

**BOR NİTRÜRÜN NANO TABAKALARINA
AYRILMASININ İNCELENMESİ**

Atakan AKAY

Yüksek Lisans Tezi

Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Eylül-2012

Bu tez çalışması TÜBİTAK 1001 Projesi Proje No: 110M158 kapsamında TÜBİTAK tarafından ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından Proje No: 1001F27 kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Atakan Akay'ın “**Bor Nitrürün Nano Tabakalarına Ayrılmasının İncelenmesi**” başlıklı **Nanoteknoloji** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 03.09.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. NURAN AY		
Üye	: Doç. Dr. TANER KAVAS	
Üye	: Yard. Doç. Dr. HANDE ÇELEBİ	
Üye	: Yard. Doç. Dr. İRFAN TÖRE	
Üye	: Doç. Dr. Münevver ÇAKI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi BOR NİTRÜRÜN NANO TABAKALARINA AYRILMASININ İNCELENMESİ

Atakan AKAY

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Programı – Nanoteknoloji**

**Danışman: Prof. Dr. Nuran AY
2012, 71 sayfa**

Grafenin karbon boyutunda atomik seviyelere ayrıştırılmasıyla elde edilen üstün elektronik özellikler keşfedildiğinden bu yana iki boyutlu (2D) malzemeler bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir. Bor Nitrür (BN), yüksek termal stabilitesi, üstün mekanik özellikleri ile kullanılmakta olan bir malzemedir. BN ayrıştırma teknikleri kullanılarak Bor Nitrür Nano Tabakaları (BNNS) adı verilen 2D kristal yapılı malzemeler haline getirilebilmektedir. Bu çalışmada, sahip olduğu üstün özellikler sayesinde endüstriyel olarak fonksiyonel polimer kompozitler ve filmler gibi kullanım alanlarında BNNS'lerin, kompozit nano katkı malzemesi olarak kullanılması aşamasında matriks fazlara daha iyi bir bağlanma elde etmek için vinil-trimetoksisilan (VTS) ile silanlama işlemi uygulanmıştır. İlk olarak, sonikasyon-santrifüj tekniklerine alternatif olarak yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) tekniği kullanılarak oldukça ince tabakalı bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir. Başlangıç tozu olarak kullanılan mikron boyutlu tabakalara sahip hekzagonal bor nitrür tozları, N,N dimetilformamid (DMF) ve kloroform ile hazırlanan solüsyon içerisinde dağıtılmış ve ardından yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden belli sayılarda belirlenen çevrimlerden geçirilerek BNNS'ler elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen BNNS'lerin silanlama işlemleri gerçekleştirilmiş ve hem silanlı hem silansız BNNS'lerin tane boyut büyüklük analizleri, ATR modu dahil Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi analizleri, x-ışını difraksiyometre analizleri, taramalı ve geçirimli elektron mikroskobu (SEM ve TEM) analizleri, temas açısı analizleri ve termal analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor Nitrür, BNNS, Silan, Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci, Kompozit

ABSTRACT

Master of Science Thesis
INVESTIGATION OF EXFLOATION OF HEXAGONAL BORON
NITRIDE INTO NANO FLAKES

Atakan AKAY

Anadolu University
Graduate School of Science
Advanced Technologies Program – Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY
2012, 71 pages

Two-dimensional (2D) materials have garnered a remarkable attention since the successful separation of graphene, atomic layers of carbon, demonstrates novel electronic properties. BN exhibits high thermal stability, good mechanical strength for years. BN can be exfoliated to form unique 2D crystal structures called boron nitride nanosheets (BNNSs). In this study, BNNS was modified with vinyl trimethoxy-silane (VTS) to become a better interactive nanofiller with the polymer matrix phase which has so many industrial application areas such as functional polymer composite films filler nanomaterial because of its superior properties. As a first step, a highly competent and robust method called high pressure microfluidization for large scale production of thin few layer boron nitride nano sheets (BNNSs), as a promising alternative to ultrasonication and sonication-centrifugation methods. BNNSs were derived from micro-sized hexagonal boron nitride of very thin large flakes using chemical exfoliation in the proper solvent combination of N,N dimethylformamide (DMF) and chloroform. Obtained BNNSs were modified with silane and both BNNSs and the attachment of silane groups onto BNNSs surfaces were verified with a combination of various analytical techniques including Nano-scaled particle size analyzer (NPSA), Fourier Transformation Infrared Spectroscopy (FT-IR) equipped with ATR module, X-ray diffraction (XRD), Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM), Contact Angle Analyzer , and Thermogravimetric analyzer (TGA).

Keywords: Boron Nitride, BNNS, Silane, Microfluidics, Polymer Composite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca gerek rehberliği gerekse ilgisi ve yardımlarıyla, her daim yanımda olan sevgili danışman hocam **Prof. Dr. Nuran AY**'a,

Lisans ve yüksek lisansım boyunca tecrübesi ve bilgisi ile her zaman yardımcı olan, yol gösteren, **Dr. Yapıncak GÖNCÜ**'ye, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen **Yrd. Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN**'a, özellikle TEM çalışmalarımız boyunca büyük yardımları olan, değerli hocam **Ar. Gör. Hilmi YURDAKUL**'a ve bu süreçte yardımı dokunan bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca sadece eğitim hayatım değil, bütün yaşamım boyunca ne olursa olsun yanımda olan ve bana destek olduklarını her daim hissettiğim, bugünlere geldiysem eğer, bunu beni yetiştirirken verdikleri emeğe ve sevgiye borçlu olduğumu bildiğim, Cumhuriyetçi ve laik düşünce yapısı ile başı dik evlat yetiştirmeyi ilke edinen **annem ve babama**,

Yedi senelik Eskişehir hayatı boyunca, en karamsar günlerimizde ve en mutlu anlarımızda, nice yaşanmışlıklarla ve anılarla her daim omuz omuza olduğum kardeşim **Büşra KÖROĞLU**'na, yine aynı süreçte hep dostum olarak onca zaman yanyana olduğum **Serkan ULUKUT**'a ve yüksek lisansın kazandırdığı en önemli dostlardan olan **Çağdaş ASLAN**'a,

Bir ömür boyunca aynı sevgi ile yanyana, buruşmuş ellerimizle bu tezin teşekkürünü okurken her zaman olduğu gibi yine birlikte gülümseyeceğimiz **Ayça ÜRKMEZ**'e, teşekkürden öte, minnettarım.

Atakan AKAY

Eylül 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. BOR NİTRÜR	2
2.1. Bor Nitrür Kullanım Alanları.....	4
3. KOMPOZİT OLUŞTURAN İNORGANİK NANOPARTİKÜLLER	5
3.1. Nano Kompozit Oluşturan İnorganik Nano Malzemelerin Yüzey Özellikleri.....	7
3.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş İnorganik Nanopartiküllerin Uygulama Alanları.....	11
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	12
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	12
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	13
4.3. Yapılan Deneyler.....	13
4.3.1. Mikro hekzagonal bor nitrür sentezi.....	13
4.3.2. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) üretimi.....	14

4.3.3. Tabakalara ayrılmış hekzagonal bor nitrür (BNNS) silan modifikasyonu.....	18
4.3.4. Numunelerin karakterizasyonu.....	22
4.3.4.1. Mikro yapı karakterizasyonu.....	22
4.3.4.2. Tane boyut dağılımının belirlenmesi.....	22
4.3.4.3. Faz analizi.....	22
4.3.4.4. Fonksiyonel grup karakterizasyonu.....	23
4.3.4.5. Termal karakterizasyon (TGA).....	23
4.3.4.6. Temas açısı karakterizasyonu.....	23
4.4. Deney Sonuçları.....	24
4.4.1. Hekzagonal bor nitrür karakterizasyon sonuçları.....	24
4.4.2. Mikro hekzagonal bor nitrür karakterizasyon sonuçları.....	26
4.4.3. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) ve silan modifiyeli BNNS karakterizasyon sonuçları.....	28
4.4.3.1. Mikro yapı karakterizasyon sonuçları.....	28
4.4.3.2. Tane boyut dağılım sonuçları.....	52
4.4.3.3. Faz analizi sonuçları.....	54
4.4.3.4. Fonksiyonel grup karakterizasyon sonuçları.....	57
4.4.3.5. Termal karakterizasyon sonuçları.....	59
4.4.3.6. Yüzey temas açısı sonuçları.....	61
5. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Bor nitrür yapıları (a) hekzagonal bor nitrür yapısı (b) kübik bor nitrür yapısı.....	2
4.1. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci çalışma prensibi.....	15
4.2. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanarak BNNS eldesi.....	16
4.3. Etkileşim çemberi geometrik yapısı.....	17
4.4. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci ile BNNS eldesi akım şeması.....	18
4.5. Silanlama prosesinin şematik gösterimi.....	20
4.6. Silanlama süreci akım şeması.....	21
4.7. Saf hekzagonal bor nitrüre ait 60000 büyütmede SEM görüntüsü.....	24
4.8. Saf hekzagonal bor nitrüre ait 100000 büyütmede SEM görüntüsü.....	25
4.9. Başlangıç hBN tozlarının tane boyut dağılım sonuçları.....	25
4.10. Başlangıç hBN tozlarının XRD analiz sonuçları.....	26
4.11. Mikro hekzagonal bor nitrür tozuna ait SEM görüntüsü.....	27
4.12. Mikro hBN tozlarının tane boyut dağılım sonuçları.....	27
4.13. 10 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait (a) 20000 büyütme (b) 30000 büyütme (c) 40000 büyütmede SEM görüntüleri.....	29
4.14. 20 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 30000 büyütme SEM görüntüsü.....	31
4.15. 20 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 55000 büyütmede SEM görüntüleri.....	32

4.16. 40 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 40000 büyütmede SEM görüntüsü.....	34
4.17. 40 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 40000 büyütmede SEM görüntüsü.....	35
4.18. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği ile üretilmiş BNNS'lerin düşük büyütmelerde elde edilen bright field (BF)-TEM görüntüleri.....	36
4.19. Yüksek büyütmedeki BF-TEM görüntüleri.....	37
4.20. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği ile üretilmiş BNNS'lerin farklı numunelerden elde edilen düşük büyütmelerdeki bright field (BF)-TEM görüntüleri.....	38
4.21. (a) RGB (RedGreenBlue) kompozit enerji filtreleme (EF)TEM-3 pencere elementsel haritalama, (b) yüksek çözünürlük TEM (HRTEM), (c) nano beam electron diffraction (d) electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları.....	40
4.22. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 2 mikron ölçekli TEM görüntüleri.....	42
4.23. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 1 mikron ölçekli TEM görüntüleri.....	44
4.24. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 500 nanometre ölçekli TEM görüntüleri.....	46
4.25. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 200 nanometre ölçekli TEM görüntüleri.....	48
4.26. Silan modifiye edilmiş BNNS 30000 büyütmede SEM görüntüsü 50	
4.27. (a) EDX analizinin gerçekleştirildiği kare alan görüntüsü (b) EDX sonuçları.....	51

4.28. a) BNNS b) silan modifiyeli BNNS'e ait tane boyut dağılımı sonuçları.....	53
4.29. hBN, BNNS ve silan modifiyeli BNNS'e ait tane boyut dağılımı sonuçları.....	54
4.30. BNNS'e ait XRD pikleri.....	55
4.31. Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait XRD pikleri.....	56
4.31. Vinil trimetoksisilanın FT-IR spektrası.....	58
4.32. ATR modunda BNNS ve silan modifiyeli BNNS FT-IR sonuçları.....	59
4.33. Silanlı ve silansız BNNS'e ait TGA sonuçları.....	60
4.34. Temas açısı prensibi ve sınıflandırma listesi.....	61
4.35. BNNS yüzey yapısı şematik gösterimi.....	62
4.36. Statik temas açısı anlık BNNS ve silanlı BNNS yüzeyi görüntüsü.....	63
4.37. Silanlı ve silansız BNNS'e ait statik temas açısı ölçüm değerleri.....	64
4.38. Silanlanmış BNNS'lerin hidrofobik karakterizasyonu a) 4 saat b) 24 saat c) 48 saat.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Hekzagonal BN'ün fiziksel özellikleri.....	4
3.1. Bağlayıcı ajan türleri.....	11
4.1. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait EDX analizi sonuçları.....	52
4.2. Silanlı ve silansız BNNS'e ait XRD pik şiddetleri.....	57
4.3. Numunelerin ağırlık değişimleri.....	60

1. GİRİŞ

Grafenin karbon boyutunda atomik seviyelere ayrıştırılmasıyla elde edilen üstün elektronik özellikler elde edildiğinden bu yana iki boyutlu (2D) malzemeler bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir. Özellikle son yıllarda, nanoteknolojinin hızlı bir biçimde gelişmesi ile birlikte, nanomalzemeler ve nano katkı malzemeleri önemli bir çalışma alanı oluşturmaktadır. Bu aşamada, Bor Nitrür (BN), yüksek termal stabilitesi, üstün mekanik özellikleri ile yıllardır kullanılmakta olan bir malzemedir. Bor nitrürün özellikle kompozit yapılarda, katkı malzemesi olarak kullanımı hem bor nitrürün üstün özelliklerinden yararlanmak noktasında, hem de elde edilecek olan nihai ürün kompozitin sahip olacağı özellikler noktasında, oldukça önemli bir hale gelmektedir. Katkı malzemesi olarak kullanılacak olan bor nitrürün, nano yapıli bir malzeme haline getirilmesi, elde edilecek bu özelliklerin iyileştirilmesinde katkı sağlayacak ve ortaya çıkan ürünlerin katkı değerlerine yardımcı olacaktır. BN bir çok farklı ayrıştırma teknikleri kullanılarak Bor Nitrür Nano Tabakaları (BNNS) adı verilen 2D kristal yapıli malzemeler haline getirilebilmektedir. Bugüne kadar kullanılan geleneksel ayrıştırma tekniklerinin zaman-sonuç ilişkisinde getirdikleri dezavantajlar ele alındığında, bu çalışmada kullanılan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci BNNS üretimi açısından geniş çaplı avantajlar sunmakta ve geleneksel yöntemlere oranla çok daha başarılı sonuçlar sunabilmektedir. Matriks faz ile etkileşime girecek olan nano katkı malzemelerinin kimyasal bağlanma süreçlerine katkıda bulunmak açısından, matriksin ya da katkı malzemesinin modifiye edilmesi literatürde oldukça yaygın bir şekilde gerçekleştirilen yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada, katkı malzemesi olarak kullanılması düşünülen bor nitrür nano tabakalarını (BNNS), silan kimyasalı ile modifiyesi gerçekleştirilmiş ve bağlayıcı ajan olarak kullanılan silanların bor nitrür yüzeylerine kimyasal olarak başarılı bir şekilde bağlanıp bağlanmadığı detaylı analizler ile incelenmiştir.

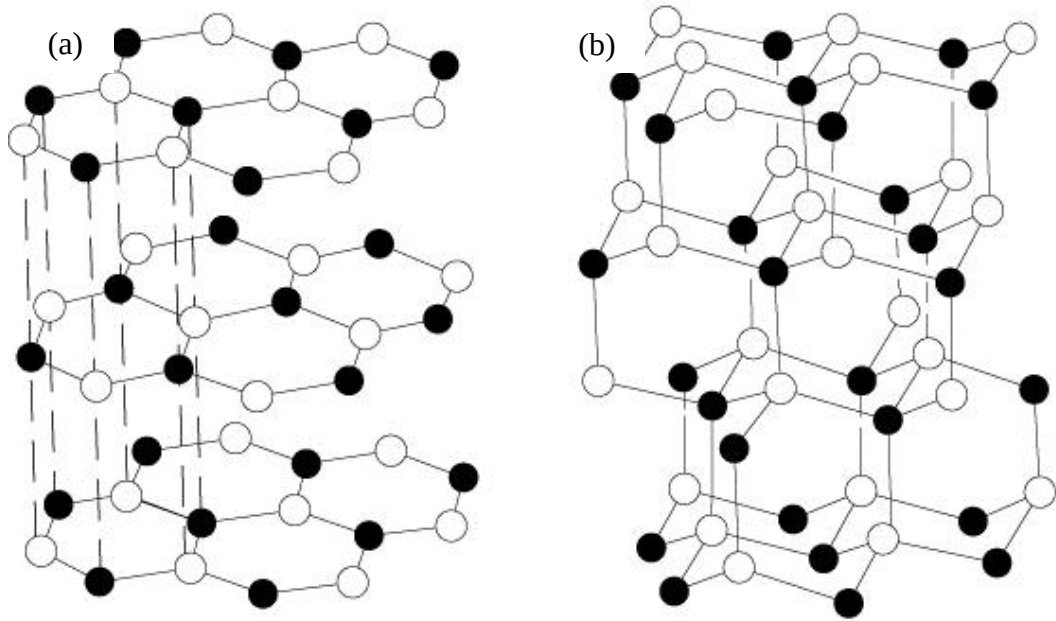
2. BOR NİTRÜR

Bor'un (B) moleköl ağırlığı 10, 811 g/mol olup, 2075 ile 2175 °C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2,34 – 2,55 gr/cm³ tür. Kahve-koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2,37-2,40 gr/cm³ tür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken bor için 308 kcal/mol'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır. Bor tozları hava ortamında 800 °C 'de tutuşur. Azot ile 1200 °C' de karbon ile 1300 °C' de reaksiyona girer. Bor p tipi yarı iletken katkı maddesidir. Azot (N), mol ağırlığı 14,007 g/mol'dür, oda sıcaklığında gaz fazında olup – 170 °C' de sıvı fazdadır. Periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve azot elementleri 1:1 bileşik oluşturabilir ve bunlar yapay malzemelerdir. BN bileşikleri karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikleri hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır.

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve ısıl özelliklerine sahip bir bileşik olup hekzagonal (hBN), wüstitik (wBN) ve kübik (cBN) bor nitrür yapılarına rastlanmaktadır. Bor nitrürün kristal yapısı karbona benzerdir. Bu nedenle hekzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit olarak isimlendirilir. Her bir bor nitrür yapısının farklı özellikleri vardır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür bor ve azotun bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmas sertliğine sahip olmaktadır.

Birçok farklı özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür, yüksek sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 3000°C normal ergime davranışı göstermez, 2300°C'de azot atmosferinde süblime olur), kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallere karşı korozyon direnci), ısıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısıl iletkenlik özelliği bulunmaktadır. hBN'ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda

çalışma bulunmaktadır. Hekzagonal BN’ de halkalar c-ekseni boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (...AAAA...) dizilmişlerdir, cBN (...ABCABCABC..), wBN’ de (...ABAB...) şeklinde dizilim vardır. hBN ‘de çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemlerarası bağların uzaklığından dolayı yüksek anizotropiye sahiptir. Isıl ve elektrik özellikleri a ve c yönlerinde farklıdır[1]. Şekil 2.1.’de hekzagonal ve kübik bor nitrüre ait kristal yapıların şematik gösterimi, Çizelge 2.1.’de ise hekzagonal bor nitrüre ait fiziksel özellikler verilmektedir.



Şekil 2.1. Bor nitrür yapıları (a) hekzagonal bor nitrür yapısı (b) kübik bor nitrür yapısı [2]

Çizelge 2.1. Hekzagonal BN'ün fiziksel özellikleri [1]

Fiziksel Özellik	a-yönü	c-yönü
Isıl İletkenlik (cal/s.cm ² .°C.cm)	0,15(25- 800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5x10 ⁻⁴ (250 °C) 1,1.10 (1100 °C)	4x10 ⁻² (1100 °C)
Elektrik Direnci (Ω.cm)	3x10 ⁷ (1000 °C) 6x10 ³ (1500 °C)	3x10 ⁹ (1000 °C) 3x10 ⁵ (1000 °C)
Dielektrik Sabiti (25 °C) (V/mm)	5,12	3,49

2.1. Bor Nitrür Kullanım Alanları

- Sıcak ve ergimiş metallerle temas eden yüzeylerde kaplama olarak kullanılır. Bor nitrür kaplama, korozyonu ve kimyasal olarak malzemenin reaksiyona girmesini önler. Bu nedenle de, kalıpların yüzeyinin kaplanmasında,
- Aynı amaçlarla cam ve plastik endüstrisinde,
- Kompozit üretiminde, bor nitrür, belli oranlarda silisyum nitrür ile karıştırılarak (60:40, 50:50 veya 40:60) nozül pota, termokupul kılıfı ve cam kalıplarla ilgili refrakter malzeme olarak ve diğer seramik malzemelerle birlikte kompozit yapımında (Örneğin; Al₂O₃/BN, AlN/BN, 3Al₂O₃.2SiO₂.xZrO₂/BN),
- Yüksek sıcaklıklarda yağlayıcı olarak,
- Yüksek ısıl şok direncinin ve yüksek tokluğun istendiği uygulamalarda (potalar ve refrakter astar uygulamaları dahil),
- Yüksek dielektrik dayanımı, düşük dielektrik sabiti ve yüksek ısıl iletkenliğine haiz olması sebebiyle, termal macun olarak elektronik ve elektroteknik endüstrisinde,
- Kozmetik endüstrisinde,

- Seramik ve cam endüstrisinde (pota, destekleyici vb. malzeme olarak) kullanılır [2].

3. KOMPOZİT OLUŞTURAN İNORGANİK NANOPARTİKÜLLER

İnorganik nanopartikül yeni nanokompozitler geliştirmek için mükemmel kuvvetlendirici ve destek verici materyaldir. İnorganik nanopartiküller, iyi bir ısı dayanım özelliğine ve yüksek yüzey bağlanma enerjisine sahiptirler. Bu yüzden, örneğin polimer ile inorganik partiküllerin birleştirilmesi sonucu mükemmel özelliklere sahip yeni nanokompozitlerin eldesi mümkündür. İnorganik nanopartiküller, katı haldeki sahip oldukları özelliklere göre, çok daha üstün optik, elektronik, termal ve manyetik özelliklere sahiptirler. Geleneksel mikro boyutlu partiküllere göre, nanopartiküller çok daha büyük hacim-yüzey oranına sahiptirler. Partikül büyüklüğü düştükçe, yüzeyde bulunan molekül/atom yüzdesi ciddi oranda artış göstermektedir [3,4]. Bunun sonucu olarak, Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler gibi partikül arası kuvvetler, çok daha güçlü hale gelirler. Yüzey enerjisini düşürmek için uygulanması gereken kimyasal modifikasyonlar gerçekleşmediği takdirde, nanopartiküllerin topak veya aglomere yapıya dönüşmesi ve bunun nanopartiküllerin kompozit oluşturacak ana faz içerisinde düzgün ve homojen bir şekilde dağılımını engelleyeceği bir gerçektir. Üretilecek olan kompozitlerin özellikleri, katkı malzemesi olarak kullanılacak nanomalzemelerin şekli, hacmi ve sistemin morfolojisi ile direkt olarak bağlantılıdır [5]. Özelliklerin iyileştirilmesi, katkı malzemesinin uzunluk/çap oranı, dağılıma ve oryantasyona, ayrıca katkı malzemesi ile ana fazın bağlanma başarısı gibi bir çok farklı faktöre bağlıdır [6]. Örneğin filosilikat adı verilen killeri, bir oktahedral Al tabaka ve iki tetrahedral Si tabakası olmak üzere sandviç yapıya sahiptirler. Kaolinit, montmorillonit (MMT), saponit gibi çok sayıda filosilikat çeşitleri vardır. MMT, 218 nm uzunluğunda paketlenmiş silikat tabakalarından ve 1,230 nm uzunluğunda sentetik mikadan oluşur [7]. Nano boyutlu killeri yüksek uzunluk/çap oranına ve yüksek dayanıklılığa sahip olduklarından kompozit üretiminde oldukça önemli rol oynayan inorganik nanopartiküllerdendir. Diğer bir örnek olarak, altın nanopartikülleri gümüş, nikel,

titanyum oksit gibi inorganik nanopartiküller sınıfındadır. Altın nanopartikülleri (<50nm), nanoküre, nanorod, ya da nano kafes tarzı değişik geometrilere hazırlanabilmektedir. Bu partiküller, yüzey plazmon rezonant özelliği gösterirler, özellikle biyosensör uygulamalarında yaygın bir kullanım alanları mevcuttur [8]. Kompozit oluşturan nanopartiküller incelendiğinde, silika (SiO₂) polimer kompozit üretiminde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Silika nanopartiküllerinin sahip olduğu yüksek yüzey alanı avantajı kompozit üretiminde kullanımını arttırmaktadır. Polimer bazlı kompozit oluştururken, nanopartikülün polimer içerisinde dağılması, elde edilecek kompozitin üstün özellikler göstermesi açısından oldukça önemlidir. Bu aşamada, nanopartiküllerin deaglomerasyonu ve dağılımı oldukça önemli bir sorun teşkil etmektedir [9]. Gümüş (Ag) nanopartiküllerinin, yapılan çalışmalarda, özellikle antimikrobiyel etkilerinin çok yüksek olduğu da kanıtlanmıştır [10, 11].

Kullanılan farklı inorganik nanopartiküllerin, üretilen kompozitlere sağladığı çok sayıda avantajı ve üstün özelliği bulunmaktadır. Kompozit malzemeler diğer malzemelere oranla belli sıcaklık değerlerine kadar maliyet açısından üstünlük sağladığından dolayı tercih edilmektedir. Diğer malzemeler gibi yüksek yatırım maliyeti gerekeceği gibi hafif malzemelerdir. Bu da taşıma ve depolama açısından önemli maliyet avantajları sağlar. Dolayısıyla nano yapıları malzemeler metal, seramik ve polimer malzemelere oranla daha ekonomiktirler.

Nano yapıları malzemeler çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahiptirler. Ayrıca kırılmalara karşı oldukça dayanıklıdır. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilirler dolayısıyla çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilirler. Örneğin; polipropilen–kil sisteminde saf polipropile oranla gerilme modülünün artmasıyla birlikte çok daha esnek ve basınç altında kırılmaya dayanıklı malzemelerin elde edilebileceği ispatlanmıştır.

Maddelerin genel olarak elektriksel özellikleri; iletkenlik, direnç ve dielektrik kuvvet gibi kavramlarla tanımlanır. Metallerin bünyesinde bulunan elektronlar kolayca hareket ederek malzemeye iletkenlik özelliğini verirken geleneksel polimer ve seramiklerde ise elektronların veya iyonların hareketleri kısıtlıdır dolayısıyla yalıtkanlık özellikleri vardır. Kompozit malzemelerin yapısında bulunan iyon değiştirici kilden dolayı elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Mesela birbirine pek benzemeyen iki nano tüp molekülü uç uca birleştirilirse birleşme noktası diyot olarak adlandırılan bir elektrik devresi gibi davranır. Diyotlar devrelerde genellikle alternatif akımı, doğru akıma çevirmekte kullanılır.

Nanokompozitler daha yüksek sıcaklıkta bile daha kararlı bir yapı gösterirler. Örneğin; bilim adamları PMMA - bentonit nanokompozit sistemiyle saf PMMA sistemlerinin camsı geçiş sıcaklıklarını test etmesi sonucunda, nanokompozit sisteminin kil miktarı ile doğru orantılı olarak daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduklarını ispatlamışlardır [12].

3.1. Nano Kompozit Oluşturan İnorganik Nano Malzemelerin Yüzey Özellikleri

Kompoziti oluşturan bileşenlerin birbirilerine olan sınırına arayüz denir. Difüzyonun ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği geçiş bölgesi interfaz olarak adlandırılır [13]. Çok bileşenli sistemlerde arayüzey, kompozitin mekanik ve fiziksel özellikler bakımından önemli bir rol oynar. Arayüzey etkileşimi kompozitin özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Kompozitin arayüzeydeki etkileşimi, iyonik bağ, kovalent bağ, hidrojen bağı, dipolar etkileşimi gibi kimyasal bağ veya ikincil bağlarla sağlanabilir. Kovalent bağ ve hidrojen bağ güçlü bağlanma ve verimli bir şekilde örneğin polimer matriksden takviye maddesine ve güçlendirici malzemeye gerilim geçişini sağlar [14].

Arayüzey etkileşimleri geliştirmek için genellikle takviye malzemesinin yüzeyi işleme tabi tutulur. Takviye malzemesinin modifikasyonu yüzeyinin bağlayıcı ile fonksiyonel gruplar kazanması sonucu, yüzeyinin polimer ile uyumlu gelmesi ile sağlanır. Takviye malzemesinin yüzey modifikasyonu ile partiküller arası etkileşim azaltılır ve böylelikle aglomerasyon oluşumu da engellenmiş olunur. Partiküller ile takviye edilmiş kompozitlerde yüzey modifikasyonu için bağlayıcı ajanlar ve yüzey aktif maddeler kullanılır. Sistem için uygun yüzey modifiye ediciyi seçmek önemlidir [15].

Bağlayıcı ajanlar organik, inorganik ve organik-inorganik olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Akrlatlar, amitler, imitler, epoksidler, organik asitler, monomerler gibi çeşitli dallara ayrılırken, örneğin silikatlar inorganik bağlayıcı ajan grubuna dahildirler. Silan ve titanat bağlayıcı ajanlar ise organik-inorganik bağlayıcı ajan sınıfında sayılmaktadır [16].

Takviye malzemesinin yüzeyinin modifikasyonu hidrofobik karakter kazandırır ve nem emilimini azaltır. İnorganik takviye malzemeleri yüzeylerinde çoğunlukla hidroksil grupları vardır. Bu da yüksek enerjisine sahip partiküllerin rahatça atmosferdeki nemi kendilerine bağlamalarına sebep olur. İnorganik takviye malzemelerinin hidrofilik karakterlerinden dolayı arayüzeyde atmosferik su toplanır ve matrikse difüze olur. Bunun sonucu olarak nemli bir atmosfere maruz kalan takviye malzemesi/termoplastik arayüzeyindeki bağlar zayıflar ve kolayca bozulur. Bu yüzden partiküller bağlayıcı ajan ile modifiye edilir ve hidrofobik karakter kazandırılır. Kompozitten beklenen özellikler partiküller aglomere halde iken sağlanamaz. Yüksek performans yalnızca takviye malzemesinin matriks tarafından başarılı bir şekilde ıslatılması sonucu elde edilir. Bağlayıcı ajanlar birbirlerinden farklıdır. Bağlayıcı ajanlar takviye malzemelerinin yüzey gerilimlerini azaltarak partiküllerin matriks ile uyumunu geliştirir. Yağ asitleri veya stearik asit ile modifiye edilen partiküller polaritelerinin değişmesi sonucu matriks ile uyumlulukları artırılırken bifonksiyonel molekül olan bağlayıcı ajanlar sahip oldukları organik ve inorganik uçlar ile matriksin ve inorganik takviye malzemesi arasında kimyasal bağ kurar. Bir çok bağlayıcı ajan

inorganik partikül takviyeli kompozit sistemlerde kullanılmıştır Bağlayıcı ajanlar organik ve inorganik uçlara sahip bifonksiyonel moleküllerdir. Matriks-takviye malzemesi arayüzeyindeki bağlanmayı kuvvetlendirerek nihai kompozitin kimyasal dayanımını artırır, mekanik özelliklerini iyileştirir. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcı ajanlar silan ve titanat gibi sahip oldukları kimyasal kompozisyon sayesinde hem takviye malzemesinin yüzeyi ile hem matriks yüzeyi ile reaksiyona giren bileşiklerdir.

Bağlayıcı ajanın kompozitin özelliklerini geliştirmesinde birçok mekanizma etkili olmaktadır:

- Zayıf bağlı tabakalar : Bağlayıcı ajanlar zayıf bağlı tabakaları yok eder.
- Deforme olabilen tabakalar : Bağlayıcı ajanlar tok ve esnek tabakalar üretir.
- Sıkı tutunmuş tabakalar : Bağlayıcı ajanlar, yüksek oranda çapraz bağlanmış arafaz bölgeleri oluşmasını sağlar.
- Islanabilirlik : Bağlayıcı ajanlar matriks ve takviye malzemesi arasında ıslanabilirliği artırır.
- Kimyasal bağ yapma : Matriks ve dolgu malzemesi arasında kovalent bağ oluşumunu sağlar.
- Asit-baz etkisi : Bağlayıcı ajanlar takviye malzemesinin yüzey asiditesini ayarlar [17].

Silan bağlayıcı ajanların, organik ve inorganik malzemeler arasında bağ kurma kabiliyeti vardır. Birbirine benzer olmayan iki malzemenin karşılaşması esnasında, en azından bir malzemenin, silikat, alüminat, borat gibi yer kabuğunun prensip bileşenleri olan silisyumlu bir yüzeyi bulunmaktadır. Silan bağlayıcı ajanın tipik genel formülü iki sınıf fonksiyonellik barındırır. Eşitlik 1’de silan bağlayıcı ajanın genel formülü verilmektedir.

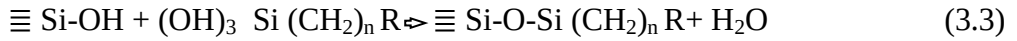
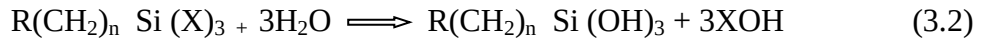


Bu eşitlikte:

X, alkoksi, halojen veya amin gibi hidrolize olabilecek grubu

R, hidrolize olmayan organik radikali temsil etmektedir.

Hidrolizin ardından, diğer silanol grupları ile kondanse olabilecek olan silanol grubu oluşur. Örneğin, silisyumlu takviye malzemeleri yüzeylerinde, siloksan bağlanmaları meydana gelir. Stabil çökelme ürünleri, ayrıca alüminyum, zirkonyum, titanyum ve nikel gibi diğer oksitlerle de oluşur. Daha stabil olan bağlar ise, bor, demir ve karbon oksitlerinde oluşur. Alkali metal oksitleri ve karbonatlar Si-O- ile stabil bağlar oluşturmazlar. Silan bağlayıcı ajanlar bu özellikleri ile, organik ve inorganik malzemeler arasında kovalent bağ kurarlar [18]. Eşitlik 2 ve Eşitlik 3'te hidroliz ve çökelme reaksiyonları verilmektedir.



Silan bağlayıcı ajanının hidrolize olan grubu çoğunlukla su ile hidrolize edilirken bazen katalist olarak sisteme asit veya baz eklenir. Sisteme suyun eklenmesi en önemli parametredir. Su molekülleri hidrolizi sağlar ve silanoller ($\equiv Si-OH$) oluşturur. Sonrasında silanoller kombine olur, 2 silane molekülü arasında siloksan bağları ($\equiv Si-O-Si \equiv$) yapar. Silanol grupları kondense olup, kurutma şartlarına ve muamele zamanına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur. Siloksan gruplarının oluşumu bağlayıcı ajanın takviye malzemesi ile bağ yapmasını sağlar [19].

Uygun olan silan bağlayıcı ajanı seçmek farklı faktörlere bağlıdır. Bunlar;

- Yüzey hidroksil gruplarının konsantrasyonu,
- Yüzey hidroksil gruplarının tipi,
- Oluşan bağın hidrolitik stabilitesi,
- Altlığın fiziksel boyutlarıdır.

Bağlayıcı ajanın fonksiyonel grupları kompozit arafazını güçlendirmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir. Bağ oluşum mekanizması birçok etkene bağlıdır. Bunlar; ortamın pH'ı, polimer ve organosilanın termodinamik uyumluluğu, sıcaklığa bağlı olan hidroliz ve kondansasyon tepkimeleri, sıcaklığa bağlı olan polimer zincirlerinin düğümlenmemiş olması (nüfuz etmenin iyileşmesi için) ve polimer ile silan fonksiyonel grupların kovalent bağ ile bağlanması için gerekli aktivasyon enerjisidir [20]. Çizelge 3.1'de organik, inorganik ve organik-inorganik bağlayıcı ajanların bazılarının listesi verilmektedir.

Yüzeyi silan ile modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile organik polimerin arayüzeyinde bağlanmayı kuvvetlenmesi;

- Takviye malzemesinin polimer tarafından ıslanmasını iyileştirerek.
- İnorganik takviye malzemesi ve organik polimerin uyumluluğunu arttırarak.
- Yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer arasında hidrojen bağı oluşturarak.
- Yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer arasında çift kovalent bağ oluşturması sayesinde sağlanır [21].

Çizelge 3.1. Bağlayıcı ajan türleri [22]

Organik Bağlayıcı Ajan Türleri	İnorganik Bağlayıcı Ajan Türleri	Organik-İnorganik Bağlayıcı Ajan Türleri
Akrilatlar	Sodyum Silikatlar	Silanlar
Amitler ve İmitler		Titanatlar
Anhidritler		
Klorotiazinler		
Epoksidler		
Organik Asitler		

3.2. Yüzeyi Modifiye Edilmiş İnorganik Nanopartiküllerin Uygulama Alanları

Takviye malzemesi olarak kullanılacak inorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu üretilen kompozit malzemenin istenilen üstün özelliklere sahip olması açısından büyük bir öneme sahiptir. Wu ve ark. [10] polipropilen matriks fazına takviye malzemesi olarak kullanacakları nano silikayı modifiye ederek elde edilen nanokompozitlerin çekme testlerindeki artışları incelemişlerdir. Chin ve ark. [23] takviye malzemesi olarak nanoboyuta indirdikleri montmorillonit kullanmışlar ve matriks faz olarak da epoksi kullanmışlardır. Ma ve ark. [24] inorganik nanopartiküllerin ikili epoksili sistemlerde takviye malzemesi olarak kullanımının mekanik özelliklerine ve dayanıklılığına etkisini araştırmışlardır. Takviye malzemesi olarak kullanılan nanopartiküller ilk olarak sol-jel reaksiyonu ile sentezlenmiş ve ardından silanol grupları ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Ahşap fiber ve polimer kompozit alanındaki çalışmalarda ise, ahşap tozu ve polipropilen kompozitin mekanik özelliklerini arttırmak için metakriloksipropilmetoksi-silan yüzey modifikasyonu kullanılmıştır [18]. Sabzi ve ark. [25] TiO_2 nanopartiküllerinin yüzeylerini silan bağlayıcı ajan ile modifiye etmişler, poliüretan matriksinden oluşan kompozitlerin kaplama özelliklerini incelemişlerdir. TiO_2 nanopartiküllerinin yüzey modifikasyonu için amino propil trimetoksi silan kullanılmıştır. Hong ve ark. [26] polimetil metakrilatı (PMMA) ZnO nanopartikülleri ile graft etme işlemi uygulayıp elde ettiği nanokompozitin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Bu çalışma esnasında, ZnO nanopartiküllerinin, metasiloksiporpol trimetoksi silan ile yüzey modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada hekzagonal bor nitrür (hBN), Bor Teknolojileri ve Mekatronik (BORTEK) firmasından temin edilmiştir. Başlangıç tozu olarak kullanılan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozlarını dağıtmak için saflık dereceleri %99.8'den yüksek olan N,N-Dimethylformamide ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$) ve kloroform Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır. Üretilen bor nitrür nano tabakalarının (BNNS) yüzey aktifleşmesi için kullanılan 148,23 g/ mol molekül ağırlığında viniltrimetoksi silan (VTS) ise Merck Chemicals' dan satın alınmıştır.

4.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada başlangıç tozu olarak kullanılan hekzagonal bor nitrürden nano tabakalı bor nitrür (BNNS) üretmek için Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidics M 110P), mikro yapı analizi için SEM-EDX (Zeiss Supra VP 50) ve TEM-EDX-STEM-PEELS (Jeol 2100F), partikül boyut dağılım analizi için Malvern Mastersizer Nano series – Nano ZS cihazı, faz analizi için X-ray difraktometresi (XRD, Rigaku RINT 2200, Japan), fonksiyonel grup analizi için Bruker Tensor 27 (FT-IR), TGA Q500 – TA Instrument, temas açısı analizi için Attension Tensiometer, aglomere tozların dağılımını sağlamak amacıyla Heidolph MR Hei-Standart manyetik karıştırıcı, üretilen tozların kurutulması ve silanlama işleminin gerçekleşmesi için NÜVE-FN 055 Etüv, mikro yapı karakterizasyonları öncesi numune hazırlama işlemi için Transsonic TS 540 ultrasonik cihazı kullanılmıştır.

4.3. Yapılan Deneyler

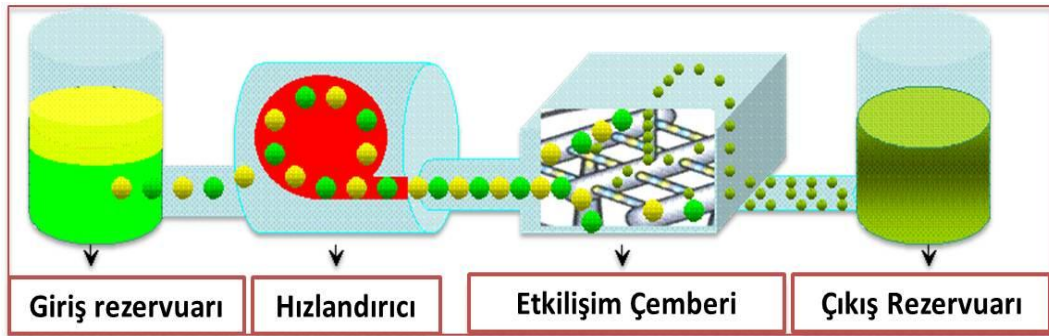
4.3.1. Mikro hekzagonal bor nitrür sentezi

Başlangıç tozu olarak kullanılacak olan mikro hekzagonal bor nitrür tozu BORTEK firması tarafından üretilmiştir. Hekzagonal bor nitrür tozu, bor oksidin nitrürlenmesiyle ham bor nitrür olarak elde edilmektedir. Nano tabakalı bor nitrür sentezi için kullanılacak başlangıç mikro bor nitrür tozu eldesi amacıyla, ilk işlem olarak ham bor nitrür tozunun tane boyutunu küçültmek amacı ile öğütme işlemi yapılmaktadır. hBN plakaları kendi içlerinde kuvvetli kovalent bağla bağlı iken plakalar arasında zayıf Van der Waals bağı mevcuttur. Üretim sırasında öğütme işlemi, plakalar arasındaki bağları kopararak birbirinden ayırmak için yapılmaktadır. Bor nitrür tozu içinde bulunan herhangi bir impürite fazının uzaklaştırılması amacıyla liç uygulanmaktadır. Liç işleminde kullanılan sulu asit çözeltisinin ürün içindeki impürite fazlar üzerinde etkili olması beklenmektedir. Liç işlemi sonrası elde edilen tozlar ısıtma işlemine tabi tutularak ısıtma işlemi sonrası elde edilen hekzagonal bor nitrür tozu, deneylerde kullanılacak nihai tane boyutuna erişmesi için son olarak planetary değirmende öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

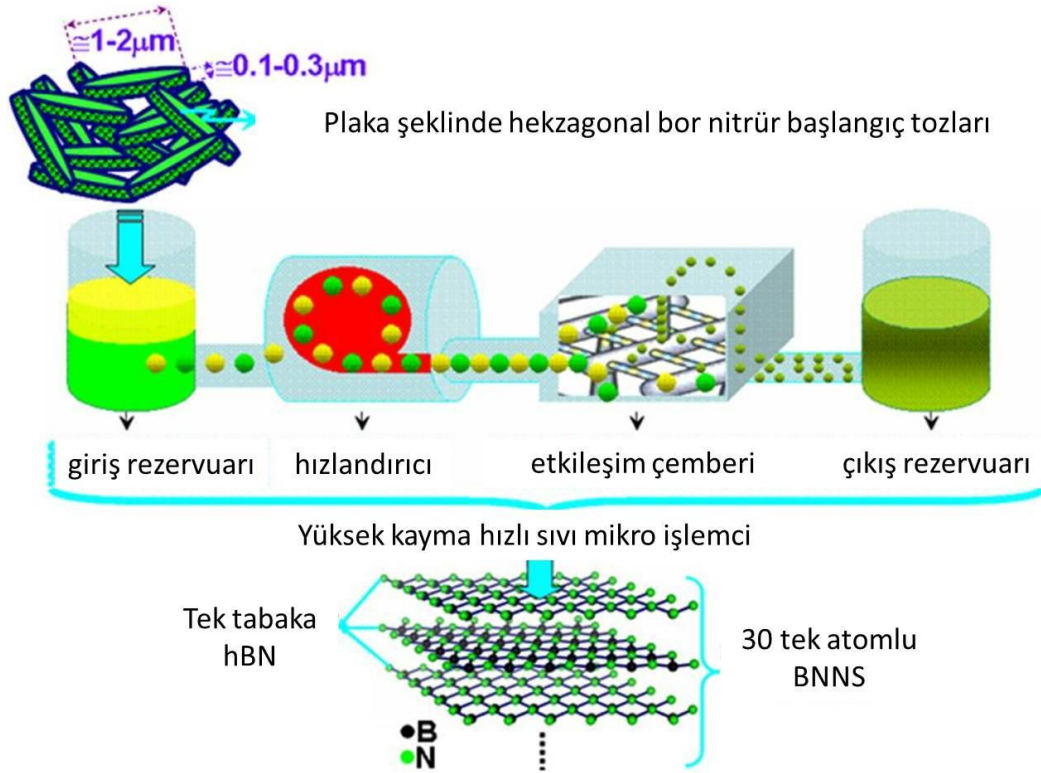
4.3.2. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) üretimi

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) devam edebilen proses karakteristiği ile tane deaglomerizasyonu, dağılımı ve boyut küçülmesi için oldukça kullanışlı bir cihazdır. Bu gelişmiş teknik, ilaç ve biyoteknoloji sanayinde, nano parçacıkların bir solüsyon içerisinde çok homojen bir şekilde dağılması, bakteri veya hücrenin parçalanması, ilaç enkapsulasyon işlemleri için son birkaç yıldır başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada, bu tekniği bir nano dolgu maddesini polimer veya organik bir çözücü içerisinde dağıtmak için kullanılmaktadır. Şekil 4.1’de yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin çalışma prensibi şematiği ve Şekil 4.2’de bu çalışmada kullanılan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin BNNS eldesindeki çalışma prensibi verilmiştir. Çoklu faza sahip olan başlangıç ürünü, işlemcinin giriş rezervuarına konulur. Basınç hızlandırıcı

pompa, yüksek basınç yaratarak (2069 bara kadar), ürünü etkileşim bölmesine yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile ulaştırır. Bu dar bölmenin içerisinde, ürün insan saçı kadar ince olan değişik geometrilerdeki mikro kanallara ayrılarak akışını sürdürür. Daha sonra ise, ürüne tekrar bir araya gelmesi yönünde bir kuvvet uygulanır ki bu kuvvet herhangi bir homojenizatör, sonikatör veya mekanik karıştırıcının uygulayabileceği kuvvete oranla çok daha fazla darbe ve kayma oranı uygulayabilen bir kuvvettir. Son kısımda ise, bitmiş ürün gerekliyse efektif olarak soğutulur ve çıkış rezervuarından toplanır. Bu çalışmada kullanılan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin etkileşim çemberi Z-tipi bir etkileşim çemberidir. Etkileşim çemberinde yüksek basınç ile çözelti girişinin bulunduğu 200 mikrometrelik ilk giriş bölgesi ve 100 mikrometrelik düşük basınçlı çıkış bölgesi mevcuttur. Çoklu bölme veya mikro bölmeleri paralel şekilde yerleştirilerek oluşturulan sistem, tutarlı sonuçlara ulaşabilmek açısından çok daha faydalı olacaktır. Çalışmada kullanılan etkileşim bölmesinin şematik yapısı ve mikro kanal tipi Şekil 4.3.'tedir.

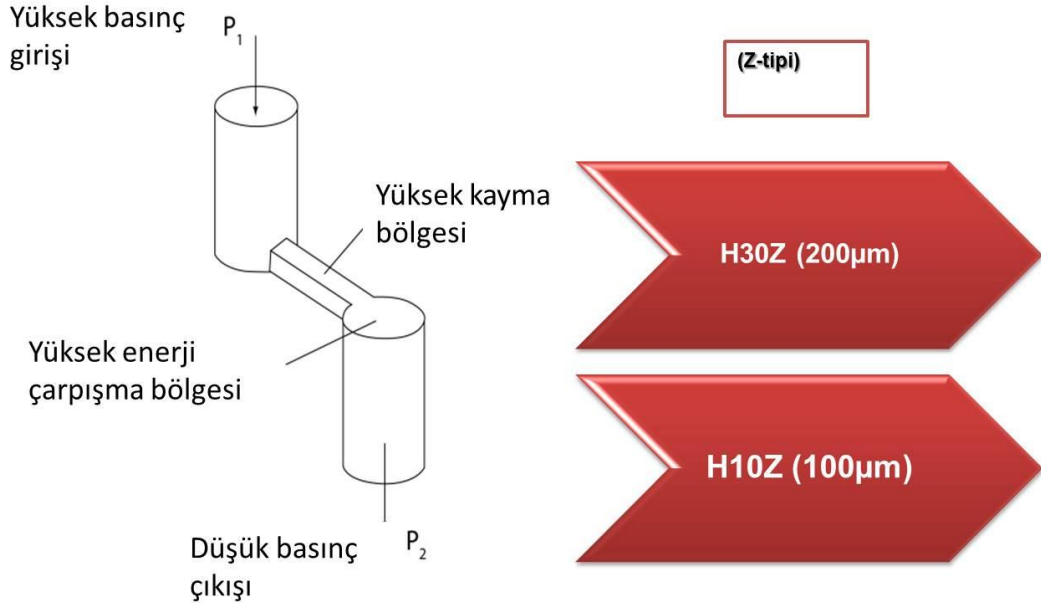


Şekil 4.1. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci çalışma prensibi



Şekil 4.2. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanarak BNNS eldesi

Prosesin optimum parametrelerini belirlemek için, bölme tipi, bölge büyüklüğü, işlem basıncı, malzemeye uygulanan çevrim sayısı olmak üzere toplamda dört temel değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler proses sürecinde harcanan toplam enerjiyi, tane boyut küçülmesini, proses süresini belirleyen, prosesin istenilen parametreler doğrultusunda ilerlemesini sağlayan değişkenlerdir. Ayrıca yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilecek olan hekzagonal bor nitrür içeren süspansiyonların, proses sürecinde, sıcaklıklarının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin yaşanmaması için sistem su ile soğutulmakta, sıcaklık artışı devam eden prosesin çevrim aşamalarında engellenmektedir.

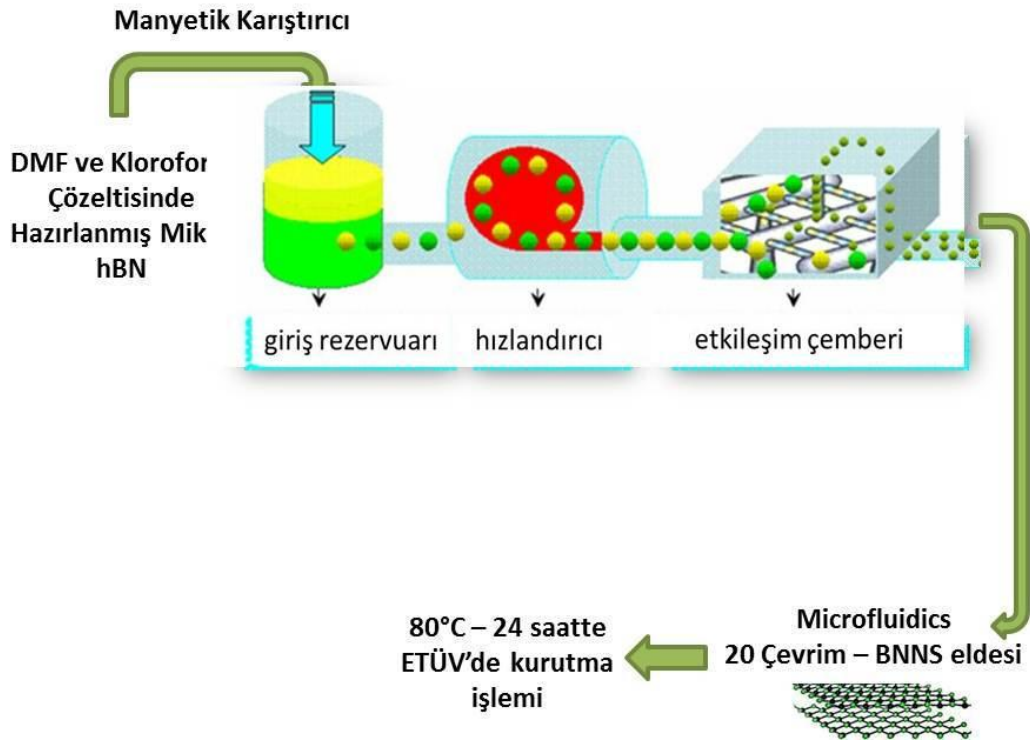


Şekil 4.3. Etkileşim çemberi geometrik yapısı

Özel olarak dizayn edilmiş uyguladığı yüksek basınç sayesinde yüksek kayma oranı uygulayan işlemci (microfluidics) düzgün bir şekilde sıvı süspansiyonları birbirinden ayırmakta ve ortamda aglomere olmuş nanopartiküllerin dağılmasını sağlamaktadır. Bunlara ek olarak tabakalı yapıya sahip nano boyuttaki partiküllerden nanoboyutta tabaka üretimi yapılabilir.

Hekzagonal bor nitrür tabakalı bir yapıya sahiptir. B ve N atomları kendi aralarında kovalent bağ ile bağlı olmasına rağmen, plakalar arasındaki bağ zayıf Van der Waals bağıdır. Yüksek kayma oranı uygulayan işlemci (microfluidics) ile plakalar birbirinden ayrılabilir. Uygulanan yüksek basınç ile van der Waals bağları kırılır. Plakaları birbirinden ayırmak için geleneksel yöntemler olarak sonikatör veya mekanik karıştırıcılar kullanılabilir ancak yüksek kayma oranına sahip bir mikro işlemci kullanıldığı takdirde elde edilecek kayma oranı geleneksel yöntemlerden binlerce kat daha fazla olacaktır. Başlangıç tozu olan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozu, dağıtıcı olarak kullanılan DMF ve kloroform ile (ağırlıkça 6:1) süspansiyon hazırlanmıştır.

300 ile 400 mikro metre arasında olan hekzagonal bor nitrür tozlarının aglomere yapısını açmak, tane boyutunu düşürmek ve hekzagonal bor nitrür plakalarını birbirinden ayırmak ve BNNS elde etmek amacıyla, dağıtıcı olarak dimethylformamide (DMF) ve kloroformdan oluşan bir çözelti hazırlanmaktadır. Bu çözeltide DMF, kloroform ve hBN, sırasıyla ağırlıkça %94, %1, %5 kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci cihazından 20 çevrim olmak üzere geçirilmiş, ardından süzülerek, 80°C’de 24 saat bekletilerek DMF ve kloroformun yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işleme ait işlem şeması Şekil 4.4’te verilmiştir. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden tabakalarının birbirinden ayrılması için geçirilen hekzagonal bor nitrürün, 20 çevrim sayısının optimum çevrim sayısı olduğunu belirlemek amacıyla sırasıyla 10, 20, ve 40 çevrim sayılarında solüsyondan numuneler alınmış, numunelerin plaka yapıları taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.



Şekil 4.4. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci ile BNNS eldesi akım şeması

4.3.3. Tabakalara ayrılmış hekzagonal bor nitrür (BNNS) silan modifikasyonu

Başlangıç tozu olan hekzagonal bor nitrür (hBN) tozundan tabakalarına ayrılmış bor nitrür (BNNS) elde etmek amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci kullanılmıştır. Başlangıç tozu olarak kullanılan hBN'in dağıtılmasının ardından, oldukça ince katmanlı büyük plaka boylarına sahip bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir [27]. BNNS tozlarının silanlanması temel amacı, kullanılacak olan polimer matriks ile katkı malzemesi olan BNNS'in arasındaki uyumluluğu arttırmak, buna ek olarak da matriks-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir. Şekil 4.5'te çalışmada izlenen silan yüzey modifikasyon süreci gösterilmektedir.

Etanol ve saf su karışımından hazırlanan solüsyon pH değerinin 4 olması amacıyla sülfirik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Proseste kullanılacak olan silan bağlayıcı ajanının miktarı Eşitlik 4 ile hesaplanmıştır [28]:

$$X = \left(\frac{A}{\omega}\right) f \quad (4.1)$$

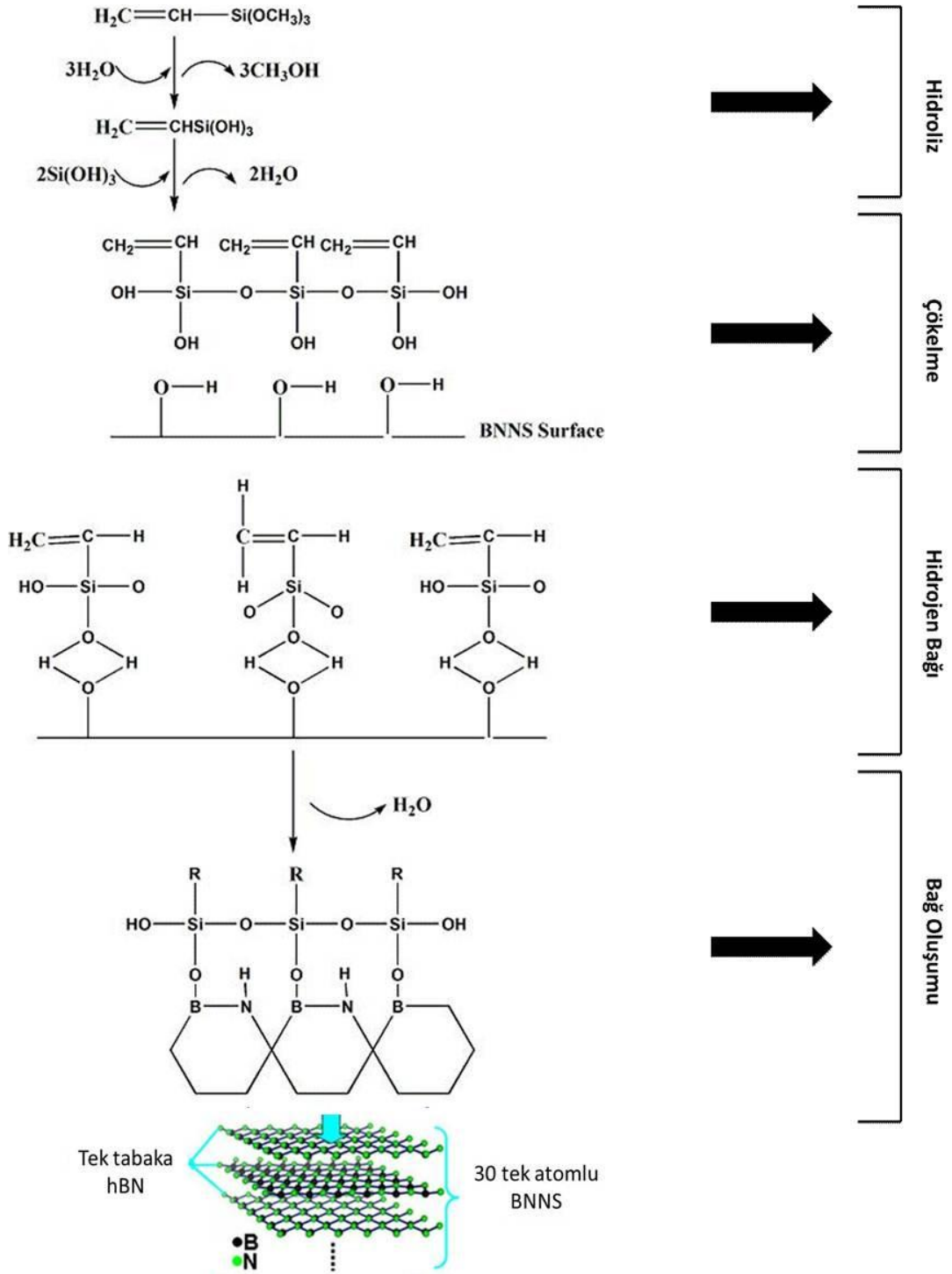
Eşitlik 4'te:

X, katkı malzemesi olarak kullanılacak malzemenin yüzeyinin tamamen kaplanabilmesi için gerekli olan silan bağlayıcı ajanının miktarını (gram cinsinden),

f, katkı malzemesi miktarını (g),

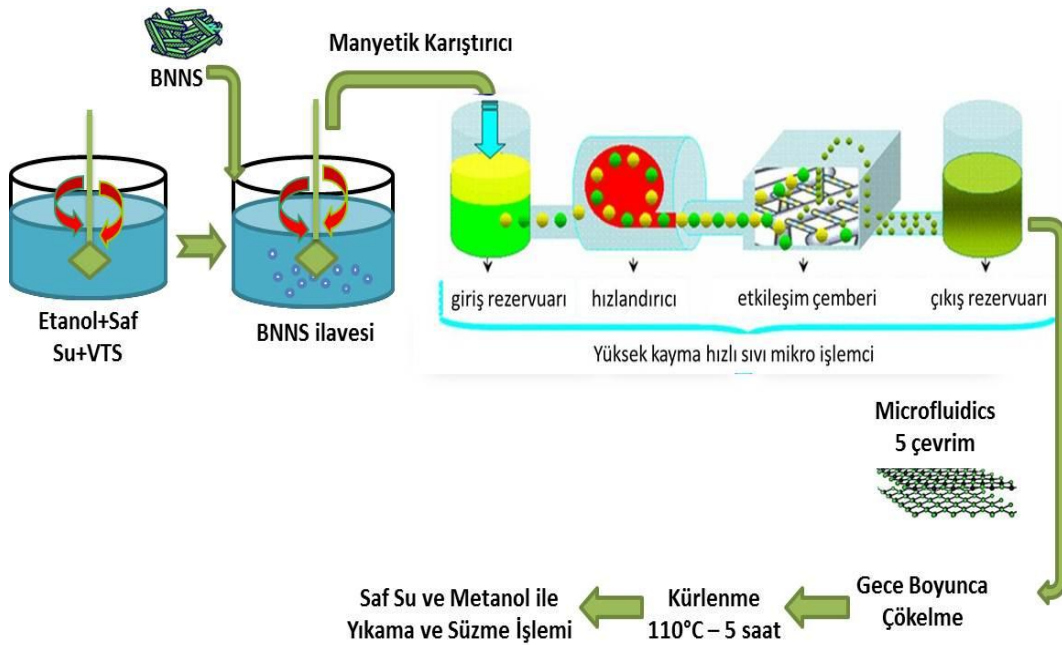
A, BNNS'in yüzey alanını (m²/g),

ω , silan bağlayıcı ajanının (VTS) ıslanma yüzeyini belirtmektedir.



Şekil 4.5. Silanlama prosesinin şematik gösterimi

Bu aşama sonrasında, solüsyona eklenecek olan VTS miktarı BNNSs'in ağırlıkça %3'ü olarak belirlenmiştir. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca 50°C'de karıştırılmış, sonra BNNS sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi aynı sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden katkı malzemesi silan bağlayıcı ajan karışımı 5 çevrim olmak üzere geçirilmiştir. BNNSs yüzeyi ve silan bağlayıcı ajan arasında hidrojen bağlarının oluşması için, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden alınan solüsyon bir gece boyunca oda sıcaklığında kondanse edilmiştir. Kondanse işleminin ardından, solüsyon filtreden geçirilerek, etüvde 110°C'de 5 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması ve siloksan ağının oluşması için kürleme işlemine tabii tutulmuştur. Etüvden alınan son ürün, birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Metanol, BNNSs yüzeyine kimyasal olarak değil, sadece fiziksel olarak bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini ortadan kaldırdığı için kullanılmıştır [28]. Şekil 4.6'da silan modifikasyonu prosesi akım şeması verilmektedir.



Şekil 4.6. Silanlama süreci akım şeması

4.3.4. Numunelerin karakterizasyonu

4.3.4.1. Mikro yapı karakterizasyonu

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) tekniği kullanılarak başlangıç tozu olan mikro hBN' dan bor nitrür nano tabakaları elde etme amacının sonuçlarını analiz etmek amacı ile SEM (Zeiss Supra VP 50) ve TEM-EDX-STEM-PEELS (Jeol 2100F) esaslı analitik ve kristallografik teknikler kullanılmıştır. Ayrıca üretilen BNNS'lerin silan kimyasalı ile modifiye edilmelerinden sonra morfolojik karakterizasyonları için yine TEM cihazı kullanılmış ve görüntüler alınmıştır.

4.3.4.2. Tane boyut dağılımının belirlenmesi

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci, başlangıç tozu olarak kullanılan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrürlerin tabakalarını birbirinden ayırmak için kullanılmıştır. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci ile, deaglomere olmuş büyük plakalı bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir. Silanlı ve silansız BNNS için, partikül büyüklüğü analizi, SEM ve TEM ile yapılan partikül karakterizasyonuna destek veriler elde edilmek için kullanılmıştır. hBN, BNNS ve silan modifiye edilmiş BNNS için partikül büyüklüğü analizleri Malvern Mastersizer Nano series – Nano ZS cihazı ile, oda sıcaklığı koşullarında, dağıtıcı ortam olarak DMF kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.4.3. Faz analizi

BNNS ve silanlanmış BNNS tozlarındaki morfolojik değişimler göz önüne alınarak, partiküller X-ray difraktometresi (XRD, Rigaku RINT 2200, Japan) cihazı ile, nikel filtreli CuK α radyasyonu kullanılarak 10° ile 60° 2 θ dereceleri arasında 2°/dak tarama hızında, 40 kV ve 30 mA altında analiz edilmiştir.

4.3.4.4. Fonksiyonel grup karakterizasyonu

FT-IR analizi fiziksel olarak bağlanmış tortu silanlardan kurtulmuş BNNS'lerin, kimyasal olarak yüzeylerine bağlanmış silan bağlayıcı ajanlarının fonksiyonel gruplarını belirlemek ve silan modifiyesiz analizi gerçekleştirilen BNNS ile karşılaştırılmasının yapılması amacıyla uygulanmıştır. Üretilen silanlı ve silansız BNNS tozlarının kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi Bruker Tensor 27 cihazı kullanılarak, ATR modu ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR sonuçları, 64 tarama süresinde, 500 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} arasında 4 cm^{-1} çözünürlük koşulları altında alınmıştır.

4.3.4.5. Termal karakterizasyon (TGA)

Silan modifiyeli ve modifiyesiz BNNS'lerin kütle kaybı farkları ile silan modifiyesinin analizini yapmak amacıyla, termal gravimetrik analiz (TGA) analizi, TGA Q 500 – TA Instrument cihazı kullanılarak N_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz, modüle – standart metod – modüle her 200 saniyede $\pm 5^\circ\text{C}$ ve $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Analizler 20-25 gram arasında hazırlanan numuneler ile 800°C 'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir.

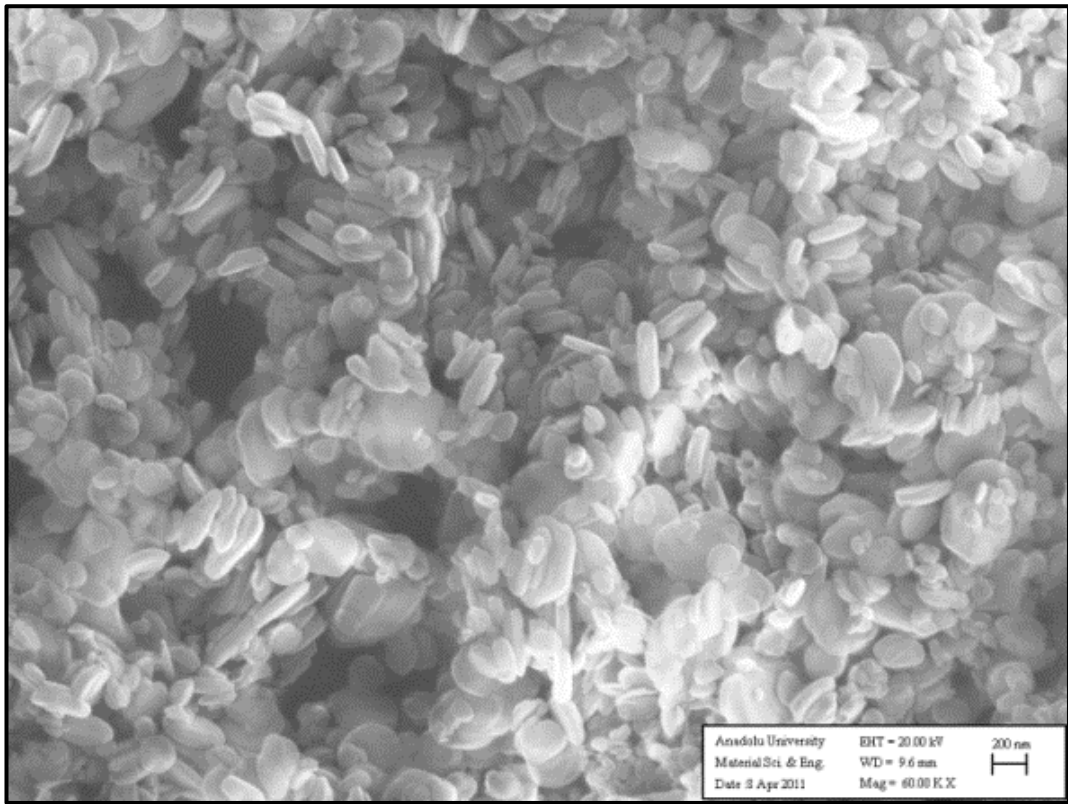
4.3.4.6. Temas açısı karakterizasyonu

Temas açısı ölçümü, malzemelerin ıslanabilirlik seviyesini belirlemek için kullanılan bir metottur. Üretilen silanlı ve silansız BNNS'lerin hidrofilik ve hidrofobik karakterlerini analiz etmek amacıyla, temas açısı ölçümü için de Attension Tensiometer cihazı kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında, sıvı faz olarak saf su kullanılarak, sabit damla hacminde, statik temas açısı test metodu ile gerçekleştirilmiştir.

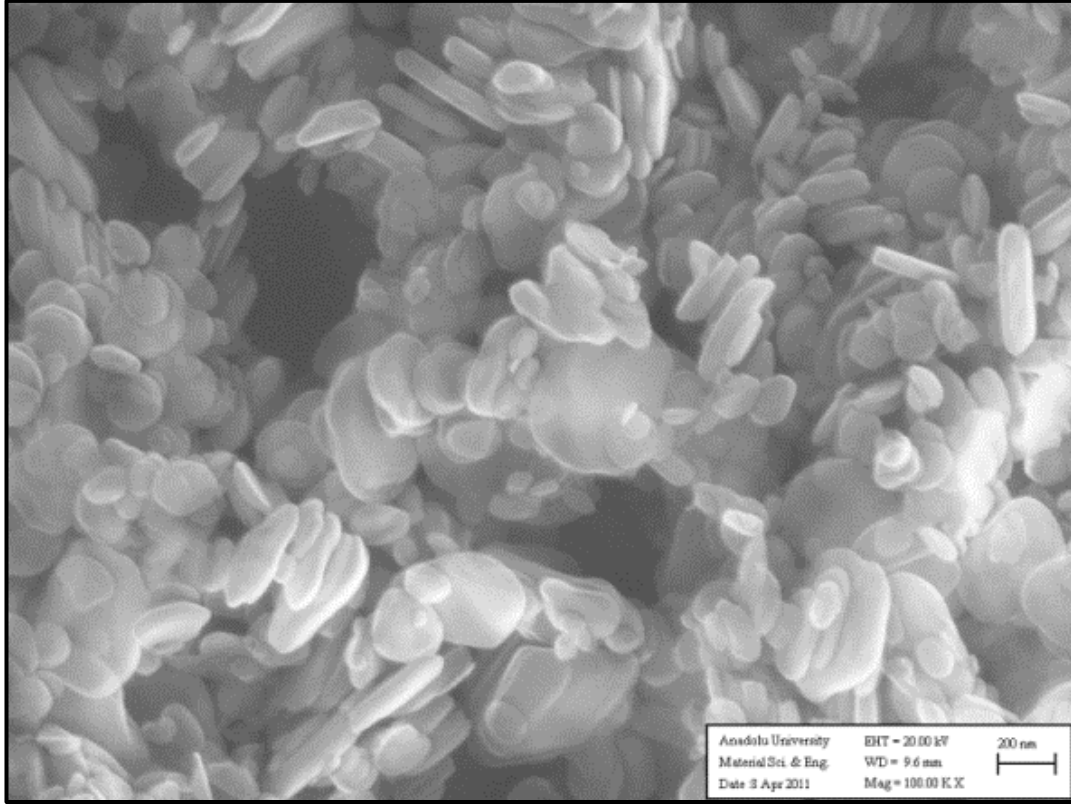
4.4. Deney Sonuçları

4.4.1. Hekzagonal bor nitrür karakterizasyonu sonuçları

Başlangıç tozu olan hekzagonal bor nitrüre ait SEM görüntüleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Görüntüler incelendiği zaman, plakaların aglomere ve boyutları küçük plakalardan oluşan yapısı açık bir şekilde gözlemlenmektedir.

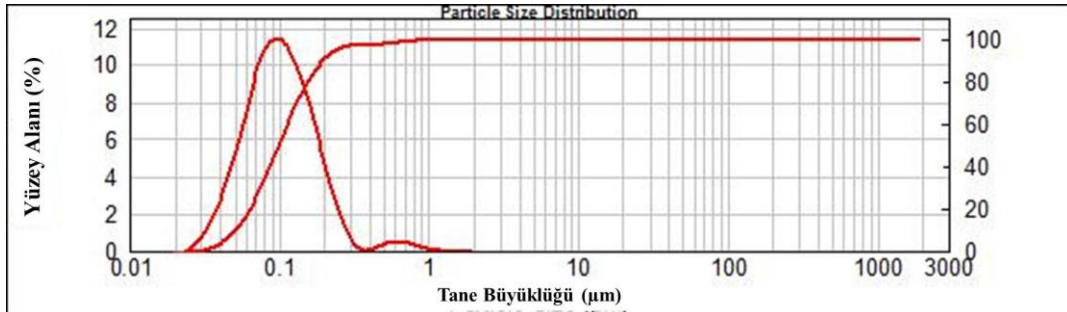


Şekil 4.7. Saf hekzagonal bor nitrüre ait 60000 büyütmede SEM görüntüsü

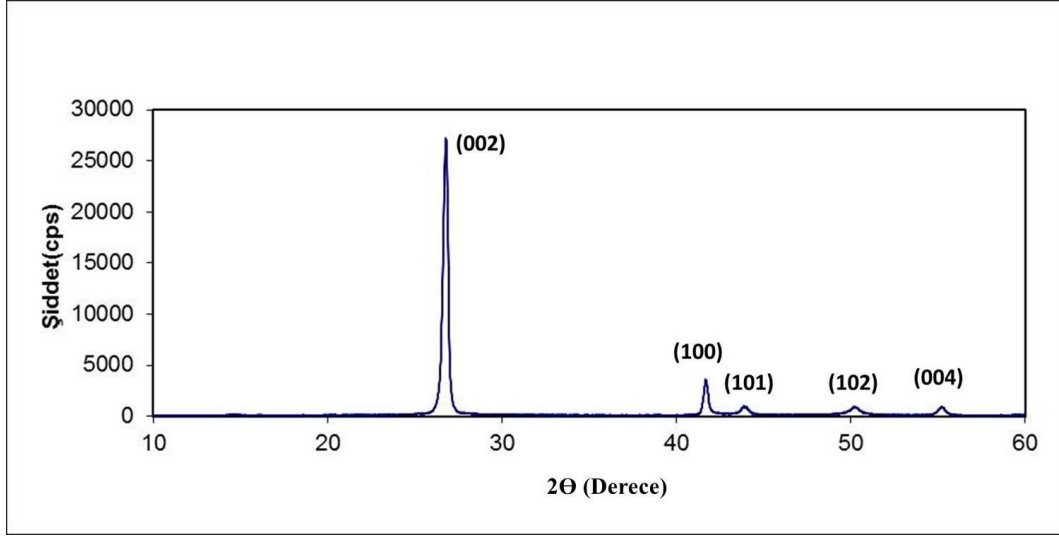


Şekil 4.8. Saf hekzagonal bor nitrüre ait 100000 büyütmede SEM görüntüsü

Başlangıç hekzagonal bor nitrür tozlarının tane boyut dağılımları, tane boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir (Şekil 4.9). Faz analiz sonuçları (Şekil 4.10) incelendiğinde, hBN tozunun çok saf ve iyi kristalleşmiş yapıda olduğu JCPDS 34-0421 kart no belirtilen tüm pikler net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 4.9. Başlangıç hBN tozlarının tane boyut dağılım sonuçları

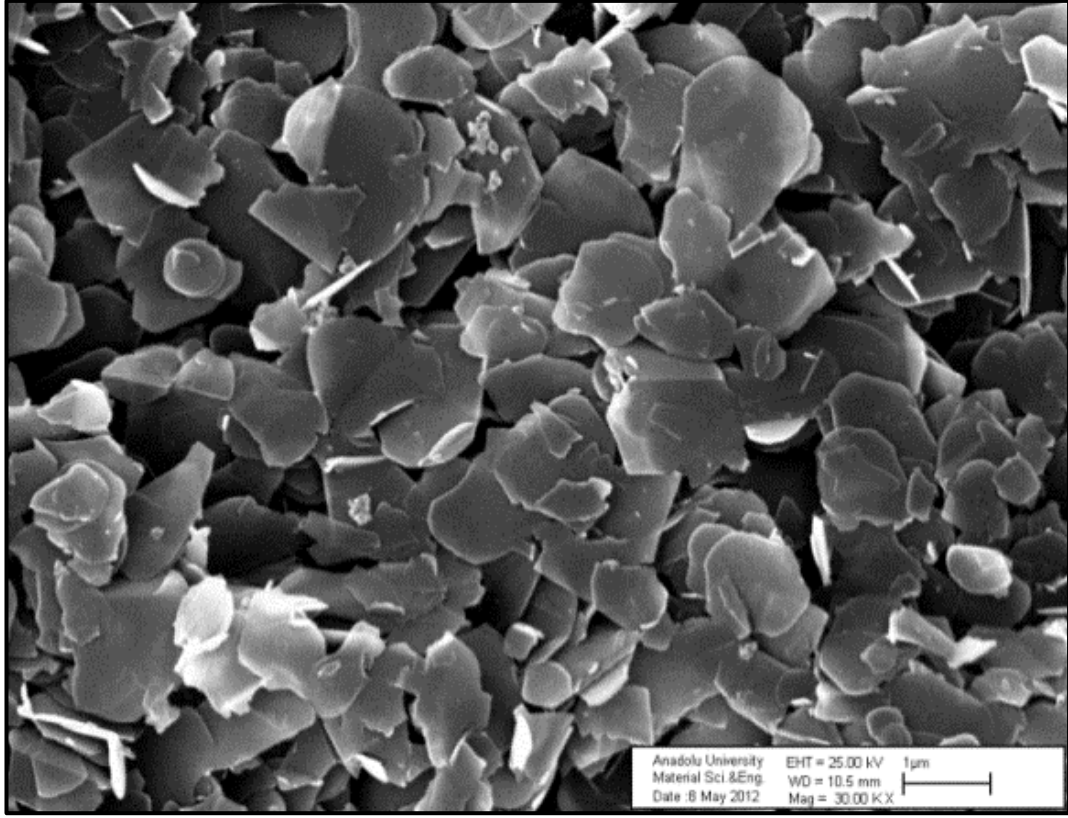


Şekil 4.10. Başlangıç hBN tozlarının XRD analiz sonuçları

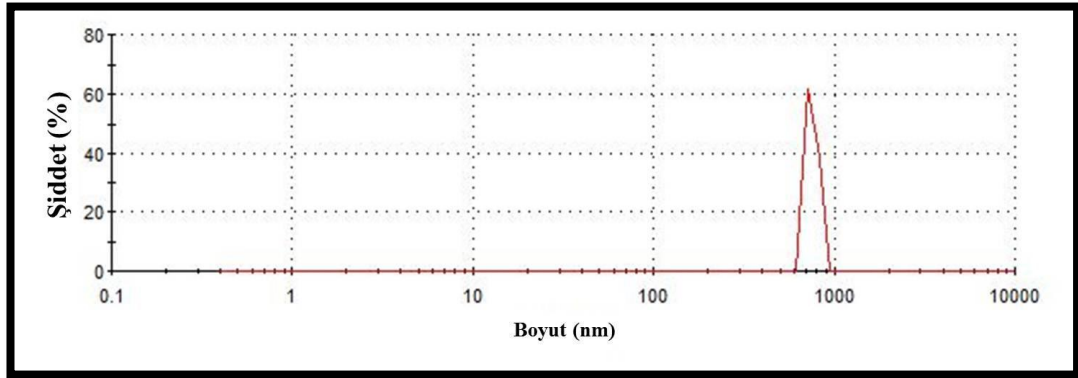
4.4.2. Mikro hekzagonal bor nitrür karakterizasyon sonuçları

Başlangıç hBN tozundan üretilen mikro plakalara sahip hekzagonal bor nitrür tozu BORTEK firması tarafından bu çalışma için üretilmiştir. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanılmadan önce, başlangıç tozu olarak kullanılan mikro hekzagonal bor nitrür tozlarına ait taramalı elektron mikroskobu incelemesi Şekil 4.11’dedir. Görüntünün incelemesi sonucu hBN plakalarının yaklaşık 1 mikron boyutunda oldukları gözlemlenebilmektedir.

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirildikten sonra tane elde edilecek tane boyut değişimlerini gözlemlemek ve üretilen BNNS’lerin silan modifikasyonu sonrası tane boyut değerlerini kıyaslayabilmek adına, mikro hekzagonal bor nitrür tozlarının tane boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikro hBN’lerin ortalama tane boyutu 755.7 nm olarak saptanmıştır. Şekil 4.12’de mikro hBN tozlarına ait tane boyut dağılım sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.11. Mikro hekzagonal bor nitrür tozuna ait SEM görüntüsü

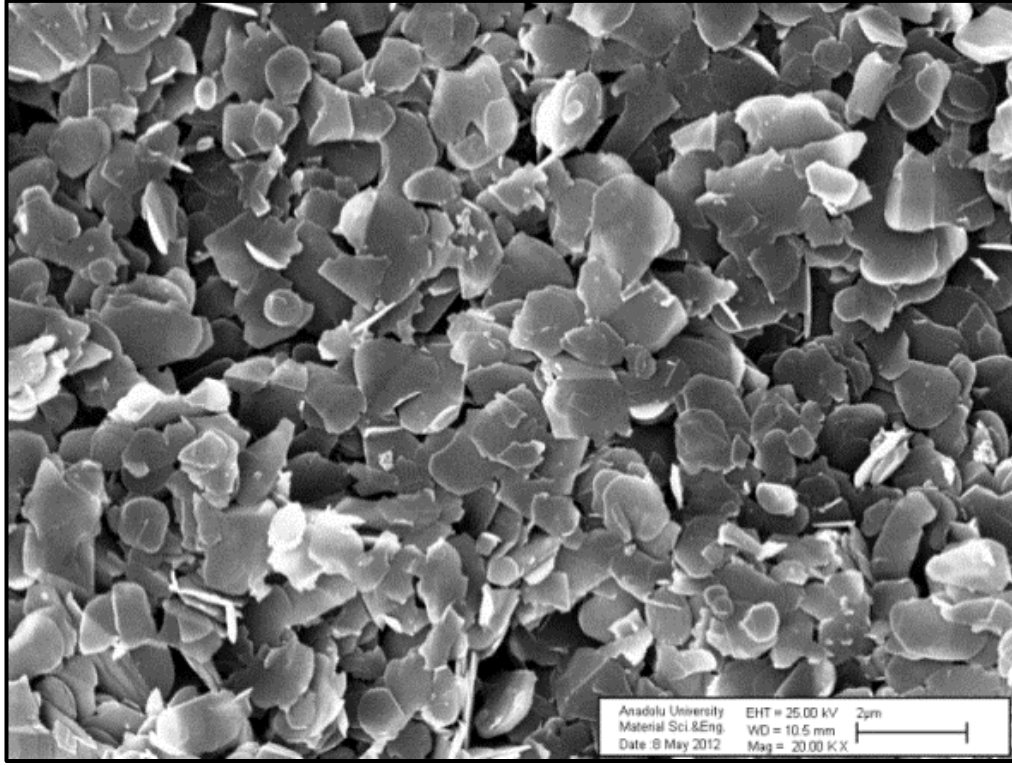


Şekil 4.12. Mikro hBN tozlarının tane boyut dağılım sonuçları

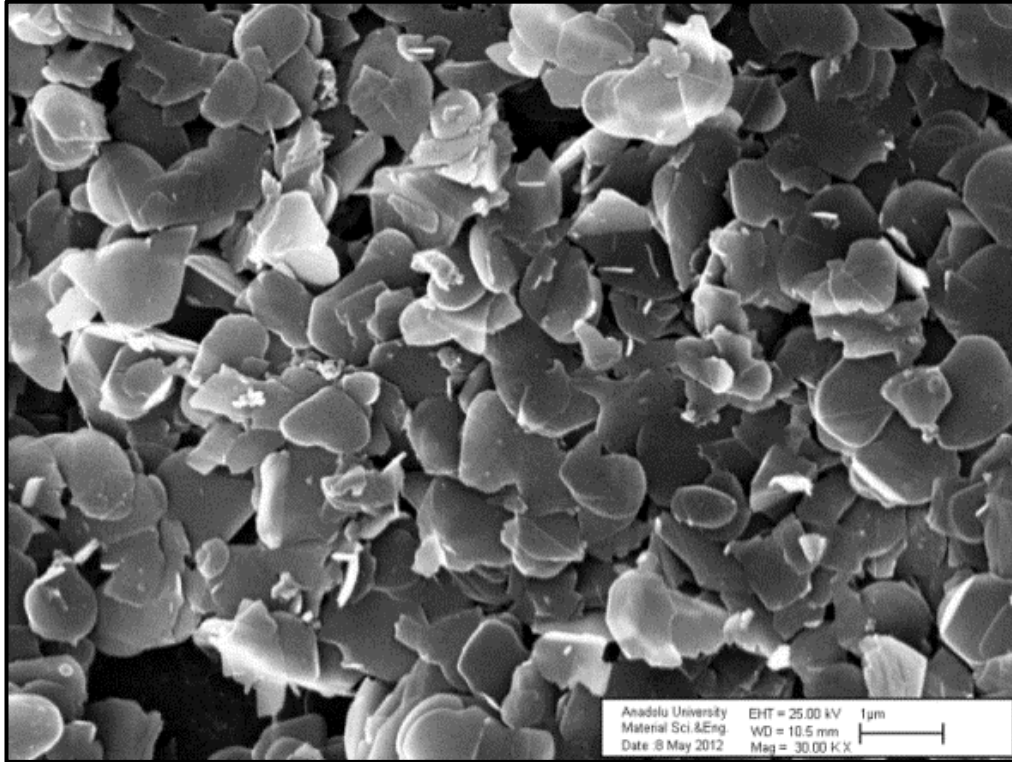
4.4.3. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) ve silan modifiyeli BNNS karakterizasyon sonuçları

4.4.3.1. Mikro yapı karakterizasyon sonuçları

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilerek elde edilen nano tabakalı bor nitrür yapısının sahip olduğu birbirinden ayrılmış hekzagonal bor nitrür tabakaları görüntülemek amacıyla SEM (Zeiss Supra VP 50) cihazı kullanılmıştır. Mikro yapılı hekzagonal bor nitrürleri nano tabakalı bor nitrür plakaları haline getirirken, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin gerek proses zamanı kısalığı, gerekse enerji tasarrufu açısından avantajlarını elde edebilmek, üretilen BNNS'lerin tam olarak plakalarının birbirinden ayrılıp hayalet yapıları plakalar elde edilecek kadar ayrıştırılmasını sağlamak ve aynı zamanda plakaların kırılmasını engelleyerek mikron boyuttaki genişliklerini muhafaza edebilmek açısından, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci prosesinin optimum çevrim sayısı belirlenmiştir. Bu aşamada, sürekli bir proses olan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden, 10, 20 ve 40 çevrimlerde numuneler alınarak plaka yapıları mikroskop ile incelenmiştir. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden 10 çevrim geçirilerek elde edilen BNNS'lere ait görüntüler Şekil 4.13'tedir. 10 çevrim geçirilerek elde edilen BNNS'lerin plakalarında herhangi bir kırılma tespit edilmemiş ve tabakaların birbirinden ayrılmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ancak tabakaların sahip olması gereken yeterli şeffaf yapı elde edilmemiştir.

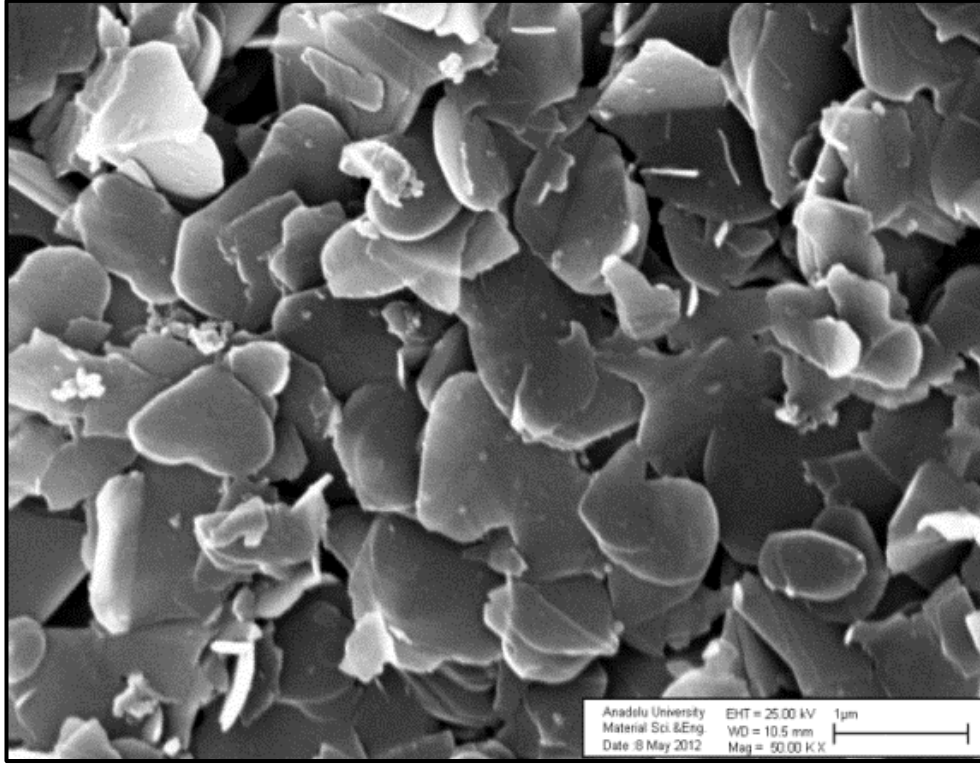


(a)



(b)

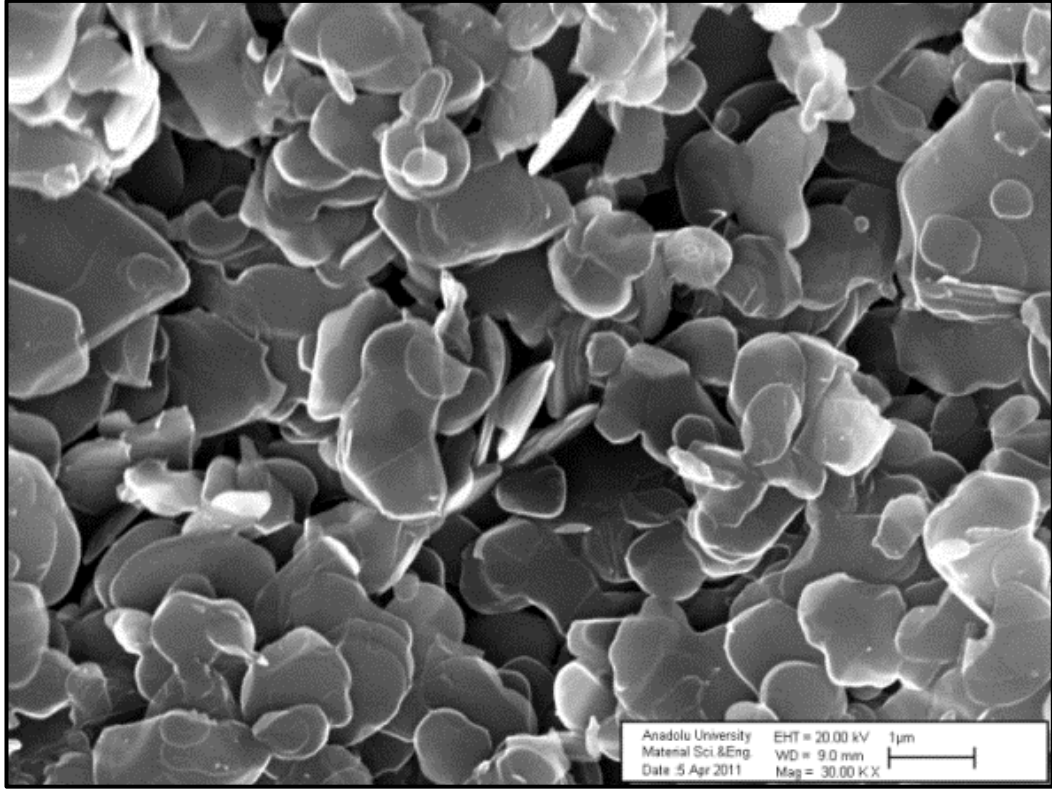
Şekil 4.13. 10 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait (a) 20000 büyütme (b) 30000 büyütme (c) 40000 büyütmede SEM görüntüleri



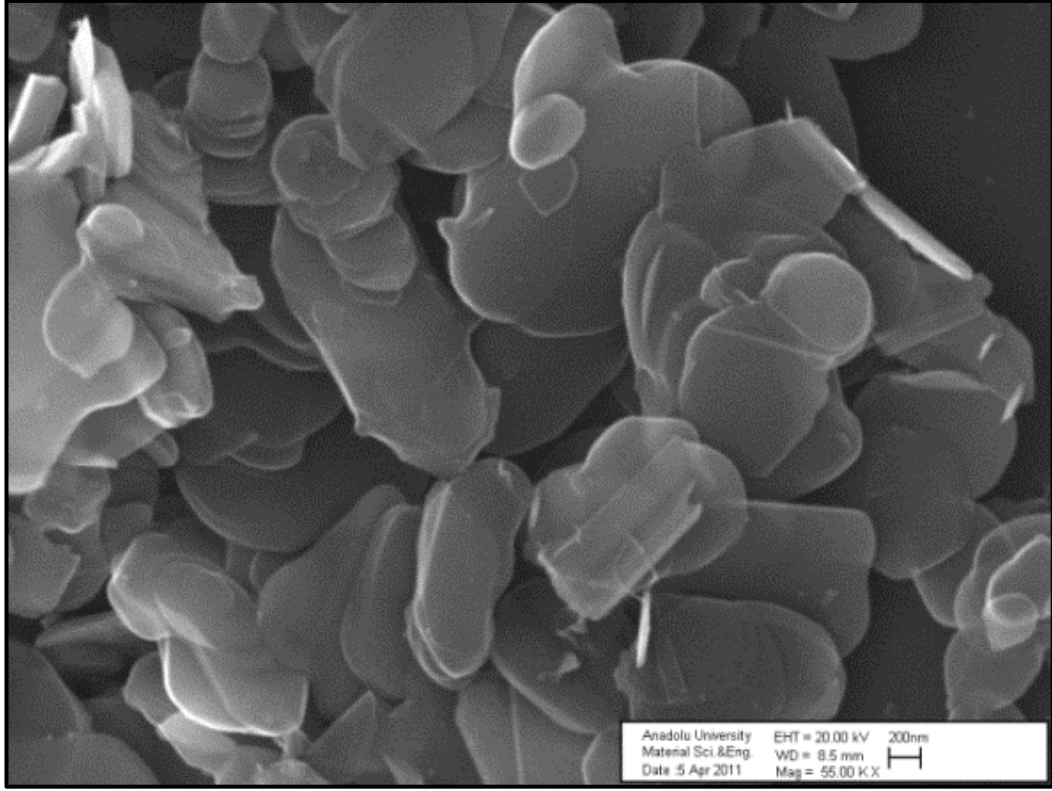
(c)

Şekil 4.13. (Devam) 10 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait (a) 20000 büyütme (b) 30000 büyütme (c) 40000 büyütmede SEM görüntüleri

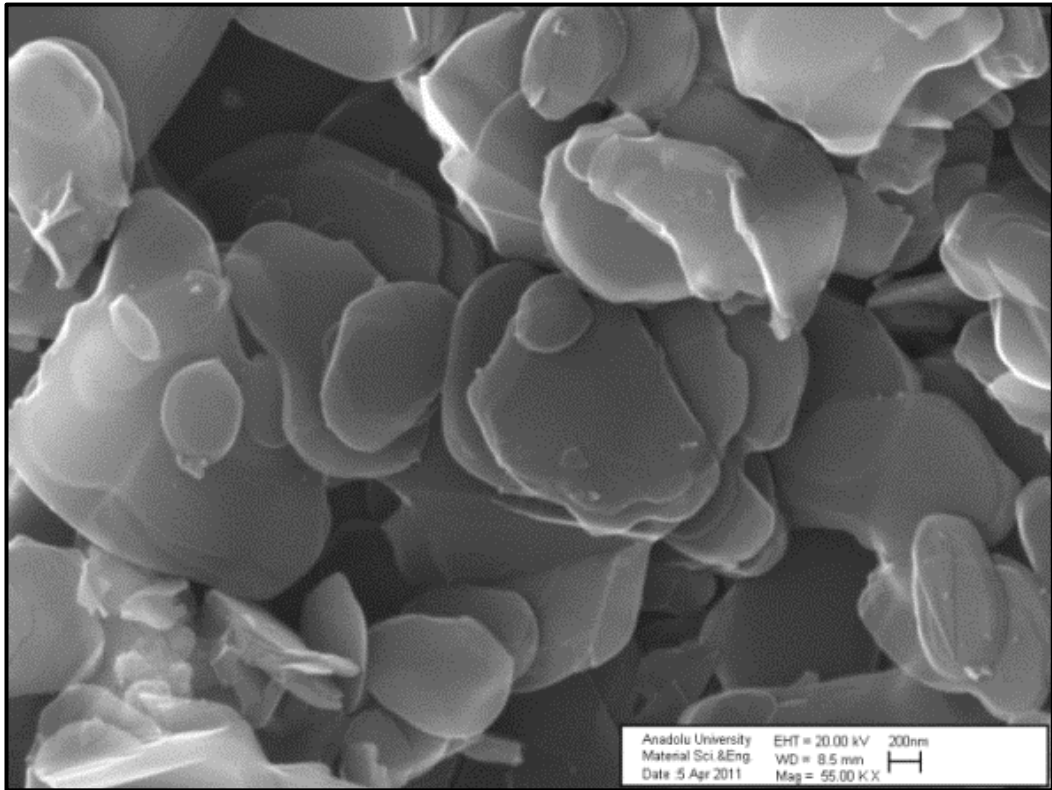
Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden 20 çevrim olmak üzere geçirilerek elde edilen BNNS'lere ait görüntüler Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'tedir. 20 çevrimlik numunelere ait SEM görüntülerine bakıldığında ise, hekzagonal bor nitrürün plakalarının başarılı bir şekilde, herhangi bir plaka kırılması meydana gelmeden birbirinden ayrıldıkları, bu tabakaların şeffaf yapıları ile beraber tek tabakalı düzende oldukları açık olarak görülmektedir.



Şekil 4.14. 20 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 30000 büyütme SEM görüntüsü

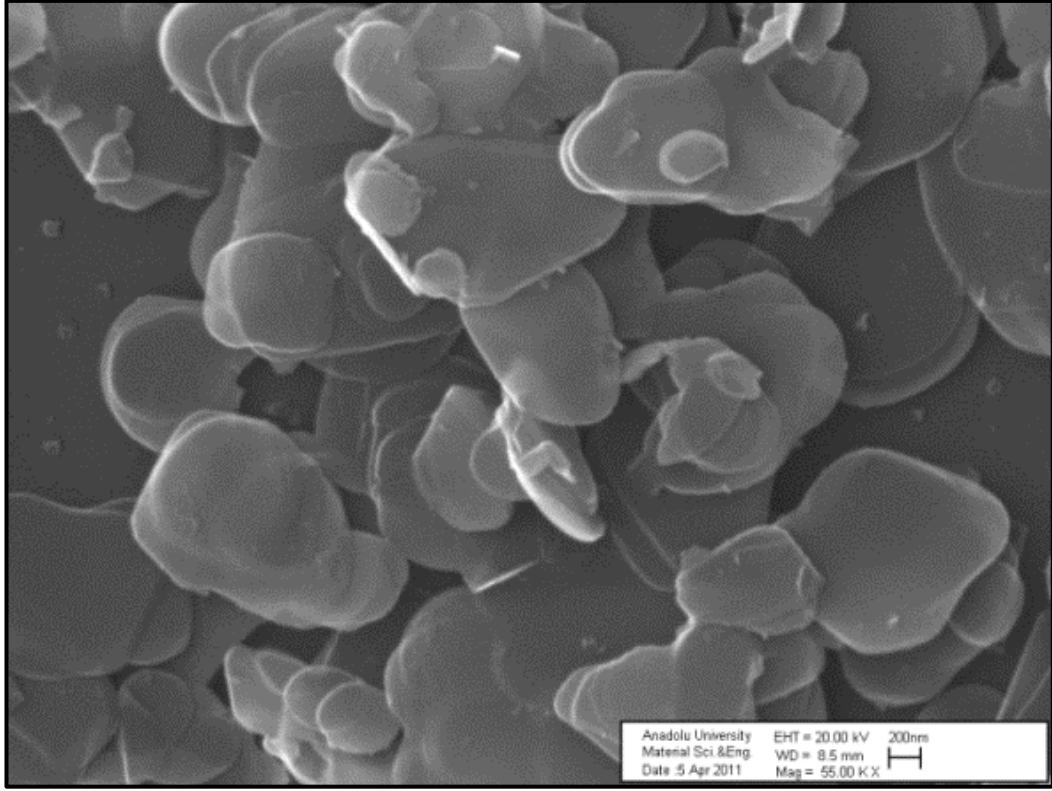


(a)

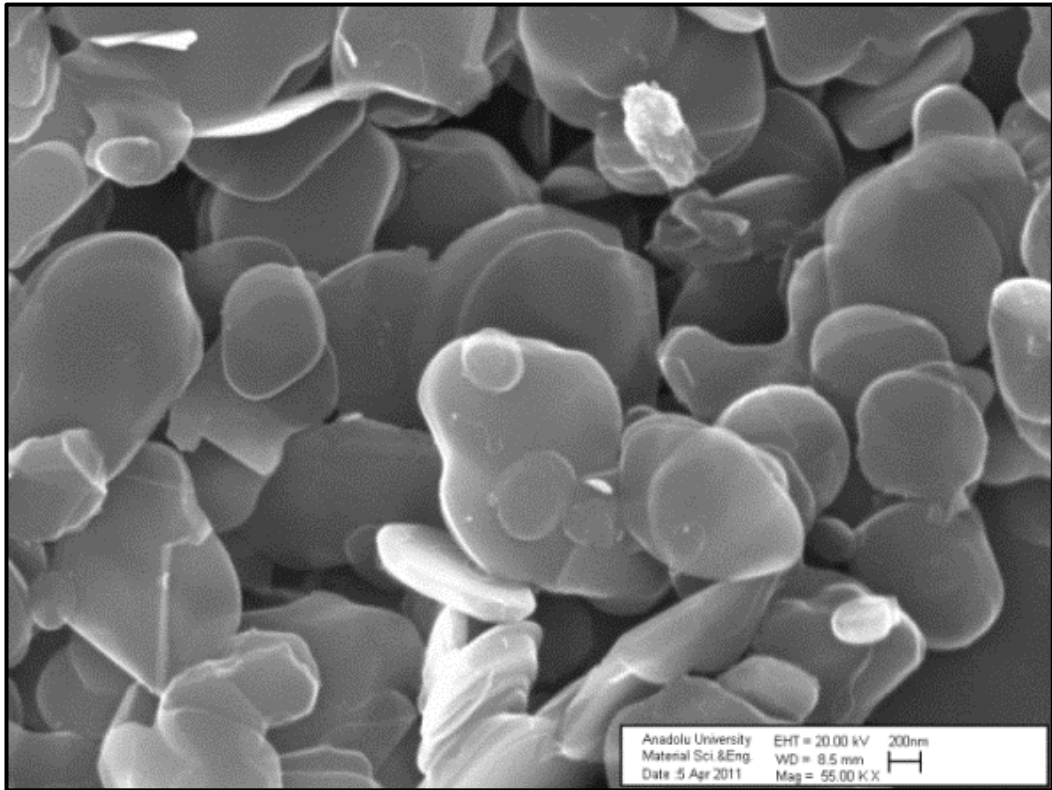


(b)

Şekil 4.15. 20 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 55000 büyütmede SEM görüntüleri



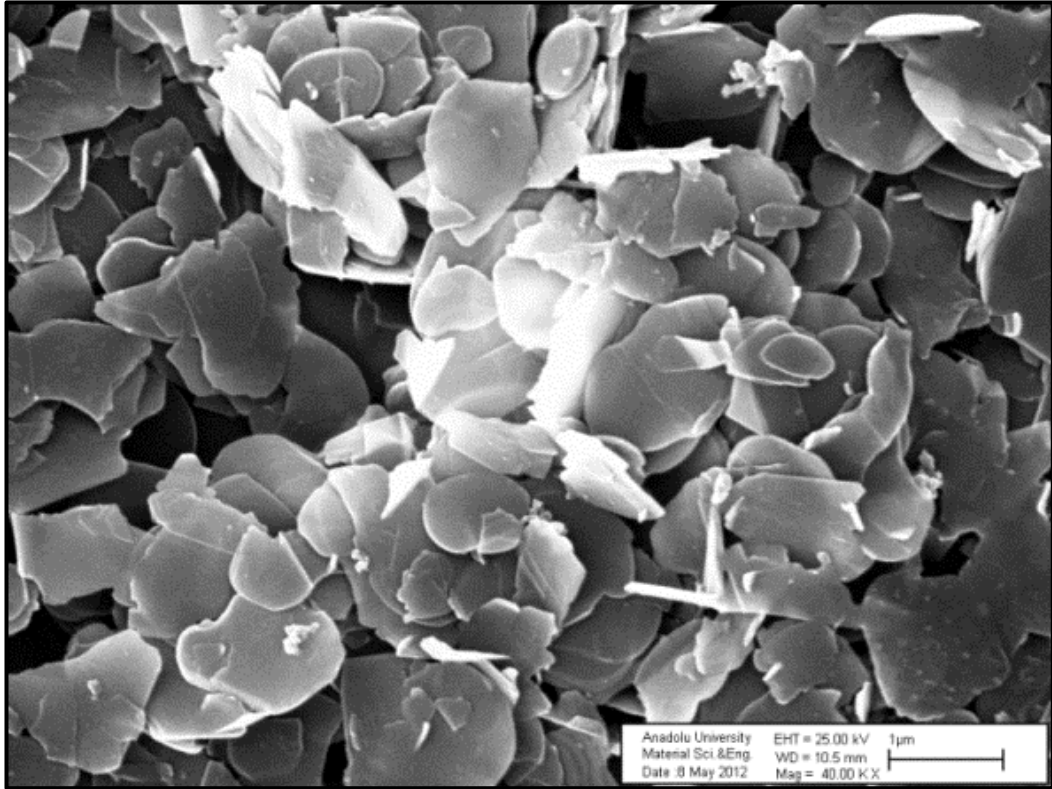
(c)



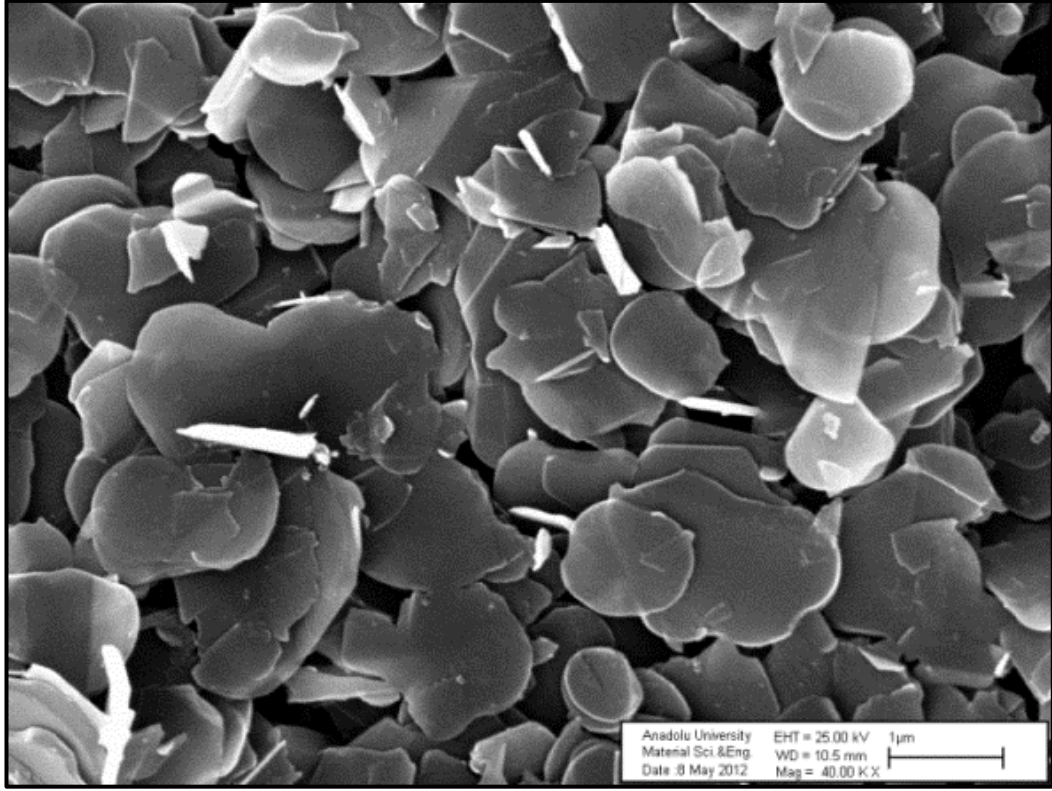
(d)

Şekil 4.15. (Devam) 20 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 55000 büyütmede SEM görüntüleri

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden 40 çevrim geçirilerek üretilen BNNS'lere ait görüntüler Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'dedir. 40 çevrimlik işleme tabii tutulan BNNS'lere ait görüntüler incelendiğinde, elde edilen başarılı şeffaf palaka yapılarına rağmen, 20 çevrimlik numunelerin aksine, plakalarda kırık yapılar elde gözlemlenmiş, özellikle polimer yüzeylerine katkı malzemesi olarak kullanılması düşünülen ve plaka genişliğinin büyük olması istenilen BNNS üretimi için çevrim sayısının fazla olduğu tespit edilmiştir.



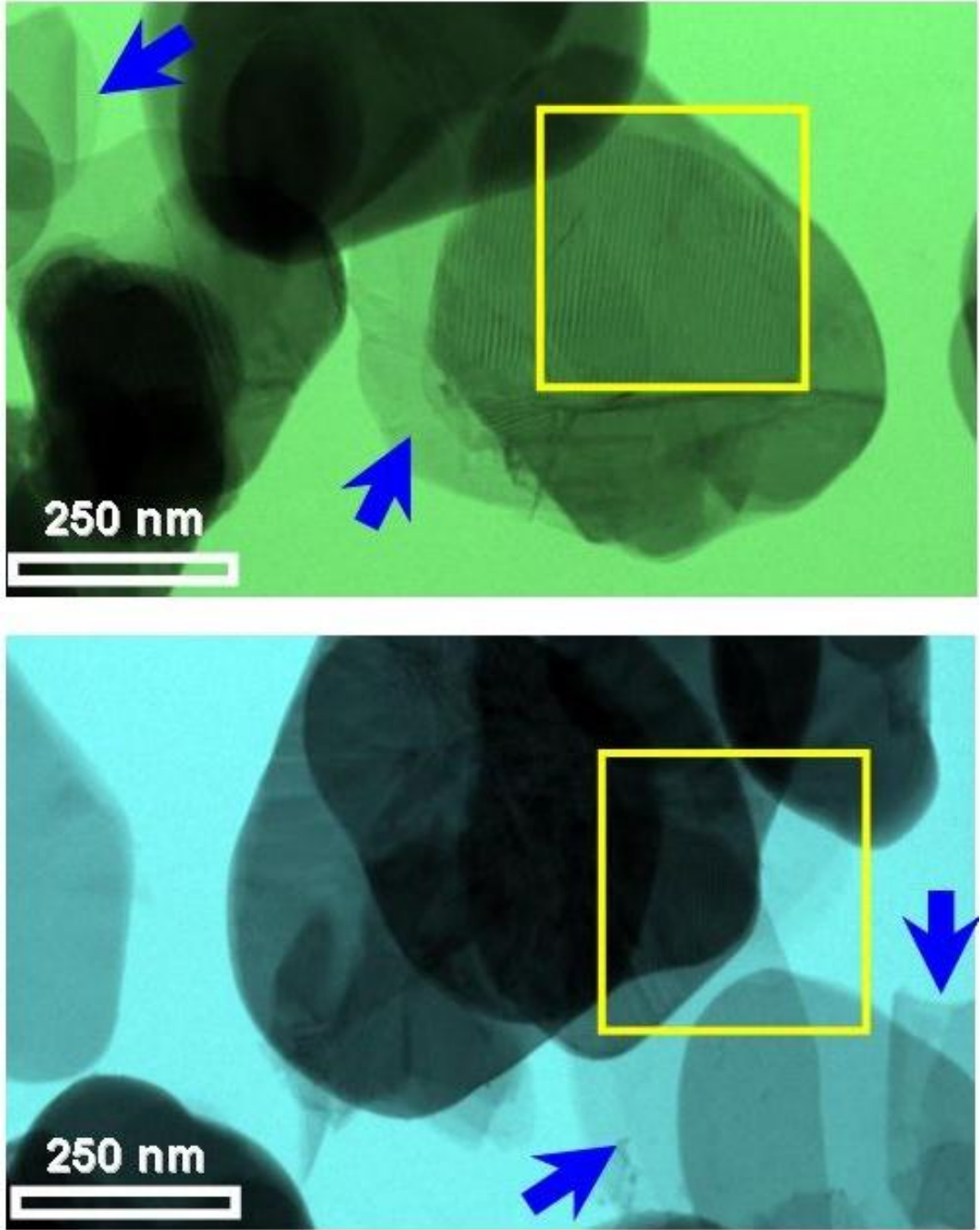
Şekil 4.16. 40 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 40000 büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 4.17. 40 çevrim işlem görmüş BNNS'lere ait 40000 büyütmede SEM görüntüsü

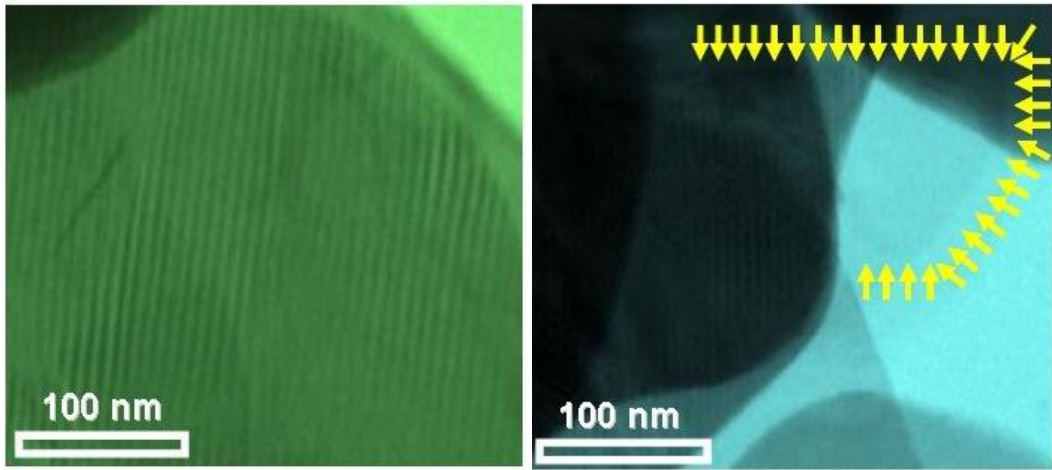
Yapılan SEM incelemeleri sonucunda 20 çevrimlik yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniğinin optimum çevrim sayısı olduğu belirlenmiştir. SEM incelemesi sonucunda plakaların tabakalarının 1 mikron ve üzerinde olmasına rağmen, kalınlıklarının nano seviyede olduğu belirlenmiştir, detaylı kalınlık analizi için geçirimli elektron mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca başlangıç tozunda aglomere halde olan plakalar başarılı bir şekilde dağıtılmış, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin prensip aşamasında belirtilen deaglomerasyon ve dağılma gibi amaçlara başarılı bir şekilde ulaşılmıştır.

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanılarak hBN' dan nanosheet elde etme fikrinin başarıya ulaşip ulaşmadığını anlamak amacı ile TEM esaslı analitik ve kristallografik teknikler kullanılmıştır. TEM analizine ait görüntüler Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'dadır.



Şekil 4.18. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği ile üretilmiş BNNS'lerin düşük büyütmelerde elde edilen bright field (BF)-TEM görüntüleri

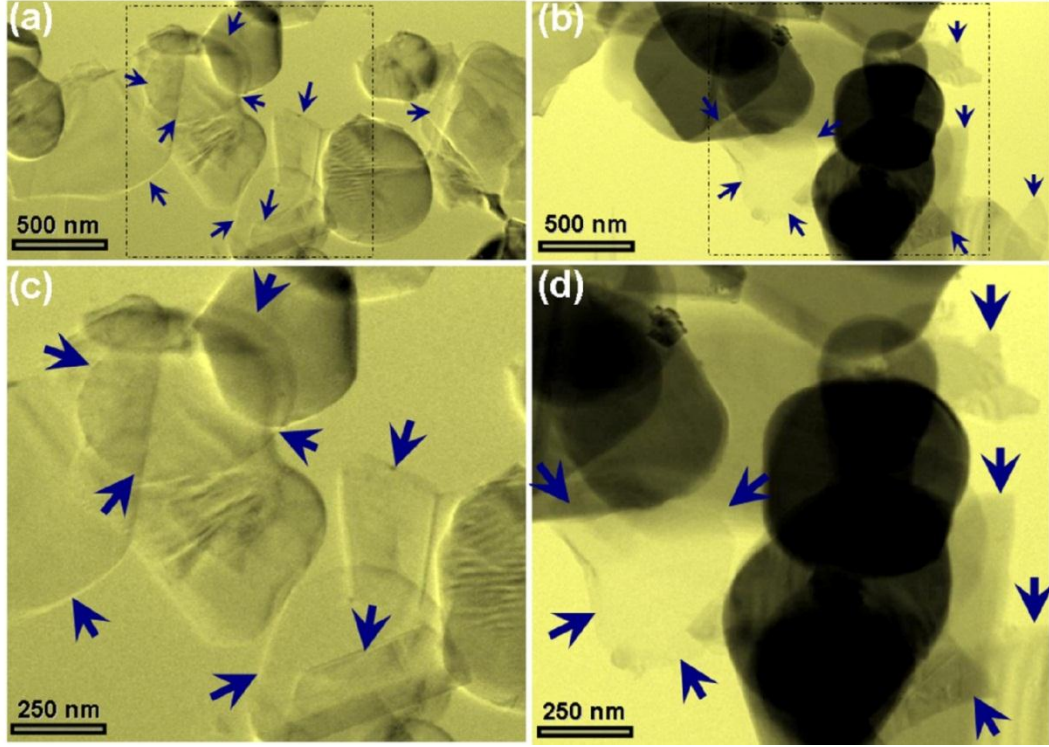
Şekil 4.18 dikkatlice incelendiğinde, şeffaf BNNS'lere karşılık gelen oklar ile gösterilen bölgelerdeki kontrastın, yaklaşık $\cong 250$ nm civarında bir boyutta olan ve görüntüde daha koyu (siyah) bir kontrast ile görülebilen segrege (stacked) olmuş BN adacıklarına göre oldukça şeffaf olduğu kolayca fark edilebilmektedir. Ulaşılan bu sonuç ayrıca farklı bir alandan elde edilmiş BF-TEM görüntüsü ile de doğrulanmıştır. Burada Şekil 4.18'de düşük BF-TEM kontrastı ile tespit edilen bölgelere benzer yapılar, daha önceki BF-TEM çalışmalarında kaydedilen BNNS görüntüleri ile oldukça benzerdir [29,30]. Dolayısı ile buradan hareketle, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniğinin başarılı bir şekilde hBN'in tabakalarını ayırarak BNNS'lerin oluşmasını sağladığı söylenebilmektedir. Çok daha ilginç olanı ise her iki düşük büyütmede kaydedilen BF-TEM görüntülerinde bile kare içerisinde gösterilen bölgelerde moirè fring'lerinin görülebilir olmasıdır.



Şekil 4.19. Yüksek büyütmedeki BF-TEM görüntüleri

Yüksek büyütmelerde kaydedilen BF-TEM görüntüleri Şekil 4.19'dadır. TEM görüntüleri incelendiğinde, çok daha belirgin olarak görülen moirè fring'leri aslında siyah kontrastta görülen bölgelerin üst üste binerek segrege olmuş BNNS adacıklarının oluşumuna bir delil sunmaktadır. Şekil 4.19'daki bir diğer dikkat çekici nokta ise, oklar ile sınırlandırılmış alanda hayalet olarak ifade edilebilecek düzeyde şeffaf kontrasta sahip olan bir BNNS'in zorda olsa fark edilebilir

olmasıdır. Şekil 4.20’de farklı numunelerden alınmış benzer TEM görüntüleri yer almaktadır. Oklar ile gösterilen şeffaf bölgeler BNNS’lere karşılık gelmektedir.

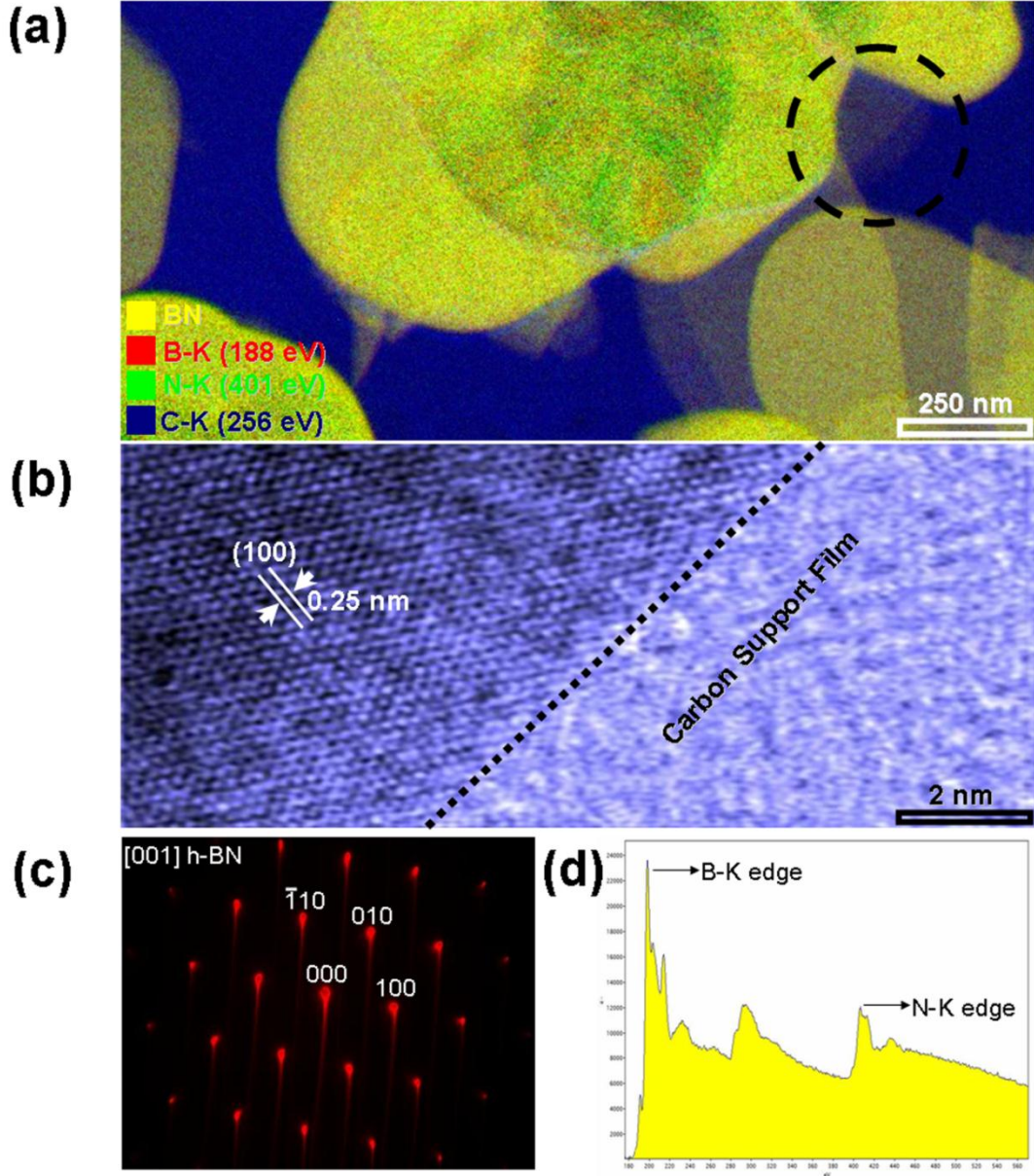


Şekil 4.20. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği ile üretilmiş BNNS’ lerin farklı numunelerden elde edilen düşük büyütmeledeki bright field (BF)-TEM görüntüleri

RGB (RedGreenBlue) composite energy filtering (EF)TEM-3 window elemental mapping, high resolution TEM (HRTEM), nano beam electron diffraction ve electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları sırasıyla Şekil 4.21’de verilmiştir. RGB composite EFTEM-3 window elemental mapping (Şekil 2.16(a)) sonuçları incelendiğinde, B-K (188 eV) ve N-K (401 eV) edge’lerine karşılık gelen enerji aralıklarında elastik olmayarak saçılan elektronlardan toplanan sinyaller, carbon support film üzerinde bulunan fazların BNNS’ler olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bununla birlikte buradaki daha önemli olan nokta ise, Şekil 4.21 (a) üzerinde yuvarlak kesik çizgi ile gösterilen bölge içerisinde, BF-TEM görüntülerinde (Şekil 4.21 (c ve d)) neredeyse görülemeyecek düzeyde şeffaf olan BNNS’lerin de analitik olarak kolayca tespit

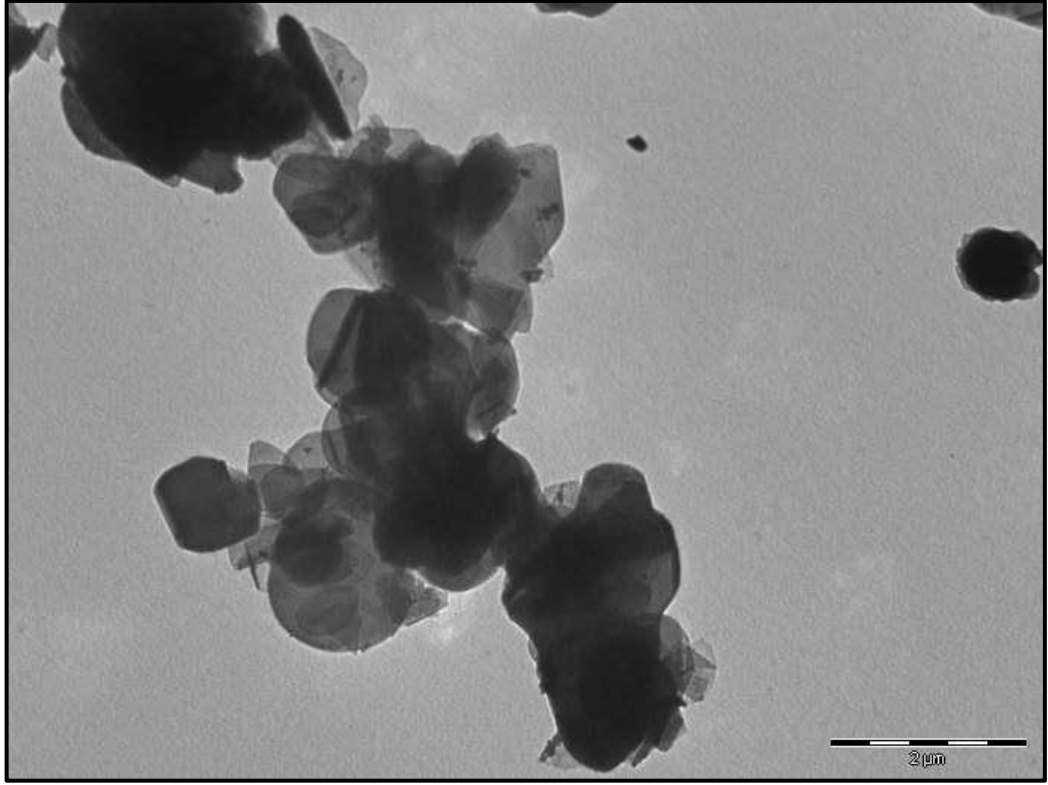
edilmesidir. Ayrıca aynı bölgeden elde edilen Şekil 4.21 (b)'deki HRTEM görüntüsü, yuvarlak içine alınmış bölgedeki BNNS'lerdeki bitişik iki düzlemler arası mesafenin yaklaşık $\cong 0.25$ nm civarında olduğunu göstermektedir. Bu değer ayrıca hBN'in (1 0 0) düzlemindeki kafes sabitine karşılık gelmektedir. Buna ilave olarak yuvarlak içine alınmış bölgedeki BNNS'lerden [0 0 1] yönündeki zon eksenini boyunca elde edilen Şekil 4.21 (c)'deki NBED paterni de hBN'in tipik sixfold simetri özelliğinde olduğunu belirtmektedir. Yuvarlak içine alınmış bölgedeki BNNS'lerden kaydedilen Şekil 4.21 (d)'deki EEL spektrumu yaklaşık $\cong 188$ eV ve $\cong 401$ eV civarlarında sırasıyla B-K ve N-K shell iyonizasyon edgelerine karşılık gelen iki belirgin piki göstermektedir. Bu piklerin EEL pozisyonları ve şekilleri incelendiğinde ise yuvarlak içine alınmış bölgedeki BNNS'lerin hBN yapısında olduğu bir kez daha görülebilmektedir. Buna ek olarak, Şekil 4.21 (d)'deki EEL spektrumunda B-K ve N-K edgelerinin tam ortasında yaklaşık olarak $\cong 284$ eV civarında gözlemlenen pik C-K edge' e karşılık gelmektedir. Çünkü Şekil 4.21 (c ve d) ile Şekil 4.20 (a)' ya tekrar dikkatlice bakıldığında BNNS'lerin karbon destek filmin üzerinde durdukları görülebilmektedir. Bu nedenle, BNNS'lerden image-coupled mode da elde edilen sinyaller beraberinde C-K shell iyonizasyonunu da EEL spektrumunda görünür hale getirmektedir. Aslında olumsuzluk gibi gözüken bu durum, ilgili noktadaki BNNS'lerin kalınlığının oldukça düşük olduğu hakkında bize ipucu vermektedir. Daha önceki yapılan çalışmalarda BNNS'lerin kalınlığı genellikle kesin bir sonuç elde etmek açısından pek güvenilir olmayan SEM görüntüleme veya alternatif bir yöntem olarak atomic force microscopy (AFM) yardımı ile tespit edilmiştir [31,32]. Oysa ki birçok nano ölçekteki malzemenin kalınlığının, ilgili fazdan elde edilecek olan low-loss ve zero-loss EELS'lerinin şiddet oranlarından kolay bir şekilde hesaplanabildiği bilinmektedir. Buradan hareketle, BNNS'lerin kalınlığının hesaplanmasında farklı bir yaklaşım olarak kullanılan EELS analiz sonuçlarına göre, yuvarlak içine alınmış bölgedeki BNNS'lerin kalınlığı yaklaşık olarak $\cong 30$ monatomic BN tabakasını ifade eden $\cong 12$ nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca farklı bölgelerde bulunan BNNS'ler üzerinde aynı analizler tekrarlanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. İlave olarak bu çalışmada EELS tekniği ile BNNS'lerin belirlenmiş kalınlık değerlerinin, daha önceki bir çalışmada bildirilen

eksfoliasyon ile elde edilmiş tek kristal bor nitrür nano tabakalarının (BNNS) 25-300 nm arasındaki kalınlık değerleri ile çok benzer olduğu tespit edilmiştir [33,34]. Bu noktada elde etmiş olduğumuz nanoscopic düzeydeki detaylı TEM sonuçları ile birlikte kalınlık ölçüm değerlerine dayanarak, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniğinin hBN'den BNNS üretiminde kullanılabileceği açık bir şekilde görülebilmektedir.

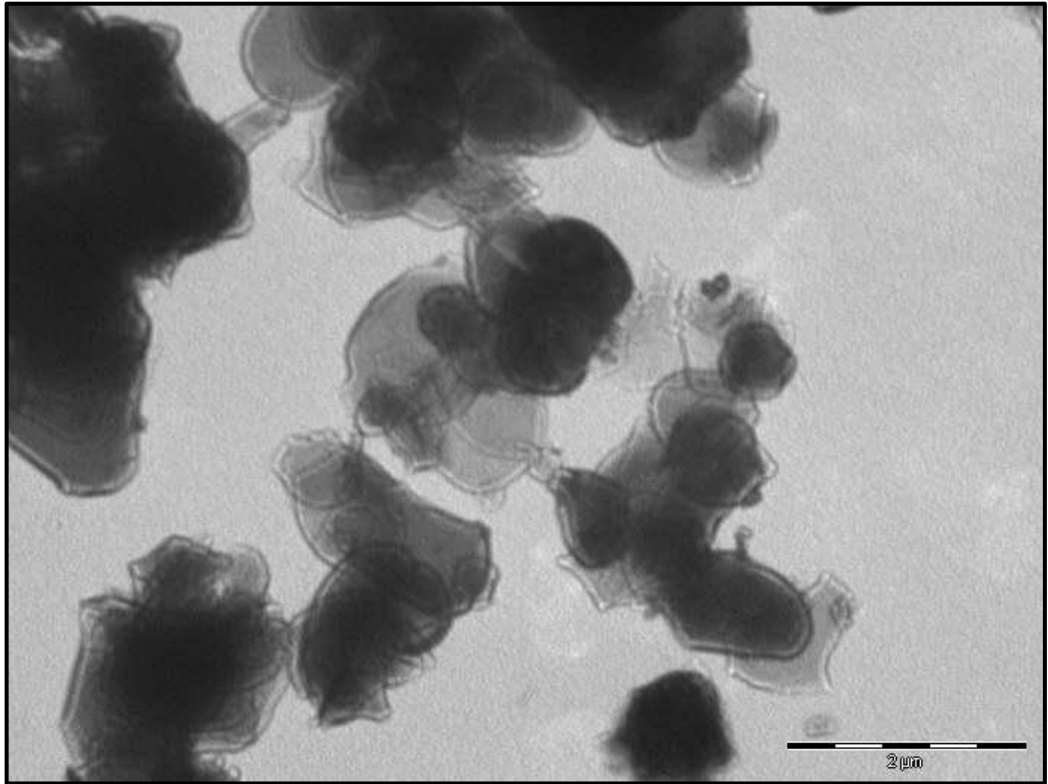


Şekil 4.21. (a) RGB (RedGreenBlue) kompozit enerji filtreleme (EF)TEM-3 pencere elementsel haritalama, (b) yüksek çözünürlük TEM (HRTEM), (c) nano beam electron diffraction (d) electron energy loss spectroscopy (EELS) sonuçları

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilerek elde edilen BNNS'lerin TEM karakterizasyonlarında tespit edilen nano tabakaların, silan kimyasalı ile modifiye edilmesinin ardından TEM analizleri yapılmıştır. Partikül boyut analizlerinin de desteklediği veriler ile birlikte silan modifiyesinin ardından tane boyutlarında meydana gelen artış aynı şekilde TEM görüntülerinde de belirlenmektedir. Silansız BNNS'lerin ortalama kalınlıkları 12 nm olarak belirlenmişken, silanlı bölgelerden alınan nano tabaka kalınlıklarının silan kimyasalı ile birlikte 100 nm ve üstü değerlere çıktığı saptanmıştır. Bu da tane boyut analizi ile birlikte silan kimyasalı ile modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin göstergelerinden birisidir. Aynı şekilde elde edilen silanlı BNNS görüntülerinde yine bor nitrür tabakalarının hayalet tipinde, oldukça şeffaf bir şekilde saptandıkları da belirlenmiştir. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait TEM görüntüleri 2 mikron ölçekli olmak üzere Şekil 4.22'de 1 mikron ölçekli olmak üzere Şekil 4.23'te, 500 nm ölçekli olmak üzere 4.24'te ve 200 nm ölçekli olmak üzere Şekil 4.25'tedir. TEM görüntüleri incelendiğinde BNNS'lerin silan ile yüzeylerinin modifikasyonunun ardından yapılarının iğnemsî yapıya dönüştüğü açık bir şekilde görülmektedir. Aynı zamanda, silan modifiye edilmemiş BNNS'ler için gerçekleştirilen TEM incelemelerinde elde edilen şeffaf BNNS tabakaları silan modifiyeli BNNS TEM incelemelerinde de açık bir şekilde görülmektedir.

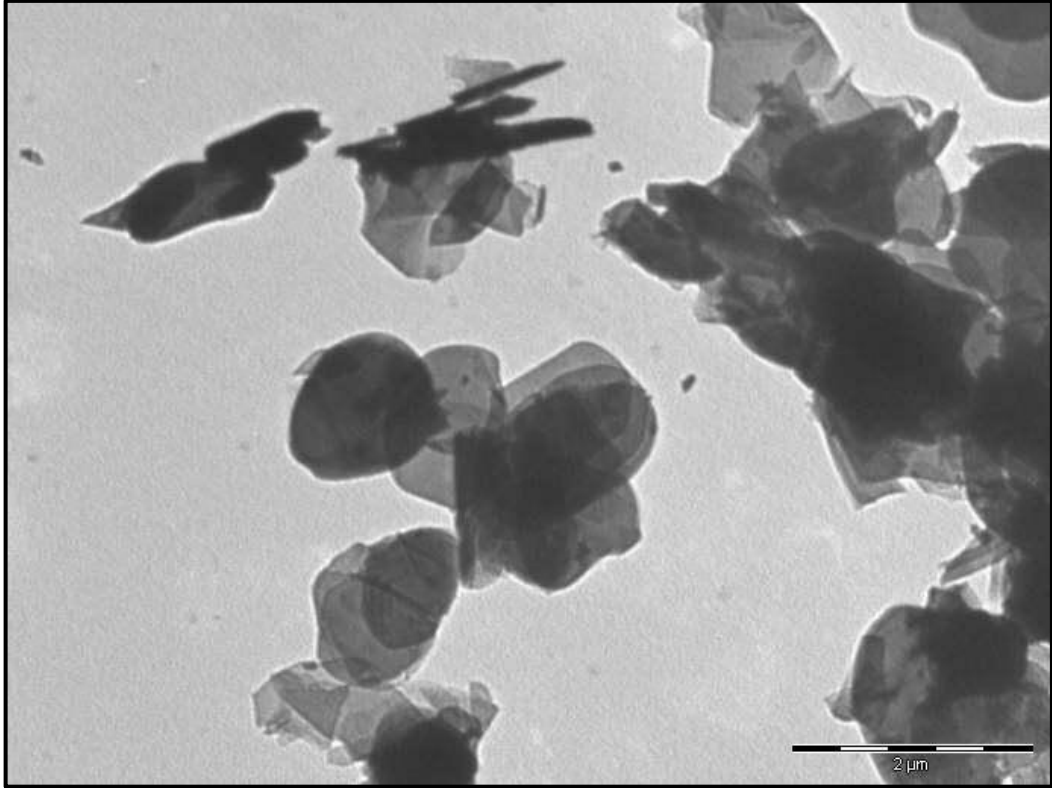


(a)

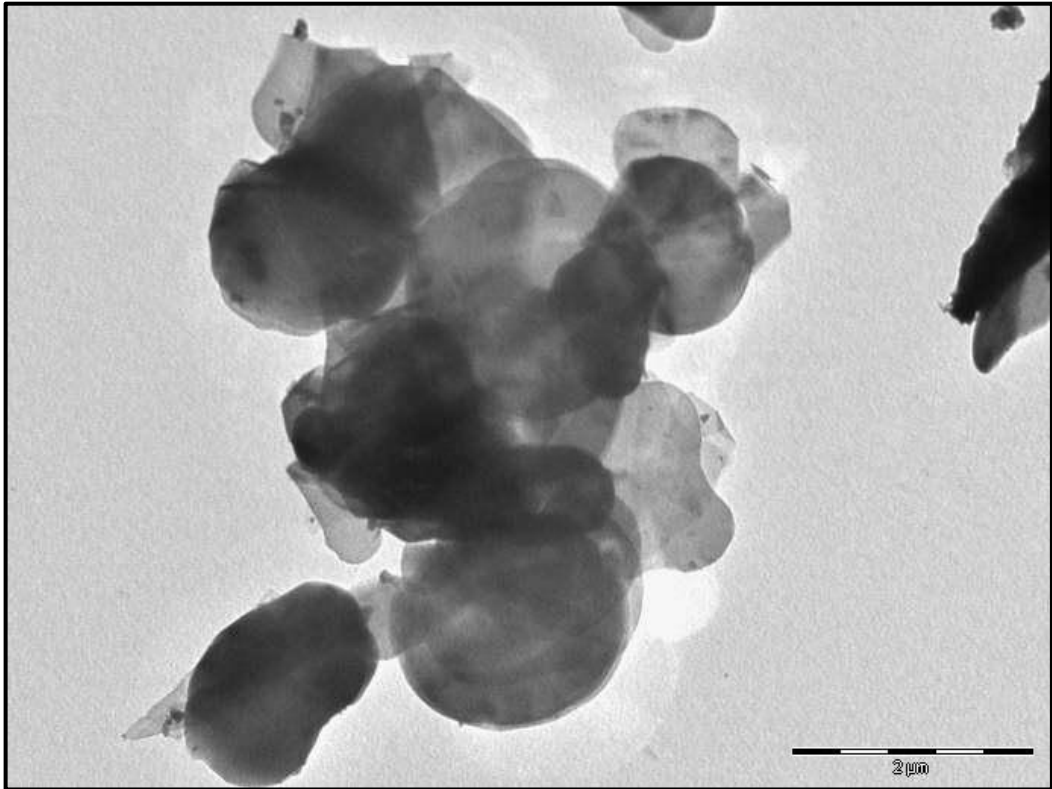


(b)

Şekil 4.22. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 2 mikron ölçekli TEM görüntüleri

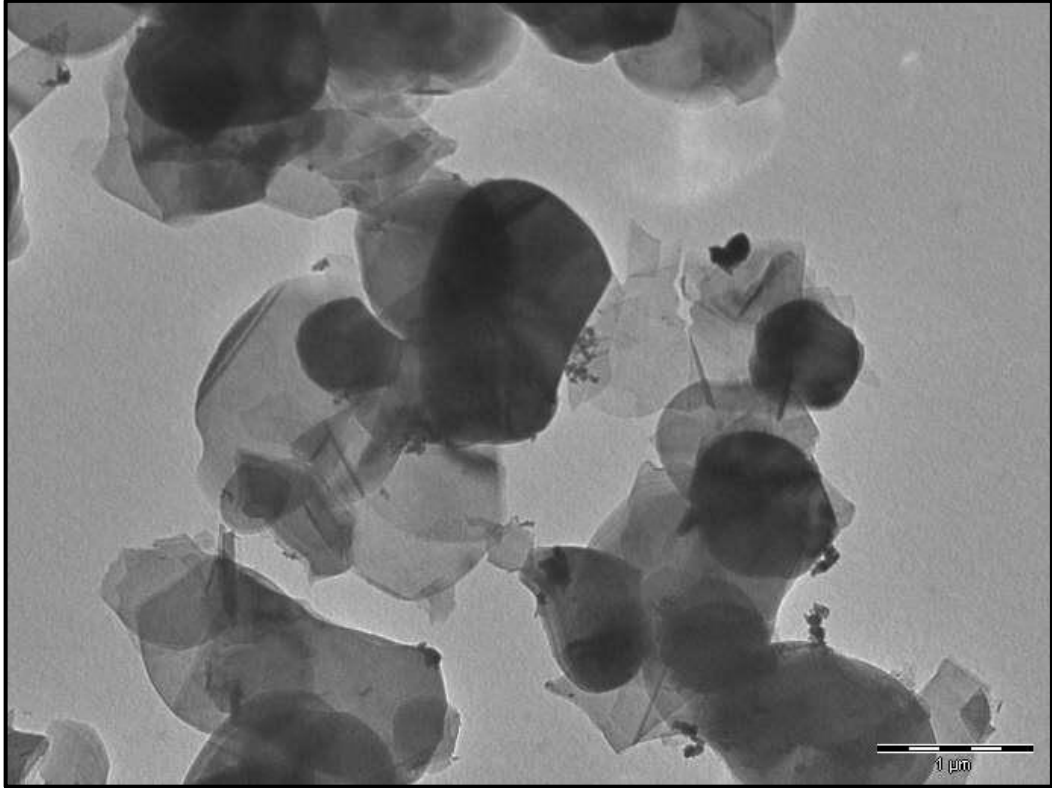


(c)

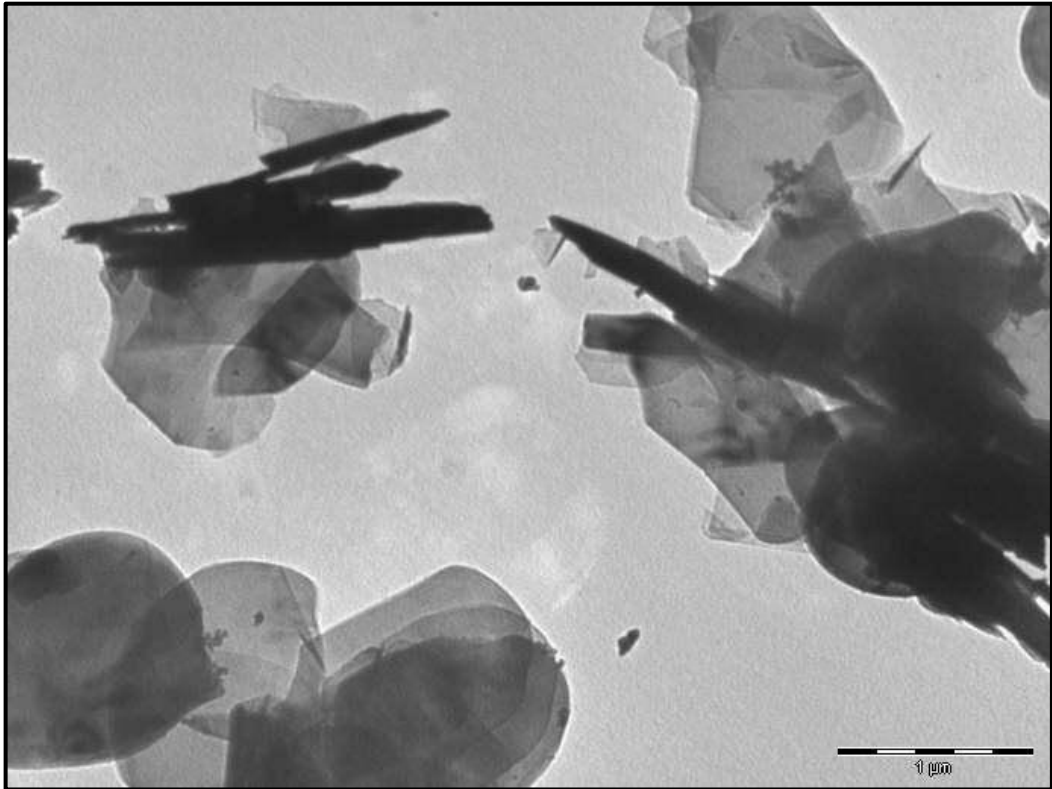


(d)

Şekil 4.22. (Devam) Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 2 mikron ölçekli TEM görüntüleri

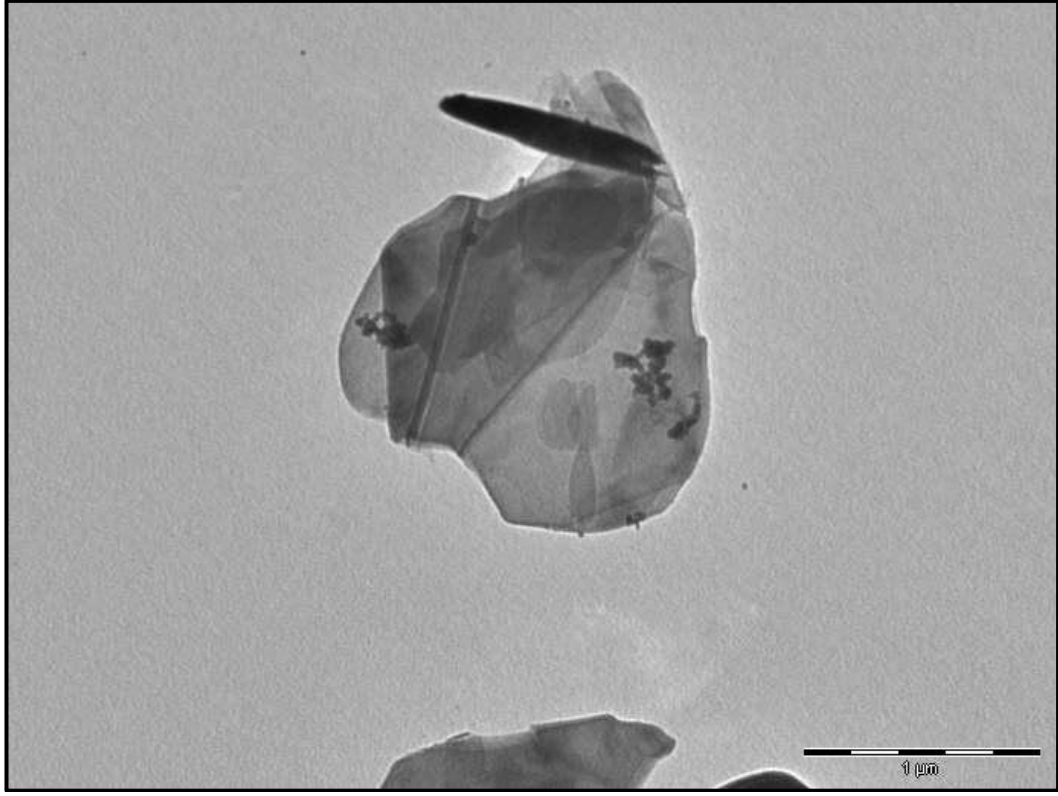


(a)

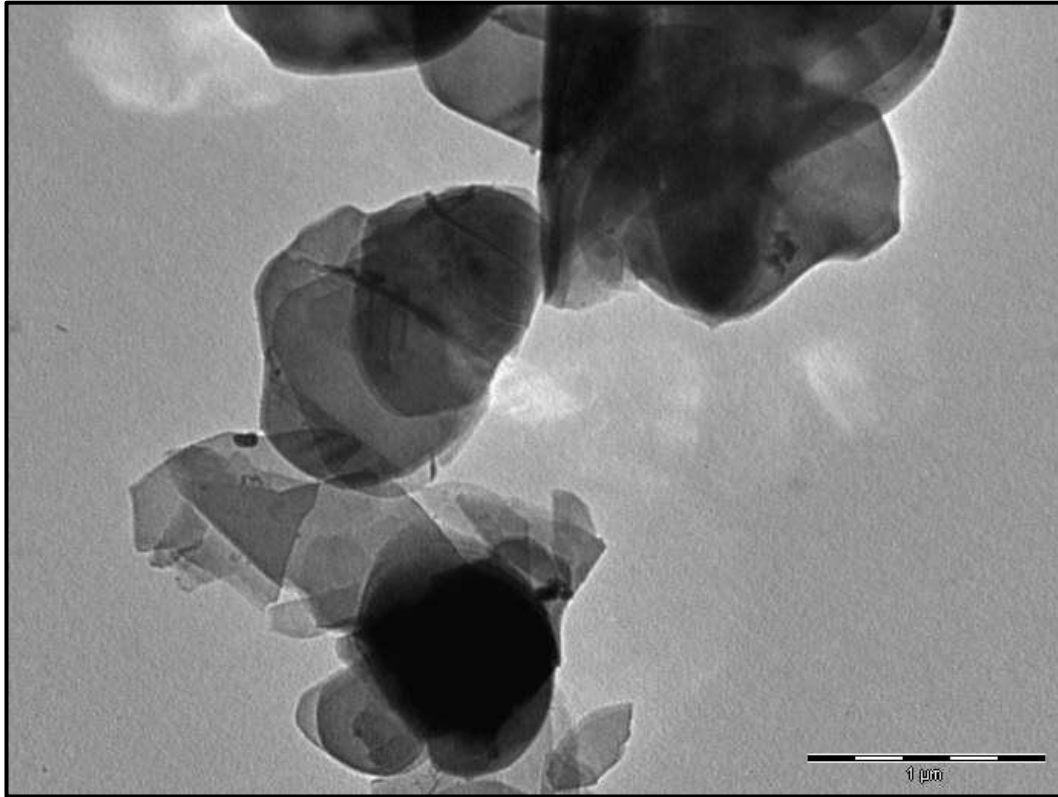


(b)

Şekil 4.23. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 1 mikron ölçekli TEM görüntüleri

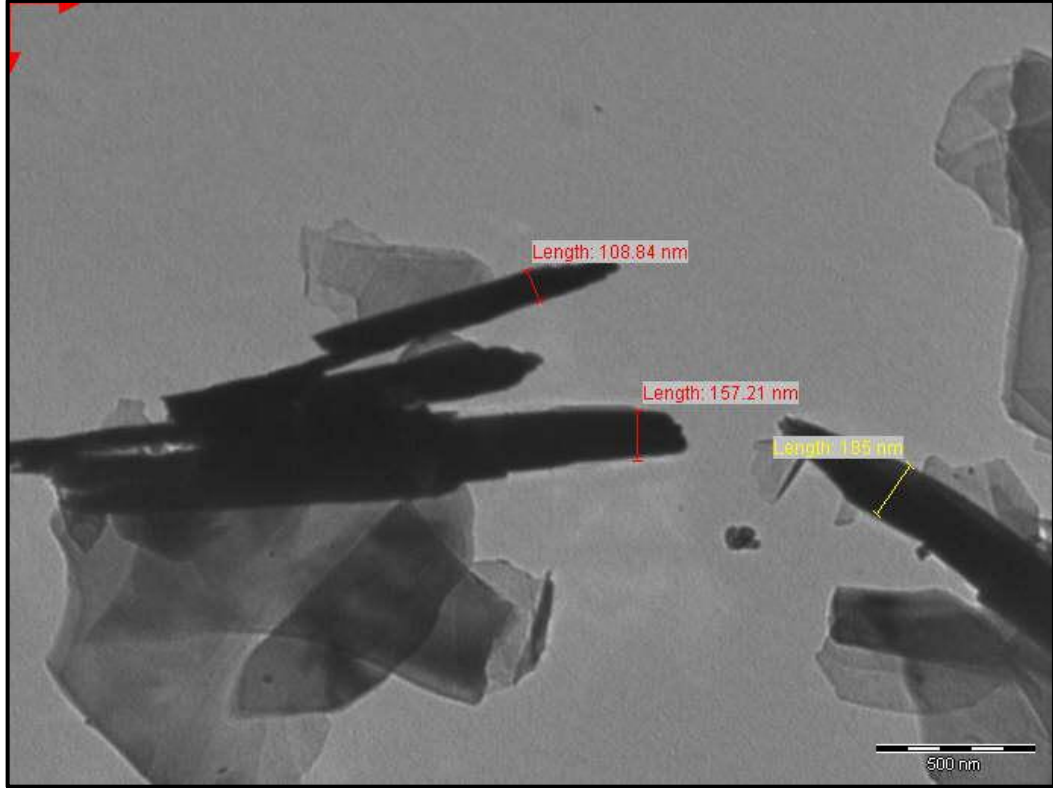


(c)

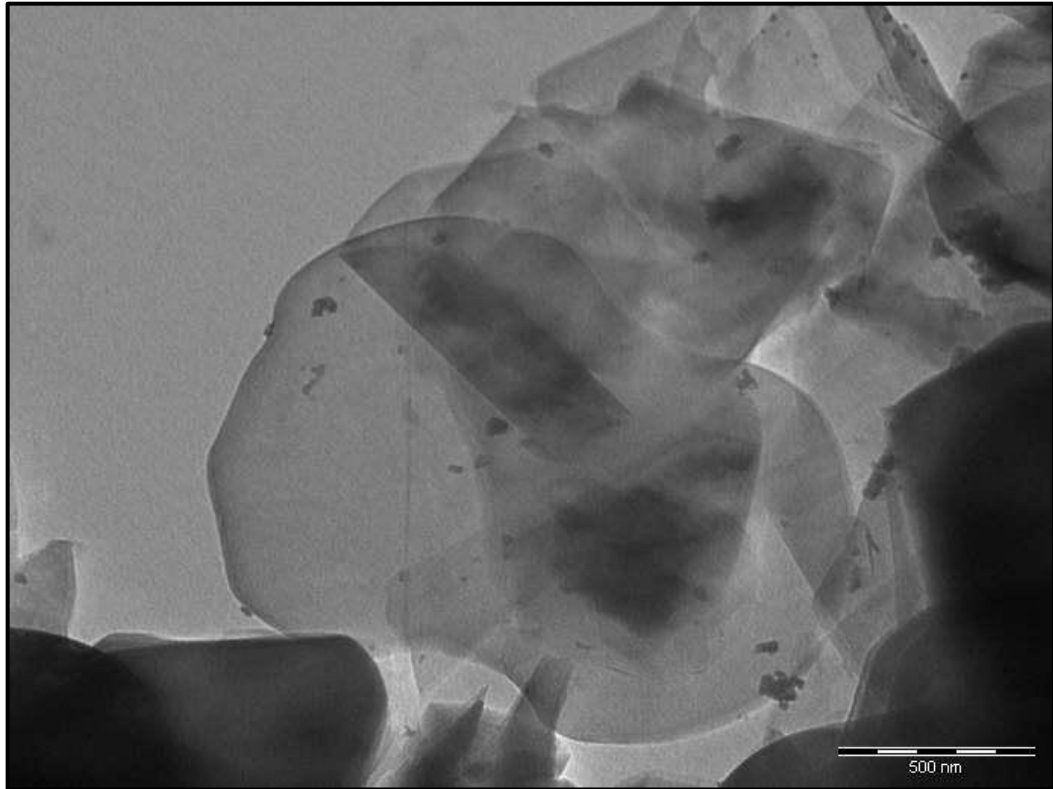


(d)

Şekil 4.23. (Devam) Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 1 mikron ölçekli TEM görüntüleri

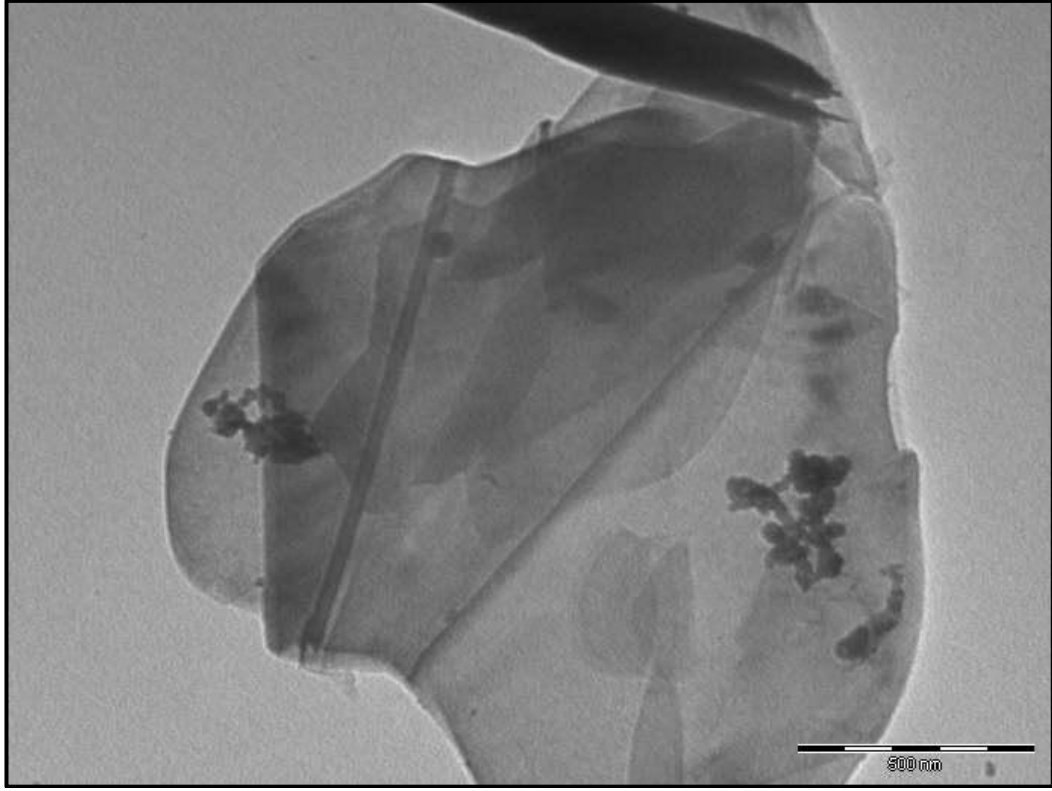


(a)

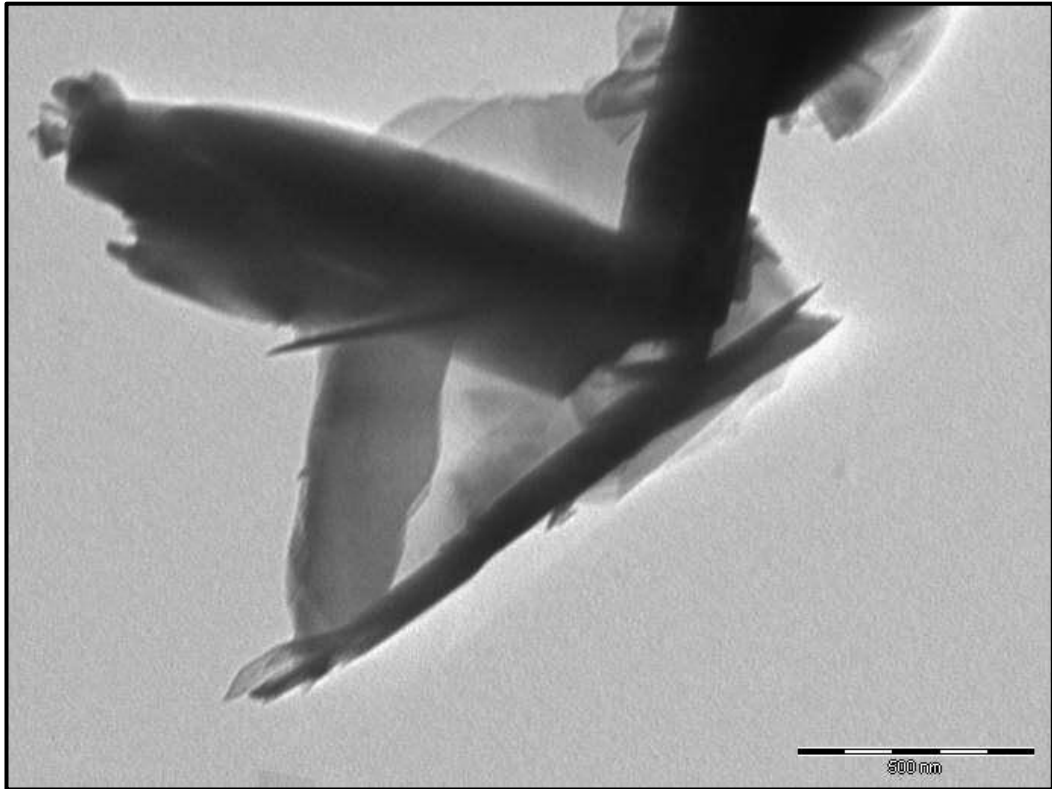


(b)

Şekil 4.24. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 500 nanometre ölçekli TEM görüntüleri



(c)

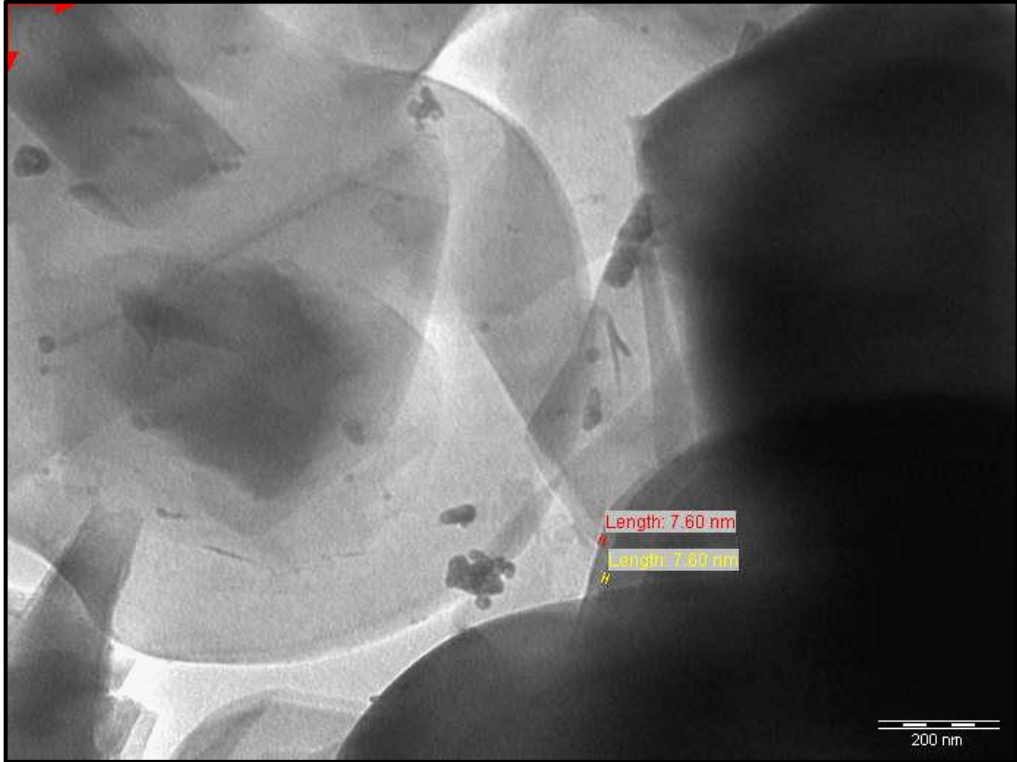


(d)

Şekil 4.24. (Devam) Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 2 mikron ölçekli TEM görüntüleri

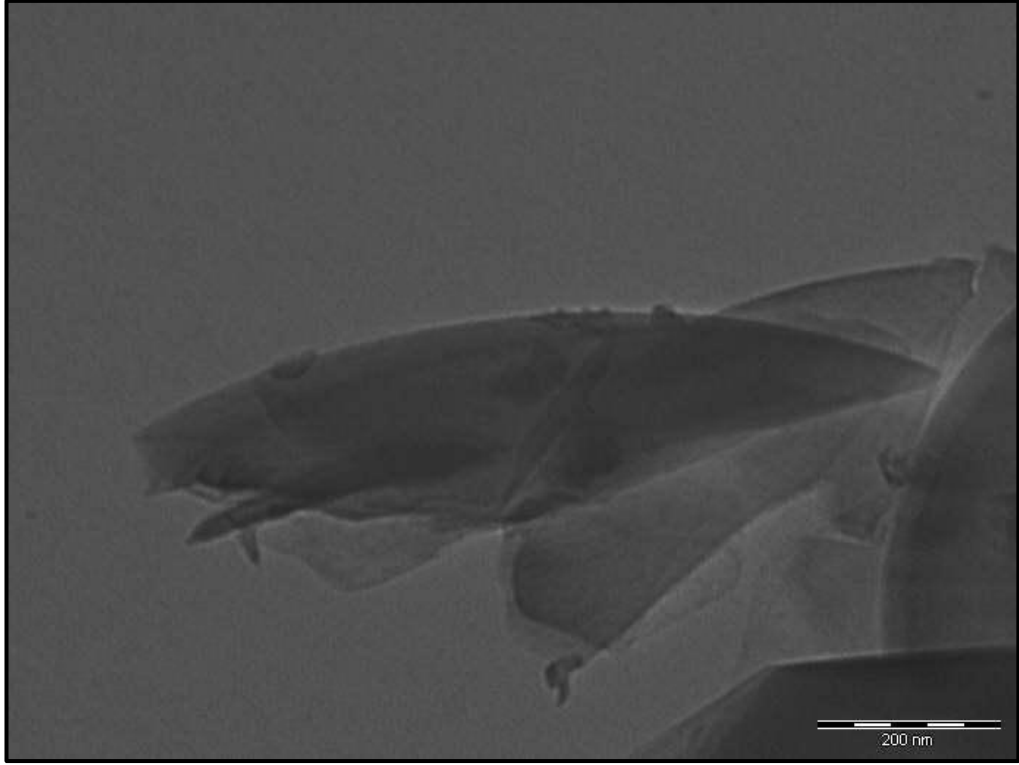


(a)

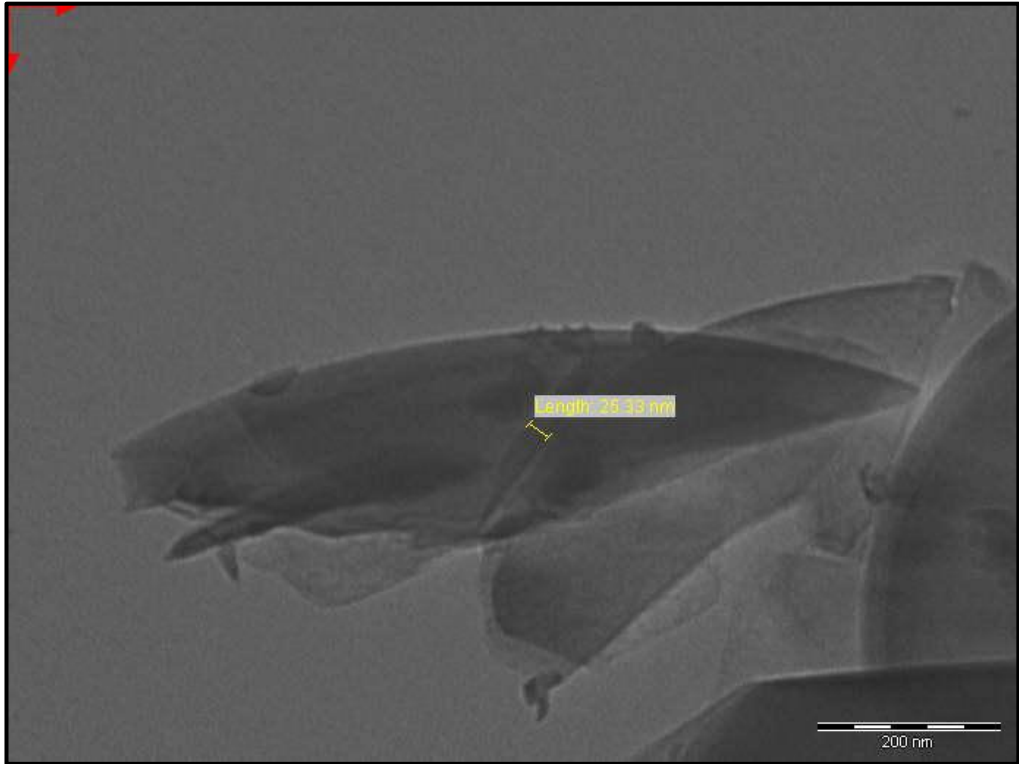


(b)

Şekil 4.25. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 200 nanometre ölçekli TEM görüntüleri



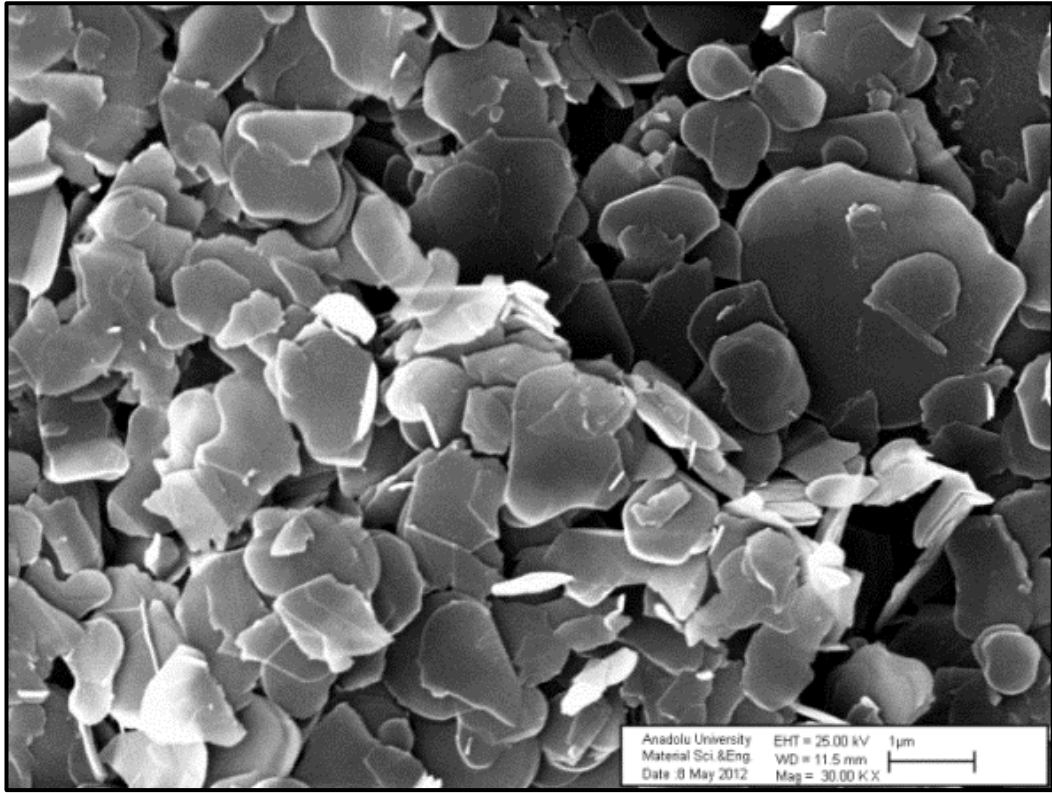
(c)



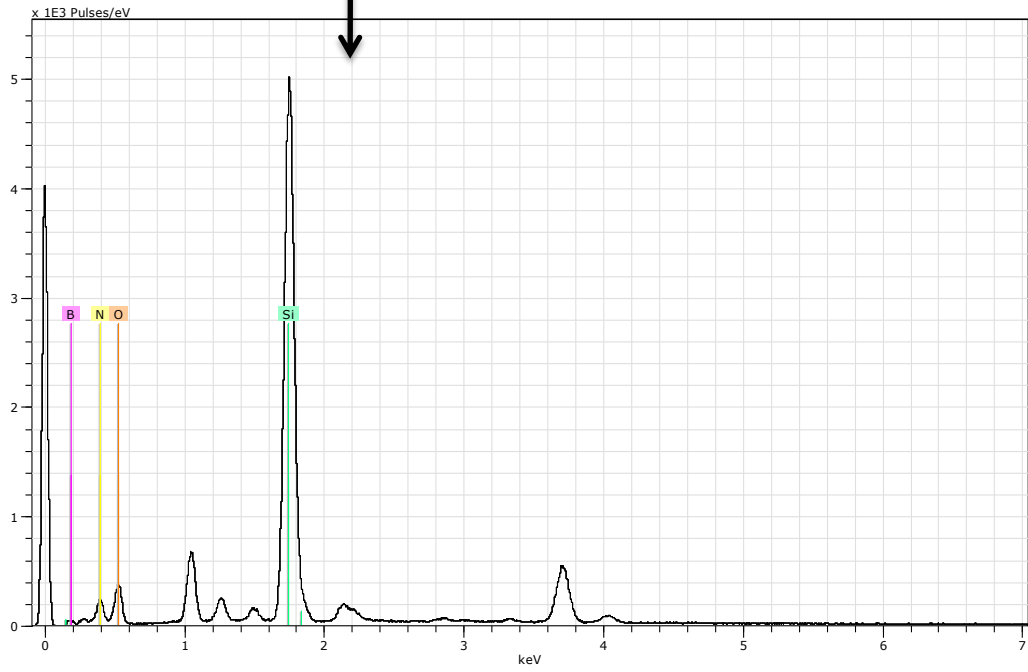
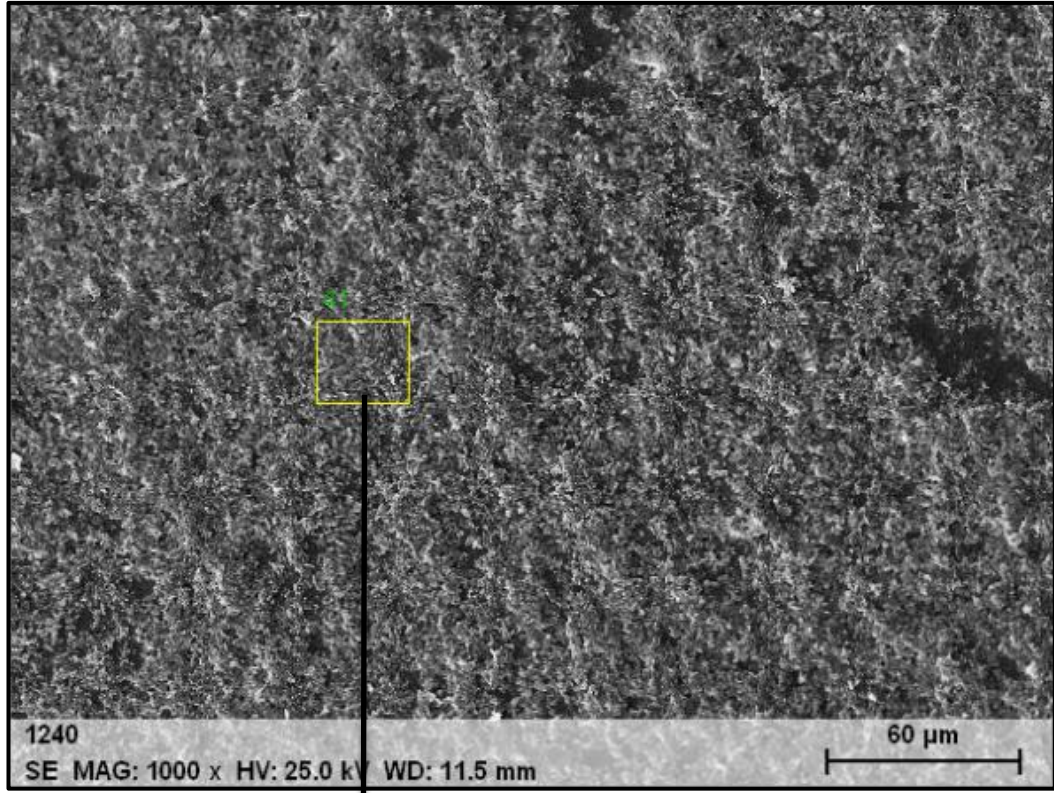
(d)

Şekil 4.25. (Devam) Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait 200 nanometre ölçekli TEM görüntüleri

Silan modifiye edilmiş BNNS tozlarının SEM-EDX tekniği ile elementel analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde, bor ve azot elementlerine ek olarak silisyum elementi de başarılı bir şekilde tespit edilmiş ve yüzeylerin üzerinde silan kimyasalının bağlandığı tespit edilmiştir. Silanlama prosesi dahilinde, yüzeydeki ölü silanların uzaklaştırılması amacıyla metanol ile yıkama işlemi gerçekleştirildiğinden, tespit edilen silanların kimyasal olarak bağlı olan silanlar olduğu belirlenmiştir. EDX analizi gerçekleştirilen silan modifiyeli BNNS'lere ait SEM görüntüsü Şekil 4.26'dadır. EDX analizi sonuçları Şekil 4.27 (a)'da gösterilen kare alan içerisinde gerçekleştirilmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.27 (b)'dedir. Çizelge 4.1'de ise elementel analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.26. Silan modifiye edilmiş BNNS 30000 büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 4.27. (a) EDX analizinin gerçekleştirildiği kare alan görüntüsü (b) EDX sonuçları

Çizelge 4.1. Silan modifiye edilmiş BNNS'lere ait EDX analizi sonuçları

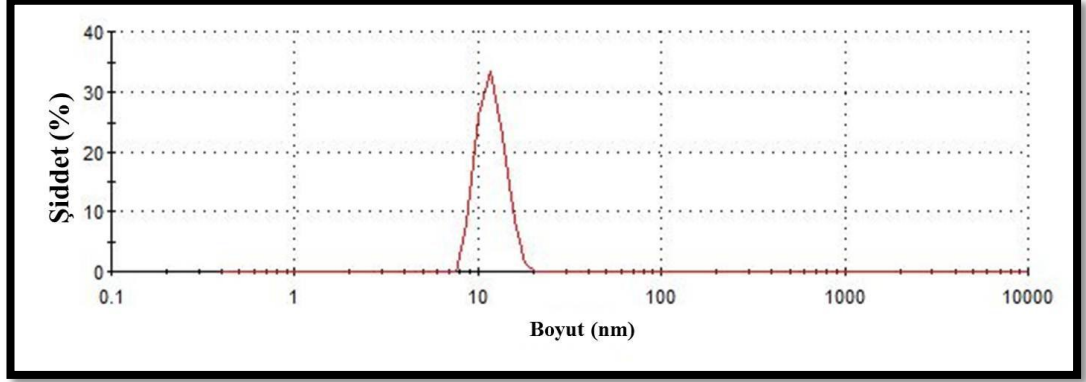
Element	Seriler	Bilinm. [wt. %]	C norm. [wt. %]	C Atom. [at. %]	C Hata [%]
B	K-serileri	10.53	12.52	17.07	4.0
N	K-serileri	49.37	58.73	61.78	16.1
Si	K-serileri	11.30	13.44	7.05	0.5
O	K-serileri	12.87	15.31	14.10	4.5
	Toplam:	84.07	100.00	100.00	

4.4.3.2. Tane boyut dağılımı sonuçları

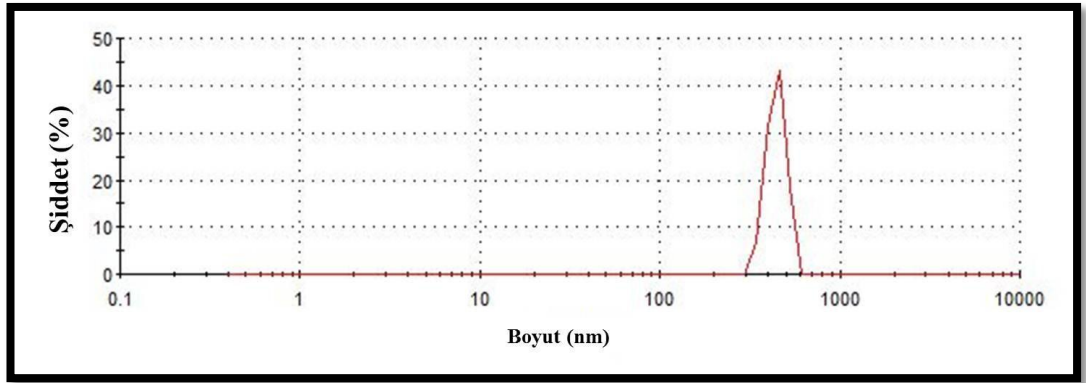
Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci sayesinde partikül büyüklüğü düşürülen BNNS'ler, silan modifikasyonu sonrası, başlangıç tozu olan hekzagonal bor nitrürün sahip olduğu partikül büyüklüğü ile silansız BNNS'lerin sahip olduğu partikül büyüklüğü arasındaki değerlerde gözlemlenmiştir. Buna sebep olarak, VTS silanının BNNS yüzeyine kimyasal olarak bağlanması gösterilmektedir.

Şekil 4.28'de görülebileceği üzere, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçen mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozlarının tane boyut değerleri bor nitrür tabakalarının birbirinden ayrılması ve deaglomere bir yapı elde edilmesi nedenleriyle oldukça düşmüştür. Başlangıç tozu olan hBN'nin ortalama tane boyut değeri 755.7 nm iken, BNNS'lerin ortalama tane boyut değeri 12.48 nm ve silan modifiyeli BNNS'lerin ortalama tane boyut değerleri 439.5 nm olarak belirlenmiştir. Partikül boyut analizinden elde edilen sonuçlara göre, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci sonrası düşürülen tane boyut değerlerinin silan modifiyesi ile tekrardan artış gösterdiği bulunmuştur. Bu da, silan bağlayıcı ajanın BNNS yüzeylerine başarılı bir şekilde bağlandığını ve BNNS ortalama partikül büyüklüğünü arttırdığını açıkça göstermektedir. Silanlama prosesi esnasında, BNNS tozları metanol ile yıkandığından ve fiziksel olarak tutunan ölü silanlar sistemden uzaklaştırılıp sadece kimyasal olarak bağlanmış silanlar sistemde kaldığından dolayı, fiziksel olarak ortamda bulunan herhangi bir silan

molekölünün analiz sonuçlarına etki etmediği bilinmektedir. Şekil 4.29’da ise başlangıç tozu, BNNS ve silan modifiyeli BNNS’lere ait tane boyut dağılım sonuçlarının karşılaştırmalı sonuçları verilmektedir.

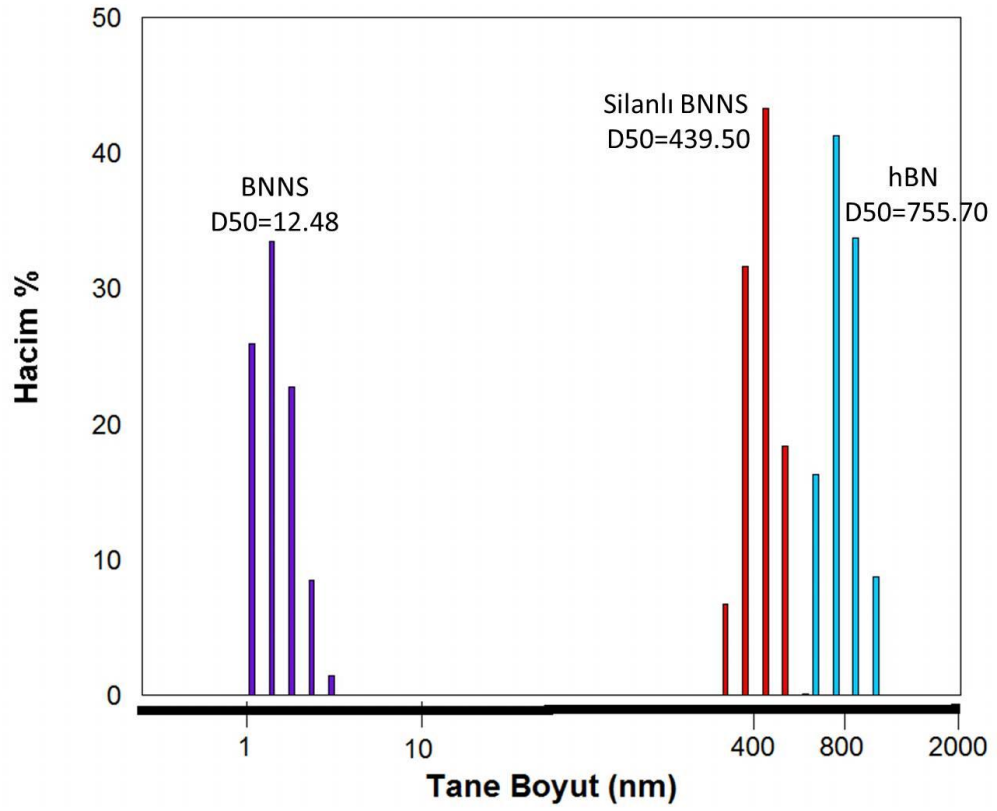


(a)



(b)

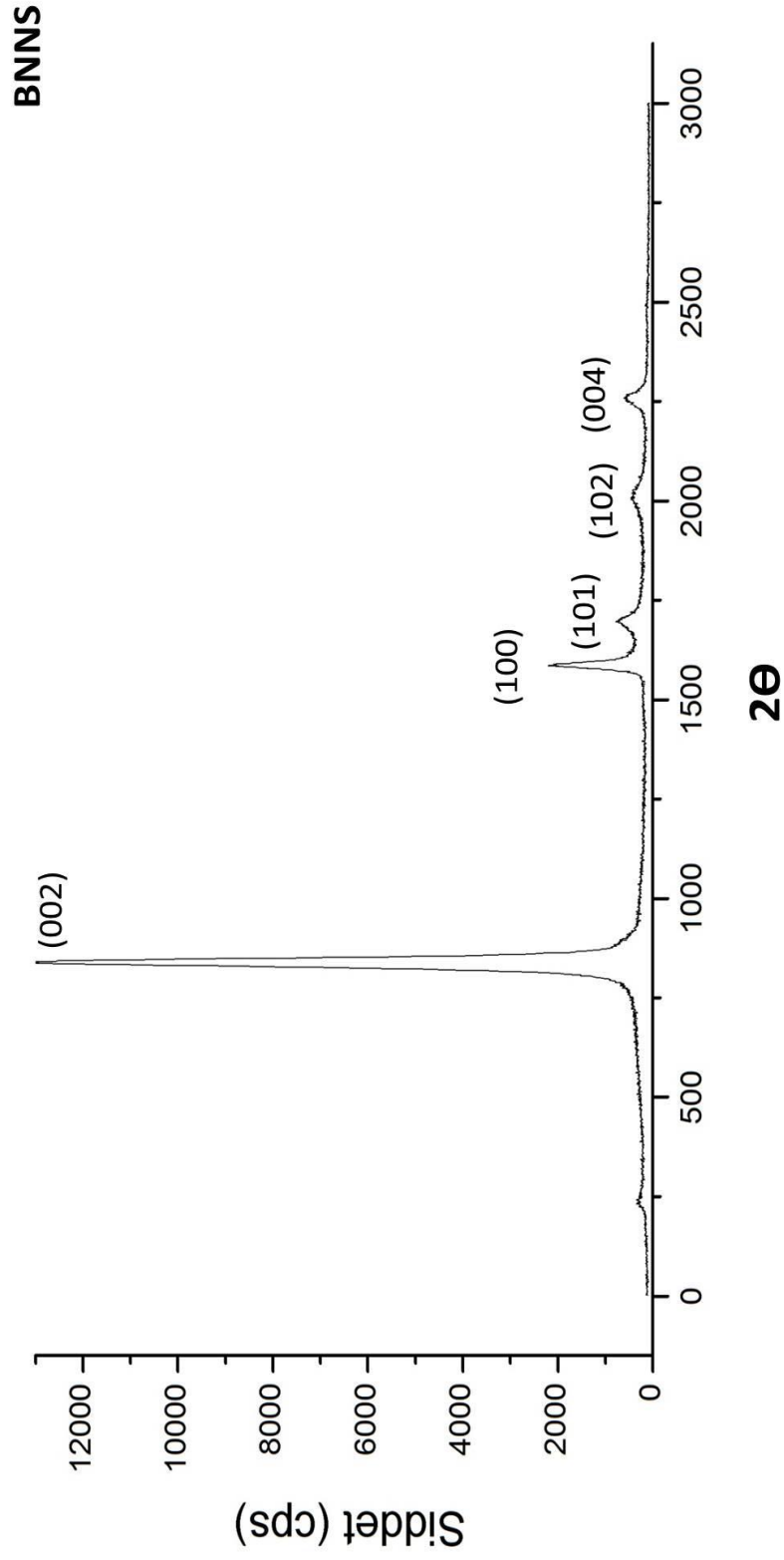
Şekil 4.28. a) BNNS b) silan modifiyeli BNNS’e ait tane boyut dağılımı sonuçları



Şekil 4.29. hBN, BNNS ve silan modifiyeli BNNS'e ait tane boyut dağılımı sonuçları

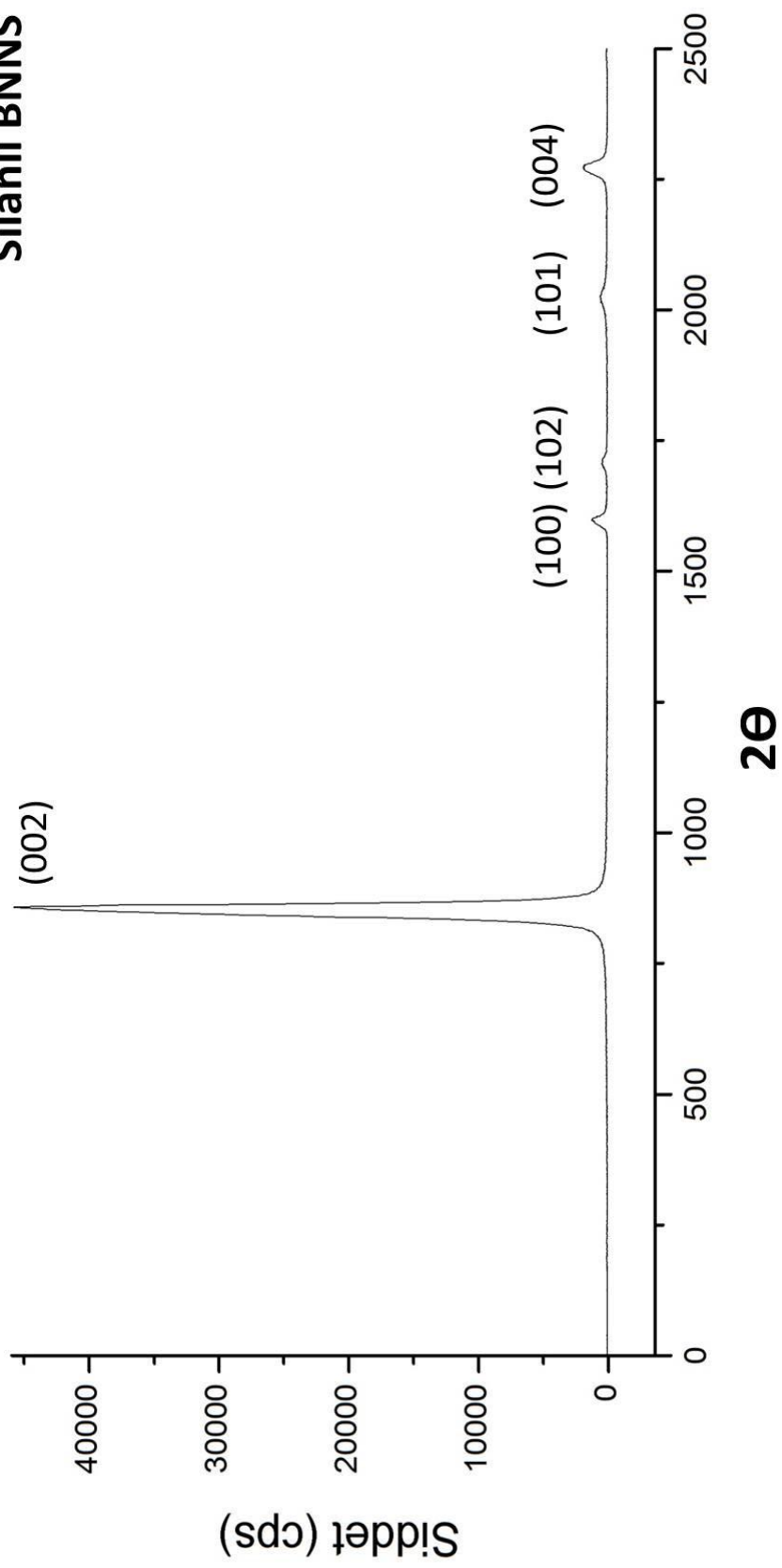
4.4.3.3. Faz analizi sonuçları

BNNS ve silanlanmış BNNS tozlarındaki morfolojik değişimler göz önüne alınarak, BNNS ve silanlı BNNS arasındaki karakteristik pik farklılıkları (002) ve (004) düzlemlerinde görülmektedir. Bunun sebebi de silan bağlayıcı ajan kullanıldığı zaman BNNS'lerin morfolojisinin değişmesidir. BNNS ve silan modifiyeli BNNS tozlarına ait XRD sonuçları sırasıyla, Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'dedir.



Şekil 4.30. BNNS'e ait XRD pikleri

Sılanlı BNNS



Şekil 4.31. Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait XRD pikleri

Modifiye edilmemiş BNNS standart hekzagonal faza ait karakteristik pikleri vermekte ve difraksiyon pikleri (0 0 2), (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (0 0 4) düzlemlerinde, 26.78°, 41.96°, 44.12°, ve 55.44°, 2(Θ) açılarında olduğu JCPDS 34-0421 kart no ile gözlemlenmektedir. Vinyl trimetoksisilan modifiyesi gerçekleştiğinde, 26.78° ve 55.44°deki, karakteristik XRD piklerinin şiddetleri 41.96° and 44.12° derecelerdeki piklerin şiddetlerine göre beklenildiği üzere çok daha yüksek oranda artış göstermiştir. Bu sonuç silan modifiyesinden kaynaklı (0 0 2) ve (0 0 4) yönlerindeki büyümeden kaynaklanmaktadır. Silan bağlayıcı ajan ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu neticesinde belirli yönlerde meydana gelen büyümeler daha önceki farklı makalelerde yapılan çalışmalarda da ortaya konulmuştur [35]. Silansız ve silan modifiyeli BNNS karakteristik piklerine ait değerler Çizelge 4.2’de detaylı olarak verilmektedir.

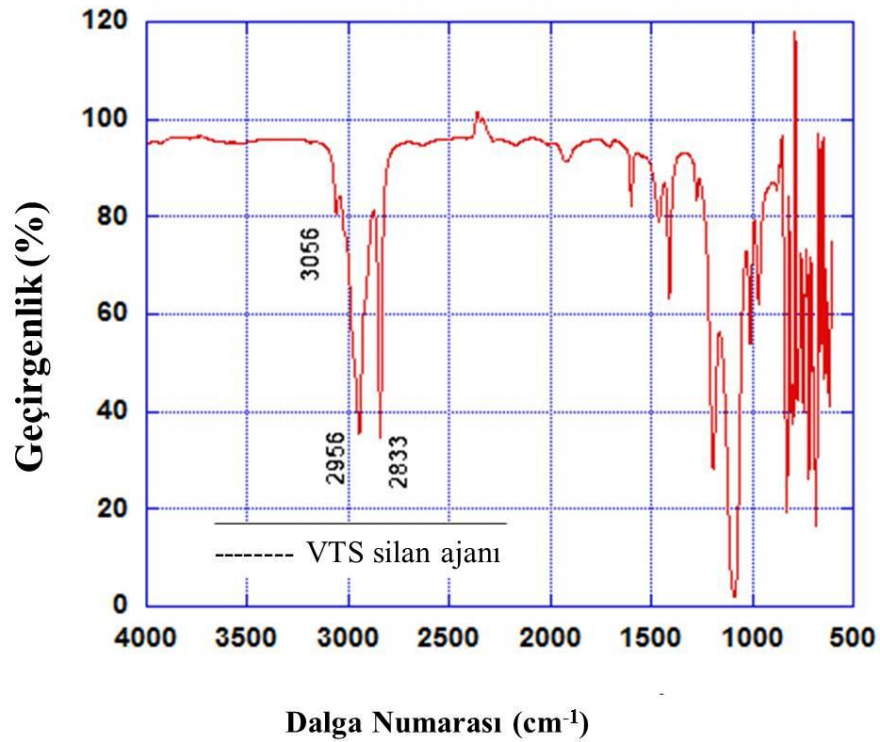
Çizelge 4.2. Silanlı ve silansız BNNS’e ait XRD pik şiddetleri

2(Θ) – Düzlem Miller İndisleri	Silansız BNNS (cps)	Silanlı BNNS (cps)
26,78° - (0 0 2) - 27.12°	13125	45810
41,96° - (1 0 0) - 41.94°	367	1333.33
44,12° - (1 0 1) - 44.08°	118	521.667
50,48° - (1 0 2) - 50.5°	106	671.667
55.44° - (0 0 4) - 55.44°	621.667	1976.67

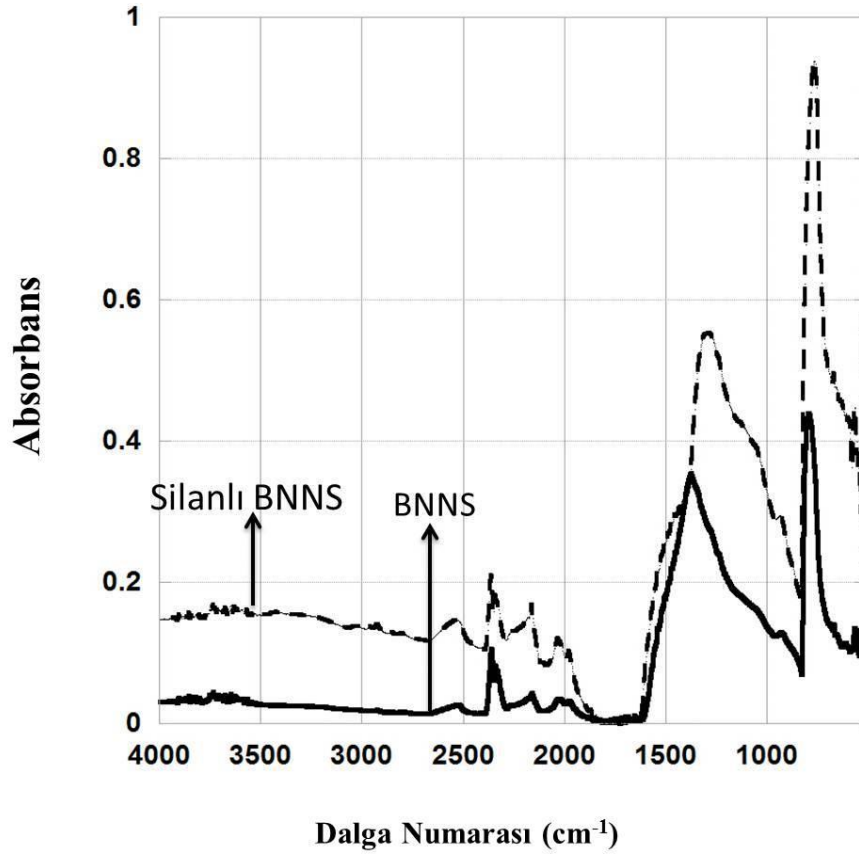
4.4.3.4. Fonksiyonel grup karakterizasyon sonuçları

hBN ve BNNS için gerçekleştirilen FT-IR analizleri sonucunda elde edilen absorpsiyon pikleri aynı olarak gözlemlenmiştir. Bilindiği üzere, hBN 1375 ve 760 cm⁻¹ değerlerinde B-N gerilme ve esneme pikine sahiptir [36]. Absorpsiyon piki 1450 cm⁻¹’de görülmektedir. B-OH bağlarından gelen OH grupları ve N-H

gerilmesi 3000-3600 cm^{-1} aralığında gözlemlenmektedir. Silan ile BNNS'leri silanlama prosesi sonrasında elde edilen silan modifiyeli BNNS'lerde N-H absorpsiyon pikleri azalmıştır. BNNS-VTS reaksiyonundan dolayı yeni pikler gözlemlenmiştir. B-O-Si bağı 921 cm^{-1} 'de VTS'nin metoksi grubu ile BNNS'in OH grupları arasındaki reaksiyon neticesinde gözlemlenmektedir. Ek olarak, VTS'nin BNNS yüzeyine çökeltme prosesinden dolayı, Si-O-B ve Si-O-Si bağları gözlemlenmiştir. Şekil 4.32'de kullanılan silan bağlayıcı ajana ait FT-IR sonuçları ve Şekil 4.33'te FTIR-ATR modunda yapılan BNNS ve silan modifiyeli BNNS'e ait sonuçlar verilmektedir.



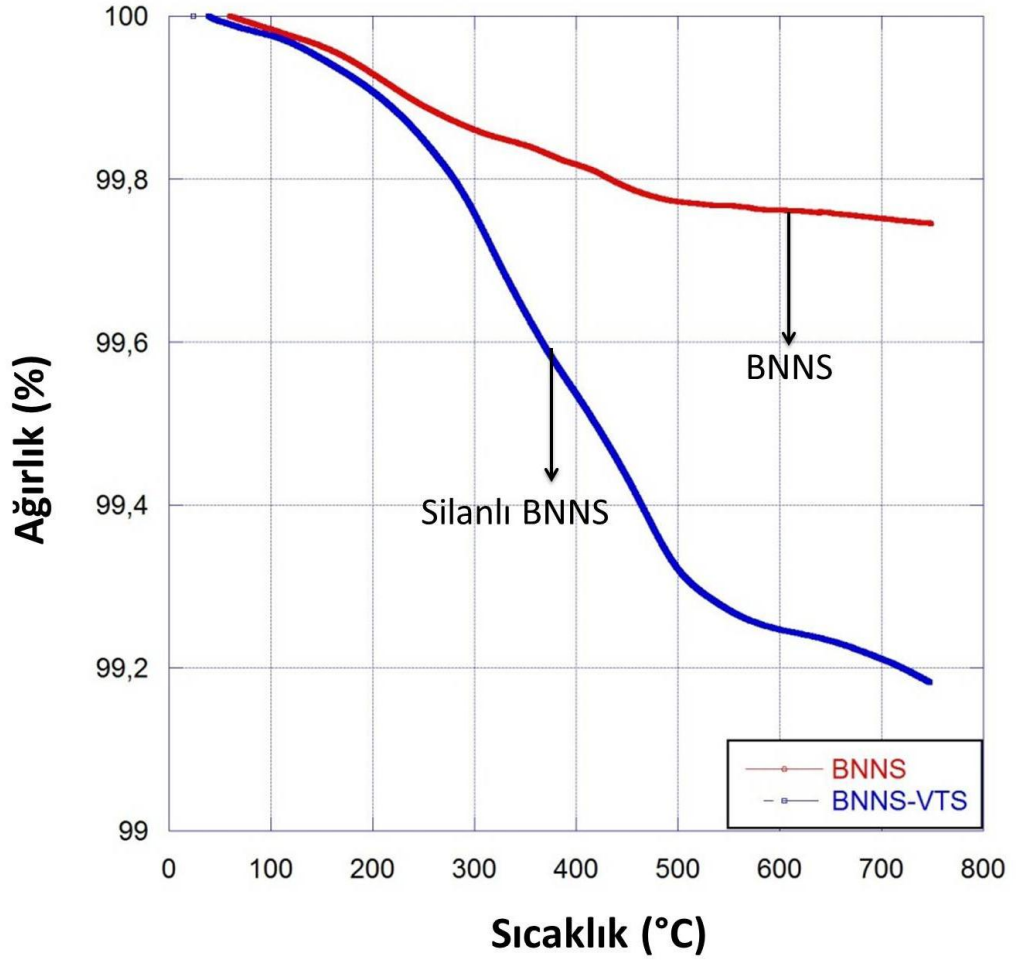
Şekil 4.32. Vinil trimetoksisilanın FT-IR spektrasi



Şekil 4.33. ATR modunda BNNS ve silan modifiyeli BNNS FT-IR sonuçları

4.4.3.5. Termal karakterizasyon sonuçları

Şekil 4.34’te termal analiz sonucunda elde edilen sonuçlara ait grafik ve Çizelge 4.3’te ise numunelere ait ağırlık değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.34. Silanlı ve silansız BNNS'e ait TGA sonuçları

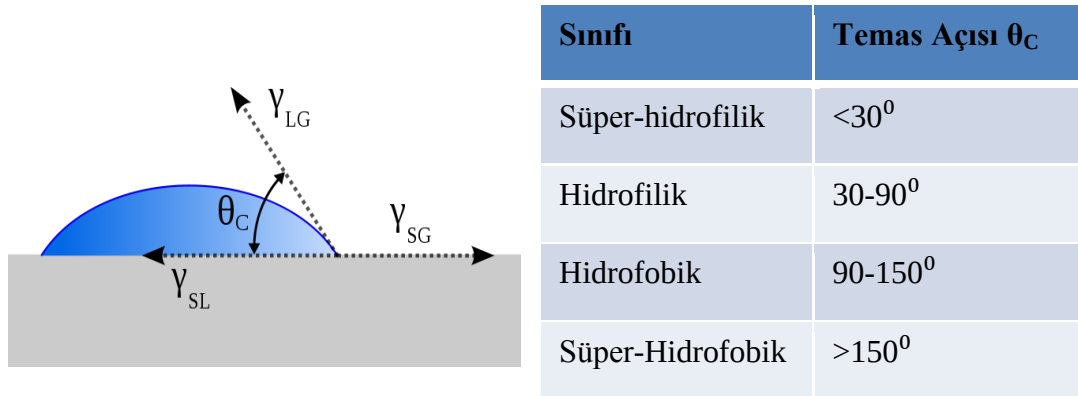
Çizelge 4.3. Numunelerin ağırlık değişimleri

Tozlar	Toplam ağırlık (mg)	Toplam ağırlık kaybı (mg)	Toplam ağırlık kaybı (%)
BNNS	23,323	0,063	0,30
Sılanlı BNNS	21,189	0,175	0,83

Şekil 4.34'te verilen TGA sonuçları incelendiğinde, ağırlık kaybının hem BNNS hem de silan modifiyeli BNNS için düşük sıcaklıklarda başladığı ($\leq 200^{\circ}\text{C}$) ve BNNS yüzeyinde absorbe edilmiş olan fiziksel suyun uzaklaşmasından kaynaklı olduğunu görmekteyiz. $200-600^{\circ}\text{C}$ arasındaki kütle kaybı ise, BNNS molekülleri içerisinde tutulan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Fakat, silan ile modifiye edilmiş BNNS'in yüzdece ağırlık kaybı BNNS'e göre daha fazladır bunun sebebi de BNNS üzerine kondanmış silan molekülleridir. Buna benzer çalışmalarda yüzey modifikasyonu silan bağlayıcı ajan ile gerçekleştirilen silika ve polimetilmetakrilat kompozitlerinin ortaya koyduğu sonuçlar, silan bağlayıcı ajanın termal karakterizasyon sonucu davranış biçimlerini benzer şekilde ortaya koymaktadır [37]. Çizelge 2.3.'te VTS ile modifiye edilmiş BNNS'in silansız BNNS'e göre % 0,5 daha fazla kütle kaybı gösterdiği görülmektedir. Silan modifiyeli BNNS'in kütle kaybı, BNNS yüzeyine kimyasal olarak bağlanmış olan silanol moleküllerindeki su kaybından ötürü gelmektedir.

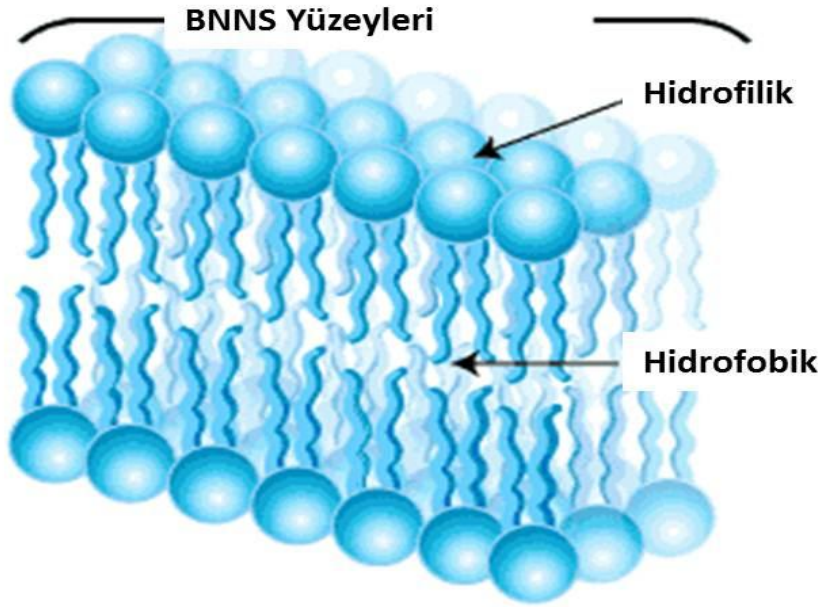
4.4.3.6. Yüzey temas açısı sonuçları

Temas açısı ölçümü, malzemelerin ıslanabilirlik seviyesini belirlemek için kullanılan bir metottur. Yapılan deney sonucunda bir malzemenin hidrofilik mi yoksa hidrofobik mi olduğu sıvının yüzeyi kaplama derecesi sonucunda belirlenmektedir. Şematik olarak temas açısı ve değişimlerinin yüzey özelliğine etkisi Şekil 4.35'te görülmektedir.



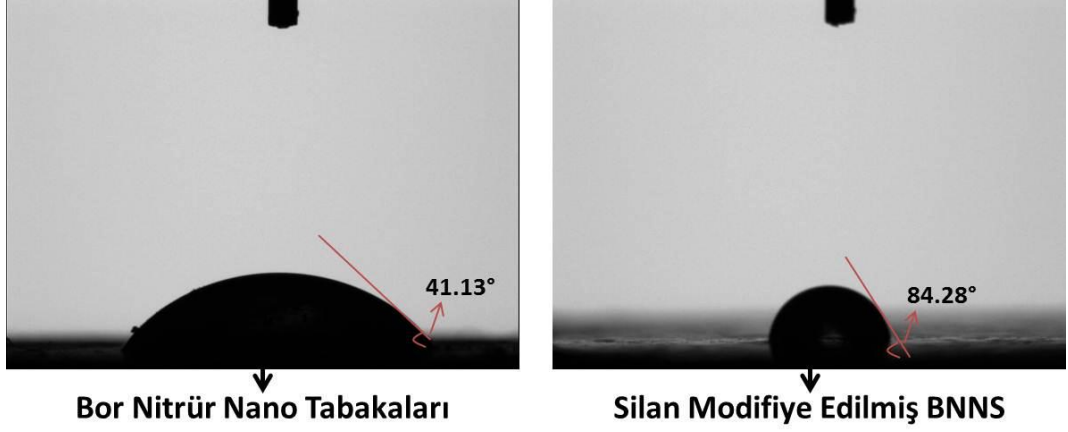
Şekil 4.35. Temas açısı prensibi ve sınıflandırma listesi

Hekzagonal bor nitrürün hidrofilik özellik gösteren bir yapıya sahip olmasından dolayı elde edilen BNNS'ler de bu yapıda olacağı beklenmektedir. Şekil 4.36'da bir BNNS yapısında tabaka yüzeyi ve tabakalar arasında oluşan bağların yüzey yapısını nasıl değiştirdiği şematik olarak sunulmaktadır.



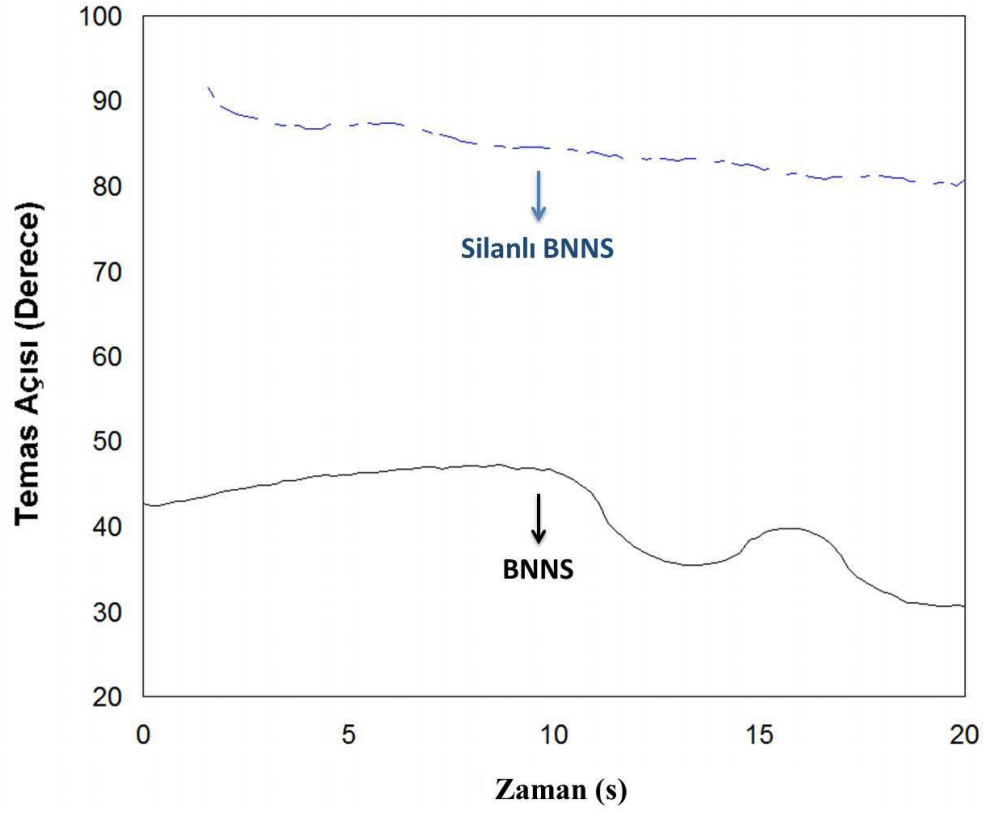
Şekil 4.36. BNNS yüzey yapısı şematik gösterimi

Daha önceki temas açısı çalışmalarında ortaya konulduğu üzere, yüzeye bağlanan inorganik malzemeler su seçicilik özelliklerini değiştirebilmektedirler [38]. BNNS yüzeyini saran silanol grupları, BNNS yapısının yüzeyinin hidrofobik karakter göstermesine neden olmaktadır. Şekil 4.37'de temas açısı ölçüm anında silansız ve silanlı BNNS'ler yüzeyindeki damla anlık karakteri görülmektedir.



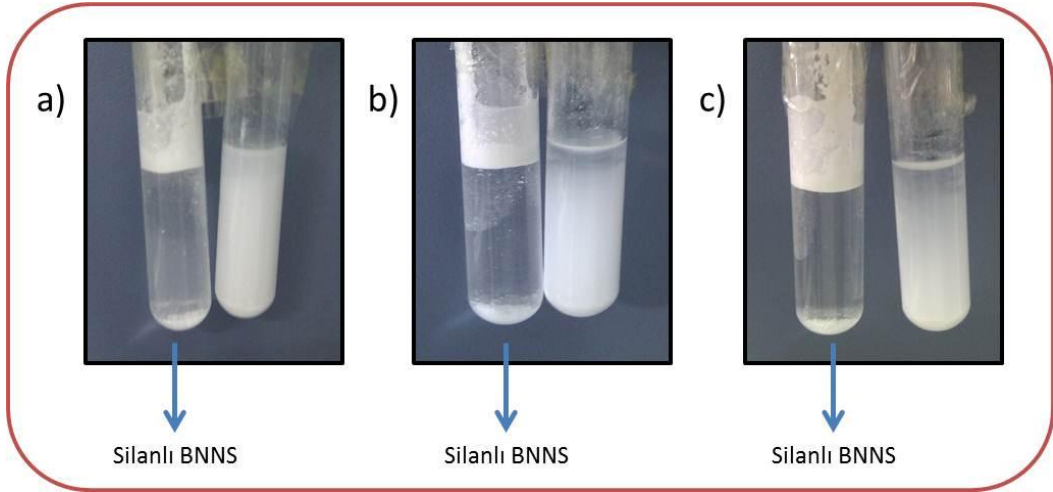
Şekil 4.37. Statik temas açısı anlık BNNS ve silanlı BNNS yüzeyi görüntüsü

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler neticesinde beklenildiği üzere silan ile modifiye edilmiş BNNS'lerin hidrofobik özelliklerinden belirgin bir artış meydana gelmiştir. Silansız BNNS'lerin ortalama temas açısı $41,13^\circ$ olarak ölçülürken silan modifiyeli BNNS'lerin ortalama temas açısı $84,28^\circ$ 'ye yükselmiştir. Temas açısı ölçümü sırasında alınan 20 saniyelik temas açısı değerlerini barındıran grafik Şekil 4.38'dedir. Temas açısı analizleri sonucunda normal şartlar altında hidrofilik bir yapı gösteren bor nitrür tabakalarının yüzeylerinin silan ajanı ile kaplanmasının ardından hidrofobik bir özellik gösterdikleri gözlemlenmektedir. Elde edilen temas açısı sonuçları ile, kimyasal olarak bağlanmış silan ajanlarının hidrofobik yapı oluşturduğu sonucuna varılmaktadır. Düz yüzeyler üzerinde başarılı bir şekilde temas açısı ölçümü yapabilmek, tamamen yüzey kalitesine ve temizliğine bağlıdır. Genel olarak, düz yüzeylerdeki temas açısı ölçümleri zor gerçekleştirilebilmektedir [38]. Bununla birlikte elde edilen sonuçlarda beklenen değerlerden düşük değerler elde edilebilir bir sonuçtur. Ortalama temas açısı değerleri her ne kadar düşük olsa da, sonuç itibari ile silan kimyasalı ile modifiye edilmesi ile birlikte hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya geçişin gerçekleştiği açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.38. Silanlı ve silansız BNNS'e ait statik temas açısı ölçüm değerleri

Şekil 4.38'de silan modifiye edilmiş BNNS'ler ile su karışımlarına ait fotoğraflar görülmektedir. Karışım güçlü bir şekilde karıştırılıp bırakılmıştır. Karışımın dördüncü, yirmi dördüncü ve kırk sekizinci saatlerine ait fotoğraflar Şekil 4.39'dur. Silan modifiye edilmiş BNNS'e ait fotoğraflara bakıldığında hidrofobik özellik gösterdikleri görülmektedir. BNNS tozlarının ise, hidrofilik malzeme özelliğinin baskın olduğu fotoğraflardan görülebilmektedir.



Şekil 4.39. Silanlanmış BNNS'lerin hidrofobik karakterizasyonu a) 4 saat b) 24 saat c) 48 saat

5. GENEL SONUÇLAR

Başlangıç tozu olarak kullanılan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozlarının yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde nano tabakalara ayrıldığı gözlemlenmiştir. Elde edilen nano tabakaların SEM analizleri sonucunda şeffaf yapıda plaka genişliği değerleri koruyarak incelendiği, deaglomerasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği ve TEM analizleri sonucunda BNNS'lerin ortalama 12 nm kalınlığa sahip olduğu tespit edilmiştir. 12 nm kalınlığa sahip BNNS'lerin ortalama 30 monoatomic tabakaya karşılık geldiği belirlenmiştir. Geleneksel yöntemlerin aksine, bor nitrürü nano tabakalarına ayırma işlemi yüksek verimde başarılı bir sonuç ortaya çıkarmış ve hekzagonal bor nitrürün tabakalarına ayrılması çalışmalarında, literatürde daha önce hiç kullanılmamış bir yöntem başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Sonikasyon veya santrifüj gibi geleneksel yöntemler yerine tercih edilen yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniğinin nano tabakalı bor nitrür elde edilmesi noktasında, geleneksel yöntemlere göre çok daha az enerji gerektiren, plakalarda herhangi bir kırılma meydana gelmeden ayrıştırma olağanı sağlayan, proses zamanı olarak çok daha az zamana ihtiyaç duyan, tüm bunlara ek olarak çok daha başarılı sonuçlar veren ve tabaka kalınlıkları analizleri sonucunda

geleneksel yöntemlere göre çok daha ince yapılar elde edilmesini sağlayan bir teknik olduğu ispat edilmiştir. Ayrıca, nano boyutlu katkı malzemesi elde edilmesi yöntemlerindeki, laboratuvar ölçekli üretim dezavantajını ortadan kaldırarak, büyük ölçekli nano malzeme üretimine olanak sağladığı ispat edilmiştir. Daha önce literatür araştırmaları neticesinde Malzeme Bilimi alanında kullanımı oldukça sınırlı olduğu belirlenen yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniğinin, bu çalışmanın ortaya koyduğu değerler ve sonuçlar neticesinde çok daha yaygın olarak kullanılabileceği ve bu alandaki çalışmalara öncülük edebileceği ortaya konulmuştur. Partikül büyüklüğü analizleri neticesinde tane boyut sonuçlarındaki deaglomerasyon etkisi, yapılan detaylı SEM ve TEM analizlerine sağlayıcı sonuçlar elde edilmesine imkan tanımıştır.

Özellikle kompozit üretiminde kullanılmak üzere katkı malzemesi olarak kullanılması düşünülen BNNS'lerin, yüzeylerinin silan modifiyesi aşamasında, gerçekleştirilen silanlama prosedürü ardından yapılan detaylı analizler neticesinde, bağlayıcı ajanın, BNNS'lere kimyasal olarak başarılı bir şekilde bağlandığı ispat edilmiştir. Silanlı ve silansız BNNS numuneleri için gerçekleştirilen, SEM-EDX analizleri neticesinde görülmesi gereken silisyum elementel analizi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiş, aynı zamanda silan modifikasyonu neticesinde BNNS yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması beklenen silan gruplarının, fonksiyonel grup analizi gerçekleştirmek üzere yapılan FT-IR analizleri neticesinde başarılı bir şekilde gözlemlenmesi, elde edilen sonuçlara sağlayıcı etki göstermiştir. Silan bağlanmış ve bağlanmamış BNNS'lerin gerçekleştirilen termal analizleri sonucunda, silan modifiyeli BNNS'lerde meydana gelen kütle kaybı tespiti, silansız BNNS'lere oranla daha yüksek olmuştur. Ayrıca silan modifiyeli BNNSlerin, silansız BNNS'lere göre göstermesi gereken hidrofobik özellik, hem temas açısı ölçümleri neticesinde hem de hazırlanan silanlı-silansız BNNS solüsyonlarının su iticiliği gözlemlerinde ispat edilmiştir. Yapılan XRD analizleri neticesinde elde edilen silanlı BNNS'lerin, karakteristik pik değerlerinde beklenen artışın gözlemlenmesi de silan kimyasalının başarılı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin uyguladığı deaglomerasyon etkisi sayesinde düşüş gösteren tane boyut büyüklüklerinin, silan modifikasyonu neticesinde tekrardan artış gösterdiği, ancak başlangıç tozu olarak kullanılan hekzagonal bor nitrüre kıyasla daha düşük değerler gösterdiği de belirlenmiştir. Ayrıca yapılan detaylı TEM analizleri neticesinde, silan modifiye edilmiş BNNS'lerin kalınlıklarında beklenen artışların olduğu da tespit edilmiştir.

Endüstriyel alanda, kullanım alanı üstün özellikleri sayesinde çok fazla olan hekzagonal bor nitrürün, nano tabakalı bir yapı haline getirilerek, 2D malzemelerin çalışma alanlarının oldukça yaygın olduğu bir bilimsel dönemde, yepyeni bir teknik kullanılarak başarılı sonuçlar elde edileceği ispat edilmiştir. Bu sayede nano malzemeler alanında, büyük bir gelişme içerisinde olan global ölçekteki araştırmalardan, ülkemizin de söz sahibi olacak çalışmalara imza atabilecek olması, çalışmanın özgün değerlerinin başında gelmektedir.

Özellikle büyük bir hızlı gelişen kompozit sektöründe, ihtiyaç duyulan nano katkı malzemeleri sınıfında, üstün özelliklerine rağmen çok daha ekonomik olan ve nano tabakalı bir halde kullanımı çok daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilecek olan matriks fazına çok daha iyi bağlanabilecek, silan modifiyeli BNNS'lerin üretimi, özellikle çevresel kirlilik yaratan, ekonomik yönden oldukça pahalı ancak üstün özellikler göstermeleri açısından mecburen tercih edilen nano malzemelere kıyasla, alternatif, ekonomik, çevreye duyarlı nano malzemeler üretimine olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Weimer, A.W., *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman and Hall, Londra, İngiltere, 1997.
2. Angin M.H., Aydın S., *Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü*, Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü, Ankara, 2003.
3. Hiemenz, P. Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 1997.
4. Suryanarayana, C. Froes, F.H., “The structure and mechanical properties of metallic nanocrystals,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, **23**, 1071-1081, 1992.
5. Chandra, A. Turng, L.S., Gopalan, P. Rowell, R.M., Gong, S., “Study of utilizing thin polymer surface coating on the nanoparticles for melt compounding of polycarbonate/alumina nanocomposites and their optical properties,” *Composites Science and Technology*, **68**, 768–776, 2008.
6. Osman, M.A., Rupp, J.E.P., Suter, U.W., “Effect of non-ionic surfactants on the exfoliation and properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites,” *Polymer*, **46**, 8202-8209, 2005
7. Cho, J.W.; Paul, D.R. “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding,” *Polymer*, **42**, 1083-1094, 2001.
8. Chang, J.H., An, Y.U., Cho, D., Giannelis, E.P., “Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II),” *Polymer*, **44**, 3715-3720, 2003.
9. Huang, X., Jain, P.K., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A., “Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy,” *Nanomedicine*, **2**, 681–693, 2007.
10. Wu, C.L., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Friedrich, K., “Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites,” *Composites Science and Technology*, **62**, 1327–1340, 2002.
11. Zhao, G, Stevens, S.E., “Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of Escherichia coli to the silver ion,” *Biometals*, **11**, 27- 32, 1998.

12. Hambir, S., Bulakh, N., Jog, J.P., "Polypropylene/Clay nanocomposites: effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior," *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1800-1807, 2002
13. Jiang, Z., Mayers, B., Herricks, T., Xia, Y., "Direct synthesis of Se@CdSe nanocables and CdSe nanotubes by reacting cadmium salts with Se nanowires", *Advanced Materials*, **15**, 1700-1740, 2003.
14. Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Militz, H., Mai, C., "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**, 806-809, 2010.
15. Tang, L.G., Kardos, J.L., "A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix," *Polymer Composites*, **18**, 110-113, 1987.
16. Akovali G., *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, Series E: Applied Sciences, Antalya, 1993.
17. Progelhof, R.C., Throne J.L., *Polymer Engineering Principles, Properties, Process and Tests for Desing*, Hanser Gardner Publiser, A.B.D., 1993.
18. Lu, J.Z., Wu, Q., McNabb, H.S., "Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments," *Wood and Fiber Science*, **32**, 88-104, 2000.
19. Xavier, S.F., Schultz, J.M., Friedrich, K., "Fracture propagation in particulate- filled polypropylen composites, influnce of mica surface treatment," *Journal of Material Science*, **25**, 2428-2432, 1990.
20. Arkles, B., *Silane coupling agents, connecting across boundaries*, Gelest Inc., Pensilvania, A.B.D., 2006.
21. Jo, H., Blum, F.D., "Characterization of the interface in polymer-silica composites containing an acrylic silane coupling agent, *Chemistry of Materials*, **11**, 2548-2553, 1999.
22. Joni, I.M., Balgis, R., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyama, K., "Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling," *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects*, **388**, 49-58, 2011.

23. Chin, I.J., Albrecht, T.T., Kim, H.C., Russell, T.P., Wang, J., “On exfoliation of montmorillonite in epoxy,” *Polymer*, **42**, 5947-5952, 2001.
24. Ma, J., Mo, M.S., Du, X.S., Rosso, P., Friedrich, K., Kuan, H.C., “Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems,” *Polymer*, **49**, 3510–3523, 2008.
25. Sabzi, M., Mirabedini, S.M., Mehr, J.Z., Atai, M., “Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating,” *Progress in Organic Coatings*, **65**, 222–228, 2009.
26. Hong, R.Y., Qian, J.Z., Cao, J.X., “Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles,” *Powder Technology*, **163**, 160–168, 2006.
27. Yurdakul, H., Göncü, Y., Durukan, O., Akay, A., Seyhan, A.T., Ay, N., Turan, S., “Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNs) produced by microfluidization,” *Ceramics International*, **38**, 2187–2193, 2012.
28. Seyhan, A.T., Sun, Z., Deitzel, J., Tanoglu, T., Heider, D., “Cure kinetics of vapor grown carbon nanofiber (VGCNF) modified epoxy resin suspensions and fracture toughness of their resulting nanocomposites,” *Materials Chemistry and Physics*, **118**, 234–242, 2009.
29. Warner, J.H., Rummeli, M.H., Bachmatiuk, A., Büchner, B., “Atomic resolution imaging and topography of hexagonal boron nitride sheets produced by chemical exfoliation,” *ACS Nano*, **4**, 1299–1304, 2010.
30. Wang, Y., Shi, Z., Yin, J., “Boron nitride nanosheets large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole,” *J. Mater. Chem*, **21**, 11371–11377, 2011.
31. Li, C., Bando, Y., Zhi, C., Huang, Y., Golberg, D., “Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets” *Nanotechnology*, **20**, 146-152, 2009.
32. Yu, J., Qin, L., Hao, Y., Kuang, S., Bai, X., Chong, Y.M., Zhang, W., Wang, E., “Vertically aligned boron nitride nanosheets chemical vapor

- synthesis, ultraviolet light emission, and superhydrophobicity,” *ACS Nano*, **4**, 414–422, 2010.
33. Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., Kuwahara H., Golberg D., “Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties,” *Adv. Mater.*, **21**, 2889–2893, 2009.
 34. Yu, J., Huang, X., Wu, C., Wu, X., Wang, G., Jiang, P., “Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties,” *Polymer*, **53**, 471–480, 2012.
 35. Zhoua, H. Sua, Y., Chena, X., Yia, S., Wana, Y., “Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes,” *Seperation and Purification Technology*, **75**, 286–294, 2010.
 36. Zheng, M., Gu, Y., Xu, Z., Liu, Y., “Synthesis and characterization of boron nitride nanoropes,” *Mater. Lett*, **61**, 1943–1945, 2007.
 37. Liu, Q., Ding, J., Chambers, D.E., Debnath, S., Wunder, S.L., Baran, G.R., “Filler-coupling agent matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites,” *Journal of Biomedical Materials Research*, **57**, 384–393, 2001.
 38. Chau, T.T., “A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces,” *Minerals Engineering*, **22**, 213–219, 2009.