik Kütlesi	10,811
Atomik Çapı	1,17 Å
Atomik Hacmi	4,6 cm ³ /mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Ergime Noktası	2573°K - 2300°C - 4172°F
Kaynama Noktası	4275°K - 4002°C - 7236°F
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 cm/cm/°C(0°C)
Molar Hacmi	4,68 cm ³ /mol
Fiziksel Durumu	(20°C & 1 atm): Katı
Spesifik Isısı	1,02 J/gK
Buhar Basıncı	0,348 Pa @ 2300°C
Elektriksel İletkenlik	1,0E-12106/cm
Termal İletkenlik	0,274W/cmK
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik Modülü	Bulk: 320Gpa
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mol @ 25°C
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Knoop Sertliği	2100-2580 HK
Mohn Sertliği	11
Vickers Sertliği	5000 HV
Buharlaşma Isısı	489,7 kJ/mol

1.1.2. Bor elementinin kimyasal özellikleri

Bor kimyasal olarak ametaldır. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla reaksiyona girebilirken kristal halindeki bor kolay reaksiyona girmemektedir (Öztaş 2012).

Bor mineralleri yapılarında Ca, Na ve Mg elementleri bulundurması durumuna göre sınıflandırılmaktadırlar. Örneğin; yapısında Na bulunduranlara tinkal (boraks), Ca bulunduranlara kolemanit Na-Ca birlikte bulunduranlara ise üleksit denmektedir. Başlıca en önemli bor mineralleri; tinkal, kolemanit, üleksit, Probertit, Kernit (Razorit), Hidroborasit ve Pandermittir (Bilgiç ve Dayık 2013). Bor elementine ait kimyasal özellikler ayrıntılı bir şekilde Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bor'un kimyasal özellikleri (Öztaş 2012)

Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol
Birinci İyonizasyon Potansiyeli	8,298
İkinci İyonizasyon Potansiyeli	25,154
Üçüncü İyonizasyon Potansiyeli	37,93
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190

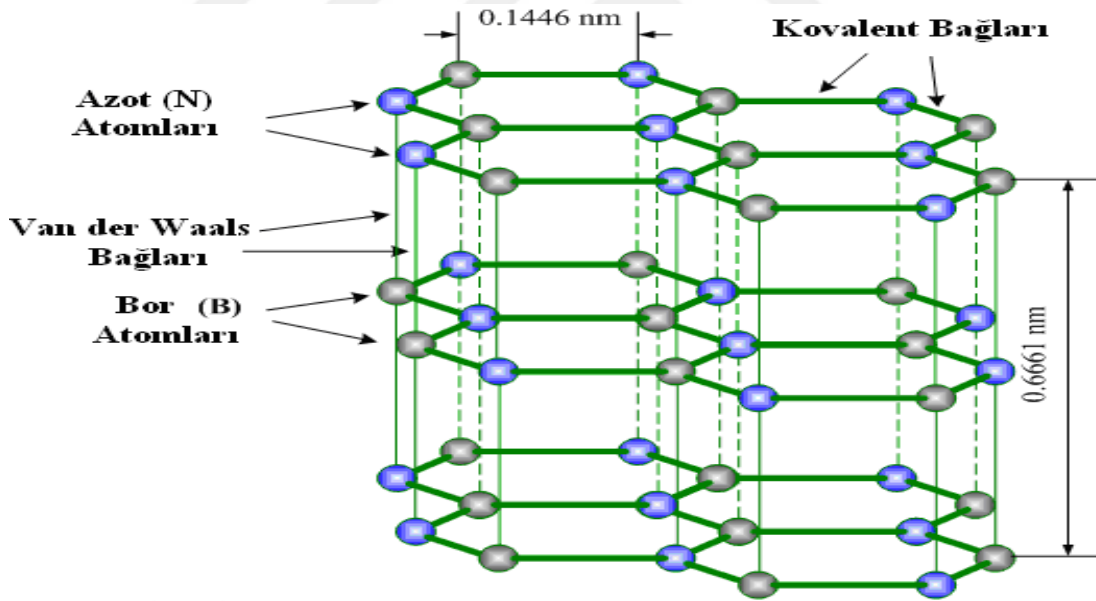
Yapılan çalışmalar neticesinde farklı borlu bileşiklerin çeşitli özellikleri tespit edilmiştir. Bunlardan birisi de bor nitrürdür

1.2. Bor Nitrür

Geçmiş yıllarda, gelişmiş nanoyapılı ve mimari malzemeler, hem akademik hemde endüstriyel alanlarda bilim adamlarının ve mühendislerin ilgisini çekmiştir. Nano yapılı

malzemelerin geleneksel malzemelerde bulunmayan yeni nesil işlevlere ve gelişmiş özelliklere sahip olması onları heyecan verici malzemeler yapmaktadır (Bernard and Miele 2014) Düşük boyutlu Bor nitrür (BN) şimdiye kadar araştırılan gelecek vadeden inorganik nano sistemler arasındadır (Pakdel *et al.* 2012).

BN doğada bulunmayan eşit sayıda Bor (B) ve azot (N) atomlarından oluşan kimyasal bir bileşiktir ve bu nedenle sentetik olarak üretilmektedir. BN karbonla (C) benzer yapıya sahip olup çeşitli kristal formları bulunmaktadır (Pakdel *et al.* 2012). Düzlemin dış tabakaları, alternatif anizotropik özellikler sağlayan B ve N atomları arasındaki zayıf etkileşimlerle (Van der Waals kuvvetleri) bağlanmış iken iç düzlem atomları kovalent bağlarla bağlıdır (Bernard and Miele 2014). Şekil 1.2’de bor nitrürün tabakalı yapısı gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Bor nitrürün tabakalı yapısı (Öz 2016)

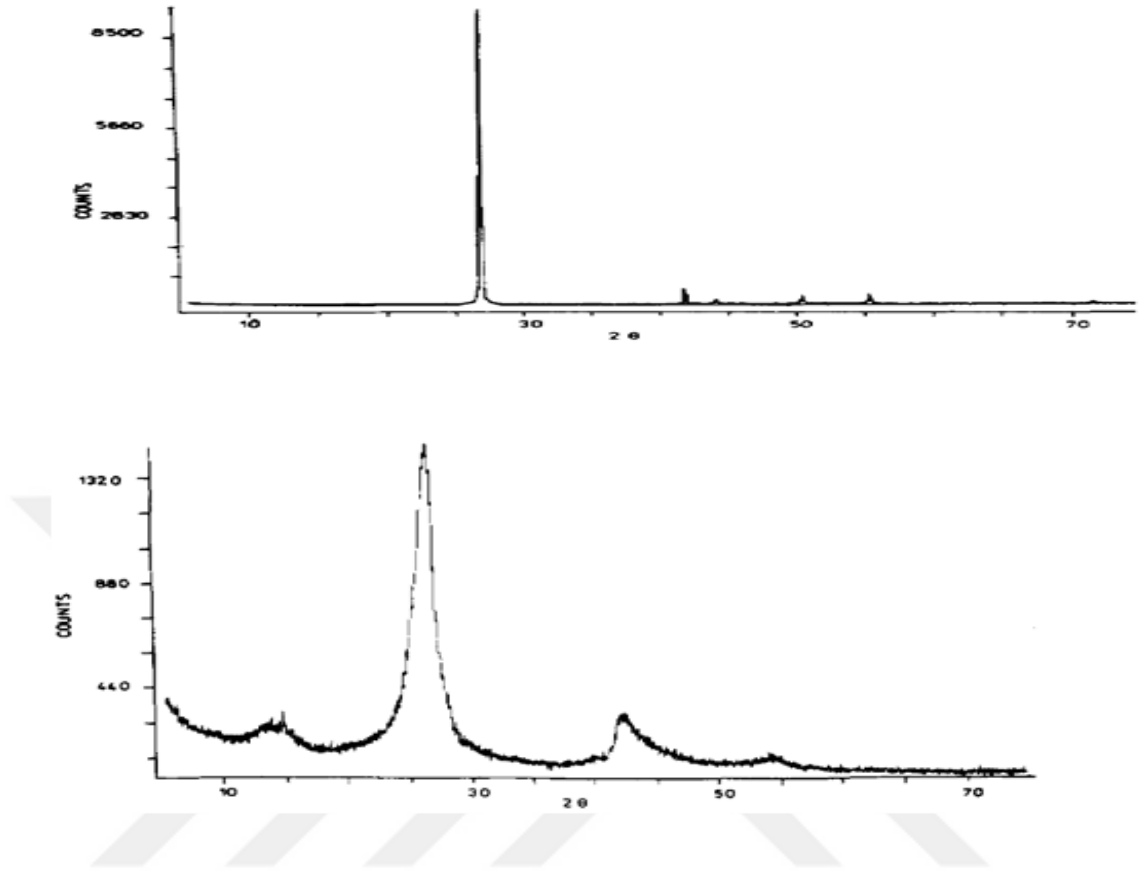
Büyük bant gap aralığına (5.5 eV) sahip olan BN, oksit olmayan seramikler arasında en düşük yoğunluğa ($d=2.26 \text{ g cm}^{-3}$), özellikle hava ve vakum ortamında nispeten iyi termal kararlılığa sahiptir. Aynı zamanda yüksek ısıl iletkenlik, iyi termal şok direnç, yüksek elektriksel direnç, düşük dielektrik sabit ve kayıp tanşant, mikrodalga

geçirgenlik, non-toksik ve kolay işlenebilirlik gibi spesifik yapısal özelliklerede sahiptir. Ayrıca, erimiş metallere karşı non reaktif özelliği ve aşındırıcı olmayan yağlayıcı etkisi bulunmaktadır (Paine *et al.* 1990; Zhonga *et al.* 2013).

1.3. Bor Nitrürün Kristal Yapısı

Bor ve azot periyodik tabloda sırasıyla III-A ve V-A gruplarında yer alıp karbona komşudurlar ve bu iki elementin oluşturdukları bor nitrür bileşiği, karbon-karbon bağları ile izoelektroniktir. (Çelik 2010) İzoelektronik oluşu, bor nitrürün polimorfik modifikasyonları (Kübik c, wurtzit w, hekzagonal h, rombohedral r, turbostatik t, amorf a) ve yüksek basınç altında faz dönüşümleri (t, h, r→w, c) karboninkine benzerlik göstermektedir. Ancak, BN karbondan daha fazla teknolojik avantajlara sahiptir. Bu polimorfik modifikasyonlar malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Örneğin, hekzagonal bor nitrür grafit benzeyen özellikleriyle, kübik yapıdaki bor nitrür ise elmasan sonra en sert malzeme olmanın yanı sıra, yüksek termal iletkenliğe, geniş bant aralığına ve düşük hatta negatif bir elektron eğilimine sahip olması ile dikkat çekmektedir. Dahası yüksek sıcaklıkta (kadar 1100°C) demirli malzemelere ve oksijene karşı kimyasal inertliği, metal işleme süreçleri için c-BN değerli kılmaktadır. Bor nitrür polimorflardan bu yana, karbondan farklı olarak, doğal olarak bulunmadığı için sentezi özellikle önemlidir (Batsanov 2011).

Bazı önemli özellikler kristalliğe bağlı olduğundan X-ray toz desenleri ile tespit edilen, yansıma düzlemlerini ve bragg kırınım açılarını tanımak ve değerlendirmek önemlidir. Bor nitrür malzemesi için Şekil 1.3'de XRD grafikleri verilmiştir. Verilen bu iki grafikte de 2θ açısından sonra pik şiddetlerinde önemli bir azalma olduğunu görmekteyiz. Üsteki XRD grafiğindeki pikler soldan sağa doğru (002), (100), (101), (102), (004), ve (103) yansıma veren düzlem takımlarına karşılık gelmektedir (Paine *et al.* 1990).



Şekil 1.3. Bor nitrür malzemesine ait XRD paternleri (Paine *et al.* 1990)

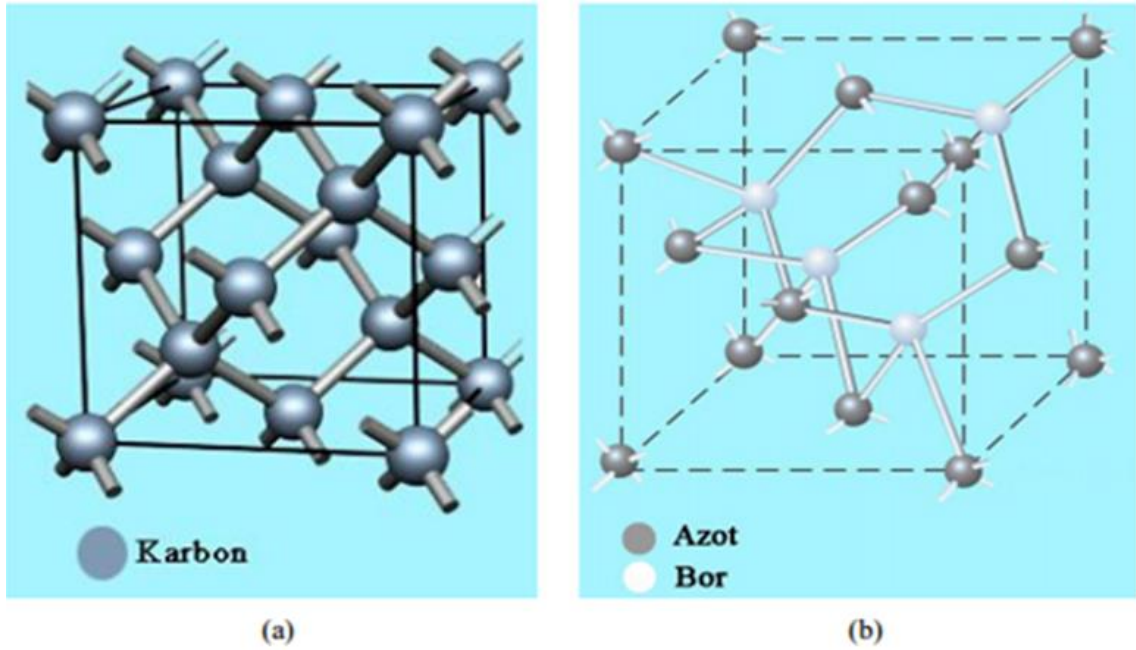
Bor nitrür genellikle üç kristal yapıda bulunmaktadır; kübik bor nitrür, vürtzit bor nitrür ve hegzagonal bor nitrür.

1.3.1. Kübik bor nitrür (c-BN)

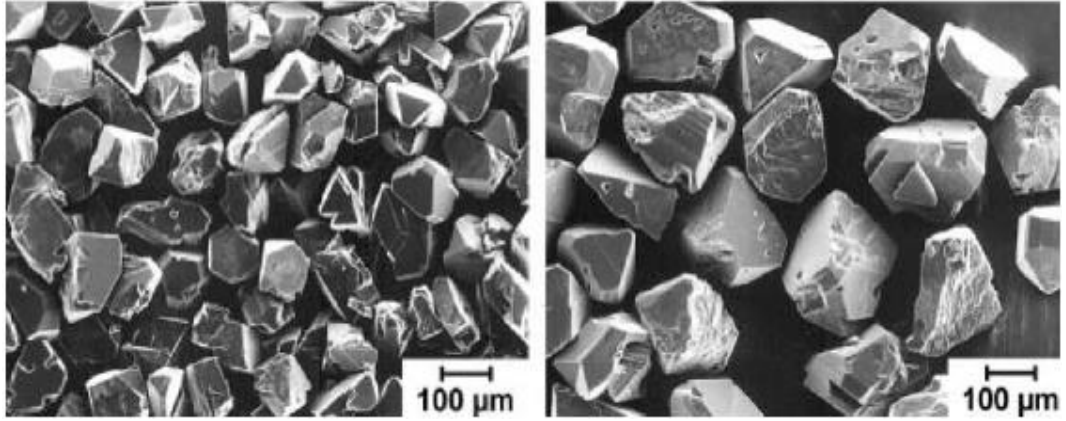
Kübik fazlı bor nitrür, ince film uygulamaları için önemli bir teknolojik potansiyele sahiptir. Yaklaşık 5000 kgmm^{-2} Vickers sertliğine sahip olan CBN elmastan sonra en sert malzeme olarak bilinmektedir. Dolayısıyla sert, koruyucu kaplamalar için doğal bir adaydır. Sentetik elmas ve c-BN kübik bor nitrüre ait kristal yapı Şekil 1.4'te verilmiştir. Aynı zamanda farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Kübik bor nitrürün genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

- Geniş band aralığına ($E=6 \text{ eV}$) ve iyi ısı iletkenliğe sahiptir.

- Eksik π -bağları nedeni ile elektriksel olarak yalıtkandır.
- Sp^3 hibritleşmesi söz konusudur.
- Demirli malzemelerle reaksiyona girmez.
- Düşük sıcaklıklarda ince film şeklinde hazırlanabilir.
- Yüksek oksitlenmeye karşı yüksek dirence sahiptir.
- Alet uygulamaları için ilgi çekicidir.
- Spektrumun kızılötesi ve görünür bölgelerinde saydamdır. (optik elemanlar için koruyucu kaplama olarak kullanılmaktadır.)
- Elmas filmlerin aksine, CBN hem p-tipi hemde n-tipi olarak katkılanabilmektedir.
- Aynı zamanda bir oksit tabakası ile pasifize edilebilmektedir.
- Kübik BN elmas filmler için öngörülen aynı yüksek sıcaklık ve yüksek güç elektroniği uygulamaları için potansiyele sahiptir (Mirkarimi *et al.*1997).



Şekil 1.4. a) sentetik elmas b) c-BN kubik bor nitrür yapısı

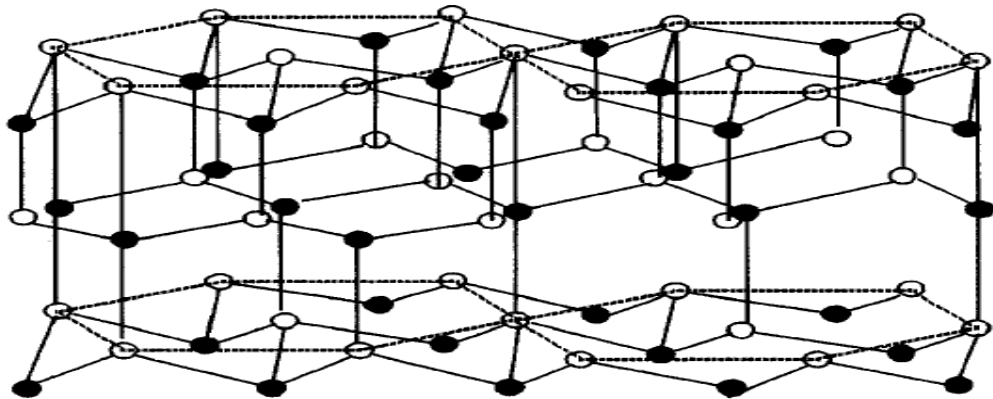


Şekil 1.5. Farklı tane boyutlarında c-BN'in morfolojisi (Çelik 2010)

1.3.2. Vürtzit bor nitrür (w-BN)

Vürtzit form (W-BN) hem sp^2 hemde sp^3 hibrid bağlara sahip hegzagonal bir yapıdır. Bu form h-BN, c-BN'ye dönüşürken ara "bozuk" bir yapı olarak düşünülmektedir. Hegzagonal elmas olarakta bilinmektedir (Yoon *et al.* 1995).

Vürtzit bor nitrür normal kosullarda kararlı değildir ve teorik yoğunluğu $3,48 \text{ g/cm}^3$ olup yüksek yoğunluğa sahiptir. Oda sıcaklığında 13 GPa basınç altında veya dinamik şok yöntemleri ile elde edilen bor nitrürün bir şeklidir (Çelik 2010). Şekil 1.6'da kristal yapısı görülmektedir.



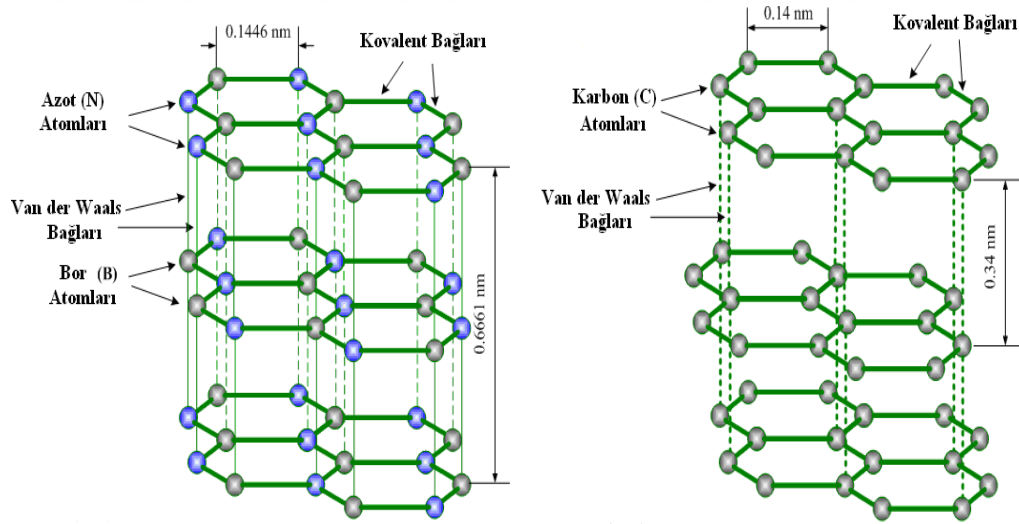
Şekil 1.6. Vürtzit bor nitrürün kristal yapısı

1.3.3. Hegzagonal bor nitrür (h-BN)

Hegzagonal bor nitrür, grafitte çok benzeyen ~ 0.33 nm bir ara tabaka aralığına sahip, van der Waals kuvvetleri tarafından birarada tutulan $(\text{BN})_3$ halkalı ağları içeren katmanlı yapılardır (Matovic *et al.* 2011).

Kristal yapısını belirtilerek hegzagonal bor nitrür (h-BN) grafitik bor nitrür olarak isimlendirilmektedir. Fiziksel olarak grafit siyah renge sahip iken h-BN beyaz renktedir ve bu nedenle beyaz grafit olarak da adlandırılabilir (Öz 2016).

Grafit yüksek metalik iletkenliğe sahip iken, bor nitrür serbest elektronları lokalize eden bor ve azotun kovalent ara katman bağları nedeniyle yalıtkan bir malzemedir (Matovic *et al.* 2011). Şekil 1.7’de bor nitrür ve grafitte ait tabakalı yapılar verilmiştir (Öz 2016). Çizelge 1.3’te bor nitrür ve grafitte ait kristolografik bilgiler verilmiştir.



Şekil 1.7. Bor nitrür ve grafitte ait tabakalı yapılar (Öz 2016)

Çizelge 1.3. Bor nitrür ve grafitte ait kristolografik bilgiler (Pakdela *et al.* 2012)

Malzeme	Kristal yapı	En yakın komşu atom mesafesi	Latis parametreleri	Ara tabaka boşluğu
h-BN	Hegzagonal	0.144 nm	a:0.250 nm c:0.666 nm	0.333 nm
Grafit	Hegzagonal	0.142 nm	a:0.246 nm c:0.670 nm	0.335 nm

Hegzagonal bor nitrür (h-BN) düşük yoğunluk, yüksek erime noktası, yüksek sıcaklıklarda kararlılık, yüksek ısı iletkenlik, düşük dielektrik sabiti ve kimyasal inertlik gibi birçok mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Bütün bu özellikler kayganlaştırıcılar, elektrik izolasyonu, refrakterler, katalizörler ve lazer cihazları gibi birçok uygulama alanı için h-BN'yi ilginç bir malzeme yapmaktadır (Matovic *et al.* 2011).

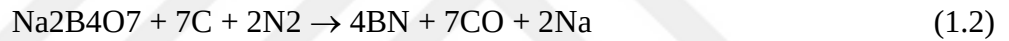
1.4. Hegzagonal Bor Nitrür Üretimi

Hegzagonal bor nitrür nabit halde doğada bulunmaz. İlk olarak Balmamin tarafından 1842 yılında ergimis borik asit ve potasyum siyanürün reaksiyona sokulması ile üretilmiştir ancak 1950'lere kadar ticari üretimi mümkün olmamıştır. Yani ilk üretiminden sonra sentezi için pek çok yöntem bildirilmiştir ancak ticari olarak üretilmesi 100 yıl üzerinde bir zaman almıştır. Kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojisi, elektronik ve termal yönetim uygulamaları gibi çeşitli alanlarda kullanımı mevcuttur (Bernard and Miele 2014).

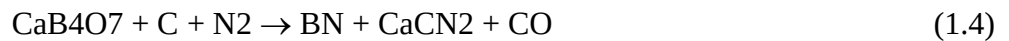
Hegzagonal BN sentezi için geleneksel olarak birçok yöntem belirtilmiştir. Bunalar ; yüksek sıcaklık rotası içeren metotlar (Chunga *et al.* 2015) (örneğin, bor oksit ve amonyak reaksiyonu (Yoon *et al.* 1995), doğrudan N₂ ile borun nitrülenmesi (Paine and Narula 1990), karbotermal indirgenme ve bor oksit nitrülenmesi (Deepak *et al.* 2002)), kimyasal buhar depozisyon metotları (örneğin, bor triklorür ve amonyanın reaksiyonu (Huang *et al.* 1999)), yoğunlaştırılmış faz piroliz teknikleri (örneğin, borazen ya bisborazinilamin termal dekompozisyonu (Rye *et al.* 1990)), katı hal

metatezi (Lian *et al.* 2012), polimer piroliz metodu (Ma *et al.* 2002) ve yanma sentezi gibi yöntemlerdir (Chunga *et al.* 2015). Bu toz üretim yöntemlerinden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Direk redüksiyon ve azotlama yöntemi: Bor, bor oksit, boraks, Üleksit gibi malzemelerin doğrudan azotla reaksiyonu ya da direkt redüksiyonu sonucu BN elde edilebilmektedir. Bor metalinin maliyetinin fazla olması ve yüksek sıcaklıklarda bile homojen nitrürlemenin sağlanamaması ise borun başlangıç hammadresi olarak kullanımını sınırlandırmıştır. Bu yöntemle BN üretilebileceği Eşitlik 1.1-1.2’de belirtilmiştir (Töre 2016).



Karbotermal redüksiyon yöntemi: Karbotermik redüksiyon yöntemi karbür, borit ve nitrit gibi çeşitli bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadır. Bu üretim sürecinde nitrürleme bir azot atmosferi altında yapılarak arzu edilen nitrit üretilebilmektedir. Bor oksitin, üleksit (CaB_4O_7) gibi malzemelerin aktive edilmiş karbon ile indirgenmesi sonucunda BN elde edilmektedir. Bu yöntemin, h-BN üretiminde en yaygın endüstriyel üretim yöntemi olduğu belirtilmektedir. BN üretimine ait Eşitlik 1.3-1.4’de verilmiştir (Çamurlu 2006).



Plazma üretim yöntemi: Bu yöntemde bor nitrür tozları, iki aşamada üretilmektedir; ilk aşamada borik asit tozu azot plazması içine püskürtülerek buharlaştırılması ve ayrıştırılması sağlanmaktadır. Ardından azot plazması kısmen soğuyarak uygun B-O-H-

N sistemini vermektedir. İkinci aşamada ise B-O-H-N sistemine, soğutucu ve indirgeyici özelliğinden dolayı, uygun miktarda metan püskürtülmektedir. Böylece uygun B-O-C-H-N sistemi ve sıcaklık aralığında bor nitrür tozları üretimi gerçekleştirilmektedir (Ertuğrul ve Addemir).

Bor bileşiklerinin (B_2O_3 , BCl_3 gibi) amonyakla, B_2O_3 'in moleküler azot ve hidrojenle, azot içeren bileşiklerin (dicydiamid, üre, borazilamin ve melamin gibi) bor oksit veya oksijen içeren borlu bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucu BN elde edilebilmektedir. Aynı zamanda alkali elementler ve amonyumlu bileşikler kullanılarakta BN üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Töre 2006).

Bu yöntemlerin her birinin avantajı ve dezavantajı bulunmaktadır. Çoğu, yüksek sıcaklıkta ısıtma ya da yüksek N_2 basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Aynı zamanda, bu yöntemlerin bir kısmı oksijen veya neme duyarlı reaktiflerin kullanılmasını içermektedir. Bazı yöntemler ise düşük üretim verimi sağlamaktadır. Bu sorunlar ya seri üretimde güçlük oluşturmakta ya da yüksek üretim maliyetine neden olmaktadır. Böylelikle yöntemlerin pratik uygulamalarına engel olmaktadır (Chunga *et al.* 2015). Bu yüzden son zamanlarda basit kimyasal prosedür, morfolojik kontrol edilebilirlik ve düşük sıcaklıklarda BN'nin üretimi yönünde önemli çalışmalar yapılmaktadır (Shi *et al.* 2004).

Bu tez kapsamında kullanılan otoklav rotalı sentez tekniği ise CVD ve benzeri tekniklerden farklı olarak, kapalı bir bölme içinde gerçekleştirilmektedir. Yüksek sıcaklıkta ısıtmaya gerek yokken, azot ya da argon gazı gibi inert gazlar kullanılmaktadır. BN nano malzemelerin bir serisinin başarılı sentez örneklerinin yanı sıra özel kimyasal ortam, homojen şekilli BN nanokristallerin sentezini de mümkün kılmaktadır (Wang *et al.* 2012).

1.5. Kullanım Alanları

- Yüksek termal kararlılıklarından dolayı vakum teknolojilerinde

- X-ray litografi maskelerinde
- Mikro elektronik aygıtlarda
- UV laserlerde
- Yüksek aşınma dirençli yağlayıcı olarak (Jalilian and Safari 2016)
- BN özelliklerinin eşsiz birleşiminden dolayı çelik ve demir dışı metal endüstrisindeki uygulamalarda
- BN-kaplamalar, mükemmel salınım ve yağlama özelliklerinden dolayı alüminyum döküm sektöründe
- Otomotiv endüstrisi için oksijen sensörlerinde bir sızdırmazlık elemanı olarak
- televizyon tüplerinin üretimi için hoparlör plakaları ve cam endüstrisi bileşenleri olarak
- Kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak (Eichler and Lesniak 2008)
- Metal matrisli kompozitlerde, düşük yoğunluklu sermetlerde, alüminyum matristi kompozitlerde
- Bor nitrür kaplama, korozyonu ve kimyasal olarak malzemenin reaksiyona girmesini önlediği için yüzey kaplamasında
- Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği uygulamalarda (potalar ve refrakter astar uygulamaları dahil).
- Dielektrik malzeme olarak elektronik ve elektroteknik endüstrisinde
- Kozmetik endüstrisinde
- Mekanik şoklara karşı yüksek dayanımı sebebiyle dökümle ve dövmeyle üretilen parçaların işlenmesinde
- Katı füze yakıtlarında
- Nükleer reaktörlerde kontrol çubuklarında, radyasyondan koruyucu duvarlardada
- Nozül pota, termokupul kılıfı ve cam kalıplarla ilgili uygulamalarda refrakter malzeme olarak
- Refrakter endüstrisinde antioksidan olarak
- Yüksek sıcaklıklarda kesici alet ve aşındırıcı olarak kullanılmaktadır (Aksu 2012).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Grafitte benzer bir şekilde HBN üstün termal, mekanik ve tribolojik özelliklere sahiptir. Kompozitlerin performanslarını geliştirmek için takviye elemanı olarak kullanılmaktadırlar. Ancak termal stabilitesi ve kimyasal olarak inert olmayışı diğer malzemelerle birleşmesini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle yüzey aktifliğini ve ıslatılabilirliğini artırma üzerine yapılan çalışmalar bilim insanları tarafından büyük ilgi görmektedir. HBN'nin aksine grafen belirli bir aktiviteye sahiptir ancak henüz yüzeyinde genişletilmiş oksijen ihtiva eden fonksiyonel gruplardan dolayı yüksek reaktivite gösteren grafen oksit (GO) kadar geniş bir üretim uygulaması bulunmamaktadır. Son zamanlarda birçok çalışma da HBN'nin fonksiyonelleştirilmesine yer verilmiştir (Jin *et al.* 2016). HBN'nin fonksiyonelleştirilmesinde hidrazin içinde hBN'nin sonikasyonun, pirana çözeltisinin ya da eriyik hidroksitin kullanılmasının etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır (Sainsbury *et al.* 2012; Lee *et al.* 2015). Belirtilen bu işlemlerde çeşitli organik çözücüler ile fonksiyonalize edilmiş HBN iyi bir affinite göstermektedir ancak bu sıvı faz yöntemi genellikle karmaşık bir çalışma süreci gerektirir ve kullanılan kimyasal reaktifler çevreye zararlıdır. Bu nedenle HBN'nin fonksiyonalize edilmesi için basit ve çevre dostu bir yolun keşfedilmesine ihtiyaç vardır. Jin *et al.* (2016) tarafından yapılan çalışmada basit ve etkili bir yöntem olan düşük sıcaklıklarda oksidasyon rotası ile HBN tozlarının fonksiyonel hale getirilmesi amaçlanmıştır. Oksijen bakımından zengin amorf kaplama ile fonksiyonalize edilmiş HBN'nin etanol ile mükemmel bir affinite gösterdiği tespit edilmiştir. Ve bu çalışmada kullanılan yöntem polimerler ya da cam ergiyikler ile ıslatılabilirliğin artırılmasında ve hBN malzemelerinin reaktivitesini iyileştirilmesinde etkili olacağı belirtilmiştir.

Buchheit *et al.* (2008) tarafından yapılan araştırmada, iki farklı tanecik boyutuna sahip BN kullanılarak üretilen AlN:BN:SiC kompozitlerinin mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. AlN-SiC katı çözelti oluşumu ve mikron altı matris tane büyüklük etkisinden dolayı geleneksel SiC seramiklerine kıyasla AlN:BN içeriği ile malzemenin mekanik ve termal özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği belirlenmiştir.

Sainsbury *et al.* (2012) tarafından dağılmış hegzagonal bor nitrür nano levhalı (BNNS) yapıların kovalent kimyasal fonksiyonelleştirilmesinin h-BN kafesinde, bor atomlarının çözelti fazlı oksijen radikallerinin fonksiyonelleştirilmesi ile gerçekleştirilebileceği rapor edilmiştir. Yapılan çalışmada OH-BNNS'ler, mekanik özellikleri analiz etmek ve polimer nanokompozitleri hazırlamak için kullanılmıştır. BNNS yüzeyine aşılınmış fonksiyonel grupların etkisi ise nano-dolgu ve polimer matrisler arasındaki ara yüzeylerde hem kovalent olmayan hemde kovalent bağlanmanın mekanik özellikler üzerindeki etkisinin gösterilmesi ile incelenmiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerinde gelişme tespit edilmiş ve kompozitlerin düşük kütle oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum dağılımın homojen olmasına ve matris takviye arasındaki uyuma atfedilmiştir.

Farmasötik teknolojide de son yıllarda karbon nanotüplerin yapısal analogları olarak bilinen bor nitrür nanotüpleri biyosensör, görüntüleme, hücrelerarası transfer ve kanser hücresi hedeflendirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Çünkü karbon nanotüplerinin sitotoksik etkilerinden dolayı biyolojik ve terapötik alanda kullanımları sınırlandırılmıştır. Nanotüp hazırlamak için alternatif olabilecek maddeler içerisinde bor nitrür biyomedikal alanda kullanılacak güvenilir sistemler olarak belirlenmiştir (Ciofani *et al.* 2009).

Chen *et al.* (2009) tarafından karbon nanotüpler (CNT) ile benzer yapısal dizilime sahip bor nitrür nanotüplerinin (BNNT) benzer fiziksel özellikler gösterdikleri ve sitotoksik etkisinin olmadığı rapor edilmiştir.

Ciofani *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada ilk kez biyolojik uygulamalar için uygun BNNT stabil dispersiyonlarının elde edilmesi için polietilenimin (PEI) sulu çözeltilerini kullanan bir yöntem bulmuşlardır. İnsan nöroblastoma hücre hattı (SH-SY5Y) hücre kültürü ortamında yapılan in vitro test sonuçlarında PEI-BNNT'lerin belirli konsantrasyona kadar sitotoksik etki oluşturmadıkları tespit edilmiştir.

1950'den sonra ticari üretimi gerçekleştirilen BN'nin çok sayıda araştırmacı tarafından toz üretim yöntemleri çalışılmıştır.

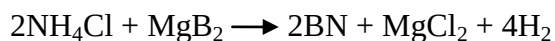
Gao and Li (2003) nanoyapılı hegzagonal bor nitrür tozlarının kimyasal üretim yöntemi ile üretilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada öncelikle analitik saflıkta kalsiyum fosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ile etanol 8 saat boyunca öğütülmüş ardından bu karışıma amonyum biborat hidratı ($\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ilave edilerek amonyak atmosferinde 1000 mL/dak akış hızında 900°C sıcaklıkta 8 saat boyunca ısıtılma tabi tutulmuştur. Böylelikle BN tozu elde edilmiştir. Son olarakta BN ürünü asitle yıkanmış ve farklı sıcaklıklarda azot atmosferi altında ısıtılma işlemi yapılarak h-BN tozu üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Shi *et al.* (2004) tarafından yapılan araştırmada amorf bor tozunu, NaN_3 ile otoklavda 6,2 MPa basınçta ve 550°C 'de 8 saat süre ile bekletilip oda sıcaklığında soğutulması ile gerçekleşen reaksiyon sonucu BN partiküllerinin üretimin mümkün olduğu gösterilmiştir. 400°C sıcaklıkların altında ise BN elde edilemediğini bildirmişlerdir.

Chen *et al.* (2004) oda sıcaklığında argon gazı atmosferi altında belli oranlarda NaNH_2 ve BBr_3 tepkimeye sokularak ham BN üretilebileceğini belirtmişlerdir.

Choi *et al.* (1993) farklı BN tozlarını kullanarak 4-5 GPa basınçta 1350 - 1450°C sıcaklık altında c-BN sentezinde h-BN kristallenmesi ve B_2O_3 etkilerini tanımlamaya çalışmışlardır. Katkısız ürüne göre bor oksit katkılı ürünün daha iyi kristallendiğini yani c-BN oluşumunda B_2O_3 'ün etkili olduğunu göstermişlerdir.

Shi *et al.* (2004) tarafından yapılan çalışmada NH_4Cl , MgB_2 ve NaN_3 karışımı otoklavda 550°C sıcaklıkta 8 saat bekletilip oda sıcaklığına soğutulması ile BN üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen BN toz malzeme üretimi için kimyasal aşamaların denklemler halinde kısa özeti aşağıda verilmiştir.





Xu *et al.* (2003) NH_4BF_4 ve KBH_4 'ü çinko tozlarının co-pirolizi işlemi ile 600°C sıcaklıkta içi boş küresel BN tozları elde etmişlerdir. Çalışmada elde edilen BN toz malzeme üretimi için kimyasal aşamaların denklem halinde kısa özeti aşağıda verilmiştir.



Warner and Fray (2000), alkali element içeren boritlerden BN üretimini gerçekleştirmişlerdir. FeB ile amonyak reaksiyona sokularak amorf BN tozu elde etmişlerdir. BN'le beraber FeN yan ürünleride oluşabilmektedir. Fe ve FeN fazları asit çözeltileri ile yıkanarak h-BN elde edilmiştir. Elde edilen h-BN içinde çok az miktarda safsızlık olduğu belirtilmiştir.

Hagio *et al.* (1989) yaptığı çalışmada mekanik kimyasal işlemlerle aktive edilmiş tozları kullanarak 2000°C sıcaklıkta basınçsız sinterleme işlemi yaparak h-BN üretimini gerçekleştirmişlerdir. Çok düşük ($1,64\text{ g/cm}^3$) yoğunluklu ve mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklere sahip BN ürün elde etmişlerdir.

Hagio and Yoshida (1994) yaptıkları araştırmada, kalıntı bor oksit içerikli h-BN numunesini argon gazı atmosferi altında, $1000\text{-}2000^\circ\text{C}$ arasında değişen farklı sıcaklıklarda, 200 MPa basınç altında sinterleyerek malzemelerin kristalizasyon davranışlarını incelemişlerdir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak yoğunluk ve latis sabitlerinde azalma olurken, safsızlık, eğme mukavemeti ve kristal boyutunda artma olduğu belirtilmiştir.

Hubacek and Ueki (1997) h-BN tozları ile aktive edilmiş bakır tozlarını 10 MPa basınç altında 1950°C sıcaklıkta sinterleme yaparak yönelme ve tane boyutu değişikliklerini araştırmışlardır. Ve bakırın kristallenme üzerine pozitif bir etki yaptığını bildirmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Yapısal Olarak Bor Nitrür Çeşitleri ve Üretim Yöntemleri

Bor nitrür çok iyi kimyasal, elektriksel ve termal özelliklere sahip olan beyaz renkli bir bileşiktir. Bor nitrürün kristal yapısı karbonunkine benzer. Bu nedenle bor nitrür beyaz karbon ya da beyaz grafit olarak diye de adlandırılır. Bor nitrür genellikle borik asit ya da bor oksitin karbon ve azot gazı veya organik karbon ve azot taşıyıcılarla reaksiyonu sonucu üretilir.

Bor nitrür, düşük reaktifliği ve birçok uygulaması olan inorganik bir malzemedir. En sert insan yapısı malzemelerden bir tanesidir. Isıl, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok uygulaması vardır. Farklı uygulamalar ile kullanılmasını sağlayacak şekilde bu niteliklerin çok çeşitli kombinasyonlarını içerir. Malzeme mühendisleri, çok çeşitli elektronik ve elektrik uygulamalarında yer alan, mükemmel bir ısıl şok özelliğine ilave olarak elektriksel yalıtkanlığın, yüksek ısıl iletkenliğin alışılmadık beraberliğini bor nitrürde bulmuşlardır.

Bor nitrürün ilk sentezinin ardından bu konudaki çalışmalar uzun bir süre laboratuvar merakı olarak devam ettirilmiştir. Gelişmiş ülkelerde 1970’li yıllarda başlatılan ileri seramikler konusunda yapılan çalışmalar sırasında ise basınçsız olarak sinterlenememesi sebebiyle diğer kovalent bağlı bileşikler gibi bir kenara terkedilmiştir. Daha sonraları çok yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkabilen preslerin geliştirilmesiyle suni elmas üretilmiş ve bor nitrür tekrar ilgi odağı haline gelmiştir. Bor nitrür, kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Ancak kovalent bağlı olması sebebiyle sinterlenmesi için bazı katkı maddeleri gerektirmektedir. Borik asitin yapısı itibariyle üç formu vardır bunlar; kübik bor nitrür (cBN), hegzagonal bor nitrür (hBN) ve würtzit bor nitrürdür (wBN).

Kübik Bor Nitrür (cBN), elmastan sonra en sert ikinci malzemedir ve demirli metallerle reaksiyona girmez. cBN hava ortamında ve yüksek sıcaklıkta elmastan daha karardır. Bu gibi avantajları cBN'yi, malzemelerin kesiminde, süper sert koruyucu kaplamalarda, malzemeleri öğütmede rakipsiz kılmaktadır. Ek olarak cBN, geniş spektral aralığın üstünde (bant aralığı 6,4 eV) optik geçirgenlik sergileme, yüksek elektrik direncine ve yüksek termal iletkenliğe sahip olmak gibi mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. cBN, p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlere katkılanabilmekte ve yüksek sıcaklıkta çalışan Uv-LED'lerin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca cBN mikrodalga aletlerin üretiminde, yüksek sıcaklık ve yüksek güç yarıiletkenlerinde kullanılır.

GaN gibi BN(bulk formundaki kristallerinde ideal bir malzemedir. Kısa dalgaboylu LED ve lazer diyotların (LD) epitaksiyel büyütmelerinde altlık malzeme olarak kullanılabilir. GaN ve BN bulk kristalleri mevcut olmadığından GaN tabanlı LED ve LD'ler safir altlıklara büyütülmektedir. GaN ve safir arasındaki latis uyumsuzluğu (%17) GaN tabanlı bu aygıtların çalışma performansını olumsuz etkilemektedir. Eğer safir Nitrit bulk kristalleriyle yer değiştirirse bu problemin üstesinden gelinecek ve bu aygıtların performanslarında büyük ilerlemeler sağlanabilecektir.

cBN malzemelerinin hazırlanmasında 2 metot söz konusudur. Birincisi; Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sentezleme metodu. İkincisi; kimyasal buharlaşma metodudur. Birinci yöntemin bazı dezavantajları söz konusudur. Örneğin; Yüksek giriş düşük çıkış, sıcaklık ve basıncın kontrol zorluğu, bulk BN kristallerinin büyümesinin mümkün olmaması söz konusudur. Son zamanlarda cBN'nin düşük sıcaklık ve basınçta sentezlenebileceği rapor edilmiştir. Fakat, sıcaklık ve basınç hala sırasıyla 2100-2500 K ve 2-2,5 Gpa civarındadır. İkinci yönteminde bazı dezavantajları (düşük çıkış-giriş oranı) vardır ve bulk cBN büyütülmesinde uygulanamaz.

Hidrotemal yöntem ise çok avantajlara sahiptir. Birincisi; reaksiyonun işlem ekipmanlarına şiddetli zor uygulamadan, düşük sıcaklık ve basınç ortamında ilerlemesidir ki buda çıkış giriş oranını büyük oranda iyileştirir. İkincisi; bu yöntem

kuvartz gibi çoğu bulk kristalin büyümesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. O halde bu yöntemin cBN bulk kristalleri büyütmek için uygun yöntem olduğu söylenebilir.

Hegzagonal bor nitrür, ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi özelliklere sahiptir. Bor nitrür seramik tozlarının üretiminde endüstriyel çapta uygulanan üç temel üretim yöntemi bulunmaktadır.

Bor nitrür seramik tozlarının endüstriyel üretiminde, borik asit (H_3BO_3) veya boraks ($Na_2B_4O_7$) gibi boratlar, amonyak veya üre ($(NH_2)_2CO$) gibi azot içeren bileşikler ile birlikte ısıtıldığında B-N bağı oluşturur. Boraks ve üre'den hegzagonal bor nitrür tozu üretimine ait reaksiyon;



şeklindeir. Hegzagonal bor nitrür tozlarının iki temel endüstriyel üretim yöntemi mevcuttur. Üretim prosesleri benzer olup sırasıyla karıştırma, nitrürleme, öğütme, yıkama, kurutma, kristalizasyon ve tekrar öğütme işlemleri sonucu hegzagonal bor nitrür tozu elde edilir. İlk yöntemde hammaddeler, borik asit (H_3BO_3), amonyak (NH_3) ve kalsiyum fosfattır ($Ca_3(PO_4)_2$). Borik asit eritildiğinde amonyakla reaksiyonda yüzey alanı küçük olduğundan reaksiyonu hızlandırıcı inert dolgu malzemesi olarak $Ca_3(PO_4)_2$ ilave edilir. Bu yöntemle yüksek saflıkta toz elde etmek için dolgu malzemesinden gelen Ca ve P kontaminantlarının yıkanması gereklidir ve bu işlem, prosesi karmaşık hale getirir. Elde edilebilecek saflık derecesi de sınırlıdır. İkinci yöntemde ise hammaddeler boraks (anhidrit) ($Na_2B_4O_7$), amonyak ve üre'dir. Bu yöntemde de proses ve kalite problemleri benzer olup borakstan gelen Na için yıkama yapılması gereklidir.

Yukarıda bahsedilen geleneksel yöntemler dışında üçüncü bir yöntem de, borik asit (H_3BO_3), bor oksit, azot gazı ve üre gibi azotlu organik bileşikleri hammadde olarak h-BN tozu üretimidir. Bu proses karıştırma, nitrürleme, kristalizasyon, öğütme işlemleriyle toz üretimini içermektedir. En çok kullanılan yöntem, borik asidin

amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesi ile birlikte 900°C’de nitrürlenmesidir. Tepkime sonrası saflaştırma ve ısıtım işlemi uygulanmaktadır.

3.2. Bor Nitrürün Eldesi

Bor nitrür eldesi için deneysel çalışmamızda kullanacağımız kimyasallarımız H_3BO_3 (borik asit), NaN_3 (sodyum azid) ve $N_2H_4.H_2O$ (hidrazin hidrat) tır. Başlangıçta 2,5 g H_3BO_3 ve 8 g NaN_3 , 300 ml deiyonize suda çözülüp, bir beher içerisinde magnetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 2,3 ml $N_2H_4.H_2O$ ilave edilip 30 dakika daha karıştırılan çözelti, inert (azot) bir gaz ortamında otoklava yerleştirilmiş, sıkı bir şekilde kapatılan otoklav kül fırınında 300°C sıcaklıkta 16 saat süre ile bekletilmiştir. İşlem bitiminde otoklav içerisinden çıkan malzeme bol su ile yıkanmış, sonrasında ürün deiyonize suyla 100 derece sıcaklıkta 2-3 saat vakumda kurutulmuştur.

3.3. Bor Nitrür Tozlarının Yapısal ve Morfolojik Analizleri

3.3.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizleri

X-ışını kırınım desenlerinden faydalanılarak bir malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi edinmek ve örgü parametrelerini tayin etmek mümkündür.

Üretilen BN tozları X-ışını kırınım desenleri PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometresi kullanılarak (Şekil 3.1) analiz edilmiştir. Ölçümler esnasında difraktometredeki bakır hedefe, 30 kV’luk gerilim 10 mA’lık akım uygulanarak elde edilen ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) dalga boylu Cu-K α ışınları gönderilmiştir. $10 \leq 2\theta \leq 80$ aralığı için 0.010 örnekleme aralığı kullanılmıştır.



Şekil 3.1. BN tozlarının kırınım desenlerinin elde edildiği PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometresi (Atatürk Üniversitesi DAYTAM)

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri

Taramalı elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların malzeme üzerinde odaklanması, bu elektron demetinin malzeme yüzeyinde taratılması sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Daha gelişmiş SEM cihazlarında bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülüp bir bilgisayar monitörüne verilebilmektedir.

BN toz malzemesinin tanecik büyüklükleri, tanecik yönelimleri, kristalleşme gibi nitel bilgiler, JEOL JSM6610 modeli (Şekil 3.2) taramalı elektron mikroskobunda 25 kV potansiyel altında elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan JEOL JSM6610 marka elektron taramalı mikroskop (SEM) (Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı)

Ayrıca aynı cihazla yapılan enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi analizinde bor nitrür bileşiği içerisindeki elementlerin yüzdesel dağılımları belirlenmiştir.

Bu teknik herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılır. Elektron mikroskopunda (SEM) bulunan EDX analizi, örnek üzerine taramalı bir elektrondemeti düşürülerek gerçekleştirilir. Bu elektronların bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinden çıkması sağlanır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulur. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir.

3.3.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu veya TEM (Transmission Electron Microscope) çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve

floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır. Böylece görüntüler elde edilmiş olur.

BN toz malzemesinin görüntüleri JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Transmission Electron Microscope (Şekil 3.3) kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmada kullanılan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Sabancı Üniversitesi SUNUM)

3.3.4. Partikül büyüklüğü tespit analizi (zetasizer ölçümü)

Parçacık boyutu ölçümü akışkan bir sıvı içerisinde yüzen veya asılı kala parçacıklar, içinde bulunduğu çözücü moleküllerin bombardımanı ile rastgele hareketi sonucu brown hareketi yaparlar. Dynamic Light Scattering (DLS) tekniği kullanılarak brown hareketinin hızı ölçülür ve parçacık boyutu ile ilişkilendirilir. Brown hareketinin ölçülebilmesi için akışkanın viskozitesi ve sıcaklığının bilinmesi gerekir. Numune sıcaklığı ile analiz sıcaklığının aynı olması gerekmektedir. Aksi takdirde örnek içinde

oluşacak konveksiyon akımı taneciklerin düzensiz olmayan hareketine yol açar. Buda boyut algısını bozar. Partikül boyutu büyüdükçe Brown hareketi yavaşlarken, sıcaklık yükseldikçe Brown hareketi hızlanır. Brown hareketin hızı “difüzyon katsayısı” ile tanımlanır. DLS ile ölçülen çap değeri bir partikülün bir sıvı içerisinde nasıl hareket ettiğini gösterir. Buna hidrodinamik çap denir. Bu değer, Stokes-Einstein denklemi kullanılarak elde edilir. Elde edilen çap değeri partikülle aynı difüzyon katsayısına sahip kürenin çapıdır (Anonim 2016).

BN toz malzemesinin partikül büyüklüğü Malvern marka Zetasizer (Şekil 3.4) cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.4. BN tozlarının tane boyutlarını tesbit için kullanılan Malvern marka Zetasizer cihazı. (Atatürk Üniversitesi DAYTAM)

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

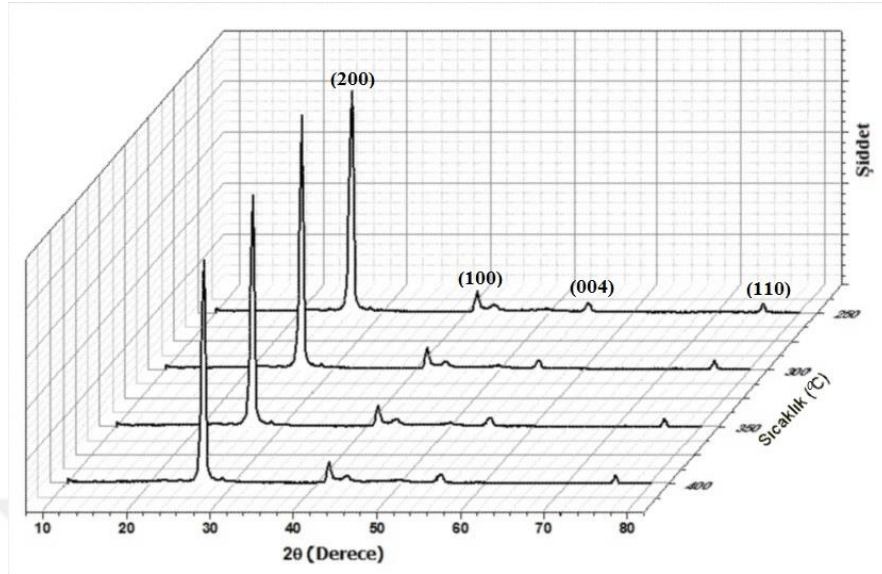
4.1. Giriş

Düşük sıcaklıklarda bor nitrür toz malzemesi eldesi için yaptığımız çalışmamızda başlangıç kimyasalları olarak H_3BO_3 (borik asit), NaN_3 (sodyum azid) ve $N_2H_4.H_2O$ (hidrazin hidrat) kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisini hazırlamak için 2,5 g H_3BO_3 ve 8 g NaN_3 , 300 ml deiyonize suda çözülüp, bir beher içerisinde magnetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 2,3 ml $N_2H_4.H_2O$ ilave edilip 30 dakika daha karıştırılan çözelti, inert (azot) bir gaz ortamında otoklava yerleştirilmiş, sıkı bir şekilde kapatılan otoklav kül fırınında $300^{\circ}C$ sıcaklıkta 16 saat süre ile bekletilmiştir. Aynı işlemler dört kez tekrarlanmış, fakat otoklavda içerisindeki işlem 250, 300, 350, 400 derecede tekrarlanmıştır. İşlem bitiminde otoklav içerisinde çıkan malzeme bol su ile yıkanmış, sonrasında ürün deiyonize suyla 100 derece sıcaklıkta 2-3 saat vakumda kurutulmuştur.

4.2. Bor Nitrür Toz malzemesinin Karakterizasyonu

4.2.1. Bor nitrür toz malzemesinin yapısal analizi

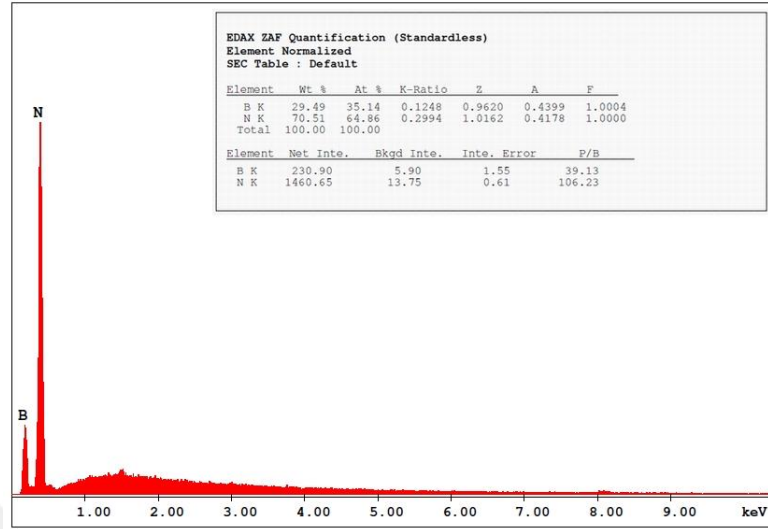
Şekil 4.1’de bor nitrüre ait x-ışını kırınım deseni verilmiştir.



Şekil 4.1. Bor nitrür toz malzemesine ait X ışını kırınım desenleri

Şekil 4.1’de bor nitrür toz malzemesinin x-ışını kırınım desenlerini içeren grafiğe göre, sırasıyla 26.69, 41.83, 55.06 ve 76.03 açı değerlerinde malzeme yansıma vermektedir. Bu açı değerlerinin karşılık geldiği Miller indisleri ise yine sırasıyla (002), (100), (004) ve (110)’dır. Baskın pik (002) düzleminden gelmektedir. Ayrıca, 300°C sıcaklıkta kül fırın içeririsinde 16 saat bekletilen otoklav içerisinden çıkan ürünlere ait pik şiddetleri daha fazladır.

300 santigrad derecede üretilen bor nitrür tozlarına ait elementel kompozisyon sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.

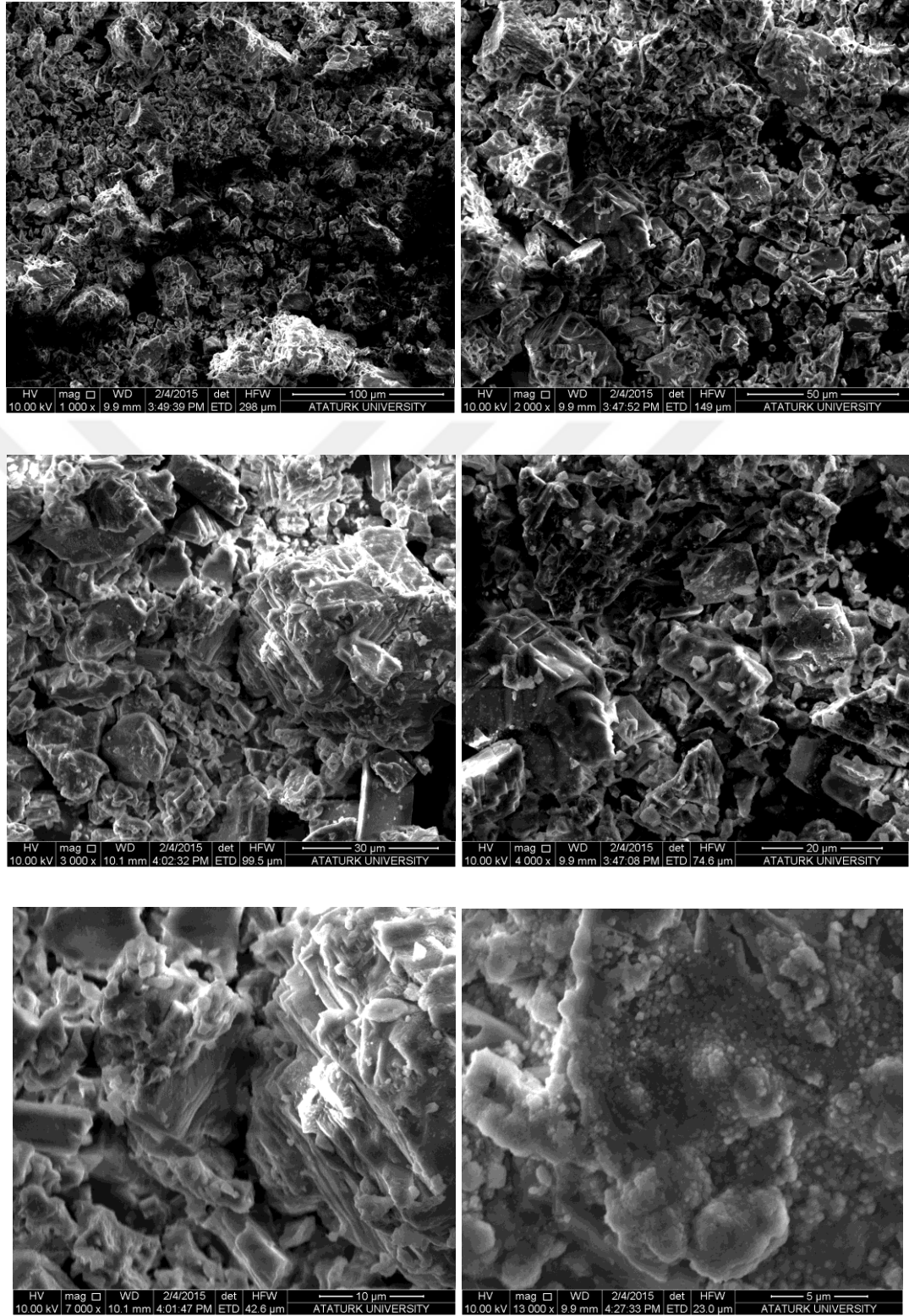


Şekil 4.2. Bor nitrür nanopartiküllerine ait EDX grafiği

Şekil 4.2’de verilen elementel kompozisyon sonuçlarına göre B elementinin ağırlıkça oranı %29,49 olarak, N elementinin ağırlıkça oranı ise %70,51 olarak bulunmuştur. Ayrıca atomik oran olarak ta B elementinin bileşik içerisindeki yüzdesi 35,14, N elementinin ise 64,86 olarak bulunmuştur.

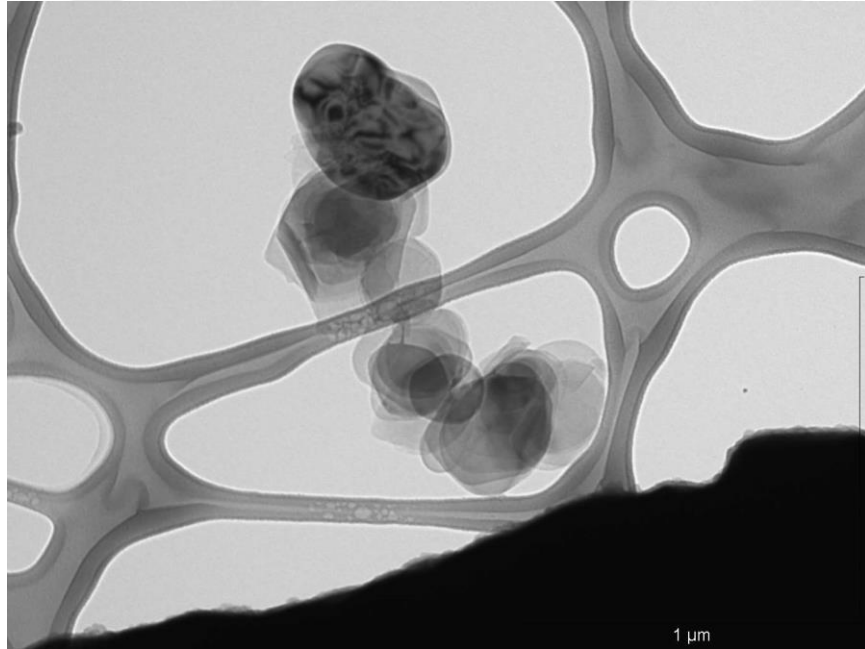
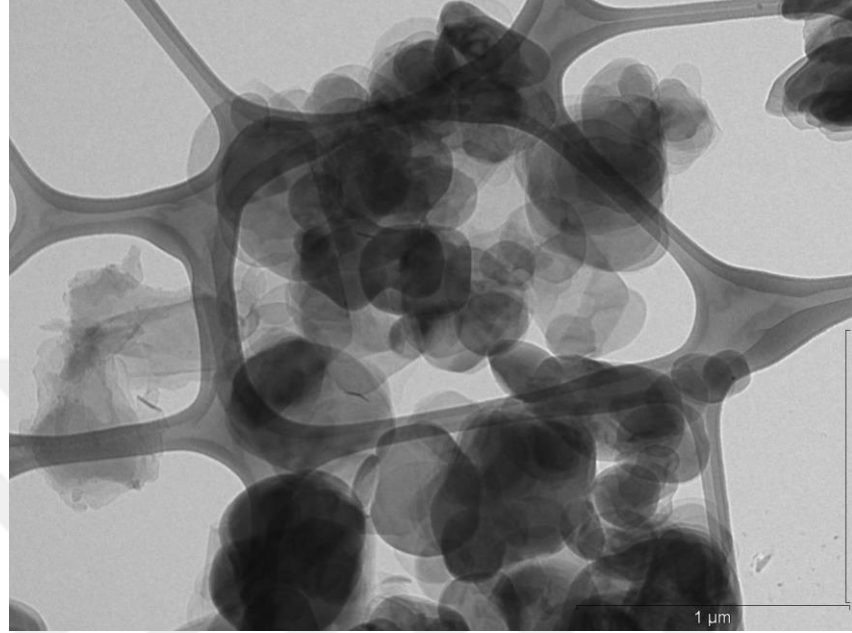
4.2.2. Bor nitrür toz malzemesinin morfolojik analizleri

Bor nitrür toz malzemesinin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca BN tozlarının partikül büyüklüklerini tespit etmek amacıyla da Zetasizer ölçümleri yapılmıştır. Aşağıda Şekil 4.3 ilk olarak bor nitrür nanopartiküllerine ait farklı ölçekli SEM resimlerini göstermektedir.

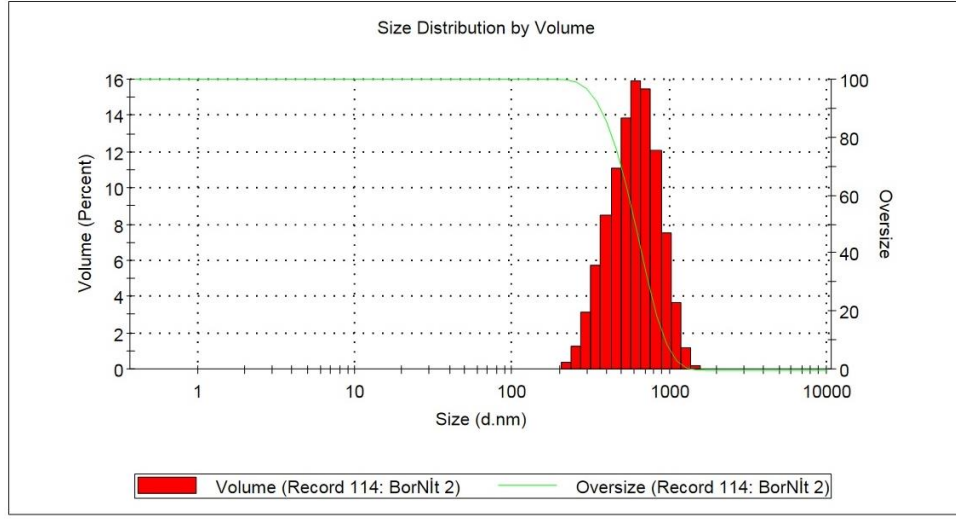


Şekil 4.3. Bor nitrür toz malzemesinin değişik ölçeklerdeki SEM resimleri

Şekil 4.4 bor nitrür toz malzemesine ait TEM resimlerini göstermektedir.



Şekil 4.4. Bor nitrür toz malzemesinin 160 kV altında alınmış TEM resimleri



Şekil 4.5. Bor nitrür nanopartiküllerinin Zetasizer analiz grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çok iyi kimyasal, elektriksel ve termal özelliklere sahip olmasının yanısıra düşük reaktifliği ve ısı, elektriksel, mekanik ve fiziksel özellikler gibi çok geniş bir malzeme nitelikleri dizisine sahip olması nedeniyle, birçok alanda uygulaması bulunan inorganik bir malzeme olan bor nitrürün düşük sıcaklıklarda eldesi önemlidir.

Düşük sıcaklıklarda bor nitrür toz malzemesi eldesi için yaptığımız çalışmamızda başlangıç kimyasalları olarak H_3BO_3 (borik asit), NaN_3 (sodyum azid) ve $N_2H_4.H_2O$ (hidrazin hidrat) kullanılmıştır. Bu malzemeler, yüksek basınçlara dayanıklı ve bu büyütme için özel olarak yapılmış otoklav içerisinde 250, 300, 350 ve 400°C’lerde 16 saatlik ısı işlemlere tabi tutulmuş sonrasında ortaya çıkan ürünler son işlem olarak bol su ile yıkanarak 100°C’de 3 saat vakumda kurutulmuştur.

Elde edilen BN toz malzemesinin yapısal analizleri Şekil 4.1.’de x ışını kırınım deseni olarak verilmiştir. Şekil 4.1’e göre 300°C’de yapılan uygulamadan elde edilen BN toz malzemesinin pik şiddetleri diğer uygulamalardan elde edilen malzemelerin pik şiddetlerinden yüksektir. Bu durum, 300°C’de yapılan uygulamanın BN toz eldesi için uygun sıcaklık değeri olduğu sonucunu vermektedir. Ayrıca Şekil 4.1’de bor nitrür toz malzemesinin x-ışını kırınım desenlerine göre, sırasıyla 26.69, 41.83, 55.06 ve 76.03 açı değerlerine karşılık gelen Miller indisleri (002), (100), (004) ve (110)’dır. Burada baskın düzlem (002)’dir ve bu indisler bize BN toz malzemesinin hekzagonal yapıda olduğunu göstermektedir. Yani BN toz malzememiz, hBN yapısındadır. Bu sonuçlar literatürle birebir uyumludur.

BN toz malzememizin EDX yöntemi ile yapılan elementel kompozisyon analizi Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu grafiğe göre B elementinin ağırlıkça oranı %29,49 olarak, N elementinin ağırlıkça oranı ise %70,51 olarak bulunmuştur. Ayrıca atomik oranlar B için yüzde 35,14, N için ise 64,86 olarak belirlenmiştir.

hBN toz malzememizin morfolojik analizleri için SEM ve TEM tekniklerinden faydalanılmış ve sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4'te sırasıyla verilmiştir. Şekil 4.3.'teki farklı ölçekli SEM görüntülerine göre BN toz malzememizin granüllü yapısı açık görülmektedir. Ayrıca SEM'e göre daha ileri bir teknik olan TEM sonuçlarına göre BN toz malzememizin granül büyüklüklerinin 50 nm ile 600 nm arasında olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla hBN toz malzememizin nanopartikül bir yapıda olduğunu ifade edebiliriz.

hBN toz malzemesinin nanoyapıda olduğunu destekleyen Zetasizer tekniği ile yapılan diğer bir analiz sonucumuz Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekil 4.5'teki grafik sonuçlarına göre histeresiz eğrisi her ne kadar 584 nm odağında olsa da, malzeme içerisinde mikro yapıda granüllerin yanısıra eşit dağılımda malzeme içerisinde nanoyapıda granüllerde vardır.

Bor nitrür toz malzemesinin yapısal ve morfolojik analizleri sonucunda elde veriler ile elde edilen grafikler ve resimler yukarıda sıra ile verilmiştir. Bor nitrür bileşiğinin nano seviyede partikül boyutlarına sahip olduğu bilhassa TEM görüntülerinden açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca x ışını kırınım desenlerinden ettiğimiz grafik bileşiğimizin kristalize bir yapıya sahip olduğunu desteklemektir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2016. <http://daytam.atauni.edu.tr/cihaz/epoch-multi-volume-spectrophotometer-system>
- Aksu, A., 2012. Hegzagonal Bor Nitrürün Karakterizasyonu ve Spektrofotometrik Özellikleri. Y. Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Batsanov, S.S.2011. Features of phase transformations in boron nitride. *Diamond & Related Materials*, 20, 660–664.
- Bernard S. and Miele P. 2014. Nanostructured and architected boronnitride from boron, nitrogen and hydrogen-containing molecular and polymeric precursors. *Materials Today*,17, 1369-7021
- Bilgiç, M. ve Dayık, M. 2013. Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. *Electronic Journal of Textile Technologies*.7,27-37.
- Bodzek, M. 2016. The removal of boron from the aquatic environment-state of the art, *Desalin. Water Treat.* 57, 1107–1131.
- Buchheit, A.A., Hilmas, G. E., Fahrenholtz, W.G., Deason, D.M., Wang, H. 2008. Mechanical and thermal properties of AlN-BN-SiC ceramics, *Mater. Sci. Eng.* A494 239–246
- Buluttekin M., B. 2008. Bor maden ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri, 2. Ulusal İktisat Kongresi
- Buluttekin, M. B.2008, Bor Madeni Ekonomisi Türkiye'nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri, 2. Ulusal iktisat Kongresi, DEÜ İBF İktisat Bölümü, İzmir, Türkiye.
- Chen L., Gu Y., Shi L., Yang Z., Ma J. ve Quian Y.2004.A Room- Temperature Approach to Boron Nitride Spheres,*Solid State Communication*, 130, 537- 540.
- Chen X., Wu P., Rousseas M., Okawa D., Gartner Z., Zettl A., Bertozzi CR. 2009. Boron nitride nanotubes are noncytotoxic and can be functionalized for interaction with protein and cells. *J Am Chem Soc*, 131:890-891.
- Choi J. Y. ve Kang S. J. L. 1993. Effect of B₂O₃ nad h-BN Crystallinity on cBN Synthesis, *Journal of American Ceramic Society*, 76, 10, 2525- 2528,
- Chunga, S., Hsua,Y.2015. Combustion synthesis of boronnitride via magnesium reduction using additives, *Ceramics Internationa*, l41, 1457–1465
- Ciofani G., Raffa V., Menciassi A., Cuschieri A. 2009. Boron nitride nanotubes: an innonative tool for nanomedicine. *Nano Today*, 4:8-10.
- Ciofani, G., Raffa V., Menciassi A., Dario P. 2008. Preparation of boron nitride nanotubes aqueous dispersion for biological applications. *J Nanosci Nanotechnol*, 8(12): 6223-6231.
- Çamurlu H.E., 2006. Carbothermic Production of Hexagonal Boron Nitride. Ph. D Thesis, METU, Ankara
- Çelik, Ç. 2010, Nano boyutta titanyum diborür katkılı sıcak preslenmiş□hegzagonal bor nitrür titanyum diborür kompozitlerinin özelliklerinin□incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi ,□ İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Deepak, F.L., Vinod, C.P., Mukhopadhyay, K., Govindaraj, A..Rao, C.N.R. 2002. Boron nitride nanotubes and nanowires,*Chem.Phys.Lett.* 353(5–6), 345–352.

- Eichler, J and Lesniak, C. 2008. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 1105–1109.
- Gao L. ve Li J. 2003. Preparation of Nanostructured Hexagonal Boron Nitride Powder, *Journal of American Ceramic Society*, 111, 1982- 1984,
- Hagio T. and Yoshida H. 1994. Sintering and Crystallisation of Ground Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science Letters*, 13, 653- 655.
- Hagio T., Kabayashi K. ve Yoshida H.1989, Sintering of the Mechanochemically Activated Powders of Hexagonal Boron Nitride, *Journal of American Ceramic Society*, 72, 8, 1482- 1484.
- Hilal, N., Kim, G.J., Somerfield, C. 2011. Boron removal from saline water: a comprehensive, *Desalination*, 273, 23–35.
- Huang, J-L., Pan, C.H., Lii, D.F. 1999. Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition, *Surf.Coat.Technol*, 122(2–3), 166–175.
- Hubacek M. ve Sato T.1997. The Effect of Copper on the Crystallization of Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science*, 33, 3293- 3297.
- Jalilian, J. and Safari, M. 2016. Tuning of the electronic and optical properties of single-layer boron nitride by strain and stress, *Diamond & Related Materials*. S0925-9635(16)30127-3
- Jin, H., Li, Y., Li, X., Shi, Z., Xia, H., Xu, Z., Qiao, G. 2016. Functionalization of hexagonal boron nitride in large scale by a low-temperature oxidation route, *Materials Letters*, 175, 244–247.
- Lee, D., Lee, B., Park, K.H., Ryu, H.J., Jeon, S., Hong, S.H. 2015. Scalable Exfoliation Process for Highly Soluble Boron Nitride Nanoplatelets by Hydroxide-Assisted Ball Milling, *NanoLett.* 15, 1238–1244.
- Lian, G., Zhang, X., Zhang, S., Liu, D., Cui, D., Wang, Q. 2012. Controlled fabrication of ultra thin-shell BN hollow spheres with excellent performance in hydrogen storage and waste water treatment. *Energy Environ. Sci* 5(5), 7072.
- Ma, R. Bando, Y. Sato, T. Golberg, D. Zhu, H. Xu, C. 2002. Synthesis of boron nitride nanofibers and measurement of their hydrogen uptake capacity, *Appl. Phys. Lett.* 81(27), 5225.
- Matovic, B., Babic, B., Devecerski, A., Radovic, M., Minovic, A., Miljkovic, M. Boskovic, S. 2011. New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder, *Materials Letters*, 65, 307–309.
- Mirkarimi P.B., McCarty, K.F. Medlin D.L. 1997. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Material science and Engineering*. R21, 47-100
- Öz, M. 2016. Hexagonal boron nitride in open atmosphere thermal behaviors. *Fen Bilimleri Dergisi*, 37, No:1
- Öztaş E. 2012. Hexagonal boron nitride characterization and template removals in applications. *High License Thesis*, Gazi University Faculty of Sciences, Ankara.
- Paine, R. T. and Narula, C. 1990. Synthetic Routes to Boron Nitride, *chem. Rev.*, 90, 73-91.
- Pakdela, A., Zhia, C., Bando, Y., Golberg, D. 2012. Low-dimensional boron nitride nanomaterials. *Materials today*, 15, 6.

- Rye, R. R. Borek, T. T., Lindquist, D.A., Paine, R.T. 1990. Chemical reactions during the thermal processing of borazene polymers, *J.Am.Ceram.Soc.* 73 (5),1409–1412.
- Sainsbury, T., Satti, A., May, P., Wang, Z. M., McGovern, I., Gun'ko, Y.K., Coleman, J.2012. Oxygen Radical Functionalization of Boron Nitride Nanosheets, *J. Am.Chem.Soc.* 134, 18758–18771.
- Shi L. Gu Y., Chen L., Qian Y., Yang Z. ve Ma J.2004.Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride, *Journal of Solid State Chemistry*, 1777, 721- 724.
- Shi L., Gu Y., Chen L., Yang Z., Ma J. ve Qian Y.2004.Formation of Nanocrystalline BN with a Simple Chemical Route, *Material Science*, 58, 3301- 3303.
- Theiss, F.L., Ayoko, G.A., Frost, R.L. 2013. Removal of boron species by layered double hydroxides: a review, *J. Colloid Interface Sci.* 402, 114–121.
- TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası,2003. Bor Raporu..
- Töre, İ., 2006. Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve Sinterleme Davranışlarını. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Wang, B., Guo, X., Bai, P.2014. Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 444, 338–344.
- Wang, L., Shen, L. Xu, X. Xu, L. Qian, Y. 2012. Facile synthesis of uniform H-BN nanocrystals and their application as a catalyst support towards the selective oxidation of benzylalcohol, *RSC Adv.* 2(28), 10689.
- Warner T. E. ve Fray D. J. 2000,Nitriding of Iron Boride to Hexagonal Boron Nitride, *Journal of Materials Science*, 35, 5341- 5345.
- Xu L., Peng Y., Zhaoyu M., Wang D., Zhang W. ve Qian Y. 2003.Fabrication and Characterization of Hollow Spherical Boron Nitride Powder, *Chemical Physics Letters*, 381, 74- 79.
- Yoon, S. J., Jha, A. 1995. Vapour phase reduction and the synthesis of boron-based ceramic phases, *J.Mater. Sci.* 30, 607–614.
- Zhonga, W., Wanga, S., Lia, J., Bechelanyb, M.C., Ghislenic, R., Rossignolb, F., Baland, C., Chartierb, T., Bernarda, S., Miele,P. 2013. Design of carbon fiber reinforced boron nitride matrix composites by vacuum-assisted polyborazylene transfer molding and pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, 2979–2992.

ÖZGEÇMİŞ**KİŞİSEL BİLGİLER**

Adı Soyadı Ersin DEMİRAY
Mevcut İş Durumu Erciyes Üniversitesi
Elektrik Elektronik Müh.
Doğum Tarihi / Yeri 05.07.1986-Kayseri

EĞİTİM

2012- Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Nano BilimNano
Mühendislik Nano Malzeme Yüksek Lisans Eğitimi
2005-2009 Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik –
Elektronik Mühendisliği Bölümü Lisans Mezunu
2004-2005 Yabancı Diller Yüksekokulu / Kayseri
1997-2004 Fitnat Nuri Tekerekoğlu Anadolu Lisesi /Gaziantep