



# **Yüksek Enerjili Bilyeli Öğütme Ve Tavlama Yöntemi Ile Bor Nitrür Nano Tüplerin Sentezlenmesine Tavlama Süresinin Etkisi**

Seval Hale GÜLER<sup>1,\*</sup>, Mustafa AKSOY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye*

*Başvuru: 27/02/2013 Kabul: 18/03/2013*

## **ÖZET**

Bu çalışmada öğütme ve tavlama metodu kullanılarak Bor Nitrür Nano Tüpler (BNNT) sentezlenmiştir. Başlangıç tozu olarak amorf bor tozu kullanılmış ve bir planeter bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 7) 2 saat boyunca azot atmosferi altında öğütülmüştür. Öğütme işleminden sonra elde edilen tozlar bir tüp fırın içerisinde NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> atmosferi altında 1300°C'de 2,4,6 saat boyunca farklı sürelerde tavlannmıştır.

Sonuç olarak bu teknik kullanılarak BNNT'ler üretilmiştir. Üretilen tüpler X-ışını difraksiyon analizi (XRD),yüksek ayırma güçlü geçirimli elektron mikroskobu (HR-TEM) kullanılarak incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bor Nitrür, Nano Tüp, Öğütme

## **ABSTRACT**

In this study, Boron Nitride Nanotubes (BNNTs) were synthesized using a ball-milling and annealing method. Starting powder was used as the amorphous boron powder and in a planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7 Premium Line) was ball milled for 2 hours under nitrogen atmosphere. After milling process, obtained powders were annealed under NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> flow at 1300°C for different time as 2,4,6 hrs in tube furnace.

Consequently, the boron nitride nanotubes were produced by using this technique. Synthesized tubes were determined by using X-ray diffraction analysis (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM)

**Keywords:** Boron Nitride Nanotubes , Ball Milling

## **1. GİRİŞ**

Bor nitrür nano tüplerin (BNNT) üretim işlemi esnasında bor ve azot atomlarının kimyasal bir nitritleme reaksiyonu ile yeniden düzenlenmesi gerekir. Atomik ölçekteki bor ve azot atomları bu yeniden düzenlenme hadisesini gerçekleştirmek için önceden kazanılmış bir enerjiye

ihtiyaç duyarlar [1]. Sentez ya da büyüme işlemi, yapıya kazandırılan farklı enerji türleri ile sağlanmaktadır [1]. Ark boşaltımı yöntemi kullanılarak Chopra ve arkadaşları anot olarak içi boş bir tungsten tüpü bor tozları ile doldurmuş ve katot olarak da su soğutmalı bakır elektrot kullanarak BNNT sentezini başarı ile gerçekleştirmişlerdir[2]. Lee, Arenal ve Golberg lazer

\*Gönderen yazar, e-mail: sevalhale@gmail.com

destekli yöntem kullanılarak bir gaz basıncı altında h-BN hedefleri bombardıman ederek BNNT'leri üretmişlerdir [3,4,5]. Lourie çalışmalarında CVD yöntemi ile BNNT üretmek için buharlaşabilen borazın ( $B_3N_3H_6$ ) precursör kullanmıştır. Bu precursör katalizör ile (Co,Ni,NiB) kaplanan Si altlıklar üzerine azot gazı tarafından taşınmış ve işlem sıcaklığı 1000-1100°C seçilmiştir. İşlem esnasında  $B_3N_3H_6$  ayrılmış ve Si altlıklar üzerine BNNT'ler birikmiştir [6]. Ma ve arkadaşları  $NH_4BF_4$  ve  $KBH_4$  kullanarak [7], Zhi ve çalışma grubu bor precursörden (B+MnO) büyük miktarda ve yüksek saflıkta BNNT üretmek için CVD yöntemini kullanmışlardır [8]. Terauchi çalışmasında termal metotları kullanarak amorf boru, Lityum buharının varlığında 10-20 saat için amonyak gazı ortamında ısıtarak yaklaşık 10 nm çaplı çok duvarlı BNNT oluştuğunu tespit etmiştir [9]. Tang çalışmalarında çeşitli oksitlerin kullanımı ile 70 nm 'ye kadar büyük çap dağılımlı saf tüplerin üretildiğini göstermiştir. Proseste yapıların dönüşüm oranı %40 olarak belirtmiştir ve oksitlerin bu reaksiyonu ortam olarak etkilediğini belirtmiştir. Çalışmada bor tozları MgO ile reakte edilmiş ve Mg buharı ve  $B_2O_2$  elde edilmiştir. Buhar 1300°C'de hazne içine taşınmıştır ve sisteme amonyak gazı girişi yapılmıştır. [10]. Chen ve çalışma grubu yüksek enerjili bilyeli değirmen (YEED) kullanarak B ve BN'den BNNT'ler üretmişlerdir [11]. Böylece öğütme prosesin de oda sıcaklığında mekanik enerji yardımıyla kimyasal dönüşüm reaksiyonu gerçekleştirmiş ve sonraki tavlama işleminde düşük sıcaklıklarda tüp oluşumu sağlanmıştır. Bu yöntem kg mertebesinde BNNT üretimi için oldukça idealdir.

Bu çalışmada öğütme ve tavlama tekniği kullanılarak bor nitrür nanotüpler üretilmesi amaçlanmıştır. Ana malzeme yada başlangıç malzemesi olarak kullanılan amorf bor tozu değirmende öğütmeye tabi tutulmuş ve ardından öğütülen tozlar tavlanaarak BNNT malzemelerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir.

## 2. DENEY İŞLEMLERİ

Öğütme deneyleri bir planeter bilyeli değirmende (Fritsch Pulverisette 7) gerçekleştirilmiştir. Kullanılan değirmen kapları sertleştirilmiş çelik malzemeden yapılmıştır. Değirmen kabına, başlangıç malzemesi olarak, Merck KGAA'dan temin edilmiş, saflığı % 99 ve başlangıç toz boyutu 2-3 µm olan Amorf Bor (a-B) tozu yüklenmiştir. Deneylerde bilye/toz oranı 32/1 olarak, öğütme devri 850 rpm ve öğütme süresi 2 saat olarak

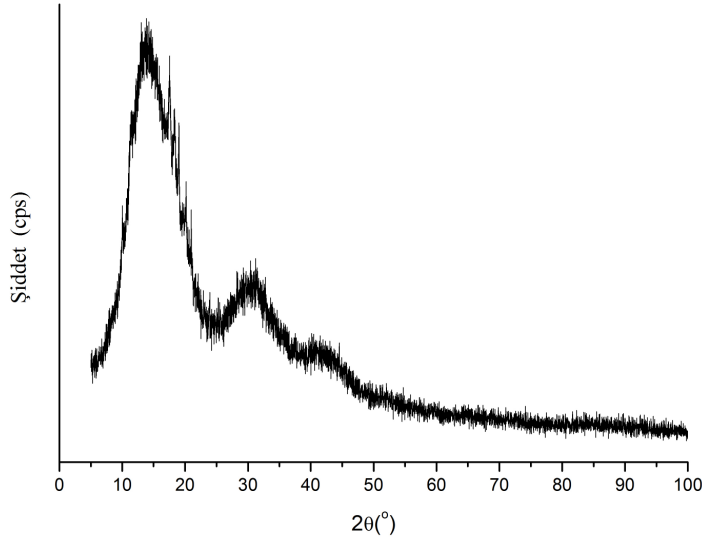
seçilmiştir. Kullanılan bilyeler sertleştirilmiş çelik malzemeden imal edilmiş ve bilye çapı 8 mm olarak seçilmiştir. Oksidasyonu önlemek için azot gazı öğütme atmosferi olarak kullanılmıştır. Deneyin başlangıcında değirmen kapları deney süresince kullanılacak olan azot gazı ile birkaç kez temizlenmiştir. Gaz, öğütme kabı içerisine 200 kPa'lık ilk basınçla doldurulmuştur. Öğütülen başlangıç malzemesine öğütmenin son aşamasında at. (%2) oranında nano boyutlu Fe tozu katalizör olarak eklenmiştir.

Öğütme işleminin ardından tozlar, 1300°C'de 2,4,6 saat  $NH_3+N_2$  atmosferi altında  $NH_3$  gazının debisi 500 ml/min,  $N_2$  gazının debisi 300 ml/min seçilerek bir tüp fırın içerisinde tavllanmış ve tavlama süresinin nanotüp oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Öğütme işleminin ve ısıtma işlemi deneylerinin ardından elde edilen tozlar üzerinde Bruker marka XRD cihazlarıyla XRD incelemeleri yapılmıştır. Bu cihazda  $CuK\alpha$  (1,5406 Å) ışınması kullanılmıştır. Isıtma işlemi sonrasında toz numuneler üzerinde Jeol JEM 2100F markalı cihazla 200 kV gerilim altında HR-TEM incelemeleri yapılmıştır.

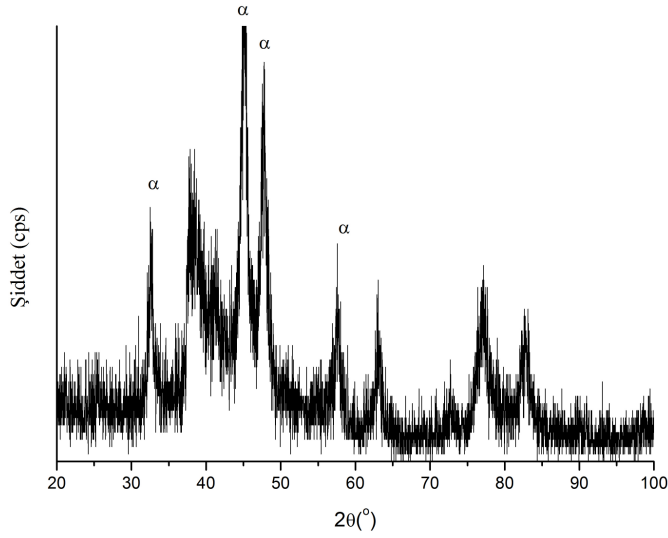
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu yöntemde öğütme ve tavlama olmadan oluşan iki adım kullanılmaktadır. Öğütme işlemi kullanılmadan a-B tozunun tane boyutunun büyük olması nedeni ile termal yöntemler kullanılarak nano tüp oluşumu gerçekleşmez. Benzer şekilde tavlama işlemi olmadan tozlara uygulanacak olan öğütme işlemi sonunda BNNT oluşumu gözlenmemesi her iki adımda atlanmadan yapılmasını gerekli kılmaktadır. Öğütme işlemi sayesinde serbest bor ve azot içeren çekirdek yapılar oluşmaktadır. Uygulanan ısıtma işlemi ile serbest haldeki çekirdek yapılar BN kabukları oluşturup, bu BN kabuklardan bor nitrür nanotüpler meydana gelmektedir [13,15].

Şekil.1.a'da işlemsiz a-B tozlarından alınan XRD analizi görülmektedir. Şekil 1.b'de 850 rpm öğütme devri kullanılarak 2 saat azot atmosferinde öğütülmüş numuneden alınan XRD analizi verilmiştir. Bu analize göre 38°, 41°, 62°, 77°, 83°'de BN çekirdekleri meydana gelmiştir. Buna ek olarak öğütmenin şiddetinden dolayı öğütme kontaminasyonları olmakta ve bu kontaminasyonlar 32°,45° 48°,56°'de Fe+ FeB piki vermektedir. FeB'nin oluşumu, öğütme işlemi sırasında öğütme kabının ve bilyelerin aşınması ile yapıya karışan Fe partikülleri öğütme süresinin artması ile birlikte bor ile reaksiyona girmesi sonucu meydana gelmektedir.



a)



b)

Şekil 1. a) Öğütme işlemi uygulanmadan önce b) 5 saat azot atmosferinde öğütülmüş a-B numune.  $\alpha$ : FeB/Fe

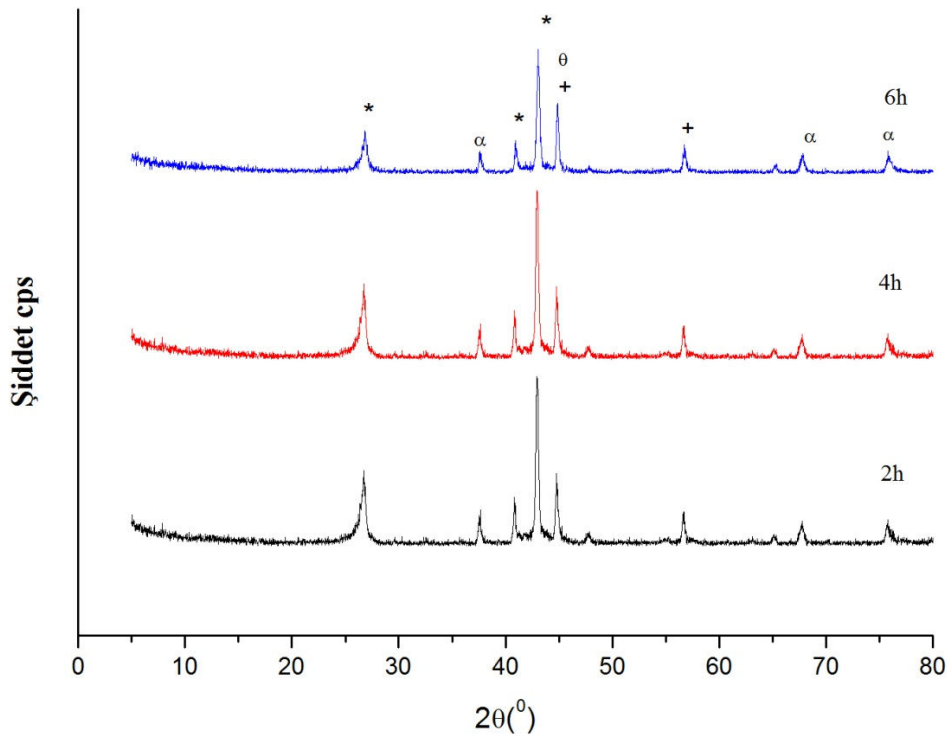
Amorf bor tozunun azot gazı atmosferi altında öğütülmesi sonucunda boyut azalması ile birlikte tozlarda amorf B/BN oluşumu gerçekleşecektir. Öğütme sonucu oluşan bu amorf yapı (metastabil) varlığının tavlama işlemi sırasında tüpe dönüşüme yardımcı olduğu literatürde belirtilmiştir [12]. Nano boyuta inen amorf B/BN, sıcaklığın etkisiyle reaksiyonun ilk aşamasında nanotüp oluşturmak için katalizör partikülünün (Fe) yüzeyini kaplayacak bir şekilde bir araya toplanmış (agregate) durumda olması gerekir [13]. Bu ilk aşamada çekirdek alanları yapı oluşumu için uygun merkezleri oluşturur. Yüksek sıcaklıkta atom hareketliliği nispeten artacaktır ve yapı içerisinde hata oranı oldukça yüksek

olduğundan hacim ve yüzey difüzyon mekanizmasını harekete geçirecektir [14]. Yapıdaki amorf B/BN fazları ısıtıldıklarında serbest atom kaynağı olarak davranırlar ve nano Fe partikülü içine azot atomları ile birlikte difüze olurlar. Bu proses kapsamında tavlama işlemi esnasında katı hal difüzyonu ile katalizör partikülünü kaplayan BN kabukların arayüzeyleri boyunca BNNT'ler oluşmaya başlamaktadır [1,11].

Şekil.2'de 1300°C'de  $\text{NH}_3+\text{N}_2$  atmosferi altında farklı sürelerde tavllanmış a-B'li numunelerin XRD grafiği verilmiştir. Grafiğe göre BNNT ile ilişkili 26°'deki karakteristik (002) h-BN pikinin şiddetinde 2 ve 4 saat

süre sonunda belirgin bir değişim görülmemiştir. Ancak 6 saat sonunda pikin şiddetinin de düşüşü görülmüştür. Bu beklenen bir durum değildir ve bu durumun nedeninin bekleme süresi arttıkça dönüşmemiş amorf tabakaların oluşan tüpler üzerine çökmesi olduğu düşünülmektedir. Bundan dolayı 6 saat bekleme süresi sonunda alınan XRD sonucundan  $26^\circ$ 'deki h-BN pikinin şiddeti daha düşük seviyededir. Bu sonuçlardan yola çıkarak bekleme zamanının kritik bir süresi olduğu ve 2 saat bekleme süresinin de bile bu kritik değeri aştığı ve bekleme süresinin artması dönüşmeyen ürünlerin tüp üzerinde

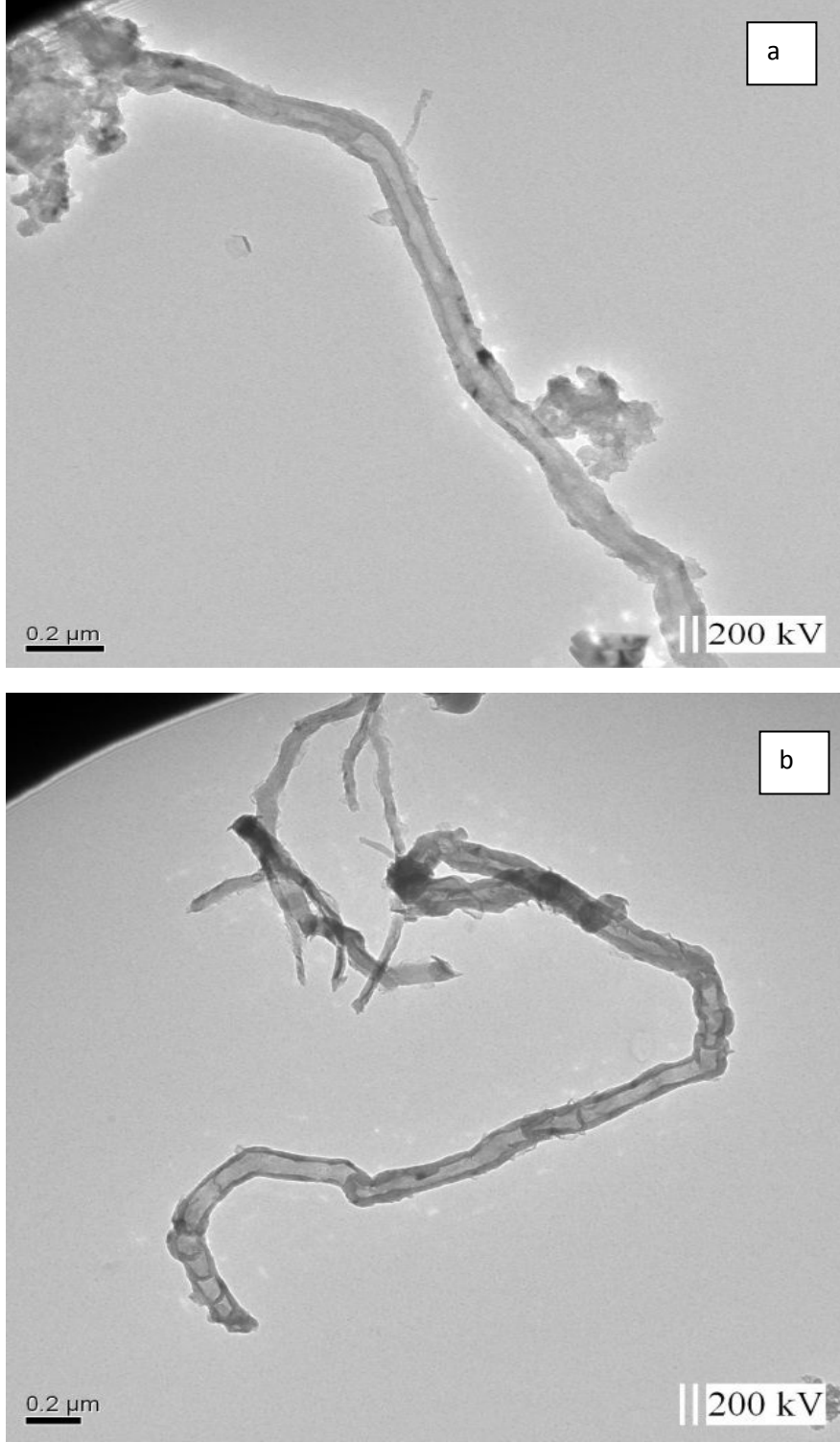
birikmesine neden olduğunu söyleyebiliriz.  $41^\circ$  (100) ve  $43,8^\circ$  (101)'de ki h- BN piklerinin şiddetleri tavlama süresi arttıkça azalmaktadır. Buna ek olarak  $45^\circ, 57^\circ$  ve  $65^\circ$ 'deki Fe+FeB pikinin farklı tavlama süreleri için şiddetinin değişmediği görülmektedir. Katalizör olarak katılan Fe tozlarının tüp oluşturmamalarının  $Fe_4N$  şeklinde yapıda oluştuğunu düşünmekteyiz. Çünkü katalizör tozları oldukça aktif yüzeylere sahip olduklarından dolayı tavlama esnasında ortam ile reaksiyona girmeleri kaçınılmazdır.  $37^\circ$  ve  $68^\circ, 76^\circ$ 'de  $Fe_4N$  pikleri her ortam için görülmektedir.



Şekil 2.  $1300^\circ C$ 'de  $NH_3+Ar$  ortamında tavllanmış ve farklı sürelerde bekletilme sonunda numunenin XRD analizi. \*:h-BN, +:FeB , $\alpha$ : $Fe_4N$ ,  $\theta$ :  $\alpha$ -Fe

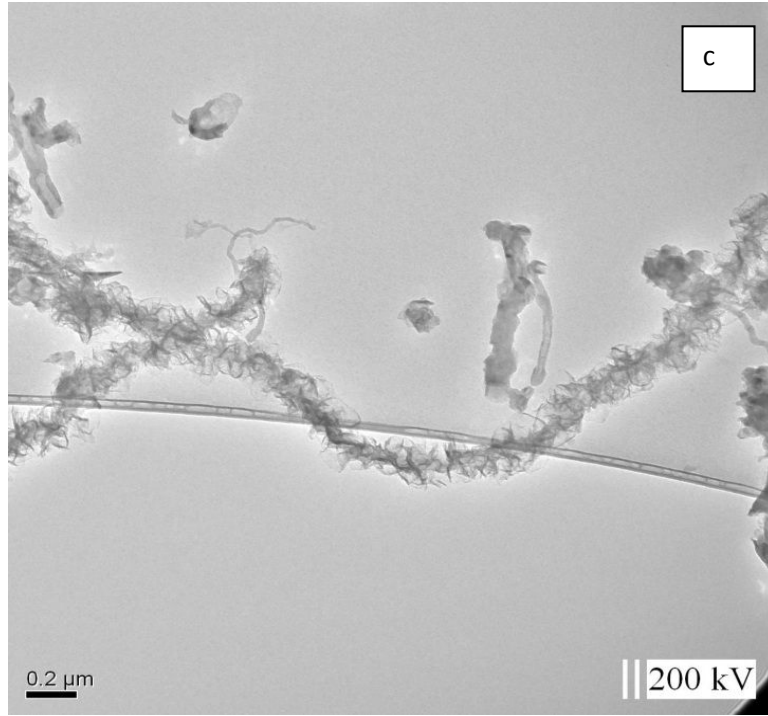
Farklı tavlama sürelerinde deney yapmamızdaki amaç bekleme süresinin oluşan tüplerin boyutlarında bir değişikliğe sebep olup olmadığını tespit etmektir. İdeal BNNT yapıların küçük çapta ve oldukça uzun olarak elde edilmesi hedeflenmektedir. Bundan dolayı ideal çap/boy oranını yakalamak için farklı tavlama süreleri taranmıştır. Şekil.3'de ki TEM görüntülerinde 2,4,6 saat tavlama süresi için BNNT'ler verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi bekleme süresi 2, 4 ve 6 saat olan numunelerin her birinde karışık çapta ve ortalama birkaç  $\mu m$  uzunluğunda tüpler mevcuttur. Bu sonuç, öğütme ve tavlama yöntemi ile 2 saat bekleme süresinin istenilen nanotüp ürünün oluşumu için yeterli olduğunu göstermiştir. Çünkü 4 ve 6 saat bekleme süresinde XRD sonuçlarının da desteklediği gibi ürün miktarı açısından

bir fark tespit edilmemiştir. Bekleme süresinin artması nano tüplerin boyutları üzerinde bir değişiklik göstermediği aynı büyütmeye verilen TEM görüntülerinde açık bir şekilde görülmektedir. Ancak TEM görüntülerine bakılarak bekleme süresinin ürünlerin üzerinde amorf tabakaların birikmesine neden olduğu ve bu nedenle ekstra bir saflaştırma işlemi yapılmasını gerekli kıldığı tespit edilmiştir. Bu çökmenin sebebi, nanotüp büyümesinde çekirdek alan olabilmesi için (katalizör partikülünün uygun boyutta olmaması, yeterli doygunluğa ulaşamaması) uygun şartları sağlayamayan serbest atom kaynaklarının tavlama süresinin uzaması ile birlikte tüplerin üzerine birikmesidir



Şekil 3. 1300°C'de NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> atmosferinde a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresi için a-B numuneden alınan TEM görüntüsü

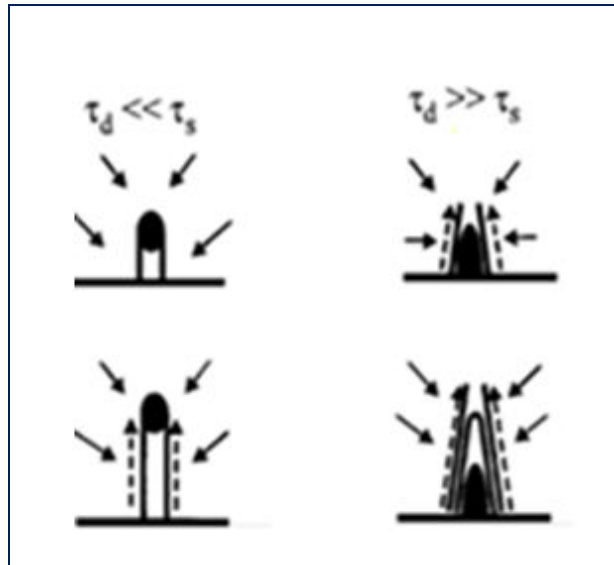




Şekil 3 (Devamı). 1300°C’de NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> atmosferinde a) 2h, b) 4h, c) 6h tavlama süresi için a-B numuneden alınan TEM görüntüsü

Bu çalışmada üretilen tüplerin büyüme modu A. Louchev’in tanımladığı modelleme ile belirlenebilmektedir [16]. Buna göre Şekil.4’de tanımlanan nano partikülün alt kısmındaki difüzyon yolu ile taşınan atomların karakteristik difüzyon zamanı  $\tau_d$ , süper doygun nano partikülün yüzeyi için karakteristik zamanı  $\tau_s$  olarak tanımlanmıştır. Şekil 4’de görüldüğü gibi  $\tau_s \gg \tau_d$  ise partikül altında nanotüp büyümesi başlar. Tüp oluşumunun bir düz duvar boyunca devam etmesi

morfolojinin silindirik olarak elde edilmesini sağlanmaktadır. Buna karşın  $\tau_s \ll \tau_d$  ise nano tüp çekirdeği olarak görev yapan partikül yüzeyi üzerinden nano tüp büyümeye başlar. Şekilden görüldüğü gibi partikül yüzeyinden kapalı kabuklar şeklinde yumruların oluşumu (kılcal etkiden dolayı partikülün yumrunun içine emilmesi) bambu tip nano tüplerin oluşumunu sağlayacaktır. Bu çalışmada oluşan tüpler paralel çok duvarlı silindirik tiptedir.



Şekil 4. Difüzyon zamanına bağlı olarak nanotüplerin büyüme modu a) Partikül altında nano tüp büyümesi b)Partikül üzerinde nano tüp büyümesi [16]





#### 4. SONUÇLAR

Amorf bor tozları azot atmosferi altında 2 saat öğütme ve ardından 1300°C’de NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> atmosferi altında tavlama sonunda BNNT’ler sentezlenmiştir. Sonuç olarak ideal çap/boy oranı elde edebilmek için 2 saat bekleme süresinin yeterli olduğu ve sürenin artışının tavlama işlemi sonunda dönüşmeden yapıda kalan amorf tabaka ile yapının kaplanmasına neden olduğu tespit edilmiştir.

#### KAYNAKLAR

- Zhang H., Chen Y., “Boron Nitride Nanotubes: Synthesis and Structure” *Department of Electronic Materials Engineering, Research School of Physical Sciences and Engineering, The Australian National University, Canberra, Australia* (2000).
- Chopra N.G., Luyken R.J., Cherrey K., Crespi V.H., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A., *Science* 269:966 (1995).
- Golberg, D., Bando, Y., Eremets, M., Takemura, K., Kurashima, K., Tamiya, K., And Yusa, H., “Boron Nitride Nanotube Growth Defects And Their Annealing-Out Under Electron Irradiation”, *Chem. Phys. Lett.*, 279, 191–196 (1997).
- Lee R.S., Gavillet, J., Chapelle M.L., Loiseau A., Cochon J.L., Pigache D., Thibault J., And Willaime F., “Catalyst-Free Synthesis Of Boron Nitride Single-Wall Nanotubes With A Preferred Zigzag Configuration”, *Phys. Rev. B*, 64, 121405 (2001).
- Arenal R., Stephan O., Cochon J.L., Loiseau A., , “The Root Growth Mechanism for Single-Walled Boron Nitride Nanotubes vaporization Technique” *J. Am Chem. Soc.*, 129, 16183-16189 (2007).
- Lourie O. R., Jones C.R. and Buhro W.E., “CVD Growth Of Boron Nitride Nanotubes” Departments Of Chemistry And Physics, Washington university, St. Louis, Missouri, *Chem. Mater.*, 63130-4899 (2000).
- Ma R., Bando Y., Sato T., Kurashima K., “Growth, Morphology, And Structure of BN Nanotubes”, *Chem. Mater.*, 13, 2965-2971 (2001).
- Zhi C.Y., Bando Y., Tang C.C., Golberg D., *Solid State Communications* 135 67 (2005).
- Terauchi M., Tanaka M., Matsuda H., Takeda, M., And Kimura, K., “Helical Nanotubes Of Hexagonal Boron Nitride, *J. Electron Microsc.*, 46, 75–78 (1997).
- Tang C. C., Bando Y., Sato T., Kurashima K., “A Novel Precursor For Synthesis At Pure Boron Nitride Nanotubes”, *Chemical Communications*, 1290-91 (2002).
- Chen Y., Williams J.S., “Synthesis Of Boron Nitrides Nano Tubes Using A Ball-Milling And Annealing Method”, *Nano Engineering And Structures Functional And Smart Materials*, 82-207(2006).
- Y. Chen, M. Conway, And J.S. Williams, “Large-Quantity Production of High-Yield Boron Nitride Nanotubes” Department of Electronic Materials Engineering, *Research School of Physical Sciences And Engineering, The Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia*, (2002).
- Chadderton L.T, Chen Y., ,” A Model For The Growth Of Bamboo And Skeletal Nanotubes: Catalytic Capillarity”, *Journal Of Crystal Growth*, 240:164-169(2002).
- German R.M., Sintering Theory And Practice , *Joyn Wiley & Sons. Inc.*, USA (1996).
- Chen Y., Gerald F., J Williams J.S., And Bulcock, S., , “Synthesis Of Boron Nitride Nanotubes At Low Temperatures Using Reactive Ball Milling”, *Chemical Physics Letters*, 299: 260-264 (1999).
- Louchev O.A., Lauda T., Sato Y., Kenda H., “Diffusion-Controlled Kinetics Of Carbon Nanotube Forest Growth By Chemical Vapour Deposition”, *Journal of Chem. Phy.*, 118: 7622-7633 (2003).

\*Gönderen yazar, e-mail: sevalhale@gmail.com