

## Bir Katalizör Malzeme Olarak Grafen Üretimi İçin Alev Sprey Piroliz Yöntemiyle Nanoboyutlu MgO Tozlarının Sentezi ve Özellikleri

Serdar YILDIRIM<sup>1,2,3,4</sup>, Metin YURDDAŞKAL<sup>1,3,4,5</sup>, Berkan ÖZTÜRK<sup>4,6</sup>, Turan BATAR<sup>4,6,7,8</sup>, Erdal ÇELİK<sup>3,4,7</sup>

<sup>1</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Buca, İzmir

<sup>2</sup> TEKNOBİM Nanoteknolojileri Araştırma ve Geliştirme Dezenfektan San. Tic. Ltd. Şti., Urla, İzmir

<sup>3</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Buca, İzmir

<sup>4</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama Merkezi (EMUM), Buca, İzmir

<sup>5</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

<sup>6</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği, Buca, İzmir

<sup>7</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik, Buca, İzmir

<sup>8</sup> Gediz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği, Seyrek, İzmir

e-posta: serdaryildirim34@gmail.com

Geliş Tarihi:26.10.2012; Kabul Tarihi:11.11.2013

### Özet

#### Anahtar kelimeler

Nanoboyutlu MgO;  
Alev sprej piroliz

Oksit nanomalzemeler gelişmiş yapısal seramiklerin hazırlanması için katalizör ve başlangıç malzemeleri dahil olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptir. MgO kimyasal olarak inert, elektrik yalıtımı, optik şeffaflık, yüksek sıcaklık kararlılığı, yüksek termal iletkenlik ve ikincil elektron emisyonu gibi mükemmel özelliklere sahip olmakla birlikte NaCl kristal yapısı ile son derece yalıtkan kristalin malzemedir. Bu çalışmada, katalizör malzeme olarak grafen üretiminde kullanılmak üzere nanoboyutlu MgO tozu alev sprej piroliz (ASP) tekniği ile sentezlenmiştir. Üretilen tozlara havada 120 dakika 500°C'de kristalin yapısını elde etmek için tavlama yapılmıştır. Faz yapısı x-ışınları difraktometresi (XRD) ile birincil partiküllerin morfolojisi ve boyutu taramalı elektron mikroskopunda (SEM) ile incelenmiştir. Partikül büyüklüğü, partikül boyutu analizi (PSA) kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonucunda, partiküllerin ortalama boyutu 60 nm ve MgO (periklas) faz yapısında olduğu saptanmıştır.

## Synthesis and Properties of Nano Scale MgO powders via Flame Spray Pyrolysis for Graphen Production as a Catalytor Material

### Abstract

#### Key words

Nano scale MgO  
powders; Flame spray  
pyrolysis

Oxide nanomaterials have a wide range of applications including as catalysts and starting materials for preparing advanced structural ceramics. MgO is highly insulating crystalline solid with NaCl crystal structure with excellent properties such as chemical inertness, electrical insulation, optical transparency, high temperature stability, high thermal conductivity, and secondary electron emission. In this study, nano scale MgO powders were synthesized via flame spray pyrolysis (FSP) technique for graphen production as catalytor materials. The produced powders were post-annealed to obtain crystalline structure at 500°C for 120 minutes in air. The phase structure was analyzed by x-ray diffractometer (XRD). The morphology and accurate size of the primary particles were further investigated by scanning electron microscope (SEM). Particle size was determined using particle size analyzer (PSA). As a result of the analysis, it was determined that particles size is 60 nm and the phase structure is MgO (periclas).

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Grafen bilinen ilk iki boyutlu malzemedir ve bu özelliğiyle teknolojik uygulamalar hususunda oldukça ilgi çekmektedir. Grafenin rulo haline gelmiş formu olan karbon nanotüpler ile alakalı

günümüze kadar elektronikten sağlığa birçok alanda binlerce kullanım alanı düşünülmüştür. Her ne kadar grafenin sentezlenebilmesi oldukça geç olsa da grafenin elektronik özelliklerinin araştırılmaya başlanması 1946'lara kadar

uzanmaktadır. İlk grafen çalışmalarından birini P. R. Wallace yapmıştır. Wallace, grafen kelimesini kullanmayıp yerine "tek katmanlı yapı" dediği çalışmada grafenin enerji-bant yapısını incelemiş ve bu çalışmasını üç boyutlu grafitin elektronik özelliklerini anlamaya çalışmakta kullanmıştır. Grafendeki yük taşıyıcıları adeta kütleleri yokmuş gibi davranabilmektedirler. Grafenin de karbon nanotüpler için ön görülen alanlara adapte edilmesi mümkündür. Grafenin nanotüplere oranla daha basit olan elde edilmiş teknikleri ve bu tekniklerin nanotüplere göre daha kontrol edilebilir olması grafenin nanotüp teknolojisi üzerine hâkimiyet kurmasını da beraberinde getirmektedir (K.S. Novoselov *et. al.* 2004).

Grafen, keşfinden bu yana alışılmadık fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle oldukça dikkat çekmiştir. Grafen çelikten 30 kat daha güçlüdür ve sadece 0.142 nm kalınlığındadır (Int Kyn. 1). Grafenin özelliklerinden biri de, bir elektrik akımının ışık hızına yaklaşan süratle akmasına izin veren yüksek bir taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilitesi olmasıdır. Yani elektrik akımını ileten taşıyıcı elektronların ışık hızına yakın hızlarda malzeme içinde hareket etmesiyle elektrik akımı da diğer malzemelerden daha hızlı bir biçimde iletilmektedir. Bunun sonucunda da daha hızlı bilgisayarlar, performansı yüksek elektronik aygıtlar üretilebilecektir (Zhang *et. al.* 2005).

Grafenin uygulama alanları arasında transistörler, pil teknolojisi, sensörler, spintronik teknolojisi ve hidrojen depolama yer almaktadır. Özellikle grafenin özgül yüzey alanı düşünüldüğünde hidrojen depolama özelliği ön plana çıkmaktadır. Bilkent Üniversitesinden Salim Çıracı ve grubunun yaptığı teorik modellemeler neticesinde Lityum atomlarının grafen üzerine yapışması sonucu oluşan yapının ağırlığının % 12'si kadar hidrojeni depolayabileceği öngörülmüştür (Int Kyn. 2). Grafen üretiminde bazı katalizörlere gereksinim duyulmaktadır. Bu katalizörlerden biri de magnezyum oksit (MgO) malzemesidir.

MgO katalizör, refrakter malzemeler, boyalar, zehirli atık iyileştirme, antibakteriyel malzemeler ve süperiletken ürünlerin geniş bir uygulama alanına

sahip önemli bir malzemedir (Liang *et. al.* 1986). Nanoboyutlu MgO karakteristik yapısı nedeniyle eşsiz optik, elektronik, manyetik, termal, mekanik ve kimyasal özellikler sergiler (Noraziahwati, 2010). Magnezyum oksit endüstride birçok uygulama alanında kullanılır. Örneğin, ısıya dirençli ve yüksek sıcaklık yalıtkan malzemelerin üretiminde, yakıt-yağ katkılarının yanı sıra sıvı kristal, elektrolüminesans, plazma ve floresans ekran panellerinde ısıya dirençli cam kompozitlerde kullanılır (Venkateswara Rao and Sunandana, 2007).

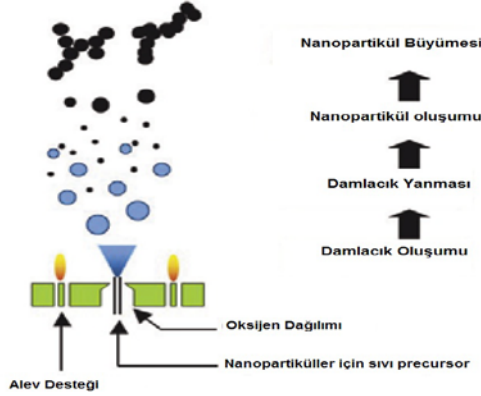
Yüksek sıcaklık katı hal sentezi, sol-jel teknikleri ve buhar faz oksidasyonu gibi nanoboyutlu MgO in hazırlanmasında çeşitli yöntemler vardır (Itatani *et. al.* 1997). Bu araştırmada buhar faz oksidasyon yöntemlerinden alev sprej piroliz yöntemi tercih edilmiştir. Alev sprej piroliz tek bir adımda kontrollü bir boyut ve kristal özelliği ile yüksek saflıkta nano boyutlu maddelerin sentezi için umut verici bir tekniktir. Şekil 1'de alev sprej piroliz sisteminin şematığı gösterilmektedir (Maedler *et. al.* 2002). Bu çalışmada da grafen üretiminde katalizör olarak kullanılacak olan MgO nanopartiküllerinin alev sprej pirolizi yöntemiyle üretilmesi ve özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **2. Materyal ve Metot**

### **2.1. Tozların Sentezi**

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak magnezyum etoksit ( $Mg(OC_2H_5)_2$ ) ve çözücü olarak etanol kullanıldı. Çözelti konsantrasyonu 0,2 M olarak belirlendi. Çözeltide jelleşmeyi sağlamak ve reaksiyonu hızlandırmak için katalizör olarak 1 ml asetik asit kullanıldı. Daha sonra homojen bir çözelti elde edilmesi için hazırlanan karışım 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Tamamen çözünmüş transparan çözelti elde edildikten sonra alev sprej cihazına (TETHIS, Np10) beslendi. Cihaza her besleme de şırıngaya 20 ml çözelti pompalandı ve cihazın nozle yani alev kaynağına 10 ml/dak olarak besleme yapıldı. Prosesin açıklanması için bazı parametrelerin tanımlanması gerekir. Alev sprej piroliz sisteminde hazırlanan çözelti bir şırınga yardımıyla metan/oksijen gazlarının yanması sonucu oluşan alevin merkezine beslenir. Bu

prosesde oksijen/yakıt oranı 3/1.5 olarak belirlendi ve nozula 5 L/dak gaz gönderildi. Yüksek sıcaklık sonucu çözelti buhar haline geldikten sonra soğuma bölgesinde partiküller oluşur. Bu partiküller bir kompresör yardımıyla selülozik filtre üzerinde toplanır. İşlem bittikten sonra alınan filtre üzerindeki tozlar karakterize edilmek üzere toplandı. Şekil 1’de alev sprej sisteminin yapısı gösterilmektedir. Elde edilen partiküllere 500 °C’de 2 saat tavlama yapıldı.



Şekil 1. Alev sprej piroliz sisteminin şematığı

## 2.2. Tozların Karakterizasyonu

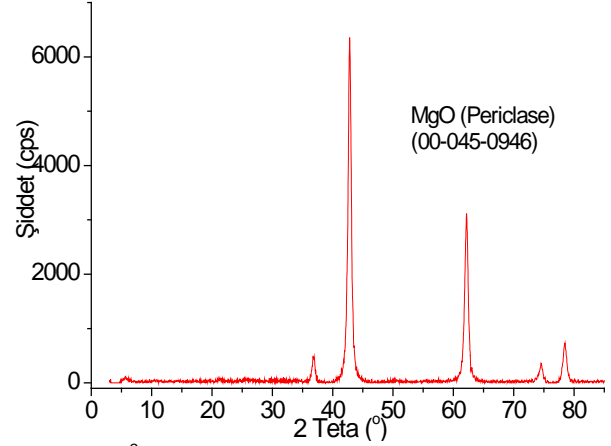
Tozların faz yapısının belirlenmesi için X-ray Diffraction (XRD, Thermo Fisher, Arl-Alpha) cihazı ile bakıldı. Filament olarak Cu-K $\alpha$  (dalga boyu 1,54 Å) kullanıldı. Yaklaşık partikül boyutu ve yüzey yapısının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL, JSM 6060) kullanarak inceleme yapıldı. Tozları elementsel olarak analiz etmek için X-ray photoelectron spectrometer (XPS, Thermo Fisher, Al-K $\alpha$ ) cihazı kullanıldı. -10 eV ile 1350 eV genel tarama yapıldı. Aynı zamanda genel taramada belirlenen elementler de spesifik olarak tarandı. Partiküllerin boyutunu belirlemek için partikül boyut analiz cihazı (Zetasizer Nano ZS) kullanıldı. Partiküller saf su da disperse edilerek 20 dk. ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra boyut analizi yapıldı. Bu cihaz hidrodinamik boyut ölçümü için ışık tarama tekniğini kullanır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Partiküllerin özellikleri ve Yapısı

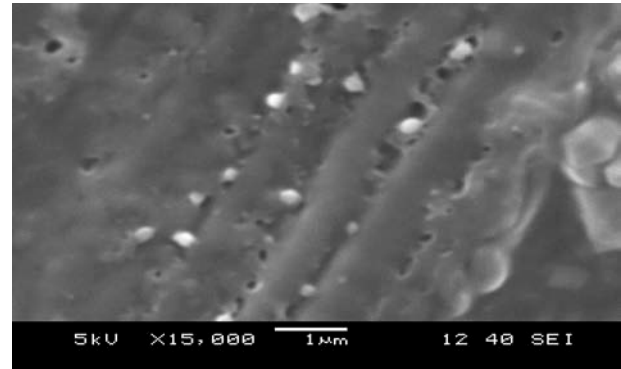
Üretilen partiküllerin tavlama sonrası yapılan XRD analiz sonucu Şekil 2’de gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere, partiküllerin faz yapısı periklas

olarak bulunmuştur. Bu faz yapısına sahip MgO, refrakter malzemeler, ilaç sanayi, cam sanayi ve katalizör gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Kirk *et.al.* 1981).



Şekil 2: 500°C’de 2 saat tavllanmış nanoboyutlu MgO tozlarının XRD analizi

Partiküllerin yaklaşık tane boyutunun ve morfolojisinin belirlenmesi için epoksi reçine içine katılan tozlara yapılan SEM analizi sonucu Şekil 3’de gösterilmektedir. Partiküllerin 15.000X büyütme de yuvarlak şekilli ve nano boyutlu olduğu görülmektedir.

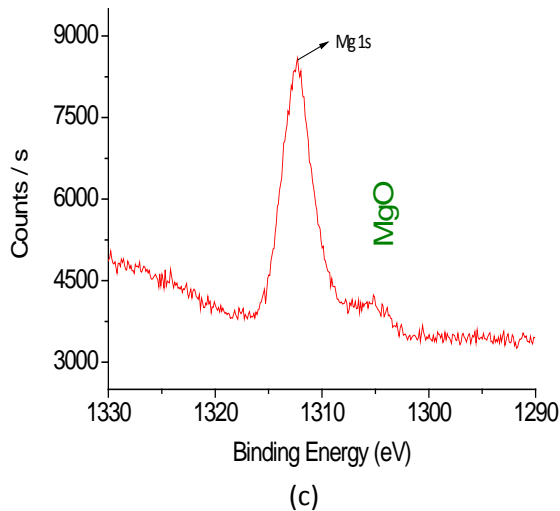
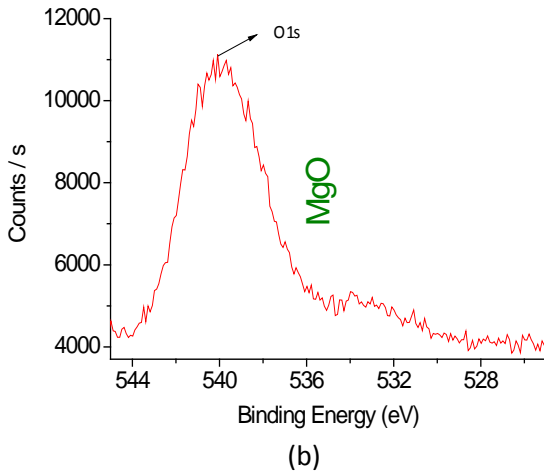
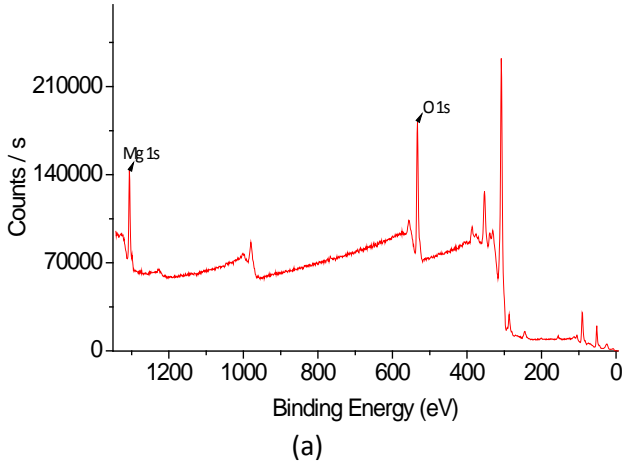


Şekil 3. MgO partiküllerinin 15.000X büyütmedeki SEM görüntüsü

MgO partiküllerinin kompozisyonunun belirlenmesi için -10 eV ile 1300 eV bağlanma enerjisi arasında XPS cihazında genel tarama yapıldı. Yapılan analiz sonucu Şekil 4’de gösterilmektedir. Tablo 1’de MgO in XPS sonucu elementsel kompozisyonu verilmiştir. Genel tarama sonucunda % 31.22 oranında Mg elementi ve % 68.78 oranında O elementi tespit edilmiştir. Faz yapısını belirlemek için ise her bir element için özel tarama yapılmış ve yapının MgO bileşiğine ait olduğu görülmüştür. Çalışma sırasında spot size 100 µm ve tarama sayısı 15 olarak belirlenmiştir.

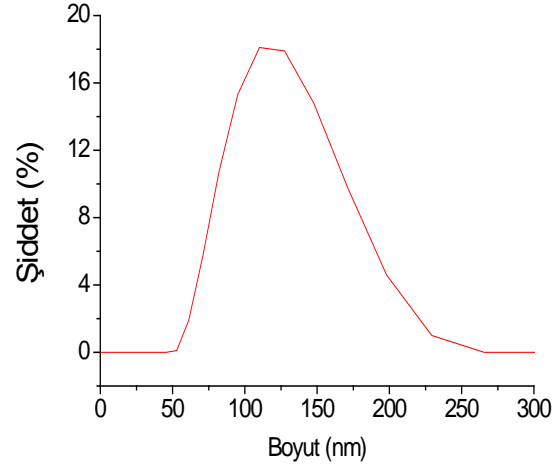
**Tablo 1.** MgO partiküllerinin XPS analiz sonucu elementel kompozisyonları

Element adı	Peak BE	At. %
Mg1s	1304.64	31.22
O1s	532.18	68.78



**Şekil 4.** MgO nanopartiküllerinin XPS analiz sonuçları; (a) genel tarama, (b) O 1s için elementel tarama, (c) Mg 1s için elementel tarama

Üretilen tozların partikül boyut dağılımı Şekil 5’de gösterilmiştir. Yaklaşık partikül boyut dağılımı 70-150 nm arasında değişmektedir. Ortalama partikül boyutu 121 nm analiz edilmiştir. Bu aralığın geniş olmasının sebebi partiküllerin aglomere olması ve iyi bir şekilde disperse edilmemesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 5.** MgO partiküllerinin Zetasizer ile yapılan tane boyut analizi

#### 4. Sonuçlar

Sonuç olarak, alev sprej piroliz sistemiyle üretilen periklas fazda MgO nanopartiküllerinin ortalama tane boyutu 120 nm olarak belirlendi. Bu boyutun düşürülmesi için daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek basınçta çalışmalar yapılabilir. SEM analizlerine göre partiküllerin yuvarlak şekilli ve nano boyutlu olduğu ve birbirleriyle aglomere olduğu tespit edilmiştir. XPS analizlerine göre % 31.22 oranında Mg elementi ve % 68.78 oranında O elementi bulunmuştur. İlerideki çalışmalarda üretilen MgO nanopartiküller grafen üretiminde katalizör malzeme olarak kullanılacaktır.

#### Teşekkür

Yazarlar bilimsel araştırmanın yapıldığı ve teknik destekten dolayı Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretimi ve Uygulama merkezine ve çalışanlarına teşekkür etmektedir.

#### Kaynaklar

- Itatani, K., Yasuda, R., Howell, F.S., Kishioka, A., Effect of starting particle size on hot-pressing of magnesium oxide powder prepared by vapour-phase oxidation process., (1997)
- Kirk, R.E., Othmer, D.F., Grayson, M., Eckroth Kirk-

- Othmer, D. Encyclopaedia of chemical technology, vol. 14, John Wiley and Sons, 1981.
- Liang, S.H.C. and Gay, I.D., *J. Catal.*, (1986). **101**, 293-295.
- Maedler, L., Kammler, H.K., Mueller, R., Pratsinis, S.E., (2002). Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *J. Aerosol. Sci.*, **33**, 369-389.
- Noraziahwati, I., Synthesis and characterization of MgO nanopowders by sol-gel method incorporated reflux approach, (2010).
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Yiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov A. A. (2004). "Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Science*, **306**, 666.
- Venkateswara Rao, K. and Sunandana, C. S., Structure and microstructure of combustion synthesized MgO nanoparticles and nanocrystalline MgO thin films synthesized by solution growth route, (2007).
- Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., and Kim, P. (2005). "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, **438**, 201-204.

#### **İnternet Kaynakları**

- 1-[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/advanced.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced.html), 2010
- 2-<http://tr.wikipedia.org/wiki/Grafen>, (11.09.2012)