

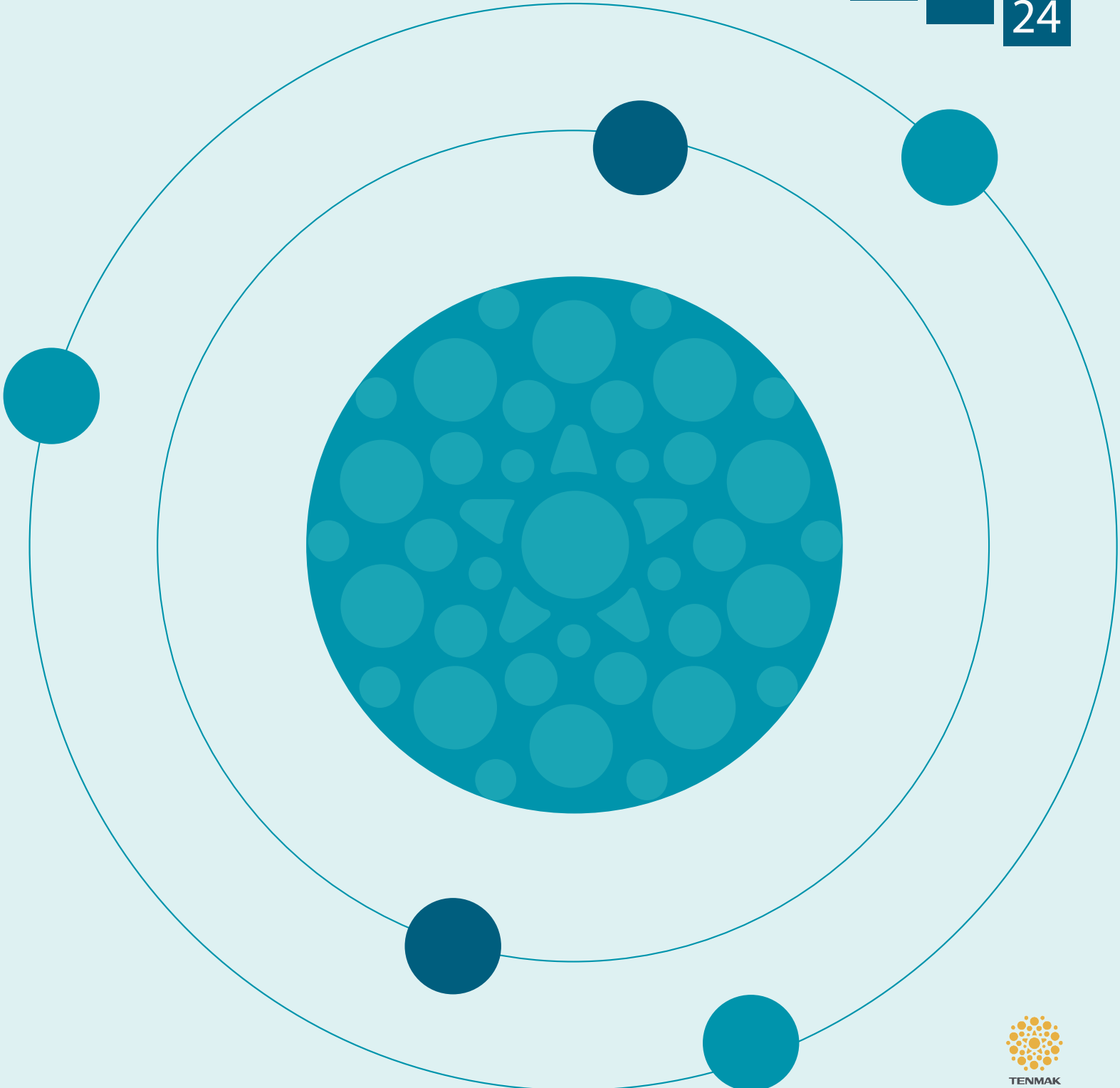
# BOR

## DERGİSİ

### JOURNAL OF

# BORON

CİLT/VOL	SAYI/ISSUE	YIL/YEAR
09	03	20 24



# BOR DERGİSİ

## JOURNAL OF BORON

CİLT VOL 09 SAYI ISSUE 03 YIL YEAR 2024

**Türkiye Enerji Nükleer Maden Araştırma Kurumu (TENMAK) Adına İmtiyaz Sahibi  
Owner on Behalf of Turkish Energy, Nuclear and Mining Research Authority (TENMAK)  
Başkan/President**

Dr. Abdullah Bugrahan Karaveli (Ankara, Türkiye)

**Baş Editör/Editor in Chief**  
Prof. Dr. Zafer Evis (Ankara, Türkiye)

**Editörler/Editors**  
Doç. Dr. Miraç Kamyıloğlu (Ankara, Türkiye)  
Doç. Dr. Bengi Yılmaz Erdemli (İstanbul, Türkiye)

### DANIŞMA KURULU ADVISORY BOARD

Prof. Dr. Abdulkerim Yörükoğlu (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Ali Çırpan (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Arun Chattopadhyay (Pittsburgh, ABD)  
Prof. Dr. Atakan Peker (Washington, ABD)  
Prof. Dr. Ayşen Tezcaner (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Dursun Ali Köse (Çorum, Türkiye)  
Prof. Dr. Emin Bayraktar (Paris, Fransa)  
Prof. Dr. Erol Pehlivan (Konya, Türkiye)  
Prof. Dr. Fatih Akkurt (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Filiz Çınar Şahin (İstanbul, Türkiye)  
Prof. Dr. Hatem Akbulut (Sakarya, Türkiye)  
Prof. Dr. Hasan Göçmez (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Hüseyin Çelikkan (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. İhsan Efeoğlu (Erzurum, Türkiye)

Prof. Dr. İsmail Çakmak (İstanbul, Türkiye)  
Prof. Dr. Jamal Y. Sheikh-Ahmad (Boston, ABD)  
Prof. Dr. Juri Grin (Dresden, Almanya)  
Prof. Dr. Mehmet Suat Somer (İstanbul, Türkiye)  
Prof. Dr. Metin Gürü (Ankara, Türkiye)  
Prof. Dr. Nalan Kabay (İzmir, Türkiye)  
Prof. Dr. Nuran Ay (Eskişehir, Türkiye)  
Prof. Dr. Onuralp Yücel (İstanbul, Türkiye)  
Prof. Dr. Razaqat Hussain (Islamabad, Pakistan)  
Prof. Dr. Raşit Koç (Illinois, ABD)  
Doç. Dr. Bülent Büyük (Balıkesir, Türkiye)  
Dr. Ammar Alshemary (Wenzhou, Çin)  
Dr. Taner Yıldırım (Maryland, ABD)  
Derya Maraşlıoğlu (Ankara, Türkiye)

**Sorumlu Yazı İşleri Müdürü  
Manager of Publication**  
Dr. Sinem Karakaş

**Yayıncı/Publisher**

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü

**Yayın İdare Adresi/Address of Publication Manager**  
Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok,  
Ankara, 06530, Türkiye  
Tel: (0312) 201 36 00  
Fax: (0312) 219 80 55  
E-posta: journalofboron@tenmak.gov.tr  
Web: <https://dergipark.org.tr/pub/boron>

**Editoryal Teknik Personel  
Editorial Technical Staff**

Dr. Abdulkadir Solak  
Dr. Sema Akbaba  
Ayça Karamustafaoğlu  
Burçe Çırakman  
Elif Deniz Yeşilyaprak  
İmdat Emirhan Özcan

**Yayın Türü/Type of Publication:** Yaygın süreli yayın  
**Yayın Aralığı/Range of Publication:** 3 Aylık  
**Yayın Tarihi/Publication Date:** 30/09/2024

Bor Dergisi uluslararası hakemli bir dergidir. Dergi, ULAKBİM TR Dizin, EBSCO, Copernicus ve Google Scholar tarafından indekslenmekte olup yılda dört defa yayımlanmaktadır. Derginin yazım kılavuzuna, telif hakkı devir formuna ve yayınlanan makalelere <https://dergipark.org.tr/boron> adresinden ulaşılabilir. / Journal of Boron is International refereed journal. Journal of Boron is indexed by ULAKBİM TR, EBSCO, Copernicus Indexed and Google Scholar, published quarterly a year. Please visit the Journal website <https://dergipark.org.tr/boron> for writing rules, copyright form and published articles.

## İÇİNDEKİLER/CONTENTS

<b>Thermal decomposition behaviors, kinetics and thermodynamics of colemanite</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Sevgi Polat	<b>97-103</b>
<b>Characterization and oxygen reduction activities of boron-doped ordered mesoporous carbons synthesized by soft-template method</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Taner Türker, Çiğdem Güldür, Silver Güneş	<b>104-110</b>
<b>Amorf borun elektrokimyasal ekfoliasyonuyla bor nanotabakalarının sentezi ve karakterizasyonu</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Duygu Kuru	<b>111-119</b>
<b>Hekzagonal bor nitrür destekli katalizörler varlığında dimetil eter üretimi</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Birce Pekmezci Karaman	<b>120-128</b>
<b>Structural and Electronic Properties of Janus Sc<sub>2</sub>CBT (T = H, F) MXenes</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Emre Bölen	<b>129-134</b>





# Thermal decomposition behaviors, kinetics and thermodynamics of colemanite

Sevgi Polat <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Marmara University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, İstanbul, 34722, Türkiye

## ARTICLE INFO

### Article History:

Received March 14, 2024

Accepted July 14, 2024

Available online September 30, 2024

### Research Article

DOI: [10.30728/boron.1452576](https://doi.org/10.30728/boron.1452576)

### Keywords:

Colemanite

Morphology

Thermal kinetics

Thermodynamics

## ABSTRACT

Colemanite, the most significant commercially available borate mineral with calcium content, exhibits versatile applications and is widely used in glass, textiles, ceramics, detergents, and other industries. Investigating the dehydration characteristics, kinetics, and thermodynamics of this borate mineral is important to improve its performance because of its usage in different industries. This study involves a combination of characterization and thermal dehydration kinetics of colemanite results. First, colemanite is analyzed structurally and morphologically through X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). Then, different heating rates were applied to investigate the thermal behavior of the colemanite using thermogravimetric analysis (TGA). Based on the obtained thermograms, the dehydration zone was selected for kinetic and thermodynamic analysis using conversional kinetic methods. The average activation energies were calculated as  $64.1 \pm 4.3$ ,  $59.6 \pm 3.9$ ,  $59.9 \pm 3.7$ , and  $60.0 \pm 4.1$  kJ/mol for Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink, and Tang models, respectively. Through the thermodynamic analysis, it was found that the dehydration of colemanite was a non-spontaneous and endothermic process.

## 1. Introduction

Türkiye is one of the top producers of borates worldwide and about 70% of the world's boron ore reserves are located in the country [1-3]. Boron is not found in nature in a free state; instead, it is usually found combined with oxygen or within other compounds, including sodium, calcium, and magnesium. The most important boron minerals are ulexite, colemanite, probertite, tincal, and kernite. Among these minerals, colemanite ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) is the most important commercial borate mineral and raw colemanite ore contains between 28% and 42%  $\text{B}_2\text{O}_3$  [4,5]. Colemanite is widely used in the glass, ceramics, paint, detergents industries, and nuclear fields. However, colemanite is challenging to employ directly for some industrial applications, such as in glasses and ceramics, due to its water content, which can affect the properties of the end products [6-8]. The water that occurs due to crystallization can be removed from the hydrated mineral for various technological and economic applications. For example, dehydration can benefit device design while reducing the mass of the material, which brings economic advantage through decreased transportation costs. Colemanite can be dehydrated to obtain various boron products in different forms [5,9]. Therefore, understanding the dehydration characteristics of colemanite and identifying the kinetic parameters are of great value for improving product

quality and processing conditions. Various analytical techniques can be applied to study the thermal decomposition of colemanite, with thermogravimetric analysis (TGA) being one of the most popular and useful techniques. TGA monitors the changes in the mass of a material with increasing temperature. This provides valuable insights into the mineral's thermal degradation [10]. Isoconversional kinetic models can be used to obtain comprehensive information on the thermal degradation of colemanite. There are several reports on the thermal degradation and kinetics of the colemanite in the literature [4,11-14].

In this work, the thermal decomposition behavior of colemanite, an important boron mineral, was investigated using TGA. It was determined that the decomposition mainly occurred due to the removal of water, i.e. dehydration, and the borate degradation, i.e. dehydroxylation. The kinetics of the dehydration, which refers to the decomposition occurring in the range of 65-340°C, were investigated using different isoconversional models. The novelty of the presented paper is, combining kinetic and thermodynamics calculations to provide a comprehensive report on the colemanite dehydration process. In addition, colemanite was subjected to structural and morphological analysis to determine the physicochemical properties.

\*Corresponding author: [sevgi.polat@marmara.edu.tr](mailto:sevgi.polat@marmara.edu.tr)

## 2. Experimental Method

The colemanite ore sample was supplied from the Kütahya region Emet, by Eti Mine Inc. (Türkiye). The chemical analysis results indicated that it contains 39.5%  $B_2O_3$ , 26.2% CaO, 22.1%  $H_2O$  and 12.2% other oxides such as  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$  and  $Al_2O_3$ . The structure of the colemanite was characterized using an X-ray diffractometer (XRD, Bruker D2 Phaser, USA) by collecting a diffraction pattern with a scanning range of  $10-70^\circ$  with a copper target. The X-ray generator was set at a tube voltage of 40 kV and a current of 40 mA. Attenuated total reflectance - Fourier transformed infrared (ATR-FTIR, Shimadzu IR Affinity-1, Japan) spectrum was recorded with a scanning range from 600 to  $4000\text{ cm}^{-1}$ . The particle morphology was investigated using scanning electron microscopy (SEM, Zeiss EVO LS 10, Germany). energy dispersive spectroscopy (EDS) mapping was also recorded. The thermal property of the colemanite was observed using a TGA (Netzsch STA 409, Germany). Before the experiments, several blank experiments were conducted to obtain the baseline to use as corrections. Approximately 10 mg of the sample was accurately weighed into an aluminum pan. The sample was heated with a constant heating ramp of 5, 10, 20, and  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  from  $30^\circ\text{C}$  to  $950^\circ\text{C}$  while nitrogen ( $N_2$ ) was supplied at a constant flow rate ( $20\text{ cm}^3/\text{min}$ ). The data collected were further analyzed for kinetic analysis. In this study, four prominent isoconversional methods, such as the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [15,16], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [17,18], Starink [19], and Tang [20] models were utilized to conduct the dehydration kinetic parameters such as the pre-exponential factor and activation energy. The linearized forms of the kinetic models are given in Equations 1-4, respectively.

$$\text{FWO: } \ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052\frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\text{KAS: } \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$$\text{Starink: } \ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = C - 1.0008\frac{E}{RT} \quad (3)$$

$$\text{Tang: } \ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8947}}\right) = C - 1.00145\frac{E}{RT} \quad (4)$$

where  $A$  is the pre-exponential or frequency factor ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E$  is the activation energy ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ),  $\beta$  is the heating rate ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ ),  $T$  is the absolute temperature (K),  $R$  is the ideal gas constant ( $8.314\text{ J}/\text{mol K}$ ). To estimate the frequency factor ( $A$ ) for each value of  $\alpha$ , Kissinger's equation [21] given in Equation 5 was used in this study.

$$A = \frac{\beta E \exp(E/RT_{\text{peak}})}{RT_{\text{peak}}^2} \quad (5)$$

Based on kinetics, thermodynamic parameters of the dehydration process, including enthalpy change ( $\Delta H$ ), Gibbs free energy change ( $\Delta G$ ), and entropy change ( $\Delta S$ ), can be obtained by using kinetic parameters and Eyring equations [22,23].

$$\Delta H = E - RT \quad (6)$$

$$\Delta G = E + RT_{\text{peak}} \ln\left(\frac{K_B T_{\text{peak}}}{hA}\right) \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - T\Delta G}{T_{\text{peak}}} \quad (8)$$

where  $T_{\text{peak}}$  is the peak temperature of the derivative thermogravimetry (DTG) (mass loss rate) curve,  $K_B$  is the Boltzmann constant, and  $h$  is the Planck constant.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Characterization

In this study, characterization was performed to investigate the structural and morphological characteristics of the colemanite. The XRD and FTIR results of the colemanite are presented in Figures 1a and 1b, respectively.

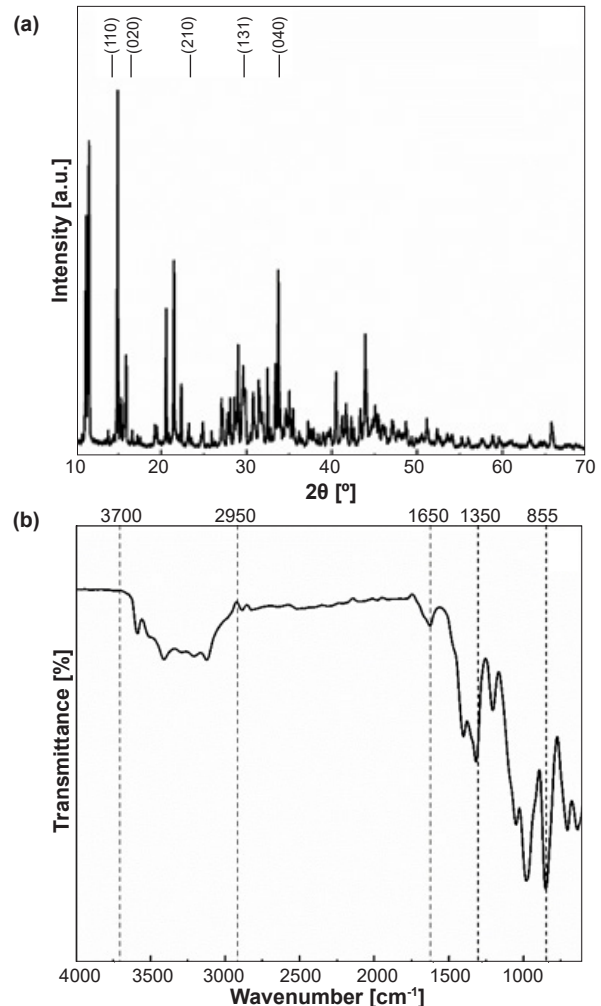


Figure 1. a) XRD pattern and b) FTIR spectrum for colemanite.

According to the XRD result, the distinct characteristic diffraction peaks were determined at  $2\theta$  of  $13.28$ ,  $15.68$ ,  $22.94$ ,  $28.34$ , and  $31.67^\circ$  and corresponded to the (110), (020), (210), (131), and (040) lattice planes of the colemanite, respectively. These peaks align with the positions of the colemanite diffraction standard

card (ICDD PDF No: 33-0267), confirming the structure of colemanite. The crystal system was a monoclinic structure, and the unit cell parameters were calculated using the Rietveld refinement method as  $a=8.751 \text{ \AA}$ ,  $b=11.292 \text{ \AA}$ ,  $c=6.146 \text{ \AA}$ , and  $\beta=109.56^\circ$ , consistent with those reported in earlier studies [7,8]. FTIR analysis was conducted to determine functional groups in the colemanite. Figure 1b shows the typical characteristic FTIR absorption bands of colemanite. The broad peak between  $3700$  and  $2950 \text{ cm}^{-1}$  is associated with the stretching hydroxyl groups in the structure, and the small peak at about  $1630 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to the H-O-H (lattice water) [24]. The asymmetric stretching vibrations of  $B_3-O$  are associated with the peak at  $1459 \text{ cm}^{-1}$  and  $1354 \text{ cm}^{-1}$ . The peaks at  $1317$  and  $1210 \text{ cm}^{-1}$  are connected to the bending vibrational modes of the B-OH. Furthermore, the peaks at  $1047$  and  $855 \text{ cm}^{-1}$  are linked to the asymmetric and symmetric stretching of  $B_4-O$ , respectively [8,25]. FTIR spectrum supported the finding of the XRD result and confirmed the presence of colemanite.

Figure 2 displays the SEM image of the colemanite with the EDS result. When the SEM image of the colemanite mineral was examined, it was observed that both small and large particles coexisted. As consistent with the literature [9,26], the size and morphology of the particles were not homogeneous, and the surfaces were rough. Individual smaller particles identified in the SEM image had  $\sim 4 \mu\text{m}$  size. These small particles combined to form larger particles and the particles had an intense agglomeration tendency. Furthermore, the EDS spectrum confirmed the presence of Ca and O elements, which are constituents of colemanite.

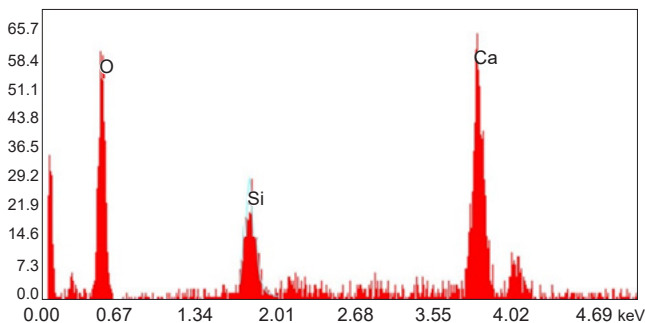
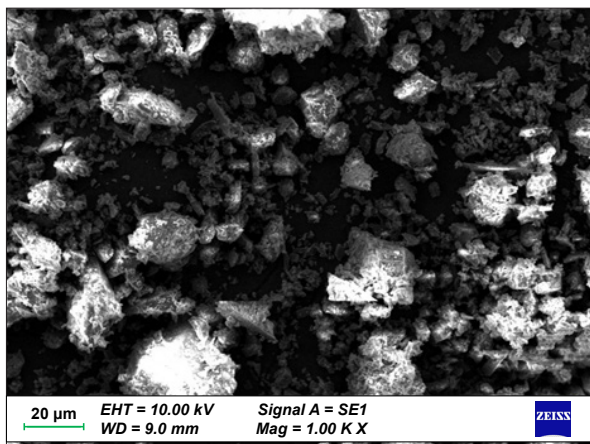


Figure 2. SEM image of the colemanite with EDS spectrum.

### 3.2. Thermal Analysis

The thermal decomposition characteristics of colemanite play a crucial role in using high-temperature process applications. Therefore, thermal analysis was performed at different heating rates. Figures 3a and 3b present the TGA and DTG curves for colemanite at heating rates of 5, 10, 20, and  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

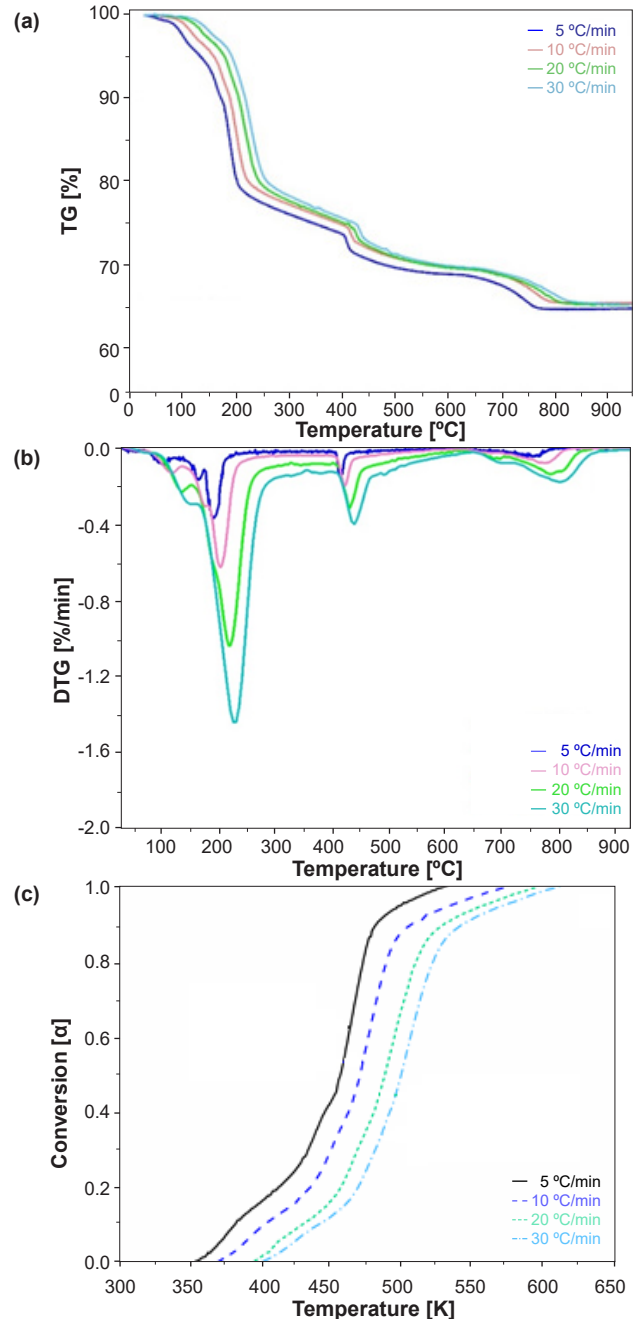
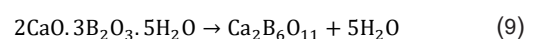


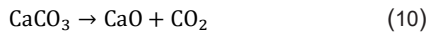
Figure 3. a) TG and b) DTG curves for colemanite and c) Conversion vs. temperature for colemanite dehydration at 5, 10, 20, and  $30^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The DTG curve exhibited a three-step mass loss. Considering the first loss in mass, i.e. the complete dehydration of colemanite, the total theoretical mass loss should be 21.89% as shown in the following equation:





The TGA curves reveal a mass loss of ~22% within the temperature range of 65 to 340°C, which closely matches the theoretical value of crystalline water content for colemanite. As shown in the DTG curves, the maximum mass loss rate of colemanite occurred at 191°C, 197°C, 219°C, and 231°C for 5, 10, 20, and 30°C/min, respectively. According to the TGA and DTG results, increasing the heating rate from 5 to 40°C, the peak temperature moved towards the higher temperature due to the thermal lag effect. Moreover, the DTG curves display two additional peaks at higher temperatures. The second loss in mass is approximately 5% with an onset temperature of ~380°C and finishing at ~600°C and it can be associated with the calcite decomposition according to the following equation:



A third mass loss event occurs between ~650°C and ~900°C as stated in the literature, this peak may arise from the recrystallization of the subsequent amorphous phase [1].

### 3.3. Kinetic and Thermodynamic Analysis

In this study, the dehydration kinetics of colemanite minerals were examined. Therefore, kinetic and thermodynamic calculations were made using TGA data in the 65-340°C range using four different kinetic models, namely FWO, KAS, Starink, and Tang models. Figure 3c illustrates the conversion degree ( $\alpha$ ) versus temperature in the dehydration zone for different heating rates.

The conversion degree ( $\alpha$ ) is defined as:

$$\alpha = (W_0 - W_t) / (W_0 - W_f) \quad (11)$$

where  $W_0$ ,  $W_t$ , and  $W_f$  refer to the initial, instantaneous mass at time t and final sample mass, respectively. Using this data, the plots for FWO, KAS, Starink, and Tang models were obtained at various extents of conversions from 0.1 to 0.9, and the results are given in Figure 4.

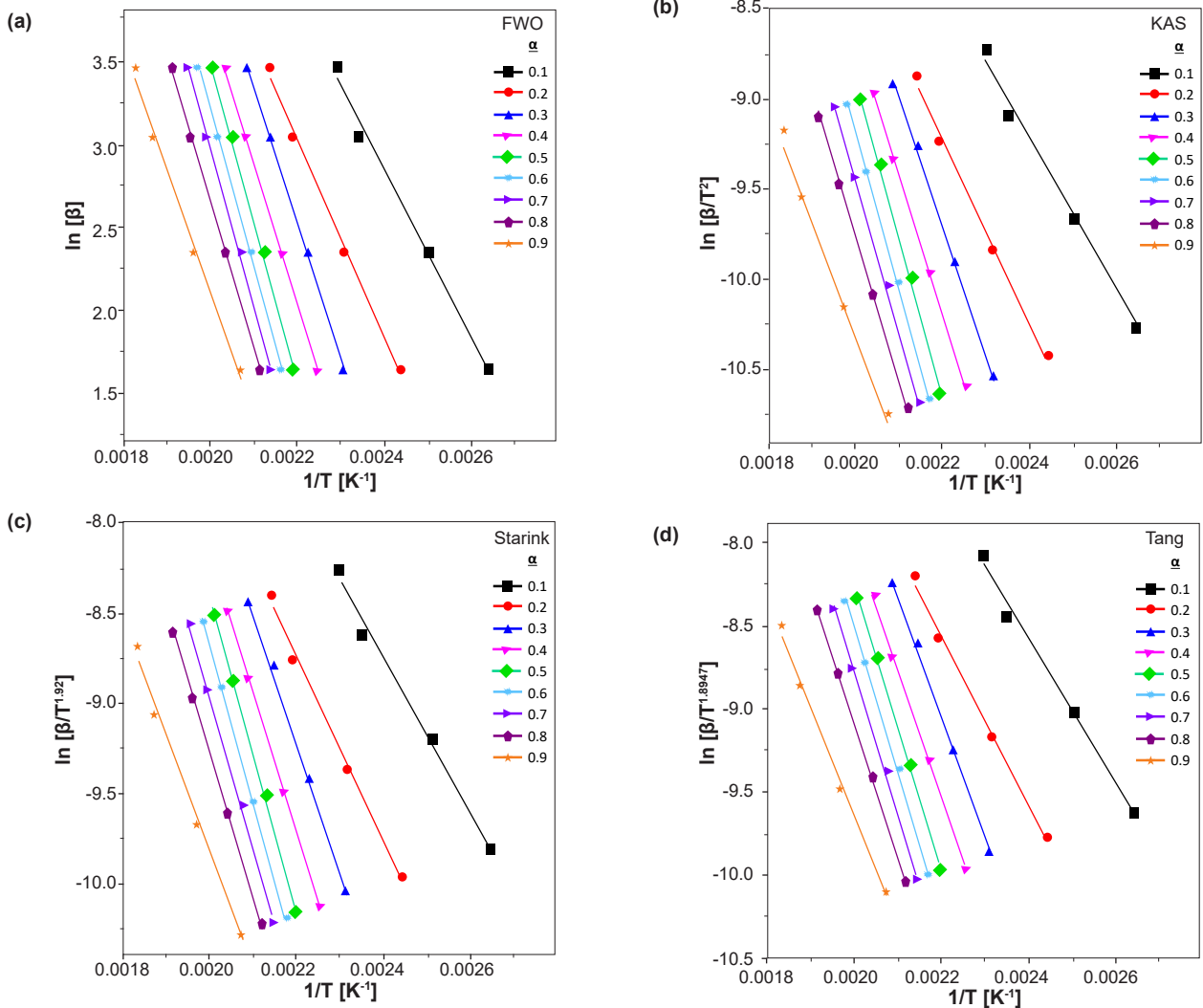
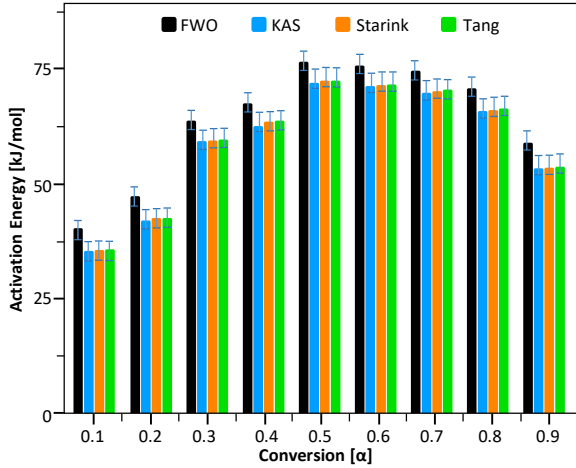


Figure 4. Linear fit plots to calculate activation energy for colemanite.



Activation energies, minimum energy needed for the reaction, and the corresponding correlation coefficients were calculated using the slopes of each line. Figure 5 shows the activation energy values at different conversion degrees determined by different kinetic models.



**Figure 5.** Activation energy with respect to conversion degree for colemanite.

All correlation coefficients of fitted models to the experimental data were higher than 0.95, showing

the model agreed with the experimental results and indicating its suitability for accurately describing dehydration. The activation energies and pre-exponential factors obtained by different models range from 35.6 to 76.1 kJ/mol and  $1.77 \times 10^3$  to  $1.46 \times 10^8$  min, respectively. The fluctuation tendency of the four kinetic models was similar, and the activation energy of the colemanite during thermal decomposition was increased as dehydration started, then decreased slightly in a conversion degree between 0.6 and 0.9. This fluctuation indicated that the activation energy varied depending on the conversion degree. The average activation energies of colemanite were  $64.1 \pm 4.3$ ,  $59.6 \pm 3.9$ ,  $59.9 \pm 3.7$ , and  $60.0 \pm 4.1$  kJ/mol for FWO, KAS, Starink, and Tang models, respectively. It was found that there were small discrepancies between the calculated activation energies from different models due to the different approximations on which the used models are based. Waclawska [12] calculated the activation energy ranges of 393.7-102.6 J/g depending on the grinding time for the colemanite dehydration process.

Based on the activation energies, thermodynamic parameters of colemanite were calculated for  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , and the results were listed in Table 1.

**Table 1.** Thermodynamic parameters for thermal decomposition of colemanite at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

α	FWO				KAS			
	A (min <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
0.1	$6.60 \times 10^3$	36.4	122.9	-183.9	$1.77 \times 10^3$	31.7	123.3	-194.8
0.2	$4.74 \times 10^4$	43.5	122.2	-167.5	$1.24 \times 10^4$	38.7	122.6	-178.6
0.3	$4.58 \times 10^6$	60.2	121.0	-129.5	$1.45 \times 10^6$	55.9	121.3	-139.1
0.4	$1.26 \times 10^7$	63.9	120.8	-121.1	$4.00 \times 10^6$	59.6	121.1	-130.6
0.5	$1.46 \times 10^8$	73.0	120.3	-100.7	$5.06 \times 10^7$	69.0	120.5	-109.5
0.6	$1.17 \times 10^8$	72.2	120.4	-102.5	$3.92 \times 10^7$	68.1	120.6	-111.6
0.7	$7.77 \times 10^7$	70.6	120.5	-106.0	$2.47 \times 10^7$	66.4	120.7	-115.5
0.8	$2.86 \times 10^7$	66.9	120.7	-114.3	$8.32 \times 10^6$	62.4	120.9	-124.5
0.9	$1.20 \times 10^6$	55.2	121.4	-140.7	$2.71 \times 10^5$	49.8	121.7	-153.0
<b>Av.</b>	<b><math>4.64 \times 10^6</math></b>	<b>60.2</b>	<b>121.1</b>	<b>-129.6</b>	<b><math>1.43 \times 10^7</math></b>	<b>55.7</b>	<b>121.4</b>	<b>-139.7</b>
α	Starink				Tang			
	A (min <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)
0.1	$1.89 \times 10^3$	32.0	123.3	-194.3	$1.93 \times 10^3$	32.0	123.3	-194.1
0.2	$1.34 \times 10^4$	38.9	122.6	-178.0	$1.36 \times 10^4$	39.0	122.6	-177.9
0.3	$1.55 \times 10^6$	56.2	121.3	-138.5	$1.57 \times 10^6$	56.2	121.3	-138.4
0.4	$4.29 \times 10^6$	59.9	121.1	-130.0	$4.35 \times 10^6$	60.0	121.1	-129.9
0.5	$5.43 \times 10^7$	69.3	120.5	-108.9	$5.50 \times 10^7$	69.4	120.5	-108.8
0.6	$4.21 \times 10^7$	68.4	120.6	-111.1	$4.27 \times 10^7$	68.4	120.6	-110.9
0.7	$2.65 \times 10^7$	66.6	120.7	-114.9	$2.69 \times 10^7$	66.7	120.7	-114.8
0.8	$8.97 \times 10^6$	62.6	120.9	-123.9	$9.11 \times 10^6$	62.7	120.9	-123.8
0.9	$2.93 \times 10^5$	50.1	121.7	-152.3	$2.99 \times 10^5$	50.2	121.7	-152.2
<b>Av.</b>	<b><math>1.53 \times 10^7</math></b>	<b>56.0</b>	<b>121.4</b>	<b>-139.1</b>	<b><math>1.55 \times 10^7</math></b>	<b>56.1</b>	<b>121.4</b>	<b>-139.0</b>

As seen in Table 1, the decomposition of colemanite exhibited a positive value for  $\Delta H$ , indicative that the reaction was an endothermic process. The  $\Delta G$  represented the increase in total energy in a system and was a comprehensive evaluation of heat and disorder. As shown in Table 1, the  $\Delta G$  values of colemanite were between 120.3 and 123.3 kJ/mol for different kinetic models. The  $\Delta G$  values displayed positive, suggesting a non-spontaneous reaction that necessitated external energy input to facilitate the process. The degree of disorder within the dehydration system is measured by  $\Delta S$ . The decomposition of colemanite resulted in negative  $\Delta S$  values, indicating a decrease in disorder.

#### 4. Conclusions

The current study focused on the investigation of the thermal decomposition behaviors, kinetics, and thermodynamics of colemanite minerals. XRD result demonstrated that the crystal system was a monoclinic structure. The kinetics and thermodynamics of colemanite were determined by TGA. The value of average activation energy was  $64.1 \pm 4.3$  kJ/mol, and the average pre-exponential factor was  $4.64 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$  using for FWO model. The results of the other three isoconversational models used were compatible with FWO. The  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , and  $\Delta S$  for the colemanite varied between 31.7 and 73.0 kJ/mol, 120.3 and 123.3 kJ/mol, and -100.7 and -194.8 J/mol.K depending on the kinetic model at  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectively. It is believed that this study will provide beneficial information to better understand the thermal characteristics, kinetics, and thermodynamics of colemanite.

#### References

- [1] Rusen, A. (2018). Investigation of structural behaviour of colemanite depending on temperature. *Revista Română de Materiale/Romanian Journal of Materials*, 48(2), 245-251. Retrieved from <https://solacolu.chim.upb.ro/p245-250.pdf>
- [2] Celik, A. G., & Cakal, G. O. (2016). Characterization of espey colemanite and variation of its physical properties with temperature. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(1), 66-76. <https://doi.org/10.5277/ppmp160106>
- [3] Terzi, E. (2018). Thermal degradation of particleboards incorporated with colemanite and common boron-based fire retardants. *BioResources*, 13(2), 4239-4251. <https://doi.org/10.15376/biores.13.2.4239-4251>
- [4] Kizilca, M., & Copur, M. (2017). Thermal dehydration of colemanite: kinetics and mechanism determined using the master plots method. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 56(3), 259-271. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1349023>
- [5] Yıldız, Ö. (2004). The effect of heat treatment on colemanite processing: A ceramics application. *Powder Technology*, 142, 7-12. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.006>
- [6] Lotti, P., Gatta, D., Demitri, N., Guastella, G., Rizzato, S., Ortenzi, M. A., ... & Fernandez-Diaz M. T. (2018). Crystal chemistry and temperature behavior of the natural hydrous borate colemanite, a mineral commodity of boron. *Physics and Chemistry of Minerals*, 45, 405-422. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0929-7>
- [7] Lotti, P., Comboni, D., Gigli, L., Carlucci, L., Mossini, E., Macerata, E., ... & Gatta, G. D. (2019) Thermal stability and high-temperature behavior of the natural borate colemanite: An aggregate in radiation-shielding concretes. *Construction and Building Materials*, 203, 679-686. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.123>
- [8] Frost, R. L., Scholz, R., Ruan, X., Malena, R., & Lima, F. (2016). Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite (CaB<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)3H<sub>2</sub>O). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124, 131-135. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5128-5>
- [9] Uysal, T., Mutlu, H. S., & Erdemoğlu, M. (2016). Effects of mechanical activation of colemanite (Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·5H<sub>2</sub>O) on its thermal transformations. *International Journal of Mineral Processing*, 151, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.04.006>
- [10] Ozawa, T. (2000). Thermal analysis-review and prospect. *Thermochimica Acta*, 355, 35-42. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00435-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00435-4)
- [11] Waclawska, I., Stoch, L., Paulik, J., & Paulik, F. (1988). Thermal decomposition of colemanite. *Thermochimica Acta*, 126, 307-318. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87276-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87276-9)
- [12] Waclawska, I. (1997). Thermal behaviour of mechanically amorphized colemanite. *Journal of Thermal Analysis*, 48, 145-154. <https://doi.org/10.1007/BF01978975>
- [13] Kutuk, S. (2024). Morphology, crystal structure and thermal properties of nano-sized amorphous colemanite synthesis. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 49, 11699-11716. <https://doi.org/10.1007/s13369-024-08801-4>
- [14] Kalita, J. M., Kaya-Keleş, Ş., Çakal, G. Ö., Meriç N., & Polymeris, G. S. (2022) Thermoluminescence and optically stimulated luminescence of colemanite-rich borate mineral. *Journal of Luminescence*, 242, 118580. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118580>
- [15] Ozawa, T., (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38, 1881-1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- [16] Flynn, J. H., & Wall, L. A. (1966). General treatment of the thermogravimetry of polymers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 70, 487-523. <https://doi.org/10.6028/2Fjres.070A.043>
- [17] Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
- [18] Koga N., Vyazovkin S., Burnham A. K., Favregeon L., Muravyev N. V., Pérez-Maqueda L. A., ... & Sánchez-Jiménez P. E. (2023). ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, 719, 179384. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179384>

- [19] Starink, M. (1996). A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate. *Thermochimica Acta*, 288, 97-104. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03053-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03053-5)
- [20] Tang, W., Liu, Y., Zhang, H., & Wan, C., (2003). New approximate formula for Arrhenius temperature integral. *Thermochimica Acta*, 408, 39-43. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00310-1)
- [21] Kissinger, H. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 7, 217-221. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.057.026>
- [22] Eyring, H. (1935). The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3, 107-115. <https://doi.org/10.1063/1.1749604>
- [23] Evans, M. G., & Polanyi, M. (1935). Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*, 31, 875-894. <https://doi.org/10.1039/TF9353100875>
- [24] Jun, L., Shuping, X., & Shiyang, G. (1995). FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochimica Acta*, 51A, 519-532. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(94\)00183-C](https://doi.org/10.1016/0584-8539(94)00183-C)
- [25] Budak, A., & Gönen, M. (2014). Extraction of boric acid from colemanite mineral by supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 183-189. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.05.016>
- [26] Morova, N., & Terzi S. (2015). Evaluation of colemanite waste as aggregate hot mix asphalt concrete. *Suleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Science*, 19(2), 8-15. Retrieved from <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/193981>



## Characterization and oxygen reduction activities of boron-doped ordered mesoporous carbons synthesized by soft-template method

Taner Türker <sup>1</sup>, Çiğdem Güldür <sup>2,\*</sup>, Silver Güneş <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kalyon PV Solar Technologies Factory, Ankara, 06909, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi University, Chemical Engineering Department, Ankara, 06570, Türkiye

<sup>3</sup>Gazi University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, 06500, Türkiye

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received February 7, 2024

Accepted July 1, 2024

Available online September 30, 2024

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1432885

#### Keywords:

Boron-doping

Ordered mesoporous carbon

Oxygen reduction reaction

Soft-template synthesis

### ABSTRACT

Boron-doped ordered mesoporous carbons (B-OMCs) were synthesized by a one-pot soft-templating strategy, where resorcinol and formaldehyde were used as carbon sources, boric acid was used as boron source, and Pluronic F127 was used as structure directing agent. The effect of temperature and the boric acid content on the physical and electrochemical properties of the resultant materials were investigated. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) was used for elemental analysis of the samples. The synthesis temperature did not have an overall positive effect on the doping of boron with a fixed amount of boron source. However, there was a clear increase in the doped-boron content when both the temperature and the boric acid content were increased. Nitrogen adsorption analysis isotherms showed that the samples had similar ordered mesoporous structures with surface areas varying between 535 and 712 m<sup>2</sup>/g. The uniform morphology in transmission electron microscopy (TEM) also confirmed the ordered mesoporous structure. Employing cyclic voltammetry analysis, the highest oxygen reduction activity (-0.28 mA/cm<sup>2</sup>) was achieved with the highest boron-doping percentage (0.29%) for a synthesis temperature of 77°C and boric acid to carbon ratio of 2. These results show that the boron-doped ordered mesoporous carbon is a promising material as catalyst support for improving the oxygen reduction reaction activity.

### 1. Introduction

Ordered mesoporous carbons (OMCs) are promising materials for fuel cell applications, thanks to their high surface areas and electrical conductivities making them excellent candidates for catalyst support. Traditionally used electrode supports are mostly carbon blacks or their derivatives which are easy to manufacture, typically as by-products of incomplete combustion of coal or petroleum products [1]. However, they have shortcomings such as having significant microporosity. They lack a well-defined morphology which makes modeling and prediction of mass transfer and kinetics at the surface difficult. They have low electroactivity for oxygen reduction reaction and weakly bind the metallic nanoparticles [2]. On the other side, OMCs have uniform textures with pore sizes in the mesopore range, typically large enough for an effective mass transfer. At the same time, the mesostructure provides sufficient contact area for the surface reactions. The effectiveness of OMCs as catalyst support mostly depends on the morphology and the surface chemistry, which can vary significantly by the synthesis method [3,4].

There are two main strategies to synthesize OMCs, the hard-template and the soft-template methods [5]. The hard-template method involves the use of a silica-based template with a predefined ordered mesostructure. This template is infiltrated with a carbon source, followed by carbonization and removal of the template by etching. This method is successful in producing highly ordered carbon structures thanks to the ordered silica template. However, it often leads to small pore size, which is disadvantageous both for mass transfer and catalyst deposition. The use of a hard template also makes this technique costlier. The alternative strategy is the soft-templating method, which depends on the direct synthesis of mesoporous carbon in a one-step, self-assembly process. In this method, a polymerization reaction is carried out in a solvent medium, where structure-directing agents form the soft template for the polymer. The polymer is then separated and carbonized in an inert atmosphere to produce mesoporous carbon. This method provides greater flexibility and enables the synthesis of a

\*Corresponding author: cguldur@gazi.edu.tr



wider range of pore structures [6]. Depending on the synthesis parameters such as acidity, carbon-to-surfactant ratio, and carbon source type, the structure may vary in a wide range from ordered to completely disordered [7].

In recent years, heteroatom-doped ordered mesoporous carbons gained importance due to their potential for being used as metal-free electrocatalysts [8]. Many studies showed that doping of carbon surface with nitrogen, boron, phosphorus, or sulfur increases its oxygen reduction reaction (ORR) activity significantly [9-12]. This may lead to the elimination of the need to use costly noble metal catalysts, most notably platinum and palladium. The activity of doped carbons is still inferior to traditional catalysts, however, they have great potential in specific cases where high ORR activity is not needed. One example is the cathode of the microbial fuel cell, where the performance is limited by the rate of anodic reaction and the cathode cost is the primary issue rather than the activity [13].

Among different types of doped carbons, the boron-doped mesoporous carbons (B-OMCs) attracted attention due to their unique properties which make them suitable candidates as ORR catalysts. The observed oxygen reduction activity of boron-doped carbons is mainly attributed to two factors. The boron atoms adjacent to carbon atoms are positively polarized due to their lower electronegativity, therefore enhancing the adsorption of oxygen molecules. The other factor is the transfer of  $\pi$ -electrons in the carbon-conjugated system to the p-orbital of boron atoms, rendering them electron donors and enhancing the ORR [14]. Sheng et al. synthesized boron-doped graphene by thermal annealing in the presence of boron oxide. The resultant material showed great electroactivity toward ORR in alkaline medium, due to the electron-withdrawing capability of boron atoms [15]. Su et al. synthesized boron-doped ordered mesoporous carbons using a solvent evaporation-induced self-assembly technique and obtained high-level boron content (> 1% wt). They showed that boron-doping of carbon enhanced the ORR activity in alkaline media, and the highest activity was obtained from the sample with 1.17% boron content [16]. Zeng et al. studied boron and nitrogen co-doped ordered

mesoporous carbons and their ORR activities. They reported excellent ORR activities, where the half-wave potential of the prepared catalysts shifted negatively by only 60 mV compared to the commercial Pt/C catalyst [17]. Oxygen reduction activities of some boron and other heteroatom-doped catalysts from the literature are compared in Table 1.

The electrochemical activity of B-OMCs depends on many parameters, most importantly the doped boron content and the state of boron atoms on the surface which is influenced by the synthesis conditions. The catalytic activity is generally expected to increase by the doped-boron content. Other parameters affecting the activity include the surface area and the pore size and geometry. The influence of various parameters on the physical and electrochemical properties of B-OMCs has been studied. Enterria et al. prepared hierarchical boron-doped carbons with different boron contents ranging from 0.42% to 2.37% using a combination of soft template and hydrothermal synthesis. Authors showed that the state of boron on the surface depends on the synthesis route and without the hydrothermal route the surface chemistry mostly consists of boron oxides [24]. Song et al. studied the influence of the formaldehyde-to-phenol ratio (F/P) on the boron content and pore size of B-OMCs. The surface area increased with the F/P ratio, while the boron content and the pore size first increased and then dropped off. The best results were obtained by an F/P ratio of 1.5/1 which gave ordered pore structure and a high boron content of 1.26% [25]. Zhang et al. investigated the effect of pH on pore size and the boron content. The highest boron content was reported as 1.96% (wt) at the pH of 4 [26]. These studies show that the microstructure and surface chemistry of B-OMC vary greatly by synthesis conditions. The temperature of the synthesis medium is one of the most important parameters, simultaneously affecting the soft-template structure, boric acid solubility, and the binding of boron species with the polymeric assembly. However, the effect of temperature has not been fully elucidated.

In this study, the effects of synthesis temperature and the boric acid amount on the physical and electrochemical characteristics of the resultant B-OMC materials were investigated. Materials were synthesized by a one-pot soft-templating method.

**Table 1.** Oxygen reduction activities of some heteroatom-doped carbon materials.

Material	Doped content (% wt)	OR peak potential (V)	OR peak current (mA or mA/cm <sup>2</sup> )
<b>B-doped graphene [15]</b>	3.20	-0.34 (vs. Ag/AgCl)	-0.1 mA
<b>N-doped carbon [18]</b>	1.10	0.78 (vs. RHE)	-90 mA
<b>B-doped OMC [19]</b>	1.30	-0.28 (vs. Ag/AgCl)	-1.4 mA/cm <sup>2</sup>
<b>B-doped MC [20]</b>	0.59	0.6 (vs. SCE)	unspecified
<b>B-doped nanoparticles [21]</b>	0.67	-0.29 (vs. Ag/AgCl)	unspecified
<b>N-doped microspheres [22]</b>	8.80	0.82 (vs. RHE)	-1.5 mA/cm <sup>2</sup>
<b>N-doped carbon black [23]</b>	0.46	-0.19 (vs. SCE)	-0.15 mA

Characterization of the samples was carried out using ICP-OES, nitrogen adsorption, and transmission electron microscopy (TEM). Activities of selected samples towards oxygen reduction reaction were analyzed by cyclic voltammetry.

## 2. Experimental

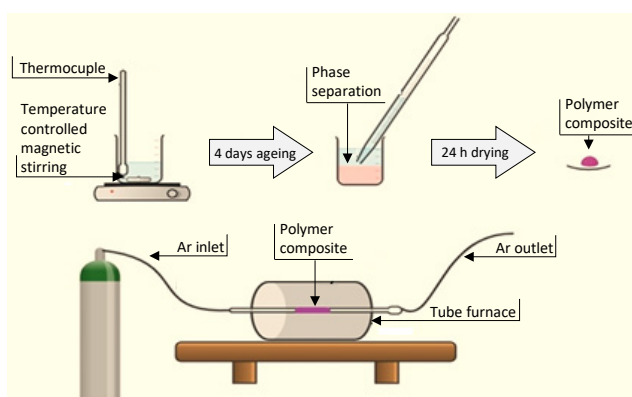
### 2.1. Materials

Resorcinol ( $C_6H_4(OH)_2$ , 99%) and formaldehyde ( $CH_2O$ , 37% wt) were used as carbon sources for the polymerization reaction. Triblock copolymer Pluronic F127 (PEO-PPO-PEO, 99%) was used as a structure-directing agent. Boric acid ( $H_3BO_3$ , 99.5%) was used as a boron source, and hydrochloric acid (HCl, 37% wt) was used as a polymerization catalyst. All chemicals were purchased from Sigma Aldrich and used without further purification.

### 2.2. Synthesis of Boron-Doped Ordered Mesoporous Carbons

Boron-doped ordered mesoporous carbons (B-OMCs) were synthesized by the one-pot soft-template method, carried out at different temperatures and boric acid amounts to investigate their corresponding effects. In a typical synthesis, 1.25 g triblock copolymer Pluronic F127 and 1.25 g resorcinol were dissolved in 66 ml water-ethanol (1/2.3 v/v) solution. Boric acid was added to the solution, followed by magnetic stirring for 30 min. Then, 3.4 ml formaldehyde (37% wt) was added for polymerization. HCl was used as the initiator of the polymerization reaction. The synthesis mixture was stirred vigorously for another 30 min and left at rest for 4 days to allow phase separation. The same procedure was carried out at different temperatures, consisting of 17°C (ambient temperature), 37°C, 57°C and 77°C with different boric acid to carbon source ratios (w/w) in the range of 0.5 and 2.

Separation of phases was observed after four days, with the ethanol-rich phase at the top and the polymer-rich phase at the bottom. The top phase was discarded using a pipette, while the polymer-rich bottom phase was collected and washed several times. Then it was transferred to a petri dish and dried in an oven at 100°C for 24 h. The dry composite was ground and taken to pyrolysis. Pyrolysis of the composites was carried out in a tube furnace, under a controlled argon flow of 50 ml/min. Heating steps were adjusted to 180°C for 5 h, 400°C for 2 h, and 850°C for 2 h. The resultant B-OMCs were ground to fine powder before being used in characterization studies. Samples were nominated according to the formula B-OMC-t-r, where t and r stood for temperature and ratio of boric acid to carbon source (w/w), respectively. For comparison, an undoped sample was prepared with the same procedure without using boric acid and was named OMC-17-0. A schematic diagram of the synthesis is given in Fig. 1.



**Figure 1.** Schematic representation of the synthesis procedure.

### 2.3. Synthesis of Boron-Doped Ordered Mesoporous Carbons

#### 2.3.1. Physical characterization

Prepared materials were subjected to physical characterization using various techniques. The surface areas, pore sizes, and structures were studied by nitrogen adsorption analysis. Measurements were carried out in a Quantachrome Instruments Autosorb model absorptiometer at 77 K. Each sample was degassed at 150°C for 2 h before the measurements. Adsorption and desorption isotherms were obtained in the relative pressure range between 0 to 1. Morphological examination of the samples was conducted by high-contrast transmission electron microscopy (TEM). Images were obtained by a FEI Tecnai G2 Spirit Biotwin model microscope operating in the range of 20-120 keV. Elemental analysis was conducted to find out the boron contents using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Samples were dissolved in nitric acid and hydrochloric acid and heated in a CEM Mars 6 microwave oven to 175°C for 10 min before analysis.

#### 2.3.2. Electrochemical characterization

Oxygen reduction activities of B-OMC samples were investigated by cyclic voltammetry. Measurements were carried out using a Pine AFCBP1 potentiostat for the potential control. Voltammograms were obtained in 0.1 M KOH electrolyte with a three-electrode system, where platinum wire was used as the counter electrode and silver chloride (Ag/AgCl) was used as the reference electrode. The working electrode consisted of a glassy carbon electrode (d = 5 mm) coated with catalyst film. For the preparation of the working electrode, 10 mg of the B-OMC sample was mixed with 250  $\mu$ L Nafion solution (5% wt) and homogenized mechanically to form a catalyst ink. 10  $\mu$ L of this mixture was dropped on the glassy carbon surface and left to dry in ambient air for 15 min. The working electrode was polished with alumina paste between measurements. Voltammetric scans were performed in oxygen-saturated and argon-saturated electrolytes by sweeping the potential in the

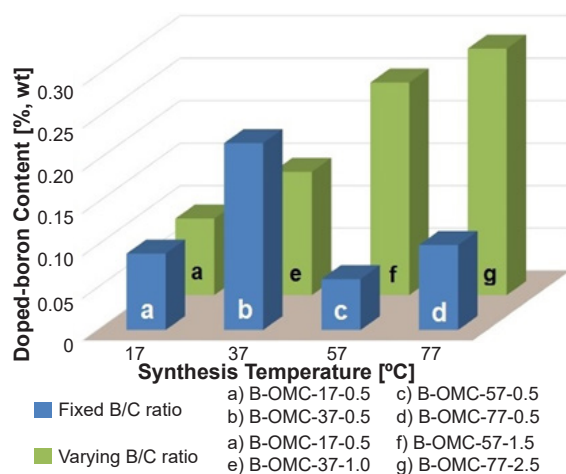
range between -0.2 V and 1 V (vs. Ag/AgCl) with a sweep rate of 50 mV/s until steady voltammograms were obtained.

### 3. Results and Discussion

B-OMC samples were synthesized at four different temperatures and four different boric acid-to-carbon source ratios (B/C). The physical and electrochemical properties of the resultant samples were characterized by various methods.

#### 3.1. Boron-Doping Content

Boron-doping contents of the samples were determined by ICP-OES analysis and given in Fig. 2.



**Figure 2.** Boron-doping contents of samples measured by ICP-OES analysis.

When the boric acid ratio was fixed at 0.5 (w/w), increasing the temperature from 17°C to 37°C led to an increase in doped-boron content from 0.09% to 0.22% (wt%). However, at higher temperatures, there was a significant drop in the boron-doping nearly to the level obtained at room temperature. On the other side, when the boric acid ratio was increased simultaneously with temperature, the boron content showed a clear increasing trend with temperature. The highest boron content was obtained with 0.29% at 77°C using a B/C ratio of 2. Doped-boron contents can be seen in Table 2.

**Table 2.** BET surface areas and doped-boron contents of the samples.

Sample	sBET (m <sup>2</sup> /g)	Doped-boron content (% wt)
OMC-17-0	684	0
B-OMC-17-0.5	702	0.09
B-OMC-37-0.5	542	0.22
B-OMC-37-1	547	0.15
B-OMC-57-0.5	538	0.06
B-OMC-57-1.5	535	0.25
B-OMC-77-0.5	712	0.10
B-OMC-77-2	617	0.29

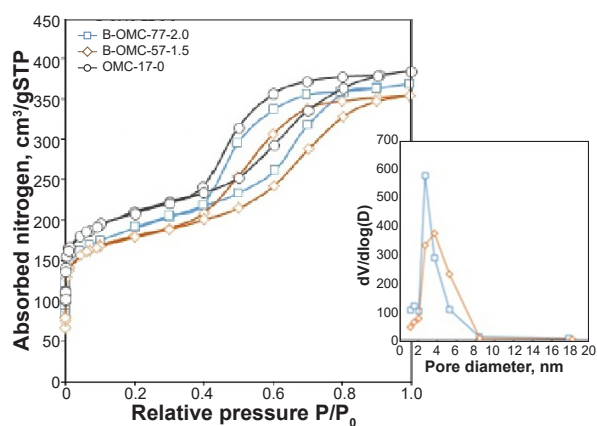
In general, results indicate an increase in doped-boron content when both temperature and the boric acid amount are increased. This can be explained by the fact that higher concentrations of boric acid result in increased interaction of boric acid with the hydroxyl groups of the polymeric chain through hydrogen bondings. However, at the fixed boric acid ratio of 0.5 a positive linear correlation between boron-doping and temperature was not observed. Higher temperatures may also have a countering effect on boron doping, as the strength of the hydrogen bonding is known to be adversely affected by temperature [27]. Overall, it is evident that the amount of boric acid is more effective in obtaining higher boron doping. Su et al. also reported an increase in boron content with the amount of boron source [16]. Another study by Wickramaratne et al. showed similar results where the boron-doping increased with the boron source amount [28].

#### 3.2. Surface Properties and Mesopore Structure

The nitrogen adsorption technique was used to measure the surface areas of the samples. Surface areas were calculated according to the Brunauer-Emmet-Teller (BET) model and given in Table 2. The lowest BET surface area was measured as 535 m<sup>2</sup>/g with OMC-57-1.5, while the highest was measured as 712 m<sup>2</sup>/g with OMC-77-0.5. These values are comparable to commercially used carbon supports such as Vulcan XC 72 carbon black which has a surface area of 245 m<sup>2</sup>/g [29]. Comparing the samples prepared at the same temperature, the surface areas did not vary much with the boric acid ratio or the doped boron content. An exception is the samples prepared at 77°C, where the B-OMC-77-2 sample had a significantly lower surface area than B-OMC-77-0.5. This is probably due to the growth of micelles size over a certain boric acid concentration. It has been reported that low pH values can increase the aggregation number and core radius of micelles in ethanol/water mixtures [30]. On the other side, low and high temperatures led to higher surface areas whereas mid-range temperatures gave lower surface areas, so the variation of surface area with temperature did not follow a linear correlation.

Selected samples were also examined for their adsorption and desorption isotherms to investigate the pore structure. Fig. 3 shows that the isotherms are similar and follow the type IV behavior, which is characteristic of the mesoporous materials. Significant hysteresis loops of H1 type starting around  $P/P_0 = 0.4$ , can be seen in all samples. The hysteresis extends to  $P/P_0 = 0.8$  for OMC-77-2 and further to 0.85 for B-OMC-57-1.5 and OMC-17-0, suggesting the presence of larger pores in the latter two samples. The steepness of hysteresis is indicative of narrow pore size distribution and an ordered structure. The inset figure in Fig. 3 shows the comparison of the pore size distributions of B-OMC-77-2 and B-OMC-57-1.5. It can be seen that both materials have uniform pore sizes giving peaks at 2.7 nm and 3.7 nm for B-OMC-77-2 and B-OMC-57-1.5, respectively.

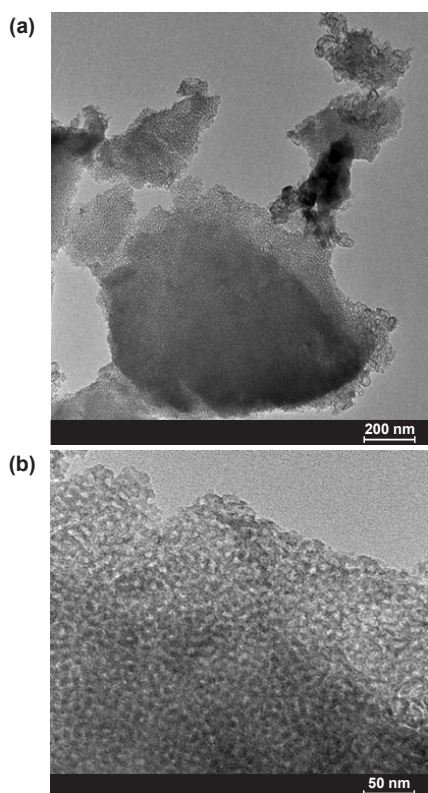




**Figure 3.** Adsorption-desorption isotherms of the B-OMC samples and (inset) comparison of the pore size distributions.

### 3.3. Transmission Electron Microscopy (TEM) Analysis

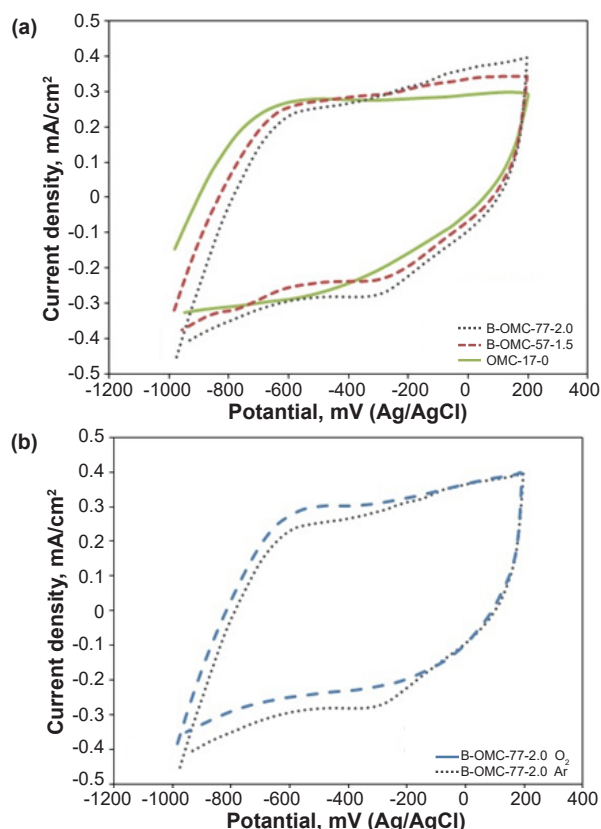
High-contrast transmission electron microscopy (TEM) images of the B-OMC-77-2 sample were taken to examine the morphology of the samples. Fig. 4 shows the images taken at different magnifications. The formation of an ordered structure is visible both in high and low magnifications. The pore texture can be defined as a three-dimensional interconnected type (*1a3d* space group). In higher magnification (Fig. 4b), the pore sizes can be deduced to be in the mesopore range, more precisely, around 5 nm. Zhang et al. synthesized similar carbons in terms of structure and pore size [31].



**Figure 4.** TEM images of the B-OMC-77-2 sample taken at (a) lower and (b) higher magnifications.

### 3.4. Electrochemical Activity

Cyclic voltammetry measurements were carried out to examine the oxygen reduction activities of selected samples, namely, B-OMC-77-2 and B-OMC-57-1.5 due to their relatively higher doped-boron contents. The undoped OMC-17-0 sample was also analyzed for comparison. As seen in Fig. 5(a), the OMC-17-0 sample gave a mostly featureless voltammogram, consisting of current due to reduction-oxidation on the carbon surface which is also known to be electroactive [32]. On the other hand, OMC-77-2 and OMC-57-1.5 gave apparent cathodic peaks near the potential of -300 mV which were due to the reduction of oxygen in alkaline medium. The difference between the doped and undoped samples clearly shows that boron-doping improves the electroactivity based on oxygen reduction. The peak current densities for OMC-77-2 and OMC-57-1.5 were obtained as  $-0.28 \text{ mA/cm}^2$  and  $-0.23 \text{ mA/cm}^2$  respectively, showing an increase in activity with the doped-boron content. The broad structure of peaks shows that the oxygen reduction mechanism does not occur in a single-step mechanism, but rather involves different steps and intermediates. The B-OMC-77-2 sample was also analyzed in argon-saturated electrolyte, to see the difference in activity due to the reduction of oxygen. As can be seen in Fig. 5(b), no reduction peak was observed in the Ar-saturated electrolyte, confirming that the peak is due to oxygen reduction.



**Figure 5.** (a) Comparison of cyclic voltammograms of samples obtained in 0.1 M KOH electrolyte (b) Cyclic voltammograms of B-OMC-77-2 obtained in oxygen and argon saturated electrolyte.

#### 4. Conclusions

In this study, boron-doped ordered mesoporous carbons (B-OMCs) were synthesized with a one-pot soft-templating strategy at different temperatures and boric acid-to-carbon source ratios. At a fixed boric acid ratio of 0.5, the doped boron content was generally low, and the temperature did not seem to have an overall positive effect on the doping of boron. However, the doping showed a clear increase in the boric acid amount, which can be attributed to the increased interaction of boric acid with the polymeric self-assembly. The highest doping percentage was obtained with 0.29% from the B-OMC-77-2 sample. All synthesized samples had mesoporous and orderly structures with surface areas varying between 535 and 712 m<sup>2</sup>/g. TEM images revealed the presence of a three-dimensional mesopore texture. In the cyclic voltammograms, reduction peaks around 0.3 V showed that the B-OMC samples were electrochemically active toward oxygen reduction reaction. The peak current density increased with the doped-boron content, up to -0.28 mA/cm<sup>2</sup>. This shows that the OR activity of carbon-supported catalysts can be further increased by means of boron doping, which may help reduce the catalyst cost in fuel cells.

#### Authors' contributions

All authors contributed equally to the development of this work.

#### References

- [1] Dicks, A. L. (2006) The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 128-141. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.054>
- [2] Chen, Y., Zhang, S., Jung, J. C. Y., & Zhang, J. (2023) Carbons as low-platinum catalyst supports and non-noble catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 98, 101101. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101101>
- [3] Chang, H., Joo, S. H., & Pak, C. (2007) Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3078. <https://doi.org/10.1039/B700389G>
- [4] Eftekhari, A., & Fan, Z. (2017). Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(6), 1001-1027. <https://doi.org/10.1039/C6QM00298F>
- [5] Liang, C., Li, Z., & Dai, S. (2008) Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(20), 3696-3717. <https://doi.org/10.1002/anie.200702046>
- [6] Chauhan, S. (2021) Synthesis of ordered mesoporous carbon by soft template method. *Materials Today: Proceedings*, 81, 842-847. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.257>
- [7] Ma, T.-Y., Liu, L., & Yuan, Z. Y. (2013) Direct synthesis of ordered mesoporous carbons. *Chemical Society Reviews*, 42(9), 3977-4003. <https://doi.org/10.1039/C2CS35301F>
- [8] Gao Y., Wang, Q., Ji, G., Li, A., & Niu, J. (2021) Doping strategy, properties and application of heteroatom-doped ordered mesoporous carbon. *RSC Advances*, 11, 5361-5383. <https://doi.org/10.1039/D0RA08993A>
- [9] Ozaki, J.-I., Kimura, N., Anahara, T., & Oya, A. (2007) Preparation and oxygen reduction activity of BN-doped carbons. *Carbon*, 45(9), 1847-1853. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.031>
- [10] Paraknowitsch, J. P., & Thomas, A. (2013). Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulfur, and phosphorus for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 2839. <https://doi.org/10.1039/C3EE41444B>
- [11] Yang, T., Liu, J., Zhou, R., Chen, Z., Xu, H., Qiao, S. Z., & Monteiro, M. J. (2014) N-doped mesoporous carbon spheres as the oxygen reduction reaction catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(42), 18139-18146. <https://doi.org/10.1039/C4TA04301D>
- [12] Xie, L., Zhou, W., Qu, Z., Ding, Y., Gao, J., Sun, F., Qin, Y. (2022) Understanding the activity origin of oxygen-doped carbon materials in catalyzing the two-electron oxygen reduction reaction towards hydrogen peroxide generation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 610, 934-943. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.144>
- [13] Zhang, P., Liu, X. H., Li, K. X., & Lu, Y. R. (2015) Heteroatom-doped highly porous carbon derived from petroleum coke as efficient cathode catalyst for microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(39): 13530-13537. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.025>
- [14] Yang, L., Jiang, S., Zhao, Y., Zhu, L., Chen, S., Wang, X., & Hu, Z. (2011) Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie, International Edition*, 50(31), 7132-7135. <https://doi.org/10.1002/anie.201101287>
- [15] Sheng, Z. H., Gao, H. L., Bao, W. J., Wang, F. B., Xia, X. H. (2012). Synthesis of boron-doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 390. <https://doi.org/10.1039/C1JM14694G>
- [16] Su, J., Cao, X., Wu, J., Jin, C., Tian, J. H., & Yang, R. (2016). One-pot synthesis of boron-doped ordered mesoporous carbons as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *RSC Advances*, 6, 24728-24737. <https://doi.org/10.1039/C6RA01296E>
- [17] Zeng, K., Su J., Cao, X., Zheng, X., Li, X., Tian, J.-T., & Yang, R. (2020) B, N Co-Doped ordered mesoporous carbon with enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 824, 153908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153908>
- [18] Barrera, D., Florent, M., Sapag, K., & Badosz, T. J. (2019) Insight into the mechanism of oxygen reduction reaction on micro/mesoporous carbons: Ultramicropores versus nitrogen-containing catalytic centers in ordered pore structure. *ACS Applied Energy*

- Materials*, 2(10), 7412-7424. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01427>
- [19] Bo, X., & Guo, L. (2013) Ordered mesoporous boron-doped carbons as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in an alkaline solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 2459-2465. <https://doi.org/10.1039/c2cp43541a>
- [20] Li, J., Shi, J., Bao, A., & Jia, J. (2021) Development of boron-doped mesoporous carbon materials for use in CO<sub>2</sub> capture and electrochemical generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *ACS Omega*, 6(12), 8438-8446. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00197>
- [21] Panomsuwan, G., Saito, N., & Ishizaki, T. (2015) Electrocatalytic oxygen reduction activity of boron-doped carbon nanoparticles synthesized via solution plasma process. *Electrochemistry Communications*, 59, 81-85. <http://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.07.005>
- [22] Ferrero, G. A., Preuss, K., Fuertes, A. B., Sevilla, M., & Titirici, M. M. (2016) The influence of pore size distribution on the oxygen reduction reaction performance in nitrogen-doped carbon microspheres. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 2581-2589. <http://doi.org/10.1039/C5TA10063A>
- [23] Zahoor, A., Christy, M., Hwang, Y. J., Lim, Y. R., Kim, P., & Nahm, K. S. (2014) Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 633-641. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.043>
- [24] Enterria, M., Pereira, M. F. R., Martins, J. I., & Figueiredo, J. L. (2015). Hydrothermal functionalization of ordered mesoporous carbons: the effect of boron on supercapacitor performance. *Carbon*, 95, 72-83. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.009>
- [25] Song, J., Zhang, Y., & Liu, Y. (2015). The influence of formaldehyde/phenol molar ratio on the microstructure of B-OMCs. *RSC Advances*, 5(27), 20734-20740. <https://doi.org/10.1039/C4RA13078B>
- [26] Zhang, Y., Dai, W., Liu, Y., Ma, B. (2017). Synthesis and characterization of boron-doped ordered mesoporous carbon by evaporation-induced self-assembly under HCl conditions. *RSC Advances*, 7(14), 8250-8257. <https://doi.org/10.1039/C6RA26841B>
- [27] Ohtaki, H. (2003). Effects of temperature and pressure on hydrogen bonds in water and formamide. *Journal of Molecular Liquids*, 103-104, 3-13. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(02\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(02)00124-1)
- [28] Wickramaratne, N., & Jaroniec, M. (2012). Adsorption and structural properties of ordered mesoporous carbons synthesized by soft-templating in the presence of boric acid and tetraethyl orthosilicate. *RSC Advances*, 2(5), 1877. <https://doi.org/10.1039/C2RA00920J>
- [29] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., & Roy C. (2003) Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 217(1-4):181-193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6)
- [30] Alexander, S., de Vos, W. M., Castle, T. C., Cosgrove, T., & Prescott, S. W. (2012) Growth and shrinkage of pluronic micelles by uptake and release of flurbiprofen: Variation of pH. *Langmuir*, 28(16), 6539-6545. <https://doi.org/10.1021/la204262w>
- [31] Zhang, C., Wang, G., Zhang, X., & Zhang, Y. (2016). High-loading Pt nanoparticles on mesoporous carbon with large mesopores for highly active methanol electro-oxidation. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 20(6), 1705-1712. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3177-8>
- [32] Ma, Y., Wang, H., Ji, S., Goh, J., Feng, H., & Wang, R. (2014) Highly active Vulcan carbon composite for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochimica Acta*, 133, 391-398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.080>



## Amorf borun elektrokimyasal ekfoliasyonuyla 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 ekfoliasyon

### 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 ekfoliasyon 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 ekfoliye edilmiştir. Ekfoliasyon, 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 ekfoliye olan bor nanotabakalarının katmanlarının ortalama kalınlığı 15,1 nm iken, 30 ve 40 V'de ekfoliasyon sonucu olarak sırasıyla 15,3 ve 14,5 nm ortalama kalınlık değerleri elde edilmiştir. 20 V'de ekfoliye olan bor nanotabakalarının katmanlarının yanall boyutu 319 nm olup bu boyut, 30 V (252 nm) ve 40 V'de (275 nm) ekfoliye olanlardan daha büyüktür. HRTEM görüntüleri birkaç bor nanotabakasının oluştuğunu göstermektedir. Farklı voltaj değerleri karşılaştırıldığında en etkili ekfoliasyonun 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)

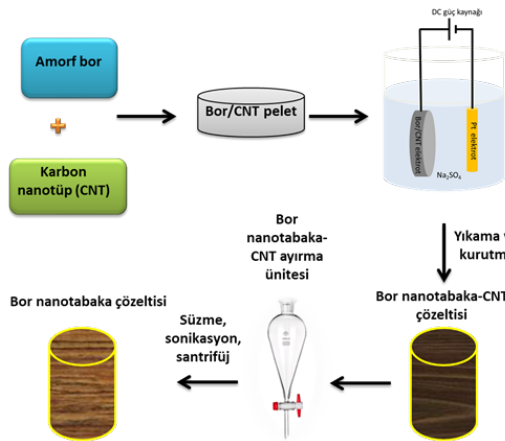
### 2.1. Malzemeler (Materials)

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)

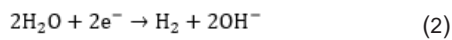
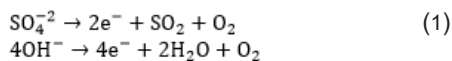
CNT'ler izopropil alkol (12,5 mg/mL) içerisinde dağıtıldıktan sonra, suda dağıtılan amorf bor ile birleştirilmiş ve 20 dakika boyunca sonikasyona tabi tutulmuştur. 5 mg/mL konsantrasyona sahip 10 mL PMMA çözeltisi ilave edildikten sonra 15 dakika süreyle sonikasyon uygulanmıştır. Karışımın etüvde 80°C'de 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.

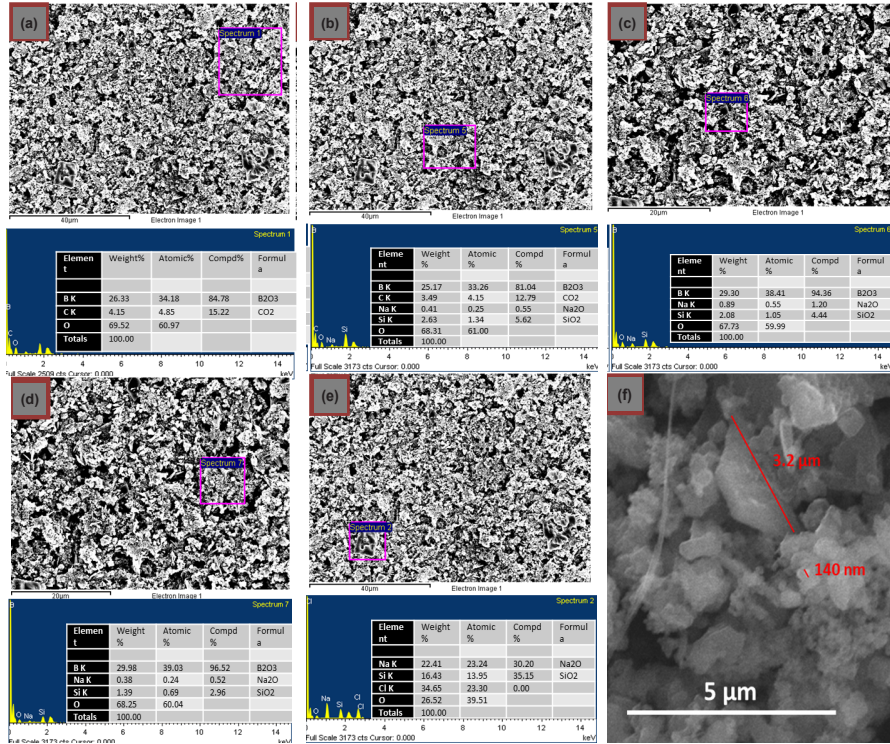
$$\text{Eksfoliasyon verimi} = \left( \frac{C_{\text{ilk}}}{C_{\text{son}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

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 denklemden 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.



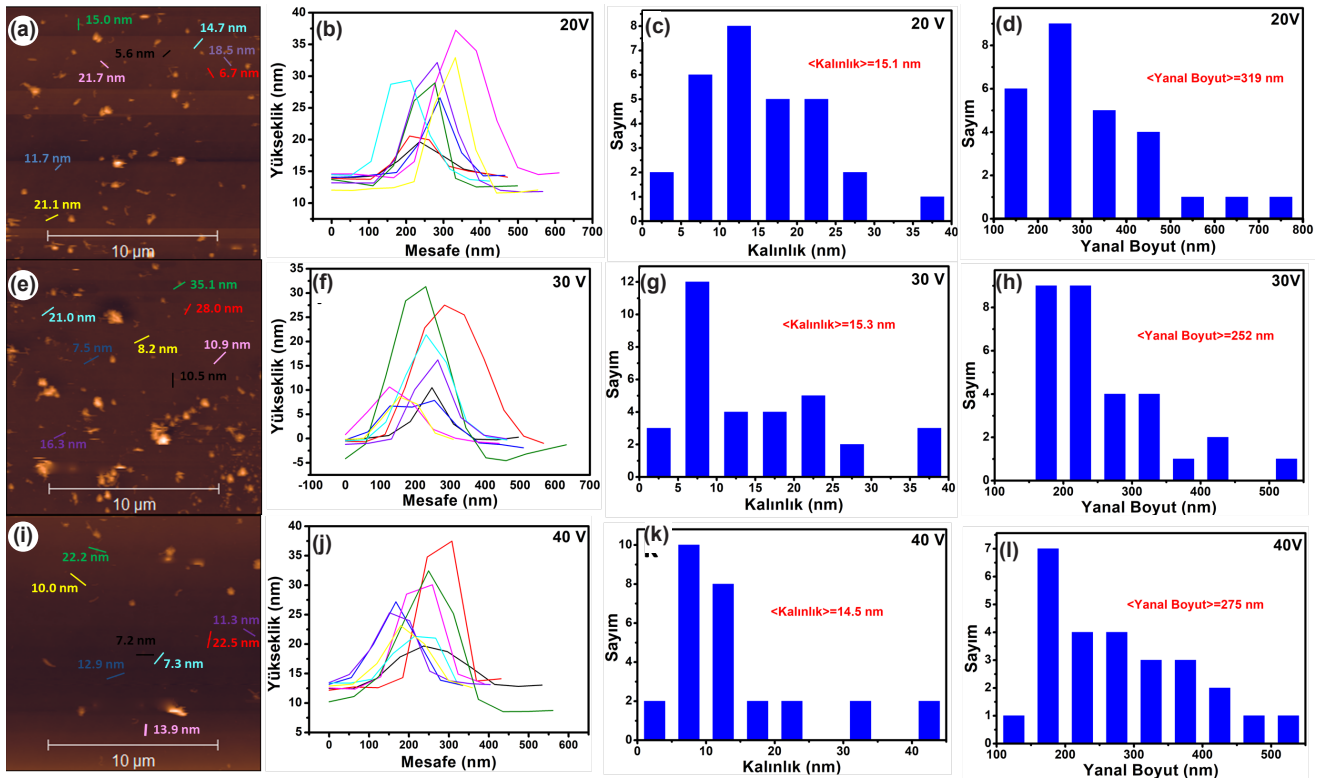
Şekil 2. a-d) Karbon nanotüplerin ayıklanmasından sonra bor nanotabakalarının farklı noktalarından alınan SEM görüntüleri ve mor renkle işaretlenmiş bölgelerden alınan EDX spektrumları, e) Bor nanotabakalarının Cl içeren bölgesinden alınmış SEM görüntüsü ve EDX spektrumu, f) Amorf borun SEM görüntüsü (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).



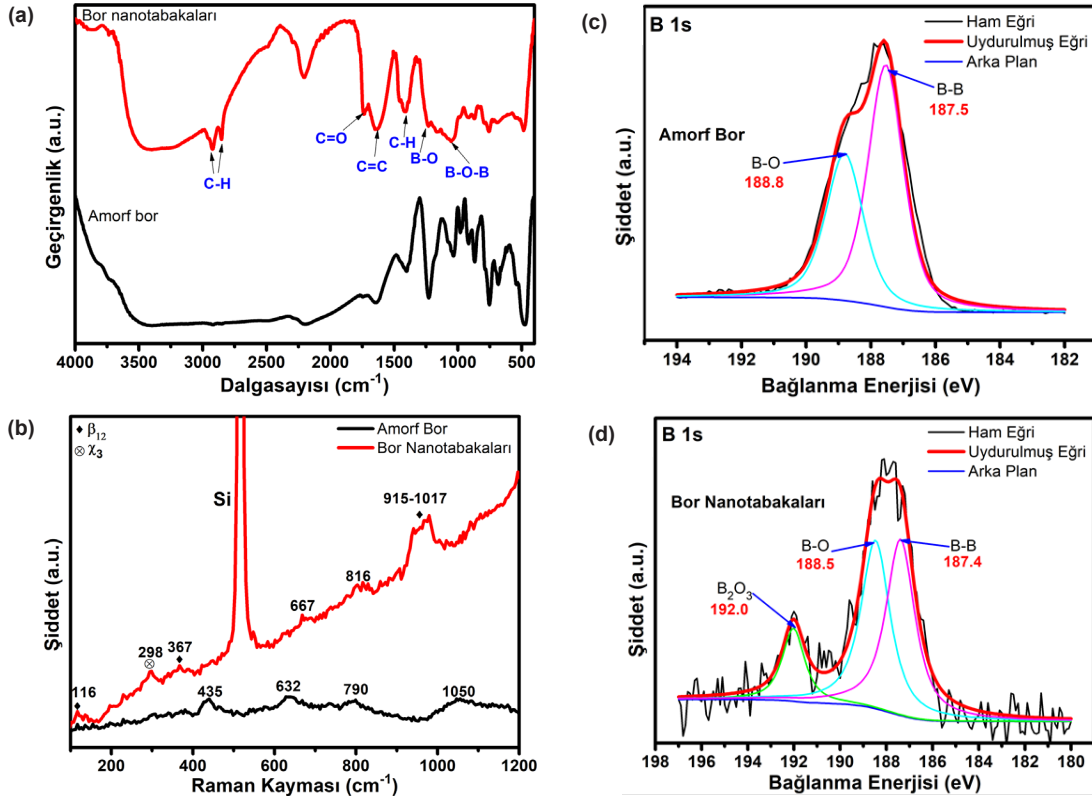
Amorf bor partiküllerinin boyutu 100 nm ile 4  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. 20, 30 ve 40 V potansiyel farkı altında anodik eksfoliyasyona maruz bırakılan amorf bordan elde edilen bor nanotabakalarının topografik AFM fotoğrafları ve bunlara karşılık gelen yükseklik profilleri, kalınlık ve yanal 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



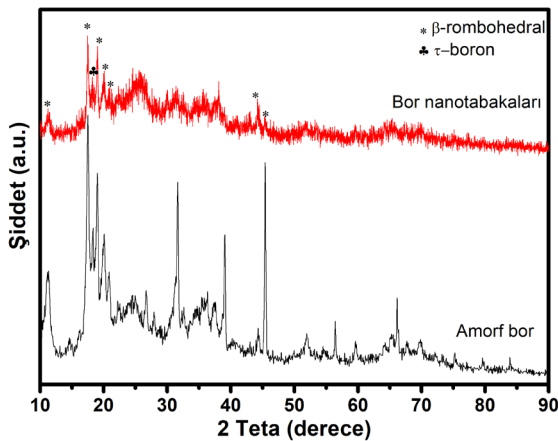
**Şekil 3.** a,e ve i) 20, 30 ve 40 V'de eksfoliyeli olmuş bor nanotabakalarının AFM topografik görüntüleri (Ölçek çubuğu: 10  $\mu\text{m}$ ), karşılık gelen bor nanotabakalarının b,f ve j) yükseklik profilleri c,g ve k) kalınlık histogramları ve d, h ve l) yanal boyut histogramları (a, e and i) (AFM 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  $11,22^\circ$ ,  $17,52^\circ$ ,  $19,04^\circ$ ,  $20,12^\circ$ ,  $44,20^\circ$  ve  $45,40^\circ$ 'de  $\beta$ -rombohedral'in (003), (104), (021), (202), (324) ve (413) düzlemlerine ve  $18,22^\circ$ 'de de  $\tau$ -bor fazının (113) düzlemine

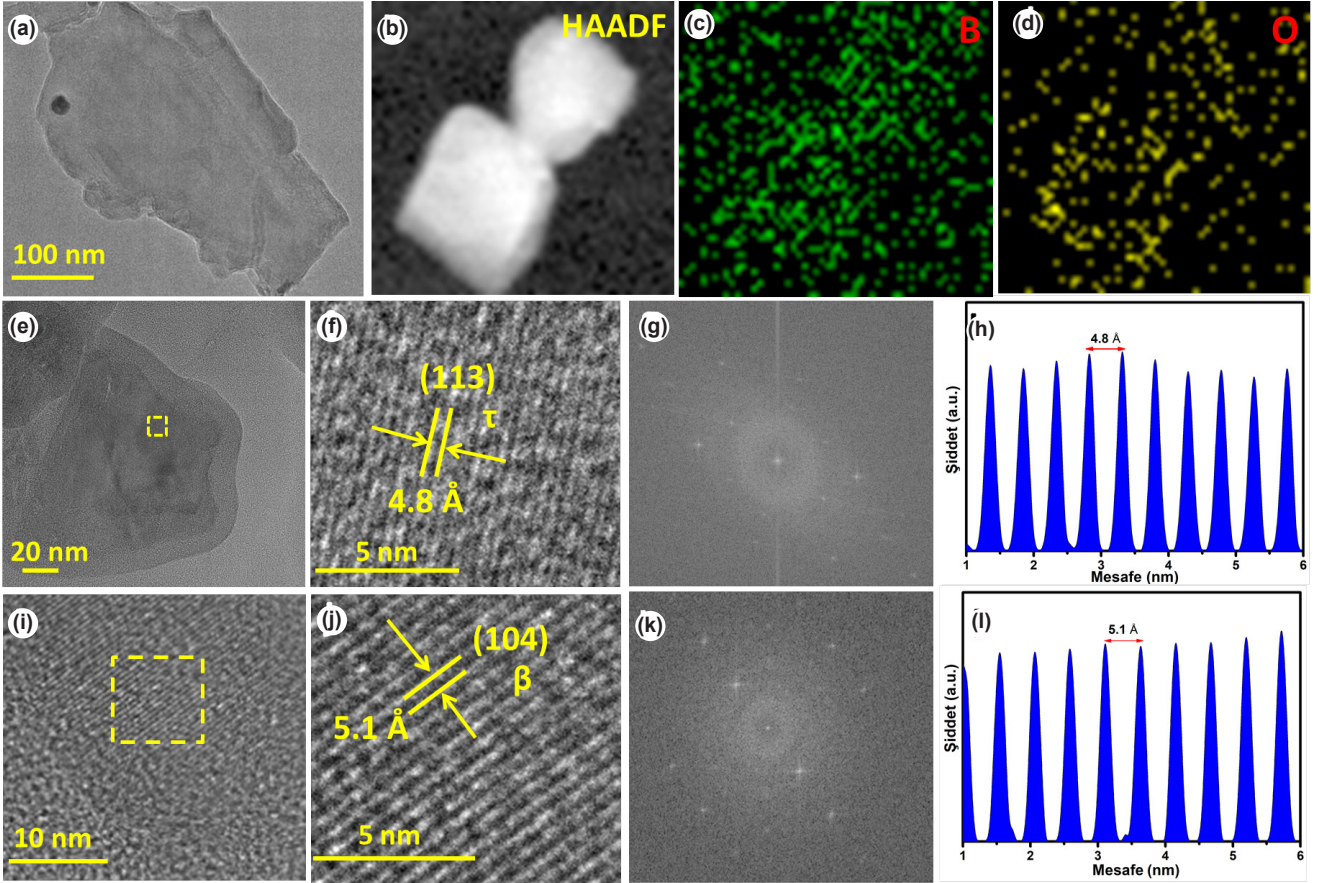


**Şekil 5.** Amorf bor ve amorf bordan üretilen bor nanotabakalarının XRD desenleri (XRD patterns of amorphous boron and boron nanosheets produced from amorphous boron).

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].

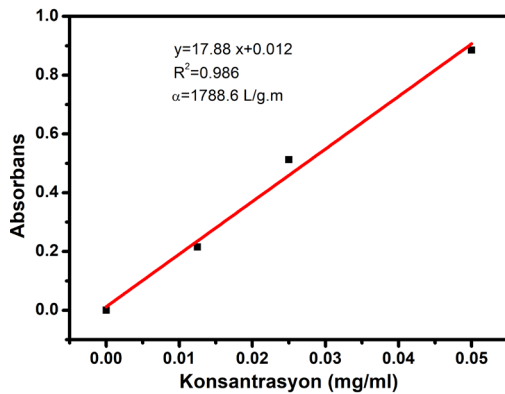
Amorf borun eksfoliasyonu ile elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun konsantrasyonunu hesaplamak için oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 7'de verilmiştir. Lambert-Beer yasasından,  $A/$



**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.

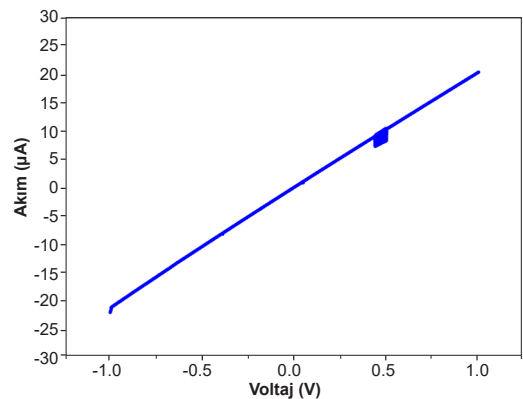
Şekil 8 selüloz filtre kağıdı üzerine biriktirilerek elde edilen bor nanotabakalarının I-V grafiğini



**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).

göstermektedir.

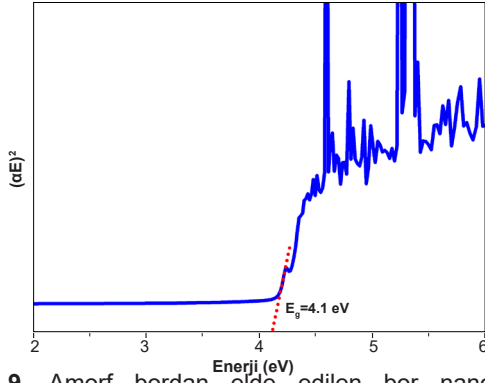
Amorf bordan üretilen bor nanotabakalarının lineer I-V davranışı göstermesi metalik yapısını ortaya koymaktadır. Amorf borun eksfoliasyonuyla elde edilen bor nanotabaka süspansiyonunun Tauc eğrisi



**Şekil 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>



## Hekzagonal bor nitrür destekli katalizörler varlığında dimetil eter üretimi

Birce Pekmezci Karaman <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara, 06510 Türkiye

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale Geçmişi:

İlk gönderi 13 Mayıs 2024  
Kabul 16 Ağustos 2024  
Online 30 Eylül 2024

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1483085

#### Anahtar kelimeler:

Alternatif yakıt  
Dimetil eter  
Hekzagonal bor nitrür  
Metanol

### ÖZET

Hekzagonal bor nitrür (hBN), yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlığı, kimyasal ve mekanik dayanıklılığı gibi özellikleriyle son zamanlarda dikkat çeken bir malzemedir. Ayrıca, mezogözenekli yapısı sayesinde alternatif yakıt üretimi reaksiyonlarında destek malzemesi olarak kullanıma da uygundur. Çalışmanın amacı, hBN'nin alternatif yakıt üretimi reaksiyonunda katalizör destek malzemesi olarak kullanımının araştırılması ve metanolün (MeOH) dehidrasyonu ile dimetil eter (DME) üretimi çalışmalarında katalitik aktivite testlerinin gerçekleştirilmesidir. Bu amaçla, hBN yapısına farklı oranlarda (kütlece %1, 4 ve 8) silicotungstik asit (STA) emdirme yöntemiyle yüklenmiş ve malzemenin yüzey asitliği artırılmıştır. Sentezlenen katalizörler X-ışını difraktometresi (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon (BET), endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES), taramalı elektron mikroskobu-enerji dispersiv spektrum (SEM-EDS) ve piridin-adsorplanmış numunelerin difüzyon katsayısı Fourier dönüşüm spektroskopisi (DRIFTS) teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivite testleri ise farklı reaksiyon sıcaklıklarında (200-300 °C) ve farklı kütlece saatlik boşluk hızlarında (WHSV, 0,25-0,5 ve 1,0 saat<sup>-1</sup>) gerçekleştirilmiştir. Böylece reaksiyon sıcaklığının ve akış hızının DME seçiciliğine ve MeOH dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda 8STA@hBN katalizörü ile 275°C'de %100 DME seçiciliği elde edilmiştir. Katalizörlerin yapısındaki STA miktarının artmasıyla Bronsted asit siteleri arttığından hBN destekli katalizörler metanolün dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca yüksek reaksiyon sıcaklığı da MeOH dönüşümü ile DME seçiciliğini olumlu etkilemiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, STA içeren hBN katalizörlerinin, alternatif yakıt kaynağı olan dimetil eterin üretimi için uygun bir seçenek olabileceğini göstermiştir.

## Dimethyl ether production in the presence of hexagonal boron nitride supported catalysts

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received May 13, 2024  
Accepted August 16, 2024  
Available online September 30, 2024

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1483085

#### Keywords:

Alternative fuel  
Dimethyl ether  
Hexagonal boron nitride  
Methanol

### ABSTRACT

Hexagonal boron nitride (hBN) has recently attracted attention due to its properties such as high thermal conductivity, electrical insulation, and chemical and mechanical durability. Moreover, thanks to its mesoporous structure, it is also suitable for use as a support material in alternative fuel production reactions. The aim of the study is to investigate the use of hBN as a catalyst support material in the alternative fuel production reaction and to perform catalytic activity tests in dimethyl ether (DME) production studies by dehydration of methanol (MeOH). For this purpose, silicotungstic acid (STA) was loaded into the structure of hBN at different rates (1, 4, and 8% by mass) by the impregnation method, and the surface acidity of the material was increased. The synthesised catalysts were characterised by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> adsorption/desorption (BET), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), and diffuse reflection infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) techniques of pyridine-adsorbed samples. Activity tests of the catalysts were carried out at different reaction temperatures (200-300 °C) and different weight hourly space velocity (WHSV, 0.25-0.5 and 1.0 h<sup>-1</sup>). Thus, the effect of reaction temperature and flow rate on DME selectivity and MeOH conversion was examined. As a result of the study, 100% DME selectivity was achieved with the 8STA@hBN catalyst at 275°C. hBN supported catalysts showed high activity in the dehydration reaction of methanol, as the number of Bronsted acid sites increased with the increase in the amount of STA in the structure of the catalysts. In addition, high reaction temperature positively affected MeOH conversion and DME selectivity. The results obtained from the study showed that STA-containing hBN catalysts may be a suitable option to produce dimethyl ether, an alternative fuel source.

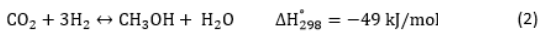
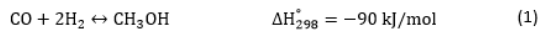
\*Corresponding author: bircepekmezci@gazi.edu.tr

## 1. Giriş (Introduction)

Günümüzde ulaşım sektöründe kullanılan geleneksel yakıtlar, benzin ve dizel yakıtlarıdır. Benzin ve dizel, yüksek miktarda alifatik hidrokarbon içeren petrol türevi yakıtlardır. Dizel, benzine kıyasla daha düşük hidrokarbon içeriğine sahiptir [1-3]. Bu durum dizel yakıtların, benzine kıyasla daha yavaş buharlaşmasına ve dolayısıyla daha uzun süre yanmasına neden olur. Böylece dizel yakıt, benzinden daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olur. Ancak dizel yakıtın kullanımıyla birlikte atmosfere yüksek miktarda azot bileşikleri ve partikül madde salınımı gerçekleşir; bu durum asit yağmuru oluşumunu artırır ve sağlık koşullarını olumsuz etkiler. Bu nedenle çevre dostu alternatif yakıt kaynaklarının kullanımı büyük önem kazanmıştır [4, 5]. Alternatif yakıt kaynakları arasında dimetil eter (DME), dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmekte ve üstün özellikleri sayesinde dikkate değer bir seçenek olarak görülmektedir.

DME, oda koşullarında gaz formunda bulunan, toksik, kanserojen ve korozif özellikler taşımayan bir gazdır. Dizel yakıtı kıyasla daha yüksek setan sayısına sahiptir. Dizel yakıtın setan sayısı yaklaşık 40-55'tir, ancak DME'nin setan sayısı 55'ten yüksektir. Ayrıca, DME'nin ateşleme sıcaklığı (235°C), dizel yakıtın ateşleme sıcaklığına (250°C) çok yakındır [6-8]. DME, temiz yanma özelliklerine de sahip olup fosil yakıtlar gibi çevre için olumsuz etkilere neden olmaz. Fosil yakıtlardan farklı olarak, DME boşucu gaz, siyah duman veya partikül madde emisyonu oluşturmaz. Ayrıca düşük kükürt oksit (SO<sub>x</sub>) ve azot oksit (NO<sub>x</sub>) emisyonuna sahipken karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonları da geleneksel yakıtlara kıyasla daha azdır [9]. Dizel motorlarda DME kullanımı düşük motor gürültüsüne neden olur. Yakıt dağıtımı açısından, sıvılaştırılması kolay olup LPG gibi basınçlı tanklarda depolanabilir ve taşınabilir olduğu için DME'nin dağıtımı ve kullanımı da oldukça kolaydır [10].

DME üretimi için iki yöntem bulunmaktadır. Geleneksel yöntem; metanolden dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil eter üretimidir. Bu yöntemde öncelikle sentez gazından (karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojen içeren) metanol üretimi (Eş. 1 ve Eş. 2) gerçekleştirilir.



Ardından, metanolden dehidrasyon reaksiyonu (Eş. 3) DME elde edilir. İkinci yöntem ise sentez gazından (Eş. 4) doğrudan DME üretimidir. Bu yöntemde metanol sentezi ve metanol dehidrasyon reaksiyonları tek bir adımda gerçekleşir [11, 12]. Çalışma kapsamından DME üretimi, metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu prosesinin doğrudan sentez yöntemine göre avantajı atmosferik şartlarda ve daha ekonomik koşullarda DME elde edilmesidir.



Metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile DME üretimi için yüksek yüzey asitliğine sahip katalizörler kullanılmaktadır. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HZSM-5 zeolitini dehidrasyon katalizörü olarak kullanmışlar ve metanolden DME üretimi çalışmalarında test etmişlerdir [13]. Çalışma sonucunda zeolitlerin yüksek yüzey asitliğine sahip olması nedeniyle dehidrasyon reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiğini belirlemiştir [14]. Paloma ve arkadaşları da ZrO<sub>2</sub>-ZSM-5 katalizörünün aktivitesini metanolün dehidrasyon reaksiyonunda test etmiş ve katalizörlerin gözenek boyutunun ürün dağılımını etkileyen önemli parametrelerden biri olduğunu belirlemiştir [15]. Literatür araştırması sonucunda metanolün dehidrasyon reaksiyonunda yaygın olarak alümina içerikli katalizörlerin veya zeolitlerin kullanıldığı görülmüştür [13-18]. Zeolitlerin yapısındaki alümina ve silika grupları Lewis asit sitelerine sahiptir. Ancak dehidrasyon katalizörlerinin yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olması DME seçiciliğini ve metanol dönüşümünü artırmaktadır [9, 17, 18]. Bu nedenle katalizörlerin Bronsted asit sitelerinin artırılması için yapılarına genellikle heteropoli asitler yüklenmektedir [8, 9]. Silikotungstik asit (STA), DME üretiminde yaygın olarak kullanılan katı asitlerden biridir. Diğer katı asitlerle (tungstofosforik asit ve molibdofosforik asit) karşılaştırıldığında STA daha yüksek termal dayanıma sahiptir. Bu nedenle de yüksek reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen alternatif yakıt üretimi çalışmalarında oldukça karardır. Ancak STA düşük yüzey alanına (<1 m<sup>2</sup>/g) sahiptir. Bu yüzden DME üretimi çalışmalarında destek malzemesi ile kullanılmalıdır [19, 20].

Çalışma kapsamında hegzagonal bor nitrid (hBN), katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. hBN yapısında eşit sayıda bor ve nitrojen atomlarını içeren bal peteği yapısında bir malzemedir. Ayrıca yüksek termal iletkenliğe, oksidasyona karşı dirence ve hidrofobik özelliklere de sahiptir. Bu nedenle alümina veya silika gibi geleneksel destek malzemelere kıyasla oksidasyon ve dehidrasyon reaksiyonları için daha uygun olabilir [21-24]. Ayrıca, hBN'nin düşük yüzey enerjisi ve düzgün yüzey morfolojisi, katalizör yüzeyinde istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu azaltır. Mezogözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı sayesinde de alternatif yakıt üretimi çalışmalarında destek malzemesi olarak öne çıkmaktadır. Çalışmada hBN destek malzemesine kütlece %1, 4 ve 8 oranlarında STA emdirme yöntemiyle yüklenmiştir. STA yüklemesiyle hBN destek malzemesinin Bronsted asit siteleri artırılarak metanol dehidrasyon reaksiyonu için aktif katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için X-ışını kırınım analizi (XRD), N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon analizi (BET), piridin adsorplanmış numunelerin difüz yansıma kızılötesi Fourier dönüşüm spektroskopisi (DRIFT) analizi, taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM ve EDS), endüktif eşleşmiş plazma ve optik emisyon spektroskopisi (ICP-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. hBN destekli



katalizörlerin aktivite testleri 200-300°C reaksiyon sıcaklığı aralığında incelenmiştir. Katalizör yapısındaki STA miktarının, reaksiyon sıcaklığının ve besleme akış hızının DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

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

### 2.1. Malzemeler (Materials)

hBN, Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü'nden (TENMAK BOREN, Türkiye) temin edilmiştir. Katalizör hazırlama süreci boyunca çözücü olarak kullanılan deiyonize su Dream Plus I model, Mighty Dream Maker Pure & Ultra Pure Water Systems (ABD) adlı cihaz yardımıyla elde edilmiştir. Aktif metal kaynağı olarak da silikotungstik asit kullanılmış ( $H_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$  - Sigma Aldrich, ABD) ve hBN destek malzemesinin yapısına kütlece %1, 4 ve 8 oranında yüklenmiştir.

### 2.2. Yöntemler (Methods)

#### 2.2.1. Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Synthesis and Characterization of Catalysts)

DeneySEL çalışmalardan önce ticari hBN malzemesi yapısındaki safsızlıkların uzaklaştırılması için kalsine edilmiştir. Kalsinasyon prosesi, tüp fırında (fırının sıcaklık artış hızı 1°C/dk) ve kuru hava ortamında 500°C'de 6 saat gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra destek malzemesine emdirme yöntemiyle STA yüklenmiştir. Emdirme prosesinde ilk olarak aktif metal kaynağı (STA) belirlenen oranlarda (kütlece %1, 4 ve 8) saf su içerisinde çözünmüştür. Daha sonra ayrı bir beherde hBN çözeltisinin saf su ile heterojen karışımı hazırlanmış ve çözeltinin sıcaklığı 40°C'ye magnetik karıştırıcı ısıtıcı yardımıyla getirilmiştir. İlk hazırlanan STA içerikli çözelti, damla damla destek malzemesinin heterojen karışımı üzerine eklenmiş ve içerisindeki su uçuncaya kadar 40°C'de karıştırılmaya devam edilmiştir. Beherde kalan katı numuneler alınmış ve 500°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında STA içerikli hBN destekli katalizörler elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon analizleri çeşitli fizikokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada BET, XRD, termogravimetrik analiz (TGA), ICP-OES, SEM-EDS ve DRIFTS analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin gözenek boyutu dağılımları, gözenek hacmi ve BET yüzey alanını belirlemek için  $N_2$  adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, Quanta Chrome Autosorb 1C (ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD deseni,  $2\theta = 2-90^\circ$  aralığında  $CuK\alpha$  radyasyon kaynağına sahip Rigaku Ultima IV (Japonya) difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen katalizöre yüklenen aktif metal içeriğinin belirlenebilmesi için ICP-OES analizi yapılmış ve Perkin Elmer Optima 4300DV (ABD) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin morfolojik yapısı ve elementel miktarının tayini, Quanta 400 F

(ABD) alan emisyonlu mikroskop kullanılarak SEM/EDS analizi ile yapılmıştır. Katalizördeki asit sitelerin türü ise Jasco FT-IR/4700 (Japonya) spektrometresi kullanılarak piridin adsorplanmış katalizörlerle yapılan DRIFTS analizi ile belirlenmiştir.

#### 2.2.2. Aktivite test çalışmaları (Activity test studies)

Metanolden dimetil eter üretimi sürekli akışlı sabit yataklı reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sisteminde saf metanol sisteme 0,008 mL/dk'lık bir akış hızında şırınga pompa ile gönderilmiş ve taşıyıcı gaz olarak helyum (35 mL/dk) kullanılmıştır. Evaporatörde gaz fazına geçen metanol, helyum yardımı ile reaktöre taşınmıştır. Evaporatör çıkışından reaktör girişine kadar olan hatlar ısıtıcı bant ve varyak yardımı ile 200°C'ye ısıtılmıştır. Böylece metanolün reaksiyon öncesi gaz fazında kalması sağlanmıştır. Tüp fırının içerisinde hazırlanan katalizörlerin yerleştirildiği kuvars bir reaktör bulunmaktadır. Tüp fırın ile reaksiyon sıcaklığı 200-300°C aralığında ayarlanmıştır. Reaksiyonda oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktanların analizi, termal iletkenlik dedektörü (TCD) ve alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış gaz kromatografisi cihazı (Agilent 6890N, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve STA miktarının DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisinin incelendiği çalışmalarda 0,1 g katalizör kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek DME seçiciliği ve MeOH dönüşümü gösteren katalizör ile kütlece saatlik boşluk hızlarında (WHSV, 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat<sup>-1</sup>) ürün dağılımına etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Boşluk hızı hesabı, reaktör girişindeki toplam kütleli akış hızı dikkate alınarak; toplam akış hızının katalizör miktarına oranı olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin katalitik performansı, metanol dönüşümü (Eş. 5) ve ürünlerin seçiciliği (Eş. 6 ve Eş. 7) açısından değerlendirilmiştir. Denklemlerdeki  $F_{MeOH,giren}$  başlangıçtaki metanolün molar akış hızı (mol/dk) iken  $F_{MeOH,çıkan}$  reaksiyona girmeden çıkan metanolün molar akış hızıdır.  $F_{DME}$  ve  $F_{FA}$  ise oluşan DME ve formaldehitin molar akış hızı iken  $S_{DME}$  ve  $S_{FA}$ , DME ve formaldehitin ürün seçicilikleri olarak tanımlanmıştır.

$$\text{Metanol (MeOH) Dönüşümü: } X_{MeOH} = \frac{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})}{F_{MeOH,giren}} \quad (5)$$

$$\text{Dimetil eter için seçicilik: } S_{DME} = \frac{2 \cdot F_{DME}}{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})} \quad (6)$$

$$\text{Formaldehit için seçicilik: } S_{FA} = \frac{F_{FA}}{(F_{MeOH,giren} - F_{MeOH,çıkan})} \quad (7)$$

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

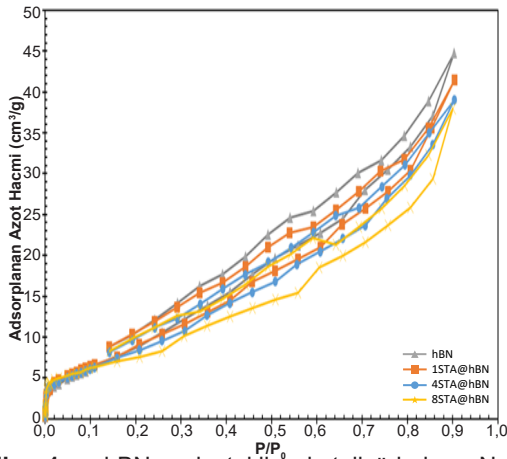
### 3.1. hBN Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization of hBN Supported Catalysts)

STA içerikli ve hBN destekli katalizörlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan hBN malzemesinin BET yüzey alanı 68 m<sup>2</sup>/g olarak

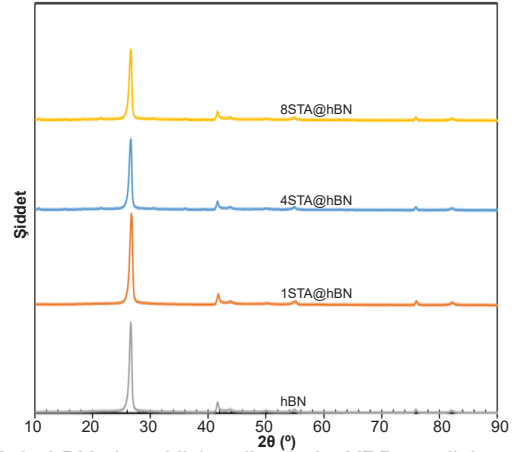
**Tablo 1.** hBN destekli katalizörlerin fiziksel özellikleri  
(Physical properties of hBN supported catalysts).

Katalizör	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cc/g)
hBN	68,0	2,98	0,080
1STA@hBN	62,0	2,77	0,072
4STA@hBN	59,2	2,41	0,068
8STA@hBN	55,7	2,01	0,067

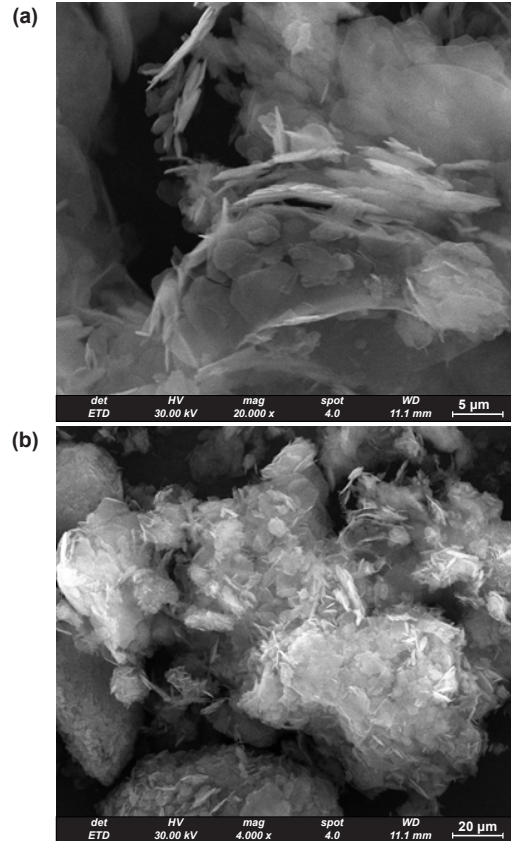
bulunmuştur. Çalışmada destek malzemesinin yapısına STA emdirme yöntemiyle kütlece %1, 4 ve 8 oranlarında yüklenmiştir. STA emdirilmiş katalizörlerin yüzey alanları ise sırasıyla 62, 59,2 ve 55,7 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. STA içerikli malzemelerin yüzey alanlarındaki düşüş hBN destek malzemesinin gözeneklerinin STA nedeniyle tıkanması şeklinde açıklanmıştır [25]. Ayrıca katalizörlerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon desorpsiyon izotermi de Şekil 1'de verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen izoterm IUPAC Tip IV sınıfı mikro-mezo gözenekli yapıyı temsil etmektedir. Bu sonuç malzemelerin gözenek çap değerleriyle de desteklenmiştir. Hazırlanan bütün katalizörler IUPAC sınıflandırılmasına göre mezogözenekli yapıya sahiptir [26].

**Şekil 1.** hBN destekli katalizörlerin N<sub>2</sub>s adsorpsiyon desorpsiyon sonuçları (N<sub>2</sub> adsorption-desorption results of hBN supported catalysts).

STA içerikli hBN destekli katalizörlerin XRD analizi sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Literatür çalışmalarından hBN'nin (002), (100), (101), (102), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelen 2θ = 26,7°, 41,5°, 43,8°, 49,8°, 54,9° ve 75,8° açılarında pik verdiği belirlenmiştir [27]. Şekil 2'ye bakıldığında katalizörlerin XRD analizi sonucunun literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. STA içerikli katalizörlerin XRD sonuçlarında hBN'e ait karakteristik piklerin şiddetlerinde bir miktar düşüş olsa da yapının korunduğu görülmüştür. STA'ya ait karakteristik 100 piki 2θ:28°'de görülmektedir [19]. Analiz sonuçlarında STA piki belirlenmemiştir. Bu sonuç, STA'nın malzeme yapısına homojen dağılmasıyla veya miktarının az olması nedeniyle XRD analizinde belirlenememesi şeklinde açıklanmıştır.

**Şekil 2.** hBN destekli katalizörlerin XRD analizi sonuçları (XRD analysis results of hBN supported catalysts).

hBN destek malzemesinin farklı büyütme gerçeştirilen SEM analizi sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Literatür çalışmaları doğrultusunda hBN yapılarının mikroskopik analizlerde pul pul gözüktüğü ve katmanlı yapıdan oluştuğu bilinmektedir. Şekil 3'ten hBN'lerin katmanlı yapısı belirlenebilmektedir [21].

**Şekil 3.** Farklı büyütme belirlenen hBN destek malzemesinin SEM Analizi Sonuçları a) X 5000 b) a) X 20 000 (SEM Analysis Results of hBN support material determined at different magnifications a) X 5000 b) a) X 20 000).

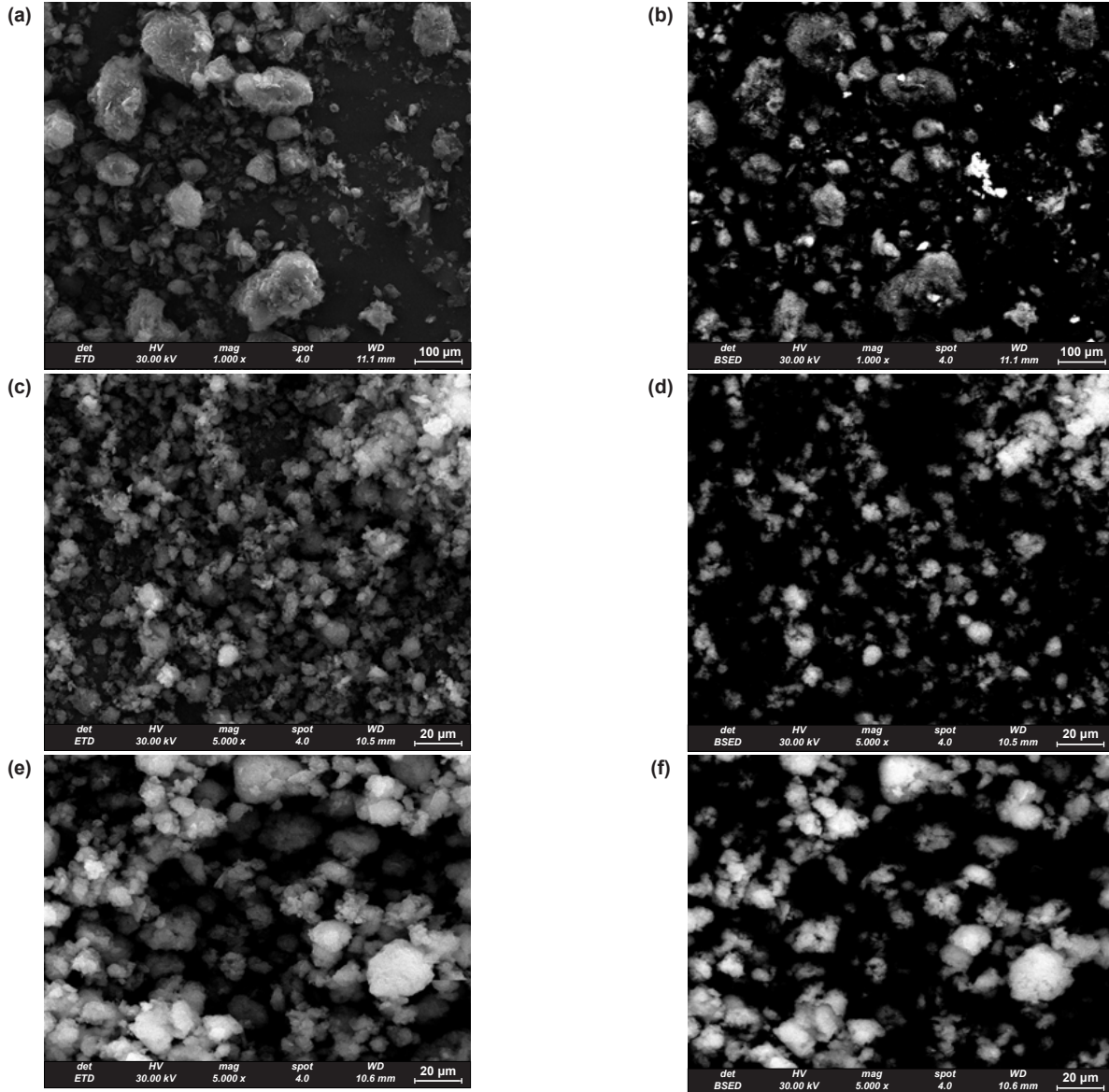
Ayrıca STA içerikli ve hBN destekli katalizörlerin SEM ve backscattering SEM görüntüleri de Şekil 4'te verilmiştir. Backscattering SEM analizi sonucunda

aktif metallerin destek malzemesi üzerine dağılımı belirlenebilmektedir. Analiz sonucunda moleküler ağırlığı daha yüksek olan metal diğer metallerle kıyasla daha parlak görülmektedir. Bu nedenle STA içerisindeki tungsten metalinin daha parlak görülmesiyle metal dağılımının belirlenmesi beklenmektedir [6]. Şekil 4b, d ve f'ye bakıldığında STA'nın katalizör yapısına homojen dağılmadığı ve kümeleştiği görülmektedir. Bu sonuç Tablo 2'de verilen EDS analiz sonuçlarından da görülmektedir. Çalışma kapsamında 8STA@hBN katalizörüne kütlece yüzde 8 oranında STA'nın emdirme yöntemiyle yüklenmesi hedeflenmiştir. Bu sonuç SEM-EDS analiziyle kütlece yüzde 11,5 olarak belirlenmiştir. Ancak ICP-OES analizi sonucu ile metallerin istenilen oranda başarılı bir şekilde yüklendiği görülmüştür. ICP-OES sonucunda (Tablo 2) yüklenmesi planlanan metal içerikleriyle analiz sonucunda bulunan değerler birbirine oldukça yakındır.

**Tablo 2.** hBN destekli katalizörlerin SEM ve ICP-OES analizi sonuçları (SEM and ICP-OES analysis results of hBN supported catalysts).

Katalizör	Yüklenmek İstenen Kütlece Miktar (%)	SEM-EDS Analizi	ICP-MS Analizi
hBN	-	-	-
1STA@hBN	1	1,6	1,1
4STA@hBN	4	5,1	4,0
8STA@hBN	8	11,5	8,1

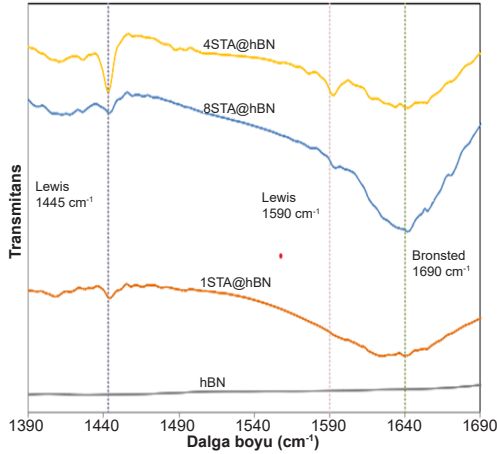
Metanolün dehidrasyonu ile DME üretimi çalışmalarında katalizörün yüzey asitliği ürün dağılımını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Çalışma kapsamında sentezlenen STA içerikli katalizörlerin yüzey asit siteleri piridin adsorplanmış numunelerin DRIFTS analizleriyle belirlenmiştir. DRIFTS analizinde Lewis



**Şekil 4.** 1STA@hBN katalizörünün (a) SEM görüntüsü (b) backscattering görüntüsü, 4STA@hBN katalizörünün (c) SEM görüntüsü (d) backscattering görüntüsü, 8STA@hBN katalizörünün (e) SEM görüntüsü (f) backscattering görüntüsü ((a) SEM image (b) backscattering image of 1STA@hBN catalyst (c) SEM image (d) backscattering image of 4STA@hBN catalyst (e) SEM image (f) backscattering image of 8STA@hBN catalyst).



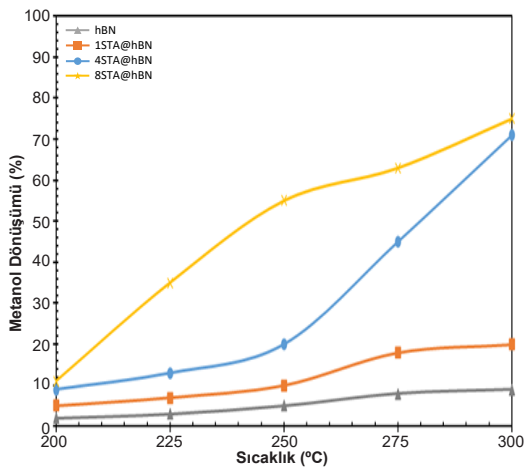
asitleri 1445-1450 ve 1600-1630  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında belirlenirken Bronsted asit bölgeleri 1540 ve 1640  $\text{cm}^{-1}$  dalga boylarında görülmektedir. 1490  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki pik ise hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerine aittir [6]. Şekil 5'e bakıldığında hBN destek malzemesine STA yüklenmesiyle katalizörün yüzey asit sitelerinde artış görülmüştür. Katalizörlerin yapısında düşük Lewis asit siteleri görülürken yüksek Bronsted asit siteleri belirlenmiştir. Ayrıca katalizör yapısına yüklenen katı asit miktarı arttırıldığında Bronsted asit sitelerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 5. hBN destekli katalizörlerin DRIFTS analizi sonuçları (DRIFTS analysis results of hBN supported catalysts).

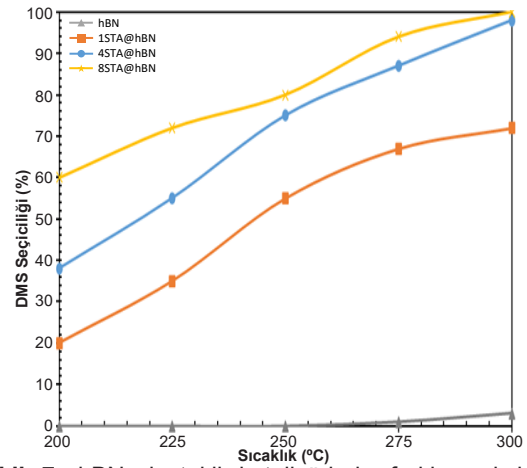
### 3.2. hBN Destekli Katalizörlerin Aktivite Testleri (Activity Tests of hBN Supported Catalysts)

STA içerikli hBN destekli katalizörler varlığında metanolden dimetil eter (DME) üretim çalışmaları atmosferik şartlarda ve 200-300°C reaksiyon sıcaklığı aralığında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktivite test çalışmaları sonucunda metanol (Şekil 6) dönüşümü ve ürün (Şekil 7) seçicilikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda metanol dönüşümünün reaksiyon sıcaklığı ile arttığı görülmüştür.



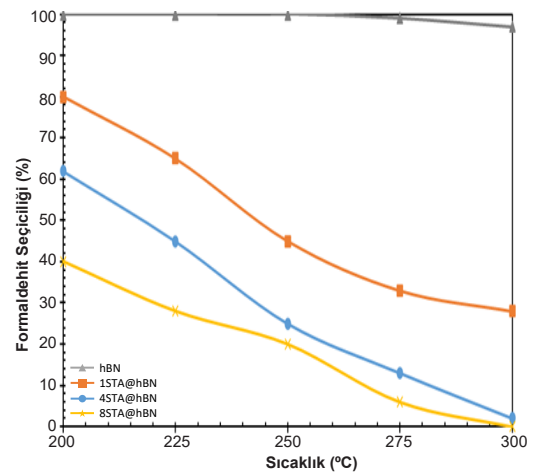
Şekil 6. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında metanol dönüşümleri (Reaksiyon Sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (Methanol conversions of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Ayrıca 250°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda her bir katalizör için yüksek metanol dönüşümü elde edilmiştir. hBN destek malzemesinin dönüşüm değerleri STA içeriklerine kıyasla oldukça düşüktür. 250°C reaksiyon sıcaklığında hBN destek malzemesinin dönüşümü %5 iken bu değer 8STA@hBN katalizörü için %55 olarak belirlenmiştir. hBN destek malzemesinin yapısında Bronsted asiditesi diğer katalizörlere kıyasla oldukça düşüktür. Katalizör yapısına STA yüklendikçe Bronsted asit sitelerinde (Şekil 5) belirgin bir artış olmuştur. Bu sonuçta katalizörlerin metanol dehidrasyon reaksiyonunda daha yüksek katalitik aktivite göstermesini sağlamıştır.



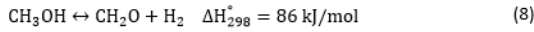
Şekil 7. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında DME seçicilikleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (DME selectivity of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Metanol dehidrasyon reaksiyonunun ana ürünü olarak DME elde edilmektedir. Ancak reaksiyon sıcaklığına ve katalizördeki STA içeriğine bağlı olarak formaldehit (yan ürün) de ürün dağılımında belirlenmiştir (Şekil 8).

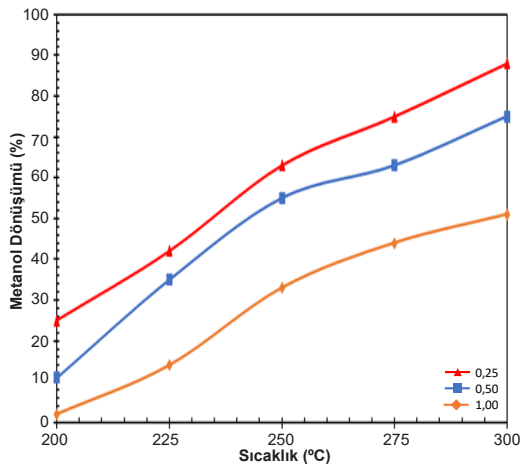


Şekil 8. hBN destekli katalizörlerin farklı reaksiyon sıcaklıklarında formaldehit seçicilikleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, katalizör miktarı: 0,1 g) (Formaldehyde selectivity of hBN supported catalysts at different reaction temperatures (Reaction temperature 200-300°C, catalyst amount: 0.1 g)).

Analiz sonuçlarına bakıldığında hBN katalizörü ile metanolden formaldehit elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış ise metanol dönüşümünü ve formaldehit (Eş. 8) seçiciliğini artırmıştır. Bu sonuç, hBN destek malzemesinin metanol dehidrasyon reaksiyonunda aktivite vermediğini ve metanolün termal parçalanma reaksiyonu için yüksek aktivite verdiğini göstermiştir. Katalizörün dehidrasyon reaksiyonunda aktivite göstermemesi düşük yüzey asitliği ile açıklanmıştır. STA içerikli katalizörler ise metanol dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca DME seçiciliği reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmıştır. 8STA@hBN katalizörü ile 200°C reaksiyon sıcaklığında %60 DME seçiciliği elde edilirken reaksiyon sıcaklığı 300°C'ye çıktığında DME seçiciliği %100 olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizör yapısındaki STA içeriği de artırdığında DME seçiciliği artmıştır. Ancak 4STA@hBN katalizörü ile 8STA@hBN katalizörü 275°C ve üstünde benzer DME seçiciliği göstermiştir.

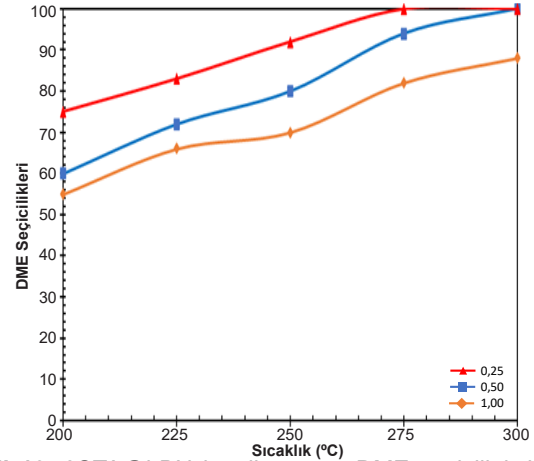


hBN destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi gösteren (8STA@hBN) DME seçiciliğine ve metanol dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen veriler (Metanol dönüşümü ve DME seçiciliği) Şekil 9 ve Şekil 10'da verilmiştir. Çalışma sonucunda WHSV'nin yüksek olması, reaktörde kalış süresini kısalttığından daha düşük dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Ancak düşük WHSV değerleri, daha uzun reaktörde kalış süresi ve daha yüksek dönüşüm oranları sağlamıştır. En yüksek DME seçiciliği, 275°C reaksiyon sıcaklığında akış hızı 0,25 saat<sup>-1</sup> iken %100 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, reaktörde kalış süresinin artmasıyla açıklanmıştır. Benzer şekilde DME seçicilikleri, WHSV değerinin artmasıyla birlikte azaltmıştır. Reaktör içerisinde daha yüksek bir akış hızı olduğunda, reaktantlar katalizörle daha kısa süre temas ederler. Bu durumda DME oluşumu için yeterli



**Şekil 9.** 8STA@hBN katalizörünün metanol dönüşümü değerleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, WHSV: 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat<sup>-1</sup>) (Methanol conversion values of 8STA@hBN catalyst (Reaction Temperature 200-300°C, WHSV: 0.25, 0.5 and 1 h<sup>-1</sup>)).

kalış süresinin olmaması anlamına gelir ve ürünlerin oluşumu azalabilir. Reaktör içerisinde daha düşük bir akış hızı olduğunda ise reaktantlar katalizörle daha uzun süre temas ederler. Böylece DME seçiciliği istenildiği şekilde artırılabilir. Şekil 9 ve Şekil 10'a bakıldığında en düşük WHSV değerinde ve 275°C reaksiyon sıcaklığında %88 metanol dönüşümü ve %100 DME seçiciliği elde edilmiştir.



**Şekil 10.** 8STA@hBN katalizörünün DME seçiciliği değerleri (Reaksiyon sıcaklığı 200-300°C, WHSV: 0,25 - 0,5 ve 1,0 saat<sup>-1</sup>) (DME selectivity values of 8STA@hBN catalyst (Reaction temperature 200-300°C, WHSV: 0.25, 0.5 and 1 h<sup>-1</sup>)).

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Varıslı ve arkadaşları STA destekli mezogözenekli alüminosilikat katalizörü ile metanolün dehidrasyon reaksiyonu ile dimetil eter üretimi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar silikotungstik asidin yaklaşık 250°C'de 0,3'lük bir metanol dönüşümü verdiğini göstermiştir [28]. Bununla birlikte, STA emdirilmiş alüminosilikat (STAMAS) katalizörü ile aynı sıcaklıkta 0,84'lük bir dönüşüm değeri elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , HZSM-5, amorf silika-alümina ve titanyum ile modifiye edilmiş zirkonya gibi katı asit katalizörleri ile metanolden DME üretimi gerçekleştirilmiştir [29]. Tüm katalizörler metanol dehidrasyon reaksiyonunda yüksek aktivite göstermiştir. Metanol dehidrasyon hızı, amorf silika-alümina katalizörleri üzerinde asitliğin (silis içeriği) artmasıyla azalmıştır. Çalışmalarda Si/Al = 25'e sahip HZSM-5 katalizörü, yüksek aktivite göstermesine rağmen, DME seçiciliği 280°C'de yalnızca %20'dir [29]. Başka bir çalışmada grubu tarafından yürütülen çalışmada ise H-Y zeolit (SDY),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  katalizörleri DME üretiminde test edilmiş ve  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün en yüksek aktiviteyi verdiği belirlenmiştir [30]. Literatür araştırmaları genellikle katı asitlerle DME üretimi üzerinedir. hBN destekli katalizörler ile DME üretimine yönelik çalışmalar literatürde oldukça kısıtlıdır. Bu nedenle çalışma kapsamında elde edilen yenilikçi sonuçlar bor katkılı katalizörlerin alternatif yakıt üretimi çalışmalarında yüksek katalitik aktivite verdiğini göstermektedir. Çalışmada literatür araştırmasına kıyasla daha yüksek DME seçiciliği ve %100 metanol dönüşümü elde edilmiştir. Bu sonuç, hBN ün katalizör

destek malzemesi olarak kullanıldığında da üstün özellikler sergilediğini göstermektedir.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Çalışma kapsamında STA içerikli ve hekzagonal Çalışma kapsamında STA içerikli ve hBN destekli katalizörler varlığında dizel yakıt alternatifi DME üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri farklı reaksiyon sıcaklığında ve farklı besleme akış hızlarında metanol dehidrasyon reaksiyonunda test edilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizörlerin detaylı karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. ICP-OES analizi sonucuyla STA'nın hBN yapısına başarıyla ve hedeflenen oranlarda yüklendiği belirlenmiştir. Metanolden DME üretimi için malzemelerin yüksek Bronsted asit sitelerine sahip olması istenmektedir. Katalizörlerin DRIFTS analizleri sonucunda STA miktarının artmasıyla Bronsted asit sitelerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca STA içerikli katalizörlerin IUPAC sınıflandırılmasına göre mikro-mezogözeneklere sahip olduğu BET analizi sonucunda belirlenmiştir. Kütlece %8 STA içerikli 8STA@hBN katalizörü ile en yüksek DME seçiciliği ve metanol dönüşümü elde edilmiştir. Farklı oranlarda STA içeren katalizörler ile yapılan çalışmalar, yüzey asitliğinin DME seçiciliğini ve metanol dönüşümünü etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı da ürün dağılımını oldukça etkilenmektedir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığının artmasıyla DME seçiciliğinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca en yüksek DME seçiciliği (%100) 8STA@hBN katalizörü ile 275°C reaksiyon sıcaklığında ve 0,25 saat<sup>-1</sup> akış hızında elde edilmiştir.

#### Teşekkürler (Acknowledgements)

Çalışmaya yaptıkları destekten dolayı TENMAK BOREN ve değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. Nuray OKTAR'a teşekkür ederim.

#### Kaynaklar (References)

- Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K., & Lawson, D. R. (2004). Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline fueled vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(9), 1138-1150. <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470973>
- Kritsanaviparkporn, E., Baena-Moreno, F. M., & Reina, T. R. (2021). Catalytic converters for vehicle exhaust: Fundamental aspects and technology overview for newcomers to the field. *Chemistry*, 3(2), 630-646. <https://doi.org/10.3390/chemistry3020044>
- Bikis, A., & Pandey, D. (2022). Air quality at public transportation stations/stops: contribution of light rail transit to reduce air pollution. *Aerosol Science and Engineering*, 6(1), 1-16. <https://doi.org/10.1007/s41810-021-00119-0>
- Dogan, M. Y., Tasdemir, H. M., Arbag, H., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2024). H<sub>2</sub>S production via H<sub>2</sub>S decomposition over activated carbon supported Fe-and W367 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 75, 483-495. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.316>
- Dogan, M. Y., Arbag, H., Tasdemir, H. M., Yasyerli, N., & Yasyerli, S. (2023). Effect of ceria content in Ni-Ce-Al catalyst on catalytic performance and carbon/coke formation in dry reforming of CH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(60), 23013-23030. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.011>
- Ozcan, M. C., Karaman, B. P., Oktar, N., & Dogu, T. (2022). Dimethyl ether from syngas and effect of CO<sub>2</sub> sorption on product distribution over a new bifunctional catalyst pair containing STA@SBA-15. *Fuel*, 330(15), 125607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125607>
- Tokay, K. C., Dogu, T., & Dogu, G. (2012). Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 184, 278-285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.034>
- Ciftci, A., Varisli, D., Tokay, K. C., Sezgi, N. A., & Dogu, T. (2012). Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 207, 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.016>
- Pekmezci Karaman, B., Oktar, N., Doğu, G., & Doğu, T. (2020). Bifunctional silicotungstic acid and tungstophosphoric acid impregnated Cu-Zn-Al & Cu-Zn-Zr catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas. *Catalysis Letters*, 150, 2744-2761. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03171-6>
- Arya, P. K., Tupkari, S., Satish, K., Thakre, G. D., & Shukla, B. M. (2016). DME blended LPG as a cooking fuel option for Indian household: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1591-1601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.007>
- Dadgar, F., Myrstad, R., Pfeifer, P., Holmen, A., & Venvik, H. J. (2016). Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction. *Catalysis Today*, 270, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.024>
- Hosseininejad, S., Afacan, A., & Hayes, R. E. (2012). Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(6), 825-833. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.10.007>
- Yang, Q., Zhang, H., Kong, M., Bao, X., Fei, J., & Zheng, X. (2013). Hierarchical mesoporous ZSM-5 for the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(8), 1576-1582. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60621-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60621-4)
- Palomo, J., Rodríguez-Cano, M. A., Berrueto-García, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2022). Efficient methanol dehydration to DME and light hydrocarbons by submicrometric ZrO<sub>2</sub>-ZSM-5 fibrillar catalysts with a shell-like structure. *Fuel*, 315, 123283. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123283>
- Celik, G., Arinan, A., Bayat, A., Ozbek, H. O., Dogu, T., & Varisli, D. (2013). Performance of Silicotungstic Acid Incorporated Mesoporous Catalyst in Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in the Presence and Absence of CO<sub>2</sub>. *Topics in Catalysis*, 56, 1764-1774. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0112-4>

- [16] Bateni, H., & Able, C. (2019). Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A Review. *Catalysis in Industry*, 11, 7-33. <https://doi.org/10.1134/S2070050419010045>
- [17] Degirmencioglu, P., & Arbag, H. (2023). Acid treatment to improve total light olefins selectivity of HZSM-5 catalyst in methanol to olefins (MTO) reaction. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 48(12), 16123-16136. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-08067-2>
- [18] Bayat, A., & Dogu, T. (2016). Optimization of CO<sub>2</sub>/CO ratio and temperature for dimethyl ether synthesis from syngas over a new bifunctional catalyst pair containing heteropolyacid impregnated mesoporous alumina. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(44), 11431-11439. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03001>
- [19] Karaman, B. P., Oktar, N., Doğu, G., & Dogu, T. (2022). Heteropolyacid incorporated bifunctional core-shell catalysts for dimethyl ether synthesis from carbon dioxide/syngas. *Catalysts*, 12(10), 1102. <https://doi.org/10.3390/catal12101102>
- [20] Karaman, B. P., & Oktar, N. (2020). Tungstophosphoric acid incorporated hierarchical HZSM-5 catalysts for direct synthesis of dimethyl ether. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34793-34804. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.044>
- [21] Postole, G., Caldararu, M., Ionescu, N. I., Bonnetot, B., Auroux, A., & Guimon, C. (2005). Boron nitride: A high potential support for combustion catalysts. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 150-157. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.007>
- [22] Lin, C., Wu, J. C. S., Pan, J., & Yeh, C., (2002). Characterization of boron-nitride-supported PT catalysts for the deep oxidation of benzene. *Journal of Catalysis*, 210(1), 39-45. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3638>
- [23] Özkurt, J., & Ay, N. (2023). Lüminesans özellik gösteren hegzagonal bor nitrür üretiminin araştırılması. *Journal of Boron*, 8(special issue), 12-18. <https://doi.org/10.30728/boron.1266900>
- [24] Elmusa, B., & Ay, N. (2022). Lityum iyon pilleri ayırıcılarında Hekzagonal Bor Nitrür kullanımı ve Gelişmeler. *Journal of Boron*, 7(1), 440-452. <https://doi.org/10.30728/boron.1008704>
- [25] Guvenc, C., Alan, E., Degirmencioglu, P., Ozcan, M. C., Karaman, B. P., & Oktar, N. (2023). Catalytic upgrading of bio-oil model mixtures in the presence of microporous HZSM-5 and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based Ni, Ta and Zr catalysts. *Fuel*, 350, 128870. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128870>
- [26] Ibrahim, S. A., Ekinci, E. K., Karaman, B. P., & Oktar, N. (2021). Coke-resistance enhancement of mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-supported Ni-based catalysts for sustainable hydrogen generation via steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(77), 38281-38298. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.084>
- [27] Zhu, L., Lian, G., Tan, M., Wang, Q., Zhao, X., Cui, D., & Tao, X. (2008). Reaction of hexagonal boron nitride nano-crystals under mild hydrothermal conditions. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 63(6), 742-746. <https://doi.org/10.1515/znb-2008-0623>
- [28] Varışlı, D., Tokay, K. C., Çiftçi, A., Doğu, T., & Doğu, G. (2009). Methanol dehydration reaction to produce clean diesel alternative dimethylether over mesoporous aluminosilicate-based catalysts. *Turkish Journal of Chemistry*, 33(3), 355-366. <https://doi.org/10.3906/kim-0809-31>
- [29] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. B., & Perregaard, J. (2005). Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 6(2), 147-152. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.11.012>
- [30] Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A., & Shen, J. (2005). Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta*, 434(1-2), 22-26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.12.023>





## Structural and Electronic Properties of Janus Sc<sub>2</sub>CBT (T = H, F) MXenes

Emre Bölen 1,\*

<sup>1</sup>Aksaray University, Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, Opticianry Program, Aksaray, 68100, Türkiye

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received June 21, 2024

Accepted August 19, 2023

Available online September 30, 2024

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.1303148

#### Keywords:

2D Materials

MXene

Electronic properties

Density functional theory

### ABSTRACT

In this study, Sc<sub>2</sub>CBT (T=H, F) Janus MXene monolayers have been investigated for the first time using density functional theory calculations. The lattice constants, bond lengths, cohesive energies, magnetic properties, and electronic properties have been examined in detail. The obtained findings have shown that Sc<sub>2</sub>CBF Janus MXene monolayer is energetically stable. The calculations showed that none of the monolayers exhibits magnetic ordering. The electronic band structure calculations have demonstrated that both monolayers exhibit metallic character. Additionally, it was understood that the boron element significantly affects the electronic properties of both monolayers. This study is the first to investigate Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers, and the findings are discussed in detail.

### 1. Introduction

Two-dimensional (2D) MXenes [1, 2] have extraordinary properties due to their unique properties such as supercapacitors [3], sensing devices [4], electronics [5, 6], photo-catalysis and solar cell applications [7]. A novel subclass of MXenes, known as Janus MXenes, has emerged, featuring an asymmetrical surface termination that imparts unique properties not found in their symmetrical counterparts. Janus MXenes are characterized by their dual nature, where each side of the monolayer is terminated with different atoms, resulting in broken mirror symmetry, and inducing out-of-plane dipolar polarization [8, 9]. This asymmetry has been shown to significantly alter electronic structures, making Janus MXenes promising candidates for applications in various electronic devices.

MXene compounds are synthesized by removing the A element from MAX compounds, and as a result, their surfaces are inevitably functionalized with different groups due to the complex chemical process. Depending on the chemical process, their surfaces can generally be functionalized with O, H, F, OH, or other terminal groups. These surface terminal groups can directly affect the structural, electronic, optical, magnetic, or transport properties of MXene compounds. The Sc<sub>2</sub>CT<sub>2</sub> (T = O, F, OH, B, Cl, etc.) pure MXene compound is obtained by removing the Al element from the Sc<sub>2</sub>AlC MAX compound. During this process, its surface can be terminated with F, Cl, Br, O, H, B, or other similar terminal groups [10], and its structural and electronic properties are influenced

by these groups. Although the precursor to the Sc<sub>2</sub>C MXene compound, the Sc<sub>2</sub>AlC AX compound, has been chemically synthesized [11], the structural and electronic properties of the Sc<sub>2</sub>CBF and Sc<sub>2</sub>CBH Janus MXene compounds have not yet been investigated. However, Sc<sub>2</sub>C-based Janus MXenes also have been the subject of several studies, focusing on their unique structural and electronic properties, as well as their potential applications in various advanced technologies [12-14]. Liu et al. [15] conducted a theoretical exploration of the potential applications of Sc-based MXenes, including Janus MXenes. The study highlighted their potential use in field-effect transistors, spintronics, optoelectronics, solar energy conversion, and photocatalysis, demonstrating the broad applicability of these materials in advanced technological applications [15]. Furthermore, recently, Cui et al. [18] studied electronic, optical, and photocatalytic and quantum capacitance of ScC<sub>2</sub>T<sub>2</sub> (T= F, P, Cl, Se, Br, O, Si, S, OH) MXenes. In addition, very recently, Modi et al. [17] confirmed structural stability and investigated pressure-driven electronic, and optical properties of Sc<sub>2</sub>CBr<sub>2</sub> MXene. The electronic properties of Sc<sub>2</sub>XT (X = O, F, OH; T= C, S, N) Janus MXenes were investigated using density functional theory by Ozcan et al. [18] and they found that these materials to be semiconductors with suitable bandgaps for nano and optoelectronics applications. Another study on Sc-based Janus MXenes was recently conducted by Zhu et al. [19] and Sc<sub>2</sub>COHH, Sc<sub>2</sub>COHF, Sc<sub>2</sub>OHCl, Sc<sub>2</sub>CHF, Sc<sub>2</sub>CHCl, and Sc<sub>2</sub>CFCI Janus MXenes were examined in terms of nanoelectromechanical applications.

\*Corresponding author: emrebolen@aksaray.edu.tr

In addition to the fact that 2D structures remain a very important research topic, this study is significant because the surface of the  $\text{Sc}_2\text{CT}$  MXene compound is terminated asymmetrically with different atoms, and its electronic structure is primarily examined based on the Boron (B) element. In this paper, extending the understanding of Janus MXenes was aimed by focusing on the less explored  $\text{Sc}_2\text{C}$  and B based compounds. By employing Density Functional Theory (DFT) calculations, the structural and electronic properties, and potential applications of boron based  $\text{Sc}_2\text{CBH}$ , and  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  Janus MXenes were analyzed for the first time. These insights will contribute to the growing body of knowledge on Janus MXenes and their applicability in future technological innovations.

## 2. Computational Methods

Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) [20, 21] is a method and its software implementation designed for electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations, utilizing atomic orbitals as a basis set. First-principles calculations were performed using the SIESTA code with split-type double zeta polarized (DZP) [22] atomic orbitals basis sets. These calculations employed spin-polarized Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23] exchange-correlation functionals under the Generalized Gradient Approximation (GGA), revPBE [24] exchange correlation functionals under the (GGA), CA [25] under the Local Density Approximation (LDA) and van der Waals (vdW-DF) with BH functional [26]. The conjugate gradient (CG) method [27] was used for relaxation, and all atoms were fully relaxed until the forces on each atom were lower than 0.01 eV/Å. An energy cutoff of 300 Ry was set, and a  $30 \times 30 \times 1$  Monkhorst-Pack [28] k-point sampling was used for relaxation and electronic structure calculations. Electron-ion interactions were addressed using non-relativistic Troullier-Martin norm-conserving pseudopotentials [29]. To prevent interaction between repeating layers, over 15 Å of vacuum was applied in the z-direction. The electronic band structure calculation was performed along the  $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$  high symmetry points in Brillouin Zone (BZ). A standard orbital-confining cutoff energy of 100 meV was used in all calculations. Further analysis of structural stability such as cohesive energies was calculated using Equ. 1 [17].

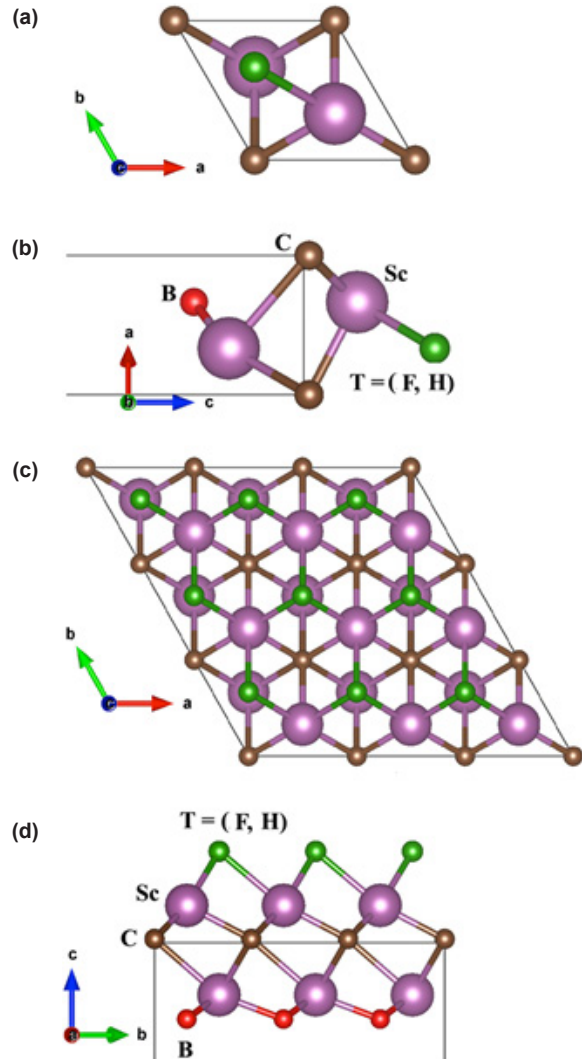
$$E_{\text{cohesive}} = \frac{|E_{\text{total}}(\text{Sc}_2\text{CBT}) - 2E(\text{Sc}) - E(\text{C}) - E(\text{B}) - E(\text{T})|}{5} \quad (1)$$

In Equation 1,  $E_{\text{total}}$  represents the total energy of  $\text{Sc}_2\text{CBT}$  Janus monolayer,  $E(\text{Sc})$ ,  $E(\text{B})$ , and  $E(\text{T})$ , represents total energy of Sc atom, B atom and T = (B, F) atoms respectively.

## 3. Results and Discussion

The 2D  $\text{Sc}_2\text{CBT}$  MXene compound belongs to space group number 164, trigonal structure (Figure 1). The calculations were made on with a  $1 \times 1 \times 1$  unit-cell

containing 2 Sc atoms, 1 C atom, 1 B atom and 1 T = (H, F) surface termination atom.



**Figure 1.** a) Top view of the unitcell of the monolayer  $\text{Sc}_2\text{CBT}$ , b) Side view of the unitcell  $\text{Sc}_2\text{CBT}$ , c) Top view of the  $3 \times 3 \times 1$  supercell  $\text{Sc}_2\text{CBT}$ , d) Side view of the  $3 \times 3 \times 1$  supercell  $\text{Sc}_2\text{CBT}$ . The Sc, C, B, and T atoms represent purple, brown, red, and green colors, respectively..

Previous studies [14, 15] on the same structure have stated that the most suitable position for the atoms to be placed for surface termination is top of the Sc atoms. For this reason, in this study, H and F atoms were placed top of the Sc atoms, the magnetic nature of the  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  compound were investigated. In this study, spin-polarized, ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM), and non-spin-polarized (NM) calculations were performed to determine the lattice parameters and total energies. No net magnetic moment was observed in any of the calculations. Furthermore, no difference in energy was observed between each magnetic ordering for  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  and  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  monolayers. Only for  $\text{Sc}_2\text{CBH}$ , the energy for the AFM state was slightly lower but there was no significant difference. This means that the compounds  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  and  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  monolayers do not possess any

magnetic nature. Since no difference was observed for the magnetic ordering, structural calculations were continued using different exchange-correlation functions for FM ordering. The results of these calculations are presented in Table 1.

**Table 1.** Calculated total energies (in eV), and lattice parameters (in Å) for Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers with, PBE, revPBE, VDW-BH and LDA exchange-correlation functionals.

Compound	Sc <sub>2</sub> CBH		Sc <sub>2</sub> CBF	
	Lattice Constant (Å)	Total Energy (eV)	Lattice constant (Å)	Total Energy (eV)
PBE	3.30	-407.69	3.29	-1063.72
revPBE	3.31	-408.25	3.30	-1064.75
VDW-BH	3.29	-407.51	3.28	-1063.07
LDA	3.28	-404.39	3.26	-1057.58

As seen in Table 1, in both structures, revPBE has the lowest energy, which could be explained by the Lieb-Oxford (LO) bound [30]. In a non-spin-polarized system, revPBE is sufficient to identify LO bounds, but in a spin-polarized system, there is no guarantee [28]. The VDW-BH exchange-correlation functional also includes weaker forces, and these weak forces result in smaller lattice parameters. LDA has the highest energy, indicating that a local electron distribution does not adequately describe the system in these structures. Furthermore, as seen in both structures, higher lattice parameters were obtained with revPBE exchange-correlation functionals. When evaluated in general, it is observed that the use of different exchange-correlation functionals causes a difference of approximately 0.6% in the lattice parameters of Sc<sub>2</sub>CBF and Sc<sub>2</sub>CBH compounds. In addition, the difference in total energy between revPBE and PBE exchange-correlation functionals is negligibly low. In this case, the calculations were continued with the PBE exchange-correlation functional. The bond lengths and calculated cohesive energies, along with the lattice parameters, are presented in Table 2.

**Table 2.** Calculated lattice constants (in Å), distance between Sc-B atoms, d<sub>Sc-B</sub> (in Å) and distance between Sc-T (T = H, F) atoms d<sub>Sc-T</sub> (in Å) and cohesive energies E<sub>cohesive</sub> (in eV/atom) for Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers.

Compound	Lattice Constant (Å)	d <sub>Sc-B</sub> (Å)	d <sub>Sc-T</sub> (Å)	E <sub>Cohesive</sub> (eV/atom)
Sc <sub>2</sub> CBH	3.30	2.48	2.17	0.28
Sc <sub>2</sub> CBF	3.29	2.51	2.24	-0.70

In Table 2, lattice constants were calculated 3.30 Å for Sc<sub>2</sub>CBH and 3.29 Å for Sc<sub>2</sub>CBF from PBE exchange-correlation function. The d<sub>Sc-B</sub> bond length is the same in both compounds 2.48 Å, suggesting a similar

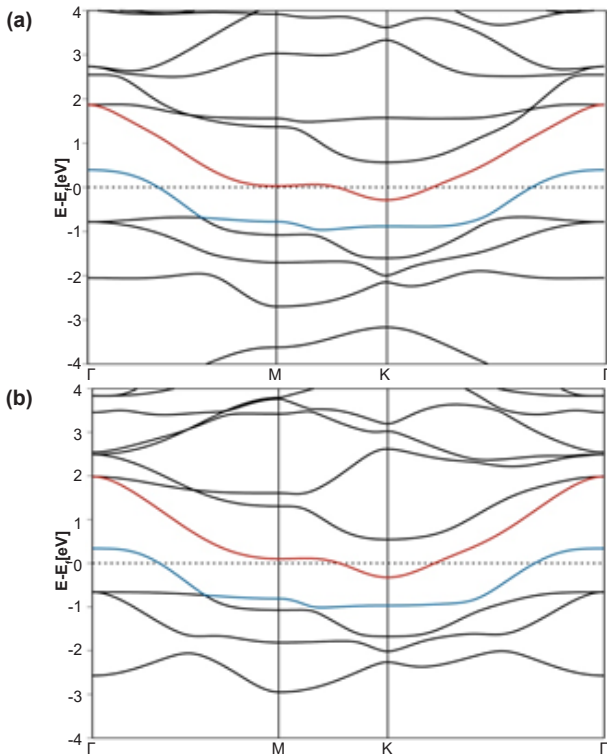
bonding environment for Sc and B atoms in these structures. The slight difference in the d<sub>Sc-T</sub> bond lengths between Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF are 2.17 Å, and 2.24 Å, respectively. This can be attributed to the different nature of the terminal atoms since H, being smaller, forms a shorter bond with Sc compared to F. Although the structural parameters are similar, the differences in d<sub>Sc-T</sub> bond lengths could lead to variations in physical properties such as bond strength, electronic properties, and chemical reactivity between the two compounds. The structural stability of Sc<sub>2</sub>CBF<sub>2</sub> and Sc<sub>2</sub>CT<sub>2</sub> (T= F, P, Cl, Se, Br, O, Si S, OH) MXenes confirmed with previous studies [16, 17]. However, Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF also investigated first time and therefore, cohesive energies were calculated. As can be seen from Table 2, the cohesive energies of Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers are 0.28 eV/atom and -0.70 eV/atom respectively. Negative cohesive energy values indicate that significant energy is required to remove T atoms from the system, predicting energetical stability. The Janus Sc<sub>2</sub>CBF is energetically stable due to its negative cohesive energy. In contrast, the compound Sc<sub>2</sub>CBH could not be stable because it possesses a positive cohesive energy, although very low, which may imply metastability for the Janus Sc<sub>2</sub>CBH monolayer. Furthermore, the cohesive energy value for H being higher than that for F atoms with the observation that the bond length between Sc and H is shorter than that between Sc and F. The low cohesive energy of the Sc<sub>2</sub>CBF compound makes it a suitable candidate for specific applications, such as temporary electronic devices or reconfigurable circuits [31]. This property also allows the material to break down easily, making it useful in controlled release systems like drug delivery [32].

After confirming structural stability, electronic properties were investigated. The calculated electronic band structure of Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers are presented in Figure 2.

Figure 2 shows the electronic band structures of Sc<sub>2</sub>CBH and Sc<sub>2</sub>CBF Janus monolayers. The band structure of Sc<sub>2</sub>CBH Janus monolayer reveals multiple bands intersecting the Fermi level, indicative of metallic behavior. Like Sc<sub>2</sub>CBH, Sc<sub>2</sub>CBF also shows multiple bands crossing the Fermi level, indicating metallic properties as well. Moreover, the band branches passing the Fermi level within each Janus MXene are plotted in blue and red color, unlike other bands. As can be seen, these two band branches in both structures give the structures a metallic character. To better examine their electronic properties, the partial density of states (PDOS) has been calculated. The PDOS of Sc<sub>2</sub>CBH Janus MXene is presented in Figure 3.

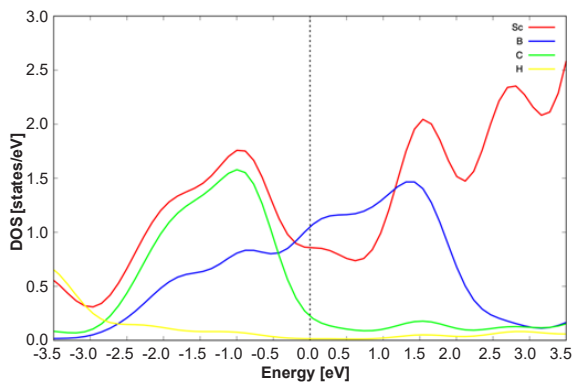
In Figure 3, the Fermi level is set to E=0 eV. Although the dominant contribution to the PDOS in the Sc<sub>2</sub>CBH monolayer comes from Sc atoms, near the Fermi level, most of the contribution comes from B atoms. This situation indicates that the electronic properties of the Janus Sc<sub>2</sub>CBH monolayer are mainly determined by





**Figure 2.** Electronic band structure of  $\text{Sc}_2\text{CBT}$  (T= H, F) monolayers a)  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  Janus MXene, b)  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  Janus MXene.

the B atoms. There are significant peaks near -1.0 eV and 1.5 eV, indicating strong participation of Sc atoms in the electronic states near the Fermi level. The C atoms contribute states primarily below the Fermi level, indicating that their states are mostly filled and do not play a significant role in the conduction properties. H atoms show very low contributions across the energy range, indicating a minimal impact on the electronic structure.

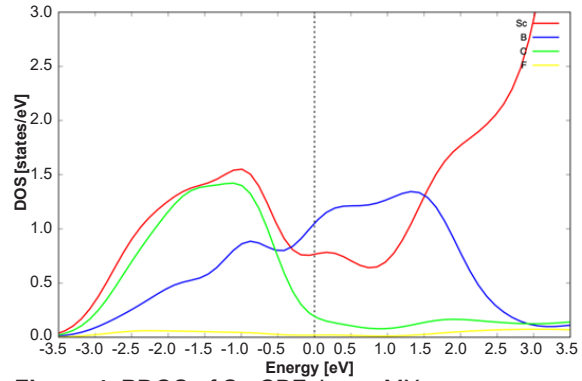


**Figure 3.** PDOS of  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  Janus MXene.

For further analysis, PDOS of  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  compound was calculated and it is presented in Figure 4.

As seen in Figure 4, similar to  $\text{Sc}_2\text{CBH}$ , although Sc atoms generally appear dominant, B atoms are still the most dominant at and around the Fermi level. Even though the surface termination element changes, B atoms maintain their dominance. Although the  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  compound exhibits a pattern similar to that

of the  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  compound, a noticeable change in the distribution of Sc atoms is evident, especially in the positive energy region. This distribution of states is due to the presence of the F atom. The contribution from carbon is again mostly below the Fermi level, similar to the  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  monolayer. F atoms show very minimal contribution to the PDOS across the energy range, like H in the  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  monolayer. This suggests that fluorine's impact on the electronic structure is minimal.



**Figure 4.** PDOS of  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  Janus MXene.

Both monolayers exhibit significant contributions from Sc and B near the Fermi level, suggesting that these elements are primarily responsible for the electronic properties of these materials. The presence of H in  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  and fluorine in  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  does not significantly alter the overall PDOS, indicating that these atoms have a minor role in the electronic properties. The peaks just below and above the Fermi level are indicative of the potential for these materials to exhibit interesting electronic properties, such as metallic behavior or specific conductive properties.

#### 4. Conclusions

$\text{Sc}_2\text{CBH}$  and  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  Janus MXene monolayers have been studied for the first time for their structural, magnetic, and electronic properties using DFT calculations. The stability of Janus  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  monolayer has been confirmed by the cohesive energy. Moreover, electronic band structure calculations showed their metallic nature. Computational analyses of AFM and ferromagnetic FM states indicate that the  $\text{Sc}_2\text{CBH}$  and  $\text{Sc}_2\text{CBF}$  compounds do not exhibit magnetic properties. Although the lowest energy was obtained with revPBE through relaxation calculations using different exchange-correlation functionals, the difference compared to the PBE exchange-correlation functional is insignificant. When examining the electronic properties, it is observed that while Sc atoms generally appear dominant, B atoms, which are predominant at the Fermi level, have a direct effect on the electronic properties. This is an important result for boron and Sc based MXenes. Moreover, although the PDOS of F and H atoms in both compounds does not have a significant impact on the electronic properties as expected, it is observed that Sc atoms influence the distribution in the positive energy region.



Sc<sub>2</sub>CBF has been understood to have potential applications in temporary electronic devices, reconfigurable circuits, controlled drug release. The findings obtained in this study will be used for future experimental and theoretical studies on B and Sc based Sc<sub>2</sub>CBT Janus MXenes.

## 5. Acknowledgements

The numerical calculations reported in this study performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources) and Grid Computing Center.

## References

- [1] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ... & Barsoum, M.W. (2011). Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. *Advanced Materials*, 23(37), 4248-4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>
- [2] Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2013). 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials*, 26(7), 992-1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
- [3] Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2014). Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. *Nature*, 516, 78-81. <https://doi.org/10.1038/nature13970>
- [4] Yu, X. F., Li, Y.C., Cheng, J. B., Liu, Z. B., Li, Q. Z., Li, W. Z., Yang, X., & Xiao, B. (2015). Monolayer Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>: A promising candidate for NH<sub>3</sub> sensor or capturer with high sensitivity and selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(24), 13707-13713. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03737>
- [5] Khazaei, M., Ranjbar, A., Ghorbani-Asl, M., Arai, M., Sasaki, T., Liang, Y., & Yunoki, S. (2016). Nearly free electron states in MXenes. *Physical Review B*, 93(20), 205125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205125>
- [6] Feng, L., Zha, X. H., Luo, K., Huang, Q., He, J., Liu, Y., ... & Du, S. (2017). Structures and mechanical and electronic properties of the Ti<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> MXene incorporated with neighboring elements (Sc, V, B and N), *Journal of Electronic Materials*, 46(4), 2460-2466. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5311-5>
- [7] Zhang, Y., Sa, B., Miao, N., Zhou, J., & Sun, Z. (2021). Computational mining of Janus Sc<sub>2</sub>C-based MXenes for spintronic, photocatalytic, and solar cell applications. *Journal of Material Chemistry A*, 9(17), 10882-10892. <https://doi.org/10.1039/D1TA00614B>
- [8] Xiong, K., Cheng, Z., Liu, J., Liu, P. F., & Zi, Z. (2023). Computational studies on functionalized Janus MXenes MM'CT<sub>2</sub>, (M, M' = Zr, Ti, Hf, M ≠ M'; T = -O, -F, -OH): Photoelectronic properties and potential photocatalytic activities. *RSC Advances*, 13(12), 7972-7979. <https://doi.org/10.1039/D3RA00303E>
- [9] Murari, H., & Ghosh, S. (2024). Symmetry lowering through surface engineering and improved thermoelectric properties in Janus MXenes. *Nanoscale*, 16(23), 11336-11349. <https://doi.org/10.1039/D4NR00568F>
- [10] Natu, V., & Barsoum, M. W. (2023). MXene surface terminations: A perspective. *Journal of Physical Chemistry C*, 127(41), 20197-20206. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c04324>
- [11] Ali, M. A., Nasir, M. T., Khatun, M. R., Islam, A. K. M. A., & Naqib, S. H. (2016). An ab initio investigation of vibrational, thermodynamic, and optical properties of Sc<sub>2</sub>CAIC MAX compound. *Chinese Physics B*, 25(10), 103102. <http://doi.org/10.1088/1674-1056/25/10/103102>
- [12] Lv, X., Wei, W., Sun, Q., Lin, Y., Huang, B., & Dai, Y. (2017). Sc<sub>2</sub>C as a promising anode material with high mobility and capacity: A first-principles study. *ChemPhysChem*, 18(12), 1627-1634. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700181>
- [13] Hu, Q., Wang, H., Wu, Q., Ye, X., Zhou, A., Sun, D., ... & He, J. (2014). Two-dimensional Sc<sub>2</sub>C: A reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(20), 10606-10612. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.037>
- [14] Kumar, S., & Schwingenschlögl, U. (2016), Thermoelectric performance of functionalized Sc<sub>2</sub>C MXenes. *Physical Review B*, 94(3), 035405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.035405>
- [15] Liu, J. H., Kan, X., Amin, B., Gan, L. Y., & Zhao, Y. (2017). Theoretical explanation of the potential applications of Sc-based MXenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(48), 32253-32261. <https://doi.org/10.1039/C7CP06224A>
- [16] Cui, X. H., Li, X. H., Zhang R. Z., Cui, H. L., & Yan, H. T. (2023). Theoretical insight into the electronic, optical, and photocatalytic properties and quantum capacitance of Sc<sub>2</sub>T<sub>2</sub> (T = F, P, Cl, Se, Br, O, Si, S, OH) MXenes. *Vacuum*, 207, 111615. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111615>
- [17] Modi, N., Naik, Y., Khengar, S. J., Shah, D. B., & Thakor, P. B. (2024). Pressure induced structural, electronic, and optical properties of Sc<sub>2</sub>CBr<sub>2</sub> MXene monolayer: A density functional approach. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1232, 114466. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114466>
- [18] Ozcan, S., & Biel, B. (2023). Exploring a novel class of Janus MXenes by first principles calculations: Structural, electronic, and magnetic properties of Sc<sub>2</sub>CXT, X = O, F, OH; T=C, S, N. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(3), 1881-1888. <https://doi.org/10.1039/d2cp04713f>
- [19] Zhu, S. Y., Li, Y. Q., Wang, X. Y., Tang, D. S., He, Q. W., Liu, C., ... & Wang X. C. (2023). Theoretical investigations of Sc<sub>2</sub>C based functionalized MXenes for applications in nanoelectromechanical systems. *Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures*, 145, 115491. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2022.115491>
- [20] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D, García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sanchez-Portal, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2745-2779. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- [21] Ordejón, P., Artacho, E., & Soler, J. M. (1996). Self-consistent order-N density-functional calculations for

- very large systems. *Physical Review B*, 53(16), 10441-10444. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>
- [22] Junquera, J., Paz, Ó., Sánchez-Portal, D., & Artacho, E. (2001). Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, 64(23), 235111. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235111>
- [23] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [24] Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, 80(4), 890. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.890>
- [25] Ceperley, D. M., & Alder B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566-569. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [26] Berland, K., & Hyldgaard, P. (2014), Exchange functional that tests the robustness of the plasmon description of the van der Waals density functional. *Physical Review B*, 89(3), 035412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.035412>
- [27] Hestenes, M. R., & Steifel, E. (1952). Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 49(6), 409-436. <https://doi.org/10.6028/JRES.049.044>
- [28] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [29] Troullier, N., & Martins, J. L. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1993-2006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>
- [30] Vela, A., Medel, V., & Trickey, S. B. (2009). Variable Lieb-Oxford bound satisfaction in a generalized gradient exchange-correlation functional. *Journal of Chemical Physics*, 130(24), 244103. <https://doi.org/10.1063/1.3152713>
- [31] Hwang, S. W., Tao, H., Kim D. H., Cheng, H., Song, J. K., Rill, E., ... & Rogers J. A. (2012), A physically transient form of silicon electronics. *Science*, 337(6102), 1640-1644. <https://doi.org/10.1126/science.1226325>
- [32] Zou, R., Li, J., Yang, T., Zhang, Y., Jiao, J., Wong, K. L., & Wang, J. (2021). Biodegradable manganese engineered nanocapsules for tumor-sensitive near-infrared persistent luminescence/magnetic resonance imaging and simultaneous chemotherapy. *Theranostics*, 11(17), 8448-8463. <https://doi.org/10.7150/thno.59840>

---

## YAZAR KILAVUZU

### GENEL BİLGİLER

- Makale başvurusu için Makale Metni Dosyası, Telif Hakkı Devir Dosyası ve Benzerlik Oran Dosyası olmak üzere üç ayrı formun doldurulması ve sisteme yüklenmesi gerekmektedir.
- Başvurularda iletişimde bulunulacak yazar ve diğer yazarların iletişim bilgileri bulunmalıdır.
- Makale metni içerisindeki makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz olarak doldurulmalıdır.
- Makale metni dosyası içerisinde bulunan makale kontrol listesi ve kapak sayfası eksiksiz doldurulmalıdır.
- Derleme makalelerde başka yayınlara ait şekil ve tablolar kullanılacaksa, kaynak gösterilecek makalenin yayıncısından izin alınmalıdır. Yayıncıdan izin alındığı ve şekillerin uyarlanıp uyarlanmadığı veya doğrudan kullanılıp kullanılmadığı bilgisi şekil başlığında belirtilmelidir. İlgili izin yazısının journalofboron@tenmak.gov.tr adresine gönderilmesi gerekmektedir.
- Her makale, konusu ile ilgili en az iki hakeme gönderilerek şekil, içerik, özgün değer, uluslararası literatüre katkısı bakımından incelenir. Hakem görüşlerinde belirtilen eksikler tamamlandıktan sonra, son baskı formatına getirilir ve yazarlardan makalenin son halinin onayı alınır. Dergide basıldığı haliyle makale içinde bulunabilecek hataların sorumluluğu yazarlara aittir.

### MAKALE METNİ DOSYASI

- Makale metninin yazımında yazım kurallarına uyulması gerekmektedir.
- Makale metninde kapsayıcı ve bilimsel bir dil kullanılmalıdır.
- Makale metni referanslar dahil araştırma makaleleri için 14.000 kelimeyi tarama makaleleri için ise 22.000 kelimeyi geçmemelidir.
- Makalenin metni, Times New Roman 12 punto ile Makale Metni Dosyası'nın sayfa düzeni değiştirilmeden yazılmalıdır.
- Makale metninin Microsoft Office Word 2010 ve üzeri bir kelime işlemci ile hazırlanması ve yazım hatalarının kontrol edilmesi ve düzeltilmesi gerekmektedir.
- Eğer makale Türkçe ise, Türkçe başlıklarla bire bir uyumlu olacak şekilde oluşturulmuş İngilizce başlıklar parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Makale içerisinde kullanılan kısaltma ve sembollerin anlamları ilk kullanıldıklarında açıklanmalıdır.

- Makale metni içerisindeki alt başlıklar numaralandırılmalıdır. Numaralandırma işlemleri ana bölümler için 1.'den başlamalı ve tüm ana başlıklar (Özet, Teşekkür ve Kaynaklar ve Ekler bölümleri hariç) için devam etmelidir. İkincil başlıklar ana bölüm numaralandırmasına uygun olarak 1.1., 1.2., 1.3., ... şeklinde devam etmelidir. Üçüncü başlıklar ikinci başlıklara uygun olarak 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... şeklinde devam etmelidir.

### Telif HAKKI DEVİR DOSYASI

- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası taranarak sisteme yüklenmelidir.
- İmzalı Telif Hakkı Devir Dosyası'nı göndermeyen yazarların başvuruları değerlendirilmeye alınmaz.

### BENZERLİK ORAN DOSYASI

- Makalenin referanslar bölümü hariç metni "iThenticate" veya "Turnitin" programları ile taranmalıdır.
- Benzerlik oranı raporunun PDF formatında sisteme yüklenmelidir.
- Benzerlik oranı %15'in üzerinde olmamalıdır.

### GİZLİLİK POLİTİKASI

Journal of Boron gizliliğe saygı duymaktadır. Kişisel bilgiler, sadece derginin belirtilen amaçları doğrultusunda kullanılacak ve üçüncü kişilerle paylaşılmayacaktır.

---

## YAZIM KURALLARI

### MAKALE BAŞLIĞI

- Makale başlığı standart kısaltmalarla birlikte en çok 15 kelimeden oluşmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce başlıkla bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe makale başlığı da oluşturulmalıdır.

### ÖZET

- Özet, 250 kelimeyi geçmemelidir.
- Standart olmayan kısaltmalar ilk kullanıldığında tam açıklamalarından sonra parantez içerisinde yazılmalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce özetle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe özet de oluşturulmalıdır.

### ANAHTAR KELİMELELER

- En fazla 5 anahtar kelime, alfabetik sıraya göre yazılmalıdır.
- Kısaltmalar anahtar kelime olarak kullanılmamalıdır.
- Eğer makale Türkçe ise, İngilizce anahtar kelimelerle bire bir uyumlu olacak şekilde Türkçe anahtar kelimelere de oluşturulmalıdır.

### GİRİŞ

- İlgili literatürün özeti, çalışmanın amacı ve özgün değeri ve kurulmuş olan hipotezi içermelidir.
- Kaynaklar, toplu olarak ve aralıklı verilmemeli (örnek [1-5] veya [1, 2, 3, 5, 8]), her kaynağın çalışmaya katkısı irdelenmeli ve metin içerisinde belirtilmelidir.

### MALZEMELER VE YÖNTEMLER

- Yürütülmüş olan çalışma deneysel bir çalışma ise deney prosedürü/metodu anlaşılır bir şekilde açıklanmalıdır.
- Teorik bir çalışma yürütülmüşse teorik metodu detaylı bir şekilde verilmelidir.
- Yapılan çalışmada kullanılan metot daha önce yayınlanmış bir metot ise diğer çalışmaya atıf yapılarak bu çalışmanın diğer çalışmadan farklı belirtilmelidir.

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

- Elde edilen sonuçlar açık ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Elde edilen tüm sonuçlar atıf yapılarak literatür ile karşılaştırılmalıdır.
- Tablolar numaralandırılmalıdır ve düzenlenebilir formatta olmalıdır. Eğer makale Türkçe ise, tablo üst yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.
- Makale içerisindeki şekiller numaralandırılmalıdır ve en az 300 dpi çözünürlükte olmalıdır. Şekillerin üzerindeki yazılar okunabilir büyüklükte ve yazı tipinde olmalıdır. Kabul edilen şekil formatları TIFF, JPG ve JPEG'dir. Eğer makale Türkçe ise, şekil alt yazılarının bire bir İngilizce çevirileri parantez içerisinde verilmelidir.

### SONUÇLAR

- Çalışmadan elde edilen ana sonuçlar ve çıkarımlar kısa ve öz bir şekilde verilmelidir.
- Çalışmaya ait gelecek perspektifleri bu bölümde verilir.

### TEŞEKKÜRLER

- Çalışmanın gerçekleşmesi için sağlanan maddi kaynaklar ve kullanılan altyapı bu bölümde belirtilir.
- Yazar Katkıları
- Her yazarın katkıları belirtilmelidir.
  - Katkı rolleri şu şekildedir: kavramsallaştırma, veri analizi, veri iyileştirme, finansman sağlama, metodoloji, proje yönetimi, kaynak sağlama, yazılım analizi, denetim, doğrulama, görselleştirme, orijinal taslak yazma, inceleme yazma ve düzenleme.

### KAYNAKLAR

- Basılmış kaynakların DOI ve ISBN numarası belirtilmelidir.
- İnternet sitesi adresleri (URL) kaynak olarak verilmemelidir. Ancak metin içerisinde istatistiksel bir verinin geçtiği yerde veriden sonra belirtilebilir.
- Kaynaklar listesi metin içerisinde kullanıma sırasına uygun olarak numaralandırılmalıdır.
- Kaynaklar, "APA Publication Manual, Seventh Edition" kurallarına uygun olarak hazırlanmalıdır.
- Kaynaklar İngilizce olarak hazırlanmalıdır. Türkçe kaynakların İngilizce karşılıkları köşeli parantez içerisinde belirtilmelidir.
- APA formatı ve örneklere aşağıdaki bağlantıdan ulaşılabilir.  
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

### EKLER

- Makaledeki ekler EK A (Appendix A), EK B (Appendix B) ve EK C (Appendix C) vb. olarak adlandırılmalıdır.
- Ekler içerisindeki denklemler A1, A2, A3 vb. olarak adlandırılmalıdır, tablo ve şekiller Tablo A1, Tablo A2, Şekil A1, Şekil A2 vb. olarak adlandırılmalıdır.



---

## AUTHOR'S GUIDE

### GENERAL INFORMATION

- For article application, 3 individual files which are Manuscript File, Copyright Transfer File and Similarity Ratio File, must be filled in and uploaded to the system.
- Applications should include the contact information of the author and other authors to be contacted.
- The article checklist and cover page in the Manuscript File should be filled in completely.
- Each article is sent to at least two referees related to its subject and examined in terms of format, content, novelty, contribution to literature.
- If figures and tables from other publications are to be used in review articles, permission must be obtained from the publisher of the article to be cited. The information that permission has been granted from the publisher and whether the figures have been adapted or used directly should be mentioned in the figure caption. The relevant permission letter should be sent to [journalofboron@tenmak.gov.tr](mailto:journalofboron@tenmak.gov.tr).
- After the deficiencies stated in the referee's comments are completed, it is brought to the final print format and the approval of the final version of the article is obtained from the authors. The responsibility of errors that may be found in the article as it is published in the journal belongs to the authors.

### MANUSCRIPT

- Writing rules must be followed, during writing of the manuscript.
- Inclusive and scientific language must be used in the manuscript.
- Manuscript should not exceed 14,000 words for research articles and 22,000 words for review articles, including references.
- The manuscript should be written in Times New Roman 12 points without changing the page layout of the Manuscript File.
- The manuscript should be prepared with a word processor of Microsoft Office Word 2010 and above, and spelling errors

should be checked and corrected.

- Abbreviations and symbols used in the manuscript must be explained when used for the first time.
- Subheadings in the article should be numbered. Numbering should start at 1 for the main section and continue for all main headings (except the Summary, Acknowledgments and References and Appendices sections). Secondary titles continue as 1.1., 1.2., 1.3., ... in accordance with the main chapter numbering. The third headings continue as 1.1.1., 1.1.2., 1.1.3., ... in accordance with the second headings.

### COPYRIGHT TRANSFER FILE

- Signed Copyright Transfer File should be scanned and uploaded to the system.
- Applications of the authors who do not send the signed Copyright Transfer File will not be evaluated.

### SIMILARITY RATIO FILE

- The manuscript should be scanned with "iThenticate" or "Turnitin" programs, except for the references section.
- The similarity ratio report should be uploaded to the system in PDF format.
- The similarity ratio should not exceed 15%.

### PRIVACY POLICY

Journal of Boron respects privacy. Any personal information will only be used in line with the stated purposes of the journal and will not be shared with third parties.

---

---

## WRITING RULES

### TITLE

- The title of the manuscript should consist of a maximum of 15 words with standard abbreviations.

### ABSTRACT

- The abstract should not exceed 250 words.
- Non-standard abbreviations should be written in parentheses after their full explanation, when they are used for the first time.

### KEYWORDS

- A maximum of 5 keywords should be written in alphabetical order.
- Abbreviations should not be used as keywords.

### INTRODUCTION

- The summary of the relevant literature, aim and novelty of the study, and the established hypothesis should be included.
- References should not be given in bulk and in intervals (example [1-5] or [1, 2, 3, 5, 8]), the contribution of each source to the study should be examined and stated in the text.

### MATERIALS AND METHODS

- If the study carried out is an experimental study, the test procedure/method should be clearly explained.
- If a theoretical study has been carried out, the theoretical method should be given in detail.
- If the method used in the study is a previously published method, the other study should be mentioned by citing.

### RESULTS AND DISCUSSION

- Obtained results should be given in a clear and concise manner.
- All of the results should be compared with the literature by citing.
- Tables should be numbered and in editable format.
- Figures in the manuscript should be numbered and have at least 300 dpi resolution. The texts on the figures should be in legible size and font. Accepted figure formats are TIFF, JPG, and JPEG.

### CONCLUSIONS

- Main conclusions and inferences obtained from the study should be given concisely.
- Future perspectives of the study are given in this section.

### ACKNOWLEDGEMENTS

- The financial resources provided and the infrastructure used during the study are specified in this section.

### AUTHOR CONTRIBUTIONS

- Contributions of each author must be stated.
- Contribution roles are as follows: conceptualization, data analysis, data curation, funding acquisition, methodology, project administration, sourcing, software analysis, supervision, validation, visualization, writing original draft, writing review and editing.

### REFERENCES

- DOI and ISBN numbers of printed sources should be specified.
- Website addresses (URLs) should not be given as a source. However, it can be specified after the data where a statistical data is mentioned in the text.
- The list of references should be numbered according to the order in which they are used in the text.
- References should be prepared in accordance with the rules of "APA Publication Manual, Seventh Edition".
- References should be prepared in English. English equivalents of sources should be indicated in square brackets.
- APA format and examples can be found at the link below.  
<https://apastyle.apa.org/style-grammar-guidelines/references/examples>

### APPENDICES

- Appendices in the manuscript must be named as Appendix A (Appendix A), Appendix B (Appendix B) and Appendix C (Appendix C) etc.
  - Equations in the appendices must be named as A1, A2, A3, etc., and table and figures numberings must be named as Table A1, Table A2, Figure A1, Figure A2 etc.
-



## İÇİNDEKİLER/CONTENTS

<b>Thermal decomposition behaviors, kinetics and thermodynamics of colemanite</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Sevgi Polat	<b>97-103</b>
<b>Characterization and oxygen reduction activities of boron-doped ordered mesoporous carbons synthesized by soft-template method</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Taner Türker, Çiğdem Güldür, Silver Güneş	<b>104-110</b>
<b>Amorf borun elektrokimyasal eksfoliasyonuyla bor nanotabakalarının sentezi ve karakterizasyonu</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Duygu Kuru	<b>111-119</b>
<b>Hekzagonal bor nitür destekli katalizörler varlığında dimetil eter üretimi</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Birce Pekmezci Karaman	<b>120-128</b>
<b>Structural and Electronic Properties of Janus Sc<sub>2</sub>CBT (T = H, F) MXenes</b> ( <i>Araştırma Makalesi</i> ) .....	Emre Bölen	<b>129-134</b>

### TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü

Dumlupınar Bulvarı (Eskişehir Yolu 7. km), No:166, D Blok, 06530, Ankara

Tel: (0312) 201 36 00

Faks: (0312) 219 80 55

e-mail: [boren.journal@tenmak.gov.tr](mailto:boren.journal@tenmak.gov.tr)

web: <https://dergipark.org.tr/boron>