



## Amorf borun elektrokimyasal eksfoliasyonuyla bor nanotabakalarının sentezi ve karakterizasyonu

Duygu Kuru 1,\*

<sup>1</sup>Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Bilecik, 11100, Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

**Makale Geçmişi:**  
İlk gönderi 21 Mayıs 2024  
Kabul 31 Temmuz 2024  
Online 30 Eylül 2024

**Araştırma Makalesi**

**DOI: 10.30728/boron.1483030**

**Anahtar kelimeler:**  
2 boyutlu malzemeler  
Amorf bor  
Bor nanotabakaları  
Elektrokimyasal eksfoliasyon

### ÖZET

Enerji, sensör ve çeşitli biyomedikal uygulamalar için bor nanotabakaları gelecek vaat eden bir malzemedir. Bor nanotabakalarının metal yüzeyler üzerine biriktirilerek hazırlanması ölçeklenebilir üretimi kısıtlayarak ticarileştirilmesine yönelik potansiyeli azaltmaktadır. Bu nedenle, yüksek verimli ve birkaç katmandan oluşan borun ölçeklenebilir bir şekilde üretilebilmesi için pratik bir prosesin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmanın amacı, ölçeklenebilir özgün bir elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemi kullanarak amorf bordan bor nanotabakalarının sentezlenmesidir. Bu yöntemde amorf bor, sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve gliserin karışımı kullanılarak iki elektrotlu bir düzenekte anodik olarak eksfoliye edilmiştir. Eksfoliasyon, viskoziteyi arttırmak için gliserinin eklendiği (1:1 hacim oranı) 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  içerisinde +20, +30 ve +40 V'de gerçekleştirilmiştir. Bor nanotabakalarının yapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopisi (SEM), yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (HRTEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), mikro-Raman, X-ışınları difraktometresi (XRD) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) yöntemleri ile incelenmiştir. 20 V'de eksfoliye olan bor nanotabakalarının katmanlarının ortalama kalınlığı 15,1 nm iken, 30 ve 40 V'de eksfoliasyon sonucu olarak sırasıyla 15,3 ve 14,5 nm ortalama kalınlık değerleri elde edilmiştir. 20 V'de eksfoliye olan bor nanotabakalarının katmanlarının yanıl boyutu 319 nm olup bu boyut, 30 V (252 nm) ve 40 V'de (275 nm) eksfoliye olanlardan daha büyüktür. HRTEM görüntüleri birkaç bor nanotabakasının oluştuğunu göstermektedir. Farklı voltaj değerleri karşılaştırıldığında en etkili eksfoliasyonun 20 V değerinde gerçekleştiğini ve bu değerdeki bor nanotabakalarının nispeten daha düşük kalınlığa sahip olduğunu söylemek mümkündür.

## Synthesis and characterization of boron nanosheets by electrochemical exfoliation of amorphous boron

### ARTICLE INFO

**Article History:**  
Received May 21, 2024  
Accepted July 31, 2024  
Available online September 30, 2024

**Research Article**

**DOI: 10.30728/boron.1483030**

**Keywords:**  
2D materials  
Amorphous boron  
Boron nanosheets  
Electrochemical exfoliation

### ABSTRACT

Boron nanosheets are a promising material for energy, sensor and various biomedical applications. Preparation of boron nanolayers by depositing them on metal surfaces limits scalable production and reduces the potential for commercialization. Therefore, it is very important to develop a practical process to produce highly efficient and scalable boron consisting of several layers. The purpose of this study is produce boron nanosheets from amorphous boron using a unique, scalable electrochemical exfoliation method. In this method, amorphous boron was exfoliated anodically in a two-electrode setup using a mixture of sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and glycerin. Exfoliation was performed at +20, +30, and +40 V in 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  to which glycerin was added (1:1 volume ratio) to increase viscosity. Structural characterization of boron nanosheets was examined by scanning electron microscopy (SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), micro-Raman, X-Ray diffractometry (XRD) and atomic force microscopy (AFM) analyses. The average thickness of boron nanosheets exfoliated at 20 V was 15.1 nm, while exfoliation at 30 and 40 V led to average thickness values of 15.3 and 14.5 nm, respectively. The average lateral size of boron nanosheets exfoliated at 20 V is 319 nm which is larger than those that exfoliate at 30V (252 nm) and 40 V (275 nm). HRTEM images show that several nanosheets of boron are formed. When different voltage values are compared, it is possible to say that the most effective exfoliation occurs at 20 V and the boron nanosheets at this value have a relatively lower thickness.

\*Corresponding author: duygu.gokdai@bilecik.edu.tr

## 1. Giriş (Introduction)

Grafenin elektronikteki potansiyelinin 2004 yılında ortaya çıkmasıyla birlikte 2 boyutlu (2D) malzemelere olan ilgi artmıştır [1]. O zamandan beri borofen ve farklı geçiş metalleri gibi birçok yeni 2D malzeme keşfedilmiştir [2-6]. Borun 2D allotropu olan borofenin varlığı daha önce teorik olarak kanıtlanmış olmasına rağmen, deneysel gösterimi 2017 yılına kadar mümkün olmamıştır [6]. Yüksek ısı iletkenliği, olağanüstü mekanik özellikler ve hafif olmasının yanı sıra diğer birçok 2D malzemenin aksine metalik iletkenlik de göstermektedir [7]. Birçok farklı uygulama için potansiyeli yüksek bir malzemedir. Özellikle enerji, sensör ve kompozit malzeme alanlarında büyük ilgi görmektedir. Borofenin yüksek lityum depolama kapasitesine sahip olması, metalik iletkenlik göstermesi ve lityumun borofen içerisindeki hızlı difüzyonu hızlı şarj edilebilen batarya üretimine olanak sağlamaktadır [8]. Yapısındaki periyodik boşlukların borofene akıcılık kazandırması eşsiz mekanik özelliklerini ortaya koyarken çeşitli kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanımını ön plana çıkarmaktadır [9-11]. Borofen ilk olarak gümüş (Ag) substratı üzerinde ultra yüksek vakum altında atomik katman biriktirme ve moleküler ışın epitaksi yöntemleriyle büyütülmüştür [6,9]. Bu çalışmalar borofenin üç belirgin faza sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır [12]. 2-Pmmn fazı, birbirine paralel uzanan sırtların varlığı nedeniyle anizotropik özellikler göstermektedir. Öte yandan  $\beta$ 12 ve  $\chi$ 3 periyodik deliklere sahip bir kristal kafesten oluşmakta ve çizgili, homojen fazlar olarak adlandırılmaktadır [13]. Borofen bakır (Cu), altın (Au) ve alüminyum (Al) yüzeyleri üzerinde başarıyla büyütülmüştür. Borofenin Cu ve Au üzerinde trigonal, Al üzerinde ise altıgen kristal yapıya sahip olduğu bulunmuştur [14-16].

2017 yılına kadar serbest borofen üretiminin mümkün olmadığı düşünülmekteydi. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar mikro bor tozundan sono-kimyasal eksfoliasyon yöntemiyle tek ve çok katmanlı borofenin üretilebildiğini ortaya koymuştur. Ranjan ve arkadaşları bor tozunu dimetilformamid (DMF), aseton, izopropil alkol, su ve etilen glikol gibi çözücülerde 24 saat boyunca eksfoliye etmiştir. Çözücülerin içerisinde sadece aseton ve etilen glikolün tek katmanlı borofen oluşumuna yol açtığı ortaya çıkarılmıştır. Yapılan çalışmada, elde edilen borofen nanotabakalarının metalik özellikler gösterdiği ve oksitlenmenin ise aşığıdan yukarı yaklaşımla elde edilen borofen filmlerine kıyasla asgari düzeyde olduğu belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada araştırmacılar Hummer's metodu ile bor tozundan indirgenmiş borofen oksit (RBO) nanotabakaları üretmiştir. RBO nanotabakalarının birkaç katmanlı olduğu ve boyutlarının 20-100 nm arasında olduğu rapor edilmiştir [8]. Diğer bir çalışmada, Zhang ve arkadaşları sono-kimyasal eksfoliasyon öncesi bor tozuna aseton içerisinde 200°C'de solvotermal işlem uygulayarak birkaç katmanlı ve genişlikleri 5 mikrona çıkabilen borofen nanotabakaları elde etmeyi başarmıştır [17]. Bu çalışmalar borun katmanlı yapıda olmamasına

rağmen çok katmanlı borofen nanotabakalarına ayrıştırılabileceğini göstermektedir. Ancak, sono-kimyasal eksfoliasyon yönteminin çok zaman alması, veriminin düşük olması, nanotabaka boyutunun küçük olması ve tek katmanlı borofen üretiminde yetersiz olması, Hummer's metodunun ise borofen yüzeyinin oksitlenmesine yol açması borofen üretiminde yeni sıvı fazlı yöntemlerin geliştirilmesine sebep olmaktadır.

Borofen üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise elektrokimyasal eksfoliasyon yöntemidir. Bu yöntem bir çözelti içerisinde anyon veya katyonların uygulanan elektrik alanla katmanlı yapıya girerek yapıyı genişletmesi ve eksfoliye etmesi prensibine dayanır. Elektrokimyasal eksfoliasyonda bulk haldeki elektrot kısa bir sürede yüksek bir verimle katmanlarına ayrıştırılır ve Hummer's metodunda olduğu gibi güçlü oksitleyici asitlerin kullanılmasına ihtiyaç yoktur. Borun elektrokimyasal olarak eksfoliye edilebilmesi için düşük elektriksel iletkenliğinin giderilmesi gerekmektedir. Sielicki ve arkadaşları yaptığı çalışmada bor tozunu Ni veya Cu ızgara içerisine sıkıştırarak iletken elektrotlar üretmiş ve bor tozunu sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve lityum sülfat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) içerisinde eksfoliye ederek 26 nm'ye kadar farklı kalınlıklarda tabakalar elde etmiştir. Ancak metal ızgaraların içerisine sıkıştırılabilecek toz miktarı sınırlı olduğundan bu yöntem ölçeklenebilir değildir [18]. Diğer bir çalışmada borun iletkenliğini arttırmak için elektrokimyasal eksfoliasyon işlemi 600-1000°C'ler arasında gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda elektrolitin bozunmaya ve borun oksitlenmeye açık olması bu yöntemin dezavantajları arasındadır. Ayrıca, çalışmada elde edilen ürünün yapısal ve kimyasal karakterizasyonu yeterli derecede ele alınmamıştır [19]. Yakın zamanda yaptığımız bir çalışmada [20] borun elektrokimyasal eksfoliasyonu için geliştirilen yenilikçi ve ölçeklenebilir yöntemle kristal bor başarıyla eksfoliye edilmiştir. Bu çalışmada ise farklı olarak amorf bor tozunun elektrokimyasal eksfoliasyonu ele alınmaktadır. Ayrıca, ortaya çıkan ürünlerin yapısal ve kimyasal karakterizasyon testleri ile elektriksel ölçümüne de yer verilmiştir.

## 2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

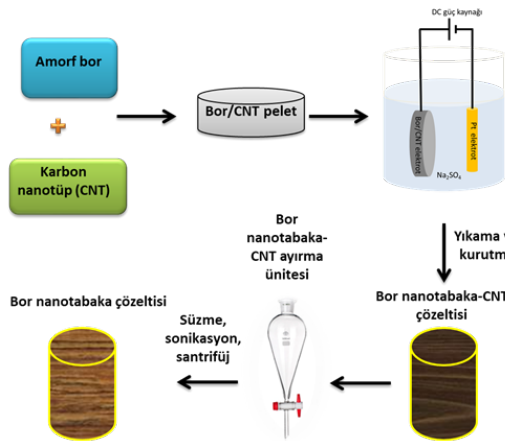
### 2.1. Malzemeler (Materials)

Amorf bor tozu (%95-97), Pavezyum (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Bir yarı iletken olan borun iletkenliği düşük olduğundan elektrot içerisine karbon nanotüpler (CNT) eklenerek iletkenliğin artırılması hedeflenmiştir. CNT'ler üretim sürecinde iletkenlik ayarlayıcı malzeme olarak kullanılmıştır (%96, Nanokar Materials, Türkiye). İletken bir elektrot ( $R < 200 \Omega$ ) oluşturacak şekilde CNT miktarı minimum seviyede tutulmuştur. Amorf bor tozu ve karbon nanotüplerin birbirleriyle iyi bir şekilde kenetlenmesini ve pelet oluşumunda dağılmamasını sağlamak için bağlayıcı olarak polimetil metakrilat (PMMA, Sigma Aldrich, ABD) kullanılmıştır. Elektrokimyasal eksfoliasyonda çözücü ortam olarak gliserin içeren sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Sigma Aldrich, ABD) çözeltisi

kullanılmıştır. Çözeltinin viskozitesini arttırmak için gliserin ilave edilmiştir. Toluen (Honeywell, ABD ) su karışımı, CNT'leri bor nanotabakalarından ayıklamak için kullanılmıştır. CNT'leri dağıtmak için izopropil alkol (J.T. Baker, ABD) kullanılmıştır.

## 2.2. Yöntemler (Methods)

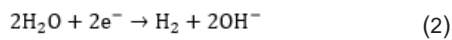
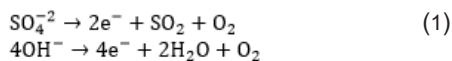
CNT'ler izopropil alkol (12,5 mg/mL) içerisinde dağıtıldıktan sonra, suda dağıtılan amorf bor ile birleştirilmiş ve 20 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur. 5 mg/mL konsantrasyona sahip 10 mL PMMA çözeltisi ilave edildikten sonra 15 dakika süreyle sonikasyon uygulanmıştır. Karışımın etüvde 80°C'de 24 saat tutulmasıyla çözücü uzaklaştırılmıştır. Toz karışımı, 500 bar basıncında manuel hidrolik baskı (Ermak Makine, Türkiye) kullanılarak 10 mm çapında dairesel forma getirilmiştir. Gümüş epoksi kullanılarak bakır tel ile elektrotun ucuna elektrik bağlantısı yapıldıktan sonra çözeltinin gümüşle temasını önlemek için bağlantı noktası epoksi ile kapatılmıştır. Bor nanotabaka üretimi için anodik eksfoliasyon işlemi uygulanmıştır. Anodik eksfoliasyon, bir DC güç kaynağı kullanılarak 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içinde iki elektrotlu bir kurulumla gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. İş akış şeması (Workflow diagram).

Preslenmiş amorf bor/CNT karışımı anot iken, Pt teli katottur. Elektrotlar arası mesafe 2 cm olarak ayarlanmıştır. 20, 30 ve 40 V olmak üzere üç farklı eksfoliasyon voltajı incelenmiştir.

Elektrokimyasal eksfoliasyon işlemi sırasında anotta (Eşitlik 1) ve katotta (Eşitlik 2) meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [21]:



Bu reaksiyonlara ek olarak katotta oksijen indirgenme reaksiyonları da gerçekleşmektedir. Borun anodik eksfoliasyonu üç aşamada meydana gelir [22]. Oksijen indirgenme reaksiyonlarıyla oluşan serbest radikaller ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}$ ) bor parçacıklarının kenarlarına

saldırarak kenar bölgelerini açar. Daha sonra, serbest radikaller ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonları, pozitif yüklü borun kenar bölgelerinden geçerek genişlemesine neden olur. Son olarak, bor kafes yapısına yerleşen radikaller ve anyonlar oksidasyon reaksiyonuna girerek gaz moleküllerine dönüşür ve artan hacimleri borun kafes yapısını zorlayarak katmanlarına ayrışmasına yol açar. Anotta ortaya çıkan oksijen gazı özellikle yüksek eksfoliasyon voltajı değerlerinde elektrotun parçalanarak eksfoliasyon işleminin yarım kalmasına yol açmaktadır. Bu sebeple suyun elektrolizini baskılamak ve çözelti viskozitesini arttırmak amacıyla çözeltiye gliserin eklenmiştir.

Eksfoliasyondan sonra elde edilen süspansiyon, vakumlu filtreleme sisteminde saf su ve ortamda kalan PMMA'yı uzaklaştırmak için aseton ile yıkanmıştır. Elde edilen toz, 1:1 (v:v) oranında 200 mL toluen-su karışımı içerisinde dağıtılmıştır. Bor nanotabaka fazı, ayırma hunisi kullanılarak CNT'lerden ayrılmıştır. Toz halindeki CNT/bor nanotabaka karışımı toluen/su karışımında sonike edildiğinde CNT'ler toluen fazında, bor nanotabakaları ise su fazında toplanmaktadır. Sonikasyon sırasında  $-\text{COOH}$  ile modifiye edilmiş CNT'ler, arayüzey gerilimini azaltmak için ultrasonik güç yardımıyla toluen/su arayüzüne doğru hareket etmektedir [23]. Ayırma hunisi ile alınan su fazı daha sonra 8  $\mu\text{m}$  gözenek boyutlu bir filtreden geçirilerek ikinci bir ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Ayrılan bor nanotabaka süspansiyonu vakumlu filtrasyon sisteminde 8 mikronluk naylon esaslı filtre kağıdı ile ayıklandıktan sonra 4500 rpm'de 20 dakika santrifüj edilmiş ve üst kısım analiz için saklanmıştır.

## 2.3. Karakterizasyon (Characterization)

AFM, Raman ve enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDX) ölçümleri için bor nanotabaka süspansiyonu bir parça Si kristal üzerine damlatılarak 100°C'de ısıtıcı tabla üzerinde kurutulmuştur. FT-IR ve XRD ölçümleri için nanotabaka süspansiyonu bir selüloz asetat filtre kağıdı üstünde kurutulduktan sonra bir spatül ile kazınarak toz halinde bor nanotabakaları elde edilmiştir. FT-IR ölçümleri KBr kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinde Cu-K $\alpha$  (1,54 Å) radyasyon kaynağı kullanılmıştır. Amorf bor nanotabakalarının morfolojik analizi SEM (Zeiss Sigma 300) ve HRTEM (Fei Talos F200S TEM) analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal içerik EDX analizi ile belirlenmiştir. Boyutları ve kalınlıkları AFM (Park Systems, PPP-Contscr prop) analizi ile belirlenirken, yapısal ve kimyasal karakterizasyonları FT-IR (Perkin Elmer/ Spectrum 100 spektrofotometre), XPS (SPECS FlexMod sistemi), XRD (Rigaku D-Max difraktometre) ve Raman (WITech alpha 300R spektrofotometre) analizleri ile verilmiştir. Eksfoliasyon verimi eşitlik 3'e göre santrifüjleme sonrasında dispersiyonun son konsantrasyonun başlangıç konsantrasyonuna (1 mg/ml) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

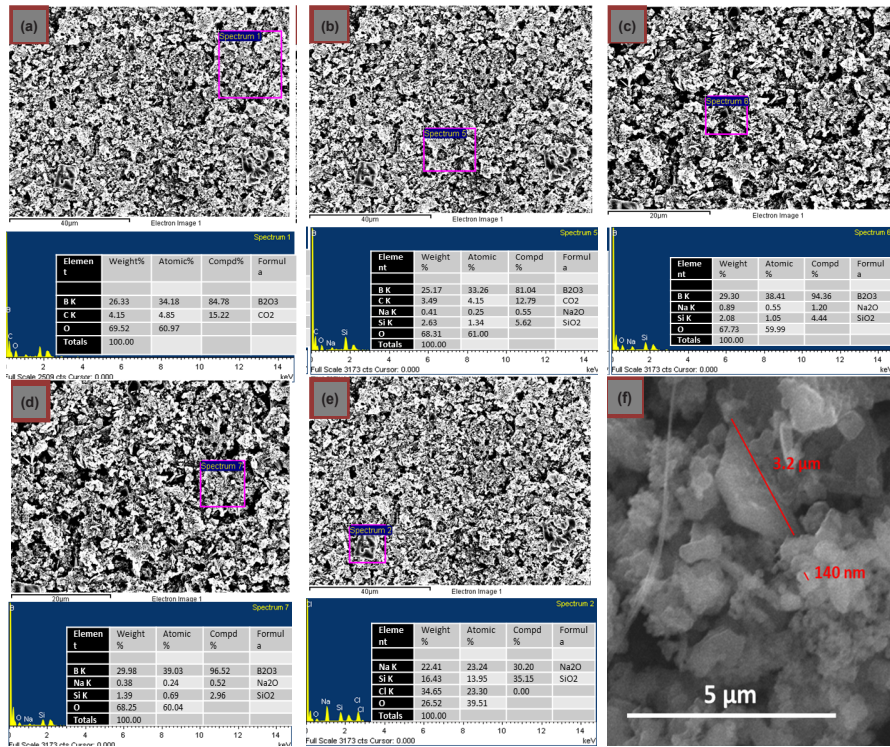
$$\text{Eksfoliasyon verimi} = \left( \frac{C_{\text{ilk}}}{C_{\text{son}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Santrifüj işleminden sonra elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun konsantrasyonunu hesaplamak için bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla farklı konsantrasyonlardaki bor nanotabaka süspansiyonlarının 400 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis, Agilent Technologies, Cary 60, ABD) kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen lineer doğru denkleminde konsantrasyonu bilinmeyen bor nanotabaka süspansiyonunun konsantrasyonu hesaplanmıştır. Bor nanotabaka süspansiyonunu bir miktar karbon nanotüp ihtiva ettiğinden verime bir düzeltme faktörü uygulanmıştır. EDX ölçümleri karbon nanotüp miktarının bora oranının kütlece %6,89 olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle elde edilen konsantrasyon değerleri 0,93 ile çarpılarak gerçek bor nanotabakalarının konsantrasyonu bulunmuştur. Bor nanotabakalarının iletkenlik ölçüm deneyi için selüloz asetat membran üzerinde biriktirilen bor nanotabaka filmi gümüş epoksi ve bakır tel kullanılarak 2 adet elektriksel kontak yapılmıştır. Akım-voltaj (I-V) eğrileri iki elektrotlu düzenekle -1V ile +1V aralığında potansiyostat (Gamry Interface 1000, ABD) kullanılarak elde edilmiştir. Tauc eğrisi foton enerjisini (E) x ekseninde ve  $(\alpha E)^2$ 'yi de y ekseninde çizdirerek elde edilmiştir. Burada  $\alpha$  absorpsiyon sabitini ifade etmektedir ve bor nanotabaka süspansiyonunun absorbans-konsantrasyon eğrisinin eğiminden hesaplanmıştır ( $A=\alpha C d$ , A:absorpsiyon, C:bor nanotabaka süspansiyonunun konsantrasyonu ve d:ölçüm kuvvetinin genişliği (1 cm)).

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Eksfoliasyon işlemi sırasında akım hemen hemen iki Eksfoliasyon işlemi sırasında akım yaklaşık olarak iki katına çıktıktan sonra azalarak sıfıra kadar düşmüştür. 5-10 dakikanın sonunda genişleyen büyük partiküllerin koparak çözeltiye karıştığı ve sonrasında ise bor nanotabakalarının oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Eksfoliasyon voltajı arttıkça akım değeri artarken eksfoliasyon süresi kısalmaktadır. Başlangıç/pik akım değerleri +20 V, +30 V ve + 40 V için sırasıyla 270 mA/379 mA, 650 mA/1500 mA, 950 mA/2000 mA ve eksfoliasyon süreleri ise 90, 35 ve 10 dk olarak değişmektedir.

Toluen/su sistemi ve sonrasında uygulanan filtrasyon işlemiyle saflaştırılmış bor nanotabaka dispersiyonundaki kalan CNT'lerin miktarını belirlemek için EDX ölçümleri yapılmıştır. CNT'lerin temizlenmesinden sonra bor nanotabaka dispersiyonundan elde edilen bor nanotabaka filminin SEM görüntüsü ve EDX spektrumları Şekil 2 a-e'de verilmiştir. 4 farklı noktadan alınan EDX spektrumları değerlendirildiğinde numune ağırlıkça ortalama %27,69 oranında B ve %1,91 oranında C olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2 a-d). Ayrıca, bazı bölgelerde büyük olasılıkla kullanılan cam malzemelerden kaynaklı NaCl kristalleri tespit edilmiştir. (Şekil 2e). Bor nanotabakalarının üretiminde kullanılan amorf borun SEM fotoğrafı Şekil 2 f'de gösterilmektedir.

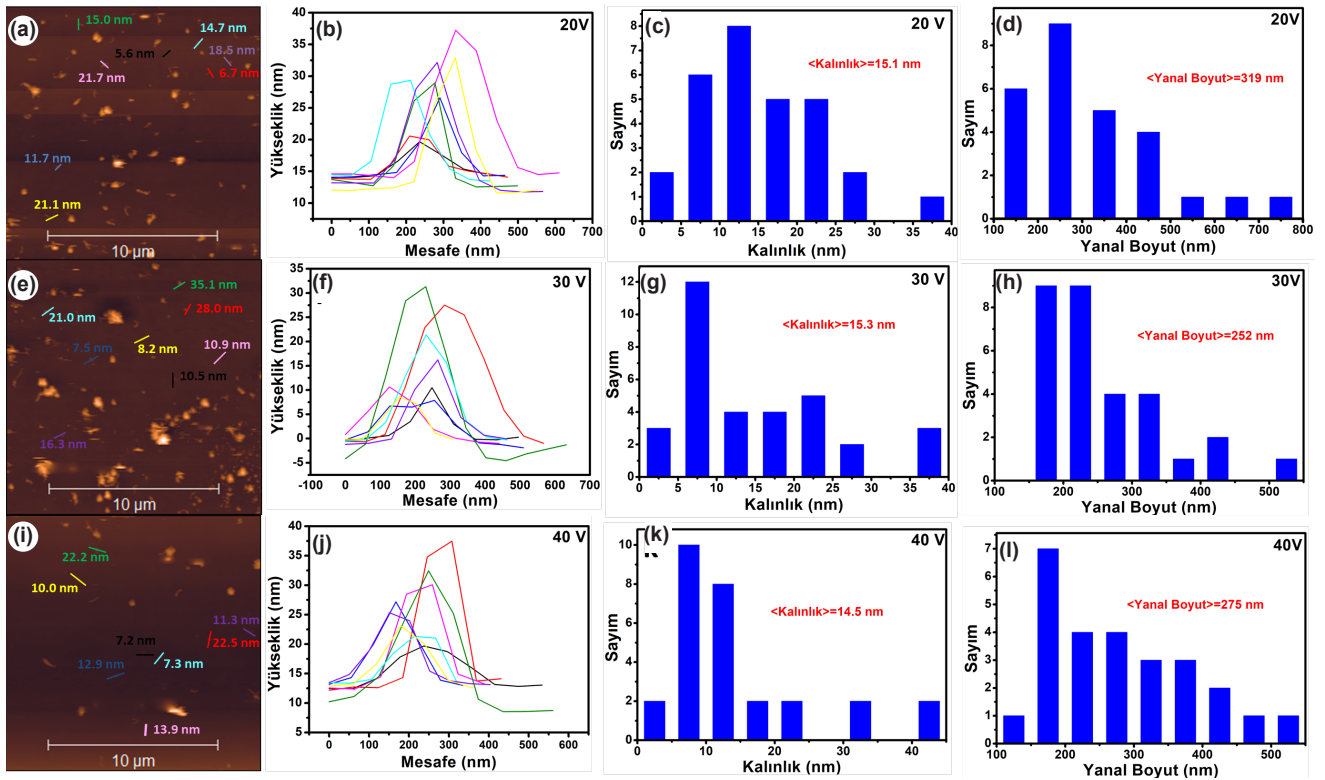


Şekil 2. a-d) Karbon nanotüplerin ayıklanmasından sonra bor nanotabakalarının farklı noktalarından alınan SEM görüntüleri ve mor renkle işaretlenmiş bölgelerden alınan EDX spektrumları, e) Bor nanotabakalarının Cl içeren bölgesinden alınmış SEM görüntüsü ve EDX spektrumu, f) Amorf borun SEM görüntüsü (a-d) (SEM images taken from different points of boron nanosheets after separation of carbon nanotubes and EDX spectra taken from the regions marked in purple, e) SEM image and EDX spectrum taken from the region of boron nanosheets containing Cl, f) SEM image of amorphous boron).

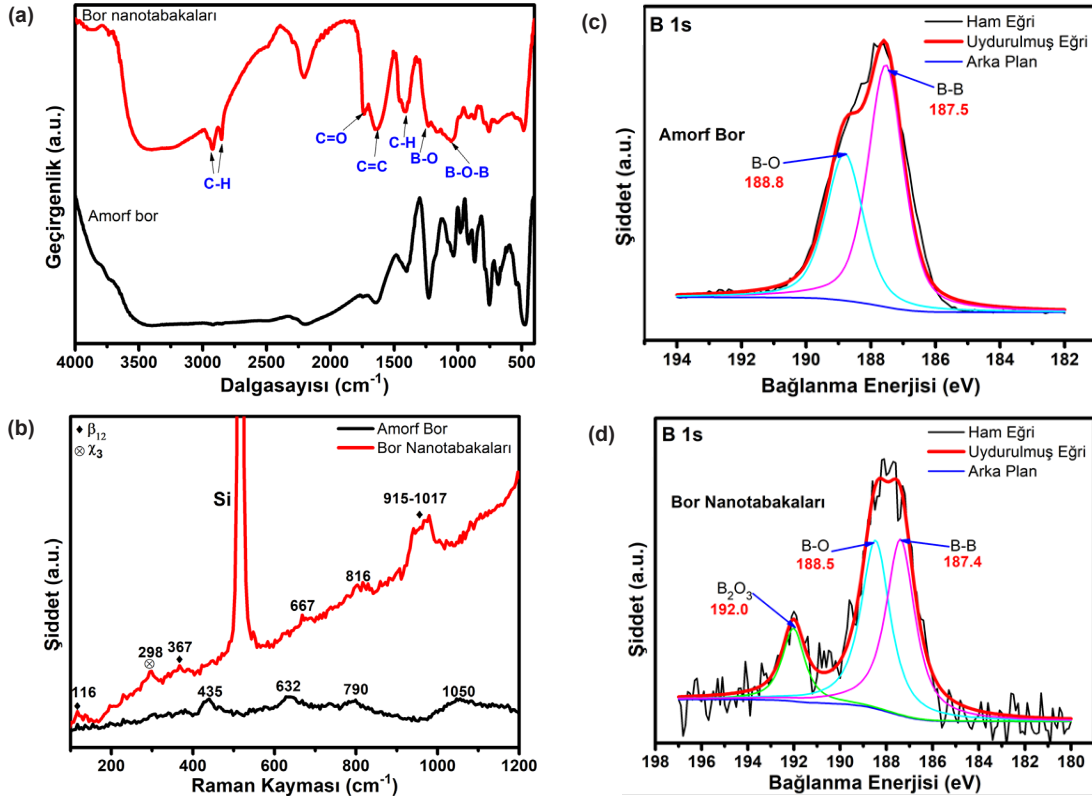
Amorf bor partiküllerinin boyutu 100 nm ile 4  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. 20, 30 ve 40 V potansiyel farkı altında anodik eksfoliyasyona maruz bırakılan amorf bordan elde edilen bor nanotabakalarının topografik AFM fotoğrafları ve bunlara karşılık gelen yükseklik profilleri, kalınlık ve yanal boyut histogramları Şekil 3'te verilmektedir. Buna göre her üç potansiyel farkı değeri için elde edilen ortalama kalınlık değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur (Şekil 3 c, g, k, sırasıyla 20, 30 ve 40 V için 15,1, 15,3 ve 14,5 nm). Uygulanan potansiyel farkı değerleri arasında sadece 40 V çift katmanlı bor nanotabakaları üretebilmiştir (Şekil 3 i, j). 20 ve 30 V için elde edilen en ince bor nanotabakalarının 7-8 katmanlı olduğu bulunmuştur (Şekil 3 a, b, e, f). Genel olarak elde edilen bor nanotabakalarının % 96'sının 10 ve daha fazla katmanlı olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, 20, 30 ve 40 V için ortalama yanal boyut değerleri sırasıyla 319, 252 ve 275 nm (Şekil 3 d, h, l) olarak hesaplanmıştır. Çeşitli aygıt uygulamaları için düşük nanotabaka kalınlığının yanı sıra büyük yanal boyut da arzu edilen bir özelliktir. Ortalama kalınlığın her üç potansiyel değeri için de benzer olması nedeniyle, en yüksek yanal boyutu veren 20 V'nin amorf borun anodik eksfoliyasyonu için optimum değer olduğu söylenebilir.

Amorf bor ve bor nanotabakalarının KBr metoduyla alınan FT-IR spektrumları Şekil 4a'da kıyaslanmaktadır. Her iki numune de benzer titreşim modları sergilemektedir. 1052, 1234, 1412, 1635,

1742, 2848 ve 2928  $\text{cm}^{-1}$ 'de sırasıyla B-O-B, B-O, C-H, C=C, C=O ve C-H bağlarına karşılık gelen pikler tanımlanabilmektedir [24-26]. Eksfoliyasyondan sonra C-H, C=C, C=O ve C-H piklerinin şiddetindeki belirgin artış PMMA kalıntılarının ve numune içerisinde kalan karbon nanotüp safsızlıklarına bağlanabilir. Amorf bor tozu ve elde edilen bor nanotabakalarının Raman spektrumları Şekil 4b'de gösterilmektedir. Bor tozu 435, 632, 790 ve 1050  $\text{cm}^{-1}$ 'de olmak üzere 4 adet pik sergilemektedir. Diğer taraftan, bor nanotabakaları 116, 298, 367, 667, 816  $\text{cm}^{-1}$ 'de zayıf pikler ve 915-1017  $\text{cm}^{-1}$  arasında üst üste binmiş belirgin bir pik göstermektedir. Bunlar arasında 116, 367 ve 915-1017  $\text{cm}^{-1}$ 'deki piklerin  $\beta_{12}$  ve 298  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin ise  $\chi_3$  fazına karşılık geldiği belirlenmiştir [27]. Elde edilen bor nanotabakalarının kimyasal kompozisyonunu belirlemek amacıyla XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4c ve d amorf bor ve elde edilen bor nanotabakalarının B 1s spektrumlarını göstermektedir. Amorf borun XPS spektrumu 187,5 ve 188,8 eV'de bulunan ve sırasıyla B-B ve B-O (bor suboksit) bağlarına karşılık gelen iki farklı pike ayrıştırılabilir [8, 14]. B-B ve B-O bağlarının yüzde oranı %57 ve %43 olarak hesaplanmıştır. Diğer taraftan, bor nanotabakalarının ayrıştırılmış B 1s XPS spektrumu 187,4, 188,5 ve 192,0 eV'de konumlanmış ve sırasıyla yüzde oranları %44, %42 ve %16 olan B-B ve B-O ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  bağlarına karşılık gelen üç pikten oluşmaktadır [28]. Eksfoliyasyon işleminden sonra bor trioksit pikinin ortaya çıkması eksfoliyasyon sırasında bor nanotabakaları yüzeyinde meydana gelen



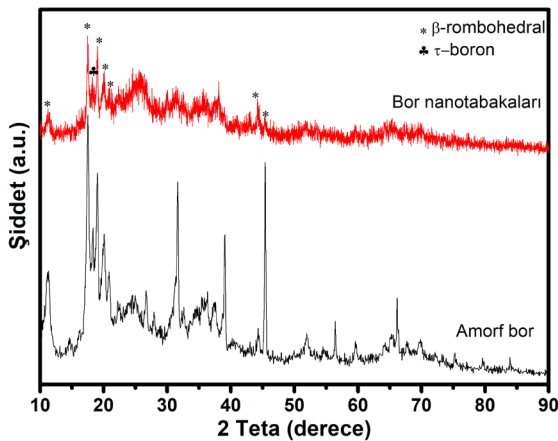
**Şekil 3.** a,e ve i) 20, 30 ve 40 V'de eksfoliyeli olmuş bor nanotabakalarının AFM topografik görüntüleri (Ölçek çubuğu: 10  $\mu\text{m}$ ), karşılık gelen bor nanotabakalarının b,f ve j) yükseklik profilleri c,g ve k) kalınlık histogramları ve d, h ve l) yanal boyut histogramları (a, e and i) (AFM topographic images of exfoliated boron nanosheets at 20, 30 and 40 V (Scale bar: 10  $\mu\text{m}$ ), b, f and j) height profiles, c, g and k) thickness histograms and d, h and l) lateral dimension histograms of the corresponding boron nanosheets).



**Şekil 4.** a) Amorf borun ve bor nanotabakalarının FT-IR spektrumları, b) morf borun ve bor nanotabakalarının Raman spektrumları, c) Amorf bor, d) Bor nanotabakaların B 1s XPS spektrumları (FT-IR spectra of amorphous boron and boron nanosheets (a), Raman spectra of amorphous boron and boron nanosheets (b), B 1s XPS spectra of amorphous boron (c) and boron nanosheets (d)).

elektrokimyasal reaksiyonlara bağlanmıştır. Toplam oksit oranı eksfoliasyondan sonra %43'ten %56'ya yükselmiştir.

Şekil 5 amorf bor ve amorf borun eksfoliasyonu ile elde edilen bor nanotabakalarının XRD desenlerini göstermektedir. Amorf borun kristal yapısı  $\beta$ -rombohedral (B105-PDF# 01-072-1705) fazıyla uyumludur. Bor nanotabakaları ise 11,22°, 17,52°, 19,04°, 20,12°, 44,20° ve 45,40°'de  $\beta$ -rombohedral'in (003), (104), (021), (202), (324) ve (413) düzlemlerine ve 18,22°'de de  $\tau$ -bor fazının (113) düzlemine

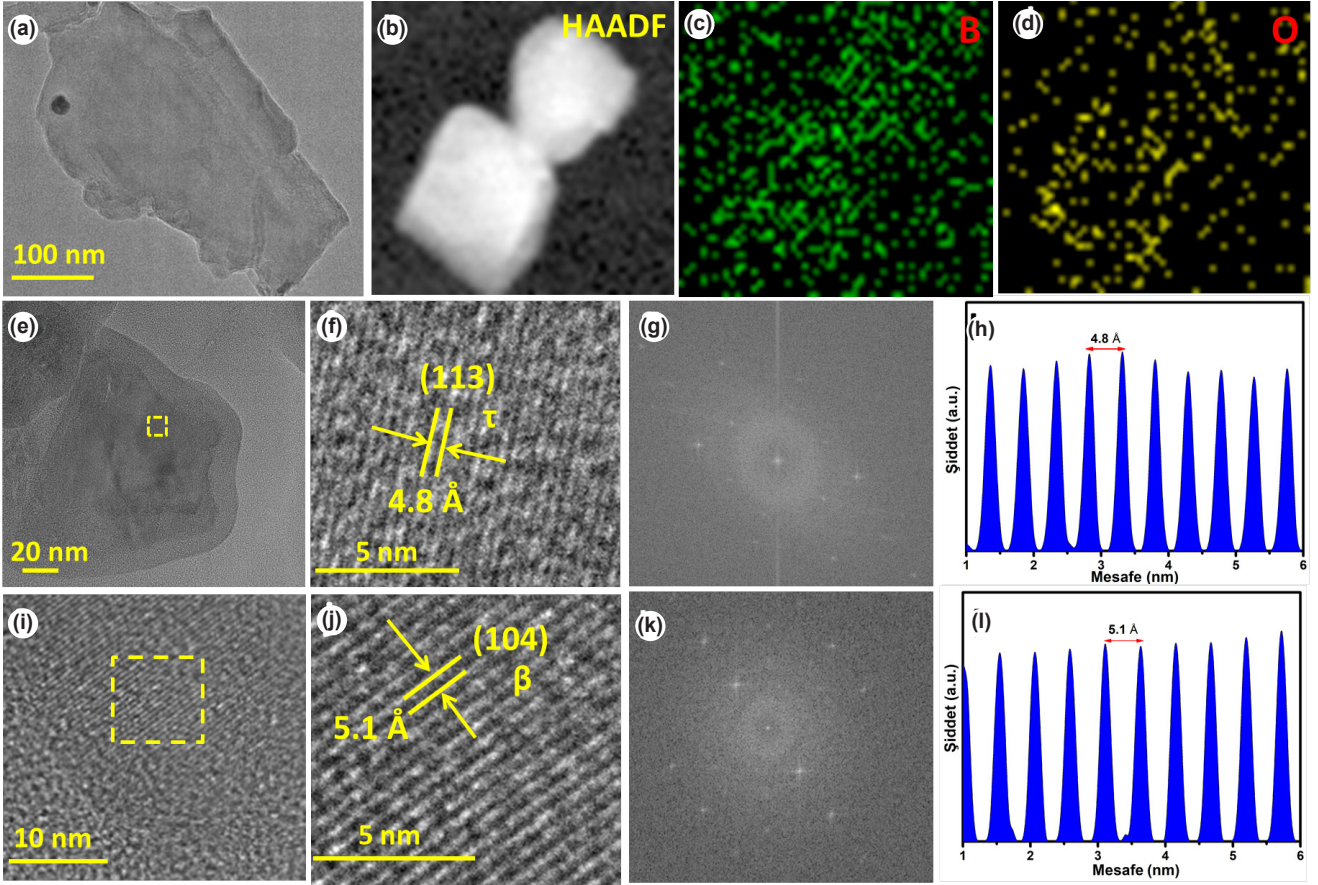


**Şekil 5.** Amorf bor ve amorf bordan üretilen bor nanotabakalarının XRD desenleri (XRD patterns of amorphous boron and boron nanosheets produced from amorphous boron).

karşılık gelen belirgin pikler sergilemektedir [29]. Bor nanotabakalarının amorf borun kırınım desenindeki çoğu piki sergilemesi kristal yapısının eksfoliasyondan sonra büyük oranda korunduğunu ortaya koymaktadır.

Bor nanotabakalarını görüntülemek, kristal yapısını incelemek ve elementel kompozisyonunu tayin etmek amacıyla TEM analizleri yapılmıştır ve Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6a bir bor nanotabakasının düşük çözünürlüklü TEM fotoğrafını göstermektedir. Nanotabakanın transparan görüntüsü ince olduğunu ortaya koymaktadır. Nanotabakaların içerisindeki B ve O elementlerinin varlığı EDX ölçümleriyle doğrulanmıştır (Şekil 6 c, d). Yakınlaştırılmış yüksek çözünürlüklü TEM fotoğraflarının bor nanotabakalarının örgü saçaklarını net bir şekilde göstermesi bor nanotabakalarının yüksek kristallığe sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 6 e, i). İki farklı bor nanotabakası için düzlemler arası mesafe 4,8 ve 5,1 Å olarak hesaplanmıştır (Şekil 6 f, j). Bu değerler sırasıyla  $\tau$  ve  $\beta$ -rombohedral fazlarının (113) ve (104) düzlemlerine karşılık gelmektedir [29]. Bu sonuç daha önce yapmış olduğumuz çalışmada kristal bordan farklı olarak amorf borun  $\beta$ -rombohedral fazının yanı sıra  $\tau$  fazındaki bor nanotabakalarının oluşumuna da yol açtığını göstermektedir [20].

Amorf borun eksfoliasyonu ile elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun konsantrasyonunu hesaplamak için oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 7'de verilmiştir. Lambert-Beer yasasından,  $A/l$



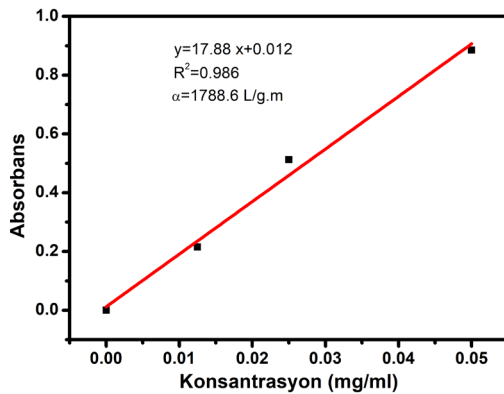
**Şekil 6.** a, e ve i) İki farklı bor nanotabakasının HRTEM görüntüleri. f ve j) Nanotabakaların ve karşılık gelen FFT modellerinin yakın görüntüleri. h ve l) Kafes saçaklarına dik olarak hesaplanan yoğunluk çizgisine profilleri. b) Bir bor nanotabakasının HAADF görüntüsü. c-d) B, O ve C elemanlarının EDX haritalama görüntüleri (a, e and i) HRTEM images of two different boron nanosheets. f and j) Close-up views of the nanosheets and their corresponding FFT patterns. h and l) Intensity line profiles calculated perpendicular to the lattice fringes. b) HAADF image of a boron nanosheet. c-d) EDX mapping images of B, O and C elements).

$I = \alpha \cdot C$ , absorpsiyon sabiti 1788,6 L/g.m olarak elde edilmiştir. Kalibrasyon eğrisinden süspansiyonun konsantrasyonu 0,33 mg/ml ve düzeltilmiş eksfoliasyon verimi ise %30,69 olarak hesaplanmıştır.

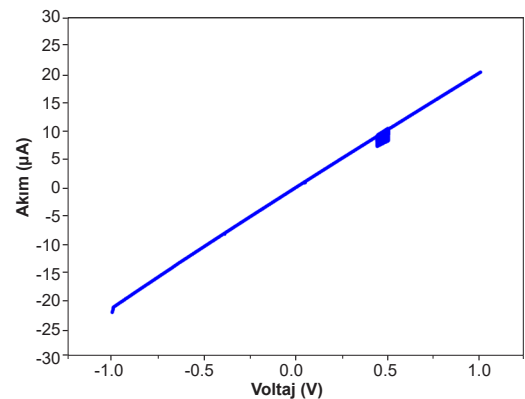
Şekil 8 selüloz filtre kağıdı üzerine biriktirilerek elde edilen bor nanotabakalarının I-V grafiğini

göstermektedir.

Amorf bordan üretilen bor nanotabakalarının lineer I-V davranışı göstermesi metalik yapısını ortaya koymaktadır. Amorf borun eksfoliasyonuyla elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun Tauc eğrisi

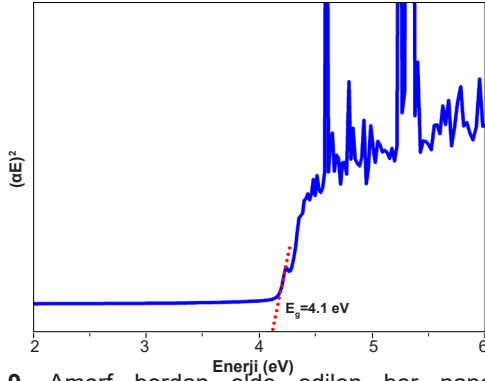


**Şekil 7.** Amorf bordan üretilen bor nanotabakaları için 400 nm dalga boyunda alınmış absorbans değerleri ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi (Calibration curve created with absorbance values taken at 400 nm wavelength for boron nanosheets produced from amorphous boron).



**Şekil 8.** Amorf bordan üretilen bor nanotabakanın bir filtre kâğıdı üzerinde toplanmasıyla elde edilen filmin I-V grafiği (I-V graph of the film obtained by collecting boron nanosheets produced from amorphous boron on a filter paper).

Şekil 9'da gösterilmektedir. Eğrinin lineer bölümünün x ksenini kestiği nokta optik bant aralığını vermektedir. Buna göre, bor nanotabakası için 4,1 eV'lik bir optik bant aralığı değeri elde edilmiştir. Bu değer,  $\beta$ -rombohedral borun bant aralığı değerinden (1,5 eV) oldukça büyüktür [30]. Bunun nedeni iki boyutlu malzemelerde kuantum kısıtlama etkisi ile bant aralığının genişlemesidir [31].



**Şekil 9.** Amorf bordan elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun Tauc eğrisi (Tauc curve of boron nanosheet suspension obtained from amorphous boron).

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışma kapsamında bor nanotabaka sentezinde amorf borun elektrokimyasal eksfoliasyonu için borun düşük iletkenliğini giderebilmek amacıyla CNT'lerin kullanıldığı yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 'te anodik eksfoliasyon yoluyla birkaç katmanlı bor nanotabakalarının üretilebildiği gösterilmiş ve gerilimin amorf borun eksfoliasyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Voltajın +20'den +40 V'ye artırılması, bor nanotabakalarının daha kalın ve daha küçük olmasına yol açmıştır. Amorf borun eksfoliasyonu için en uygun voltaj değerinin +20 V olduğu tespit edilmiştir. Amorf bor kullanılarak elde edilen bor nanotabakalarının ortalama kalınlığı 15,1 nm'dir. Ortalama yanal boyutları ise 319 nm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bor nanotabakalarının XPS spektrumlarından hesaplanan B-B ve B-O bağlarının yüzde oranı %57 ve %43'tür. Bu sonuç amorf bor tozunun yüzeyinin oksitlendiğini ileri sürmektedir. Diğer taraftan, bor nanotabakalarının ayrıştırılmış B 1s XPS spektrumu 187,4, 188,5 ve 192,0 eV'de konumlanmış ve sırasıyla yüzde oranları %44, %42 ve %16 olan B-B ve B-O ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  bağlarına karşılık gelen üç pikten oluşmaktadır. Bor nanotabakalarının eksfoliasyon verimi %30,69 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bor nanotabakalarının elektriksel ölçüm sonuçlarında bor nanotabakaları filmi lineer bir I-V davranışı göstermiştir. Bu durum kontaklarla bor nanotabakaları arasında bir Schottky bariyerinin oluşmadığını ve bor nanotabakalarının metalik davranış sergilediğini işaret etmektedir.

#### Yazar Katkısı Beyanı (Author Contribution Statement)

*Duygu Kuru:* Kavramsallaştırma, metodoloji, veri düzenleme, yazma-orijinal taslak hazırlama,

görselleştirme, araştırma, doğrulama, yazma-inceleme ve düzenleme.

#### Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 222M300 proje numarası ile desteklenmiştir.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.110289>
- [2] Podzorov, V., Gershenson, M. E., Kloc, C., Zeis, R., & Bucher, E. (2004). High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. *Applied Physics Letters*, 84(17), 3301-3303. <https://doi.org/10.1063/1.1723695>
- [3] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., & Aufray, B. (2010). Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, 97(22), 223109. <https://doi.org/10.1063/1.3524215>
- [4] Houssa, M., Pourtois, G., Afanas' Ev, V. V., & Stesmans, A. (2010). Electronic properties of two-dimensional hexagonal germanium. *Applied Physics Letters*, 96(8), 082111. <https://doi.org/10.1063/1.3332588>
- [5] Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Tomanek, D., & Ye, P. D. (2014). Phosphorene: a new 2D material with high carrier mobility. *ACS Nano*, 8(4), 4033-4041. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>
- [6] Mannix, A. J., Zhou, X. F., Kiraly, B., Wood, J. D., Alducin, D., Myers, B. D., ... & Yacaman, M. J. (2015). Synthesis of borophenes: Anisotropic, two dimensional boron polymorphs. *Science*, 350(6267), 1513-1516. <https://doi.org/10.1126/science.aad1080>
- [7] Ranjan, P., Lee, J. M., Kumar, P., & Vinu, A. (2020). Borophene: New sensation in flatland. *Advanced Materials*, 32(34), 2000531. <https://doi.org/10.1002/adma.202000531>
- [8] Ranjan, P., Sahu, T. K., Bhushan, R., Yamijala, S. S., Late, D. J., Kumar, P., & Vinu, A. (2019). Freestanding borophene and its hybrids. *Advanced Materials*, 31(27), 1900353. <https://doi.org/10.1002/adma.201900353>
- [9] Xu, S., Zhao, Y., Liao, J., Yang, X., & Xu, H. (2016). The nucleation and growth of borophene on the Ag (111) surface. *Nano Research*, 9, 2616-2622. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1148-0>
- [10] Biyik, S., Arslan, F., & Aydin, M. (2015). Arc-erosion behavior of boric oxide-reinforced silver-based electrical contact materials produced by mechanical alloying. *Journal of Electronic Materials*, 44, 457-466. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3399-4>
- [11] Biyik, S. (2019). Effect of cubic and hexagonal boron nitride additions on the synthesis of ag-sno2 electrical contact material. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 14, 1010-1015. <https://doi.org/10.1166/jno.2019.2592>



- [12] Wang, Z. Q., Lü, T. Y., Wang, H. Q., Feng, Y. P., & Zheng, J. C. (2019). Review of borophene and its potential applications. *Frontiers of Physics*, 14, 1-20. <https://doi.org/10.1007/s11467-019-0884-5>
- [13] Feng, B., Zhang, J., Zhong, Q., Li, W., Li, S., Li, H., ... & Wu, K. (2016). Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature Chemistry*, 8, 563-568. <https://doi.org/10.1038/nchem.2491>
- [14] Wu, R., Drozdov, I. K., Eltinge, S., Zahl, P., Ismail-Beigi, S., Božović, I., & Gozar, A. (2019). Large-area single-crystal sheets of borophene on Cu (111) surfaces. *Nature Nanotechnology*, 14, 44-49. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0317-6>
- [15] Kiraly, B., Liu, X., Wang, L., Zhang, Z., Mannix, A. J., Fisher, B. L., ... & Guisinger, N.P. (2019). Borophene synthesis on Au (111). *ACS Nano*, 13(4), 3816-3822. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b09339>
- [16] Li, H., Jing, L., Liu, W., Lin, J., Tay, R. Y., Tsang, S. H., & Teo, E. H. T. (2018). Scalable production of few-layer boron sheets by liquid-phase exfoliation and their superior supercapacitive performance. *ACS Nano*, 12(2), 1262-1272. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07444>
- [17] Zhang, F., She, L., Jia, C., He, X., Li, Q., Sun, J., ... & Liu, Z. H. (2020). Few-layer and large flake size borophene: Preparation with solvothermal-assisted liquid phase exfoliation. *RSC Advances*, 10(46), 27532-7. <https://doi.org/10.1039/D0RA03492D>
- [18] Sielicki, K., Maślana, K., Chen, X., & Mijowska, E. (2022). Bottom up approach of metal assisted electrochemical exfoliation of boron towards borophene. *Scientific Reports*, 12, 15683. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20130-w>
- [19] Chowdhury, M. A., Uddin, M. K., Shuvho, M. B. A., Rana, M., & Hossain, N. (2022). A novel temperature dependent method for borophene synthesis. *Applied Surface Science Advances*, 11, 100308. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100308>
- [20] Kuru, D., & Kuru, C. (2024). A new route to electrochemical exfoliation of borophene for scalable production. *Journal of Materials Science*, 59, 10220-10231. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09769-0>
- [21] Baboukani, A. R., Khakpour, I., Drozd, V., & Wang, C. (2021). Liquid-based exfoliation of black phosphorus into phosphorene and its application for energy storage devices. *Small Structures*, 2(5), 2000148. <https://doi.org/10.1002/ssstr.202000148>
- [22] Zhao, M., Casiraghi, C., & Parvez, K. (2024). Electrochemical exfoliation of 2D materials beyond graphene. *Chemical Society Reviews*, 53(6), 3036-3064. <https://doi.org/10.1039/D3CS00815K>
- [23] Wang, B., Yin, B., Zhang, Z., Yin, Y., Yang, Y., Wang, H., ... & Shi, S. (2022). The assembly and jamming of nanoparticle surfactants at liquid-liquid interfaces. *Angewandte Chemie*, 134(10), e202114936. <https://doi.org/10.1002/ange.202114936>
- [24] Chand, H., Kumar, A., Bhumla, P., Naik, B. R., Balakrishnan, V., Bhattacharya, S., & Krishnan, V. (2022). Scalable production of ultrathin boron nanosheets from a low-cost precursor. *Advanced Materials Interfaces*, 9(23), 2200508. <https://doi.org/10.1002/admi.202200508>
- [25] Yao, C., Xie, A., Shen, Y., Zhu, J., & Li, T. (2013). Green synthesis of calcium carbonate with unusual morphologies in the presence of fruit extracts. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58(4), 2235-2238. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072013000400072>
- [26] Taşaltın, C., Türkmen, T.A., Taşaltın, N., & Karakuş, S. (2021). Highly sensitive non-enzymatic electrochemical glucose biosensor based on PANI:  $\beta$ 12 borophene. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 10750-10760. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05732-w>
- [27] Sheng, S., Wu, J. B., Cong, X., Zhong, Q., Li, W., Hu, W., ... & Wu, K. (2019). Raman spectroscopy of two-dimensional borophene sheets. *ACS Nano*, 13(4), 4133-4139. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b08909>
- [28] Rohani, P., Kim, S., & Swihart, M. T. (2016). Boron nanoparticles for room-temperature hydrogen generation from water. *Advanced Energy Materials*, 6(12), 1502550. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502550>
- [29] Zielinkiewicz, K., Baranowska, D., & Mijowska, E. (2023). Ball milling induced borophene flakes fabrication. *RSC Advances*, 13(25), 16907-16914. <https://doi.org/10.1039/D3RA02400H>
- [30] Kierzek-Pecold, E., Kołodziejczak, J., & Pracka, I. (1967). Optical Constants of  $\beta$ -Rhombohedral Boron in the Region 1.2 to 6.2 eV. *Physica Status Solidi B*, 22(2), K147-K150. <https://doi.org/10.1002/pssb.19670220263>
- [31] Klein, J., Kampermann, L., Mockenhaupt, B., Behrens, M., Strunk, J., & Bacher, G. (2023). Limitations of the Tauc plot method. *Advanced Functional Materials*, 33(47), 2304523. <https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>